



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

---

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO**

**MODELADO MATEMÁTICO DE CURVAS DE**

**RUPTURA PARA LA ELIMINACIÓN DE 8-**

**HIDROXIQUINOLEÍNA A PARTIR DE ESTUDIOS**

**FUNDAMENTALES DE EQUILIBRIO Y VELOCIDAD**

**DE ADSORCIÓN**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**P R E S E N T A:**

**I. Q. SAMUEL AGUIRRE CONTRERAS**

**DIRECTORES:**

**DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ**

**DR. ROBERTO LEYVA RAMOS**

**SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. FEBRERO 2022**

---



El programa de Maestría en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACyT, registro 00896, en el Nivel Consolidado.

Número de registro de la beca otorgada por CONACyT: 1034192.



Licencia Creative Commons

Modelado matemático de curvas de ruptura para la eliminación de 8-hidroxiquinoleína a partir de estudios fundamentales de equilibrio y velocidad de adsorción por Aguirre Contreras Samuel se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional.

## **AGRADECIMIENTOS A LAS INSTITUCIONES**

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología  
(CONACYT)

Beca No. 1034192

## **AGRADECIMIENTOS POR APOYO TÉCNICO**

Al Dr. Roberto Leyva Ramos, por el apoyo con reactivos y la picnometría de helio necesaria para la realización de este proyecto, la cual se realizó con ayuda de la I.Q. Araceli Juárez Martínez.

Al Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo, por su ayuda para la cuantificación de sodio, magnesio y calcio en solución.

A la Dra. Ma. Angelica Aguilar Aguilar, por su valiosa contribución a la discusión del mecanismo de adsorción y las simulaciones moleculares de la 8-HQ.

Al M.C. Juan Carlos Serna Carrizalez, por su apoyo en los diferentes experimentos y análisis.

Al M.C. José Arturo Álvarez Álvarez, por su apoyo para realizar los experimentos.

Al I.Q. Jonathan Michel Sánchez Silva, por el apoyo para la determinación del punto de carga cero del CA.

Al Dr. Cesar Fernando Azael Gómez Duran, por su ayuda con la información molecular de la 8-HQ.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dios que ordenó todo lo que sucede, por darme la experiencia de trabajar con personas excelentes, las cuales aumentan mi saber. Por darme todo lo que tengo, cada afán diario, los diferentes objetivos y lo que no percibo. Por las buenas temporadas y por las malas temporadas, por darme entendimiento y estar de mi lado. Por acercarse a mí y acompañarme como un maestro, un padre y un amigo.

Al Dr. Raúl Ocampo, por aceptarme en su equipo de investigación, por la formación académica y no académica brindada, gracias. A la Dra. Erika Padilla por recibirme en su equipo de trabajo.

Al Dr. Roberto Leyva, por las aportaciones para el desarrollo a este proyecto, así como por los conocimientos de transporte de masa brindados.

A la Dra. María Selene Berber y al Dr. Nahum Andrés Medellín, por sus correcciones y sus observaciones como parte del comité tutorial.

A mis padres, por enseñarme a ser persistente y a aprender de cada experiencia, y por toda la vida que me han dado. A mis hermanos, por apoyarme en el día a día y su paciencia.

A mis amigos y compañeros del laboratorio, por su amistad, por su ánimo en el día a día, por su apoyo en diferentes cuestiones y por todas las experiencias compartidas, gracias. A Arturo Álvarez y Carlos Serna por su especial amistad

## RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolló una metodología para predecir matemáticamente la adsorción dinámica mediante estudios fundamentales del equilibrio y velocidad de adsorción de 8-Hidroxiquinoleína (8-HQ) sobre carbón activado granular (CA). El estudio del equilibrio de adsorción reveló que la adsorción de la 8-HQ sobre CA se lleva a cabo por interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los electrones del CA y la densidad electrónica de la 8-HQ, así como interacciones hidrofóbicas. El estudio del efecto del pH y fuerza iónica sobre el equilibrio de adsorción muestra que las condiciones ácidas y básicas disminuyen la capacidad de adsorción debido a repulsiones electrostáticas entre moléculas de 8-HQ y a la inestabilidad de la densidad electrónica de la 8-HQ provocada por el medio. Los experimentos cinéticos revelaron que la velocidad global de adsorción de la 8-HQ en solución sobre CA depende del régimen de flujo, favoreciéndose en condiciones turbulentas. Además, se demostró que el transporte intraparticular es la etapa controlante, y la solución del modelo PVSDM reveló que la difusión superficial es mucho mayor que la difusión en el volumen de los poros.

Con la relación de equilibrio y los coeficientes intraparticulares obtenidos, fue posible predecir significativamente la adsorción dinámica con el modelo de dispersión axial acoplado al modelo de difusión intraparticular sin optimizar algún parámetro. Se realizaron curvas de ruptura experimentales, las cuales validaron el modelo, obteniendo un porcentaje de desviación promedio de 10.6% para el punto de ruptura.

**Palabras Clave:** Adsorción, Curvas de ruptura, Difusión superficial, 8-Hidroxiquinoleína, Carbón activado.

## ABSTRACT

In the present work, a methodology was developed to predict the dynamic adsorption through fundamental studies of adsorption equilibrium and adsorption rate of 8-Hydroxyquinoline (8-HQ) on granular activated carbon (AC). The adsorption equilibrium study revealed that the adsorption of 8-HQ on CA is carried out by  $\pi$ - $\pi$  interactions between the electrons of CA and the electron density of 8-HQ, and hydrophobic interactions. The study of the effect of pH and ionic strength on the adsorption equilibrium shows that acidic and basic conditions decrease the adsorption capacity due to electrostatic repulsions between 8-HQ molecules and instability of the electron density of 8-HQ caused by the medium. Kinetic experiments revealed that the overall adsorption rate of 8-HQ on AC depends on the flow regime, being favored under turbulent conditions. However, intraparticle transport is the controlling step, and the solution of the PVSDM model revealed that surface diffusion is more important than pore volume diffusion.

Based on the equilibrium relationship and the intraparticle coefficients obtained, it was possible to predict the real behavior of the adsorption columns without optimizing any parameter. Experimental breakthrough curves were performed to validate the model, obtaining an average percentage deviation of 10.6% for the breakthrough point.

**Keywords:** Adsorption, breakthrough curves, surface diffusion, 8-Hydroxyquinoline, Activated carbon.

## ÍNDICE GENERAL

<b>RESUMEN</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>VIII</b>
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES</b>	<b>3</b>
2.1 ADSORCIÓN	3
2.1.1 Factores que afectan la adsorción	4
2.2 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	5
2.2.1 Isotherma de Adsorción	6
2.3 VELOCIDAD DE ADSORCIÓN	7
2.3.1 Mecanismos de Transferencia de Masa	8
2.3.2 Modelos de Velocidad de Adsorción	8
2.4 ADSORCIÓN EN RÉGIMEN DINÁMICO	17
2.4.1 Curvas de ruptura	18
2.4.2 Caracterización de las curvas de ruptura	22
2.4.3 Modelos para curvas de ruptura	23
2.5 PROBLEMÁTICA DE LOS COMPUESTOS NITROGENADOS	29
<b>CAPÍTULO 3: CONCLUSIONES</b>	<b>30</b>
<b>CAPÍTULO 4: REFERENCIAS</b>	<b>33</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>39</b>

ÍNDICE DE TABLAS \_\_\_\_\_ 39

ÍNDICE DE FIGURAS \_\_\_\_\_ 40

## **CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN**

El agua es indispensable para los ecosistemas en cualquier parte del mundo. Los seres vivos necesitamos constantemente de este recurso para poder existir dadas nuestras necesidades. Sin embargo, este recurso no existe con abundancia en el planeta, si bien el 70% de la superficie terrestre está cubierta por agua, no significa que el planeta está constituido en su mayoría por agua, sino que es como una esfera cubierta de agua solamente.

De la cantidad de agua presente en el mundo, el 97.5 % es salada y solo el 2.5% es dulce. Además, el 70% del agua dulce está en los glaciares, y casi el 30% es agua subterránea de difícil acceso restando menos del 1% como agua disponible para consumo humano y los ecosistemas. El agua extraída se utiliza en el sector agropecuario, industrial y para uso municipal, pero un dato importante es que entre el 80 y 90% del agua residual en los países en vías de desarrollo no se trata<sup>1,2</sup> lo cual contribuye a la contaminación de agua.

El agua puede ser contaminada por contaminación natural o antropogénica. La natural se debe a los procesos y fenómenos propios de la naturaleza mientras que la antropogénica se debe a las actividades llevadas a cabo por el ser humano. Además, existen contaminantes orgánicos e inorgánicos, en los primeros podemos incluir los metales pesados, el fluoruro entre otros mientras que los orgánicos incluyen compuestos fenólicos, pesticidas, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, colorantes, surfactantes entre otros.

En consecuencia a los problemas escasez y contaminación de agua, más de un tercio de la población mundial sufre la falta de agua potable<sup>3</sup>. Como respuesta para remover diferentes

contaminantes se ha reconocido la adsorción como técnica atractiva para solventar esta problemática, por su bajo costo, fácil operación y bajo consumo energético<sup>4</sup>.

## **CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES**

### **2.1 ADSORCIÓN**

La adsorción se puede comprender como un proceso de separación en el que una fase líquida o gaseosa es purificada al entrar en contacto con un sólido. Los componentes no deseados son removidos al adherirse en la superficie del sólido. El sólido se conoce como adsorbente y el soluto como adsorbato cuando está unido a la superficie del adsorbente. En este sentido, el objetivo de la operación es depurar la fase líquida o gaseosa.

Las aguas residuales contienen cantidades significativas de contaminantes orgánicos indeseables los cuales se deben remover porque provocan olor, sabor, color, o incluso son tóxicos. El carbón activado es un adsorbente utilizado en el tratamiento de aguas residuales por poseer gran afinidad a las sustancias orgánicas como los contaminantes antes mencionados<sup>5</sup>. Las interacciones entre el carbón activado y los contaminantes orgánicos son un ejemplo de las interacciones adsorbente-adsorbato, las cuales se describen a continuación.

En cualquier material, los átomos que conforman la superficie del sólido están sujetos a fuerzas de atracción desequilibradas normales al plano de la superficie. Estas fuerzas son extensiones de las fuerzas que actúan dentro del cuerpo del material y son las fuerzas que provocan el fenómeno de adsorción<sup>6</sup>. Mediante estas fuerzas intermoleculares las moléculas con cierta afinidad que se encuentren en la interfase sólido-líquido serán acumuladas en la superficie del adsorbente.

Con base en lo anterior, la adsorción es la acumulación preferencial de una sustancia sobre la superficie de un sólido<sup>7</sup>, es decir, la adsorción es un fenómeno superficial.

Es importante hacer una distinción entre la adsorción física y la adsorción química. La primera es atribuida a fuerzas débiles del tipo Van der Waals, en la cual las moléculas no se adsorben sobre un sitio específico en la superficie, sino que se pueden mover libremente en la interfase. En cambio, la adsorción química involucra enlaces químicos sobre sitios activos específicos de la superficie del adsorbente<sup>5,6</sup>.

La adsorción física ocurre a bajas temperaturas, con un cambio energético similar al calor latente de condensación y generalmente es reversible. En contraste, la adsorción química ocurre a altas temperaturas, con calores de adsorción similares a los calores de reacción y por lo general es irreversible.

### **2.1.1 Factores que afectan la adsorción**

Continuando con la aplicación del carbón activado granular en el tratamiento de aguas residuales, podemos destacar los factores con mayor efecto en esta adsorción física<sup>5</sup>:

- Área específica del carbón activado. Dado que la adsorción es un fenómeno superficial, es conveniente que el adsorbente tenga alta área superficial para poseer mayor capacidad de adsorción. Sin embargo, en algunos casos existen otros factores limitantes como la estructura porosa o los grupos activos del material adsorbente.
- Estructura porosa de carbón activado. Los microporos en comparación con los mesoporos y macroporos, aportan la mayor área superficial. A pesar de ello, si no existe una estructura porosa que facilite el acceso a los microporos, no podrán aprovecharse. Igualmente si la molécula tiene dimensiones similares que el diámetro promedio de los poros, con dificultad llegará a los sitios activos.

- Naturaleza del soluto. La estructura molecular del soluto es un factor importante, por ejemplo: 1) los compuestos aromáticos se adsorben más que los compuestos alifáticos de tamaño molecular similar, 2) las moléculas de cadena ramificada usualmente se adsorben más que las cadenas sin ramificaciones, 3) un grupo sustituyente afecta dependiendo de su posición (orto, meta, para, o algún otro). La solubilidad del soluto en solución acuosa también es un factor importante, nos indica el grado de atracción entre el soluto y el solvente, lo cual obstaculiza la atracción hacia el carbón activado. Por último, si el soluto está en forma neutra o ionizada condicionará la adsorción.
- pH de la solución. Es uno de los factores más importantes. Como se mencionó anteriormente, si el soluto está presente en forma ionizada o neutra afecta la capacidad de adsorción, y la forma en la que estén presentes las moléculas depende del pH de la solución. Esto se puede apreciar en el diagrama de especiación del soluto. Además, el material adsorbente posee una propiedad fisicoquímica conocida como carga superficial, la cual se genera en la superficie del sólido al entrar en contacto con una solución acuosa y es función del pH de la solución. Dependiendo de la carga eléctrica, el adsorbente atraerá o repelerá las moléculas del soluto afectando la capacidad de adsorción.

## **2.2 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN**

La aplicación industrial de la adsorción se logra a través de diferentes estudios de adsorción. Uno de los datos necesarios para el diseño de adsorbedores es la capacidad de adsorción de un material adsorbente. Este dato se obtiene al evaluar el equilibrio de adsorción entre el material adsorbente y el soluto en solución. El concepto del equilibrio de adsorción se describe a continuación.

Cuando una cantidad de adsorbente ( $m$ ) entra en contacto con una solución con cierta concentración de soluto ( $C_{A0}$ ) a un cierto tiempo ( $t=0$ ), el soluto comenzará a adsorberse en la superficie del sólido con una cierta velocidad de adsorción. Cabe señalar que existe una velocidad de desorción también. Conforme el tiempo avanza ( $t \rightarrow \infty$ ), la velocidad de adsorción y desorción serán iguales, de manera que la cantidad de soluto que se adsorbe y la cantidad de soluto que se desorbe será la misma alcanzando un estado de equilibrio. En dicho estado no se observan cambios en la concentración del adsorbato en el sólido ( $q_e$ ) y la concentración del soluto en la fase líquida ( $C_{Ae}$ ). Este estado se conoce como equilibrio de adsorción, el cual depende de las condiciones del sistema, como soluto, adsorbente, solvente, temperatura y pH<sup>6</sup>.

En adición, en los estudios de equilibrio de adsorción se puede elucidar el mecanismo de adsorción a través del efecto del pH, la fuerza iónica y temperatura en combinación con la caracterización del material adsorbente, así como evaluar la regeneración del material.

### **2.2.1 Isotherma de Adsorción**

La principal información que se obtiene del equilibrio de adsorción es la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente,  $q_e$  que se encuentra en equilibrio con la concentración del soluto en fase líquida,  $C_{Ae}$ . Es indispensable interpretar los datos experimentales mediante un modelo matemático que los relacione.

Para modelar matemáticamente el equilibrio de adsorción se consideran las siguientes variables: la concentración de soluto ( $C_{Ae}$ ), la cantidad adsorbida ( $q_e$ ) y la temperatura del sistema ( $T$ ):

$$q_e = f(C_{Ae}, T) \quad (2.1)$$

Generalmente, los datos de equilibrio se obtienen a temperatura constante, de manera que la relación de equilibrio es una isoterma de adsorción:

$$q_e = f(C_{Ae}) \quad (2.2)$$

Diferentes isotermas son utilizadas para la adsorción en fase líquida, las cuales fueron derivadas a partir de diferentes supuestos. Es por esta razón que las isotermas tienen diferente estructura matemática y número de parámetros. Al contar con los datos experimentales ( $q_e$  y  $C_{Ae}$ ) se procede a ajustar una isoterma a los datos experimentales mediante un algoritmo de optimización que minimice el criterio de error conveniente. Dependiendo del objetivo del modelado se elige la isoterma adecuada. En la Tabla 2.1 se presentan las isotermas comunes en la adsorción en fase líquida.

**Tabla 2.1.** Modelos de isotermas comunes utilizadas en fase líquida.

Modelo de isoterma	Expresión matemática	Parámetros del modelo
Lineal o Ley de Henry	$q_e = KC_{Ae}$	K (L/g)
Freundlich	$q_e = k C_{Ae}^{1/n}$	k (L <sup>1/n</sup> /mg <sup>1/n-1</sup> g), n
Langmuir	$q_e = \frac{q_m KC_{Ae}}{1 + KC_{Ae}}$	$q_m$ (mg/g), K (L/mg)
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{a C_{Ae}}{1 + bC_{Ae}^\beta}$	a (L/g), b (L/mg) <sup>β</sup> , β

### 2.3 VELOCIDAD DE ADSORCIÓN

El equilibrio de adsorción no se alcanza instantáneamente, sino que requiere cierto tiempo. La adsorción en sólidos porosos requiere de un proceso de transferencia de masa del

soluto desde la solución líquida hasta los sitios activos. Este proceso es restringido por resistencias a la transferencia de masa que determinan el tiempo requerido para alcanzar el estado de equilibrio. El tiempo de progreso del proceso de adsorción se denomina cinética de adsorción<sup>8</sup>.

Es importante estudiar la velocidad global de adsorción para determinar los mecanismos de transporte de masa presentes y encontrar la etapa que controla la velocidad de adsorción. Además, para el diseño de adsorbedores es necesario evaluar los coeficientes de difusión intraparticular.

### **2.3.1 Mecanismos de Transferencia de Masa**

La adsorción en sólidos porosos involucra un proceso de transporte de masa, el cual consta de tres etapas consecutivas<sup>9</sup>:

- 1) Transporte convectivo del soluto desde la solución líquida hasta la superficie externa del sólido
- 2) Transporte hacia el interior de la partícula adsorbente por difusión molecular en el líquido en el volumen de los poros y/o por difusión superficial del soluto adsorbido
- 3) Adsorción del soluto en los sitios activos presentes en la superficie de los poros

### **2.3.2 Modelos de Velocidad de Adsorción**

Existen diferentes modelos matemáticos de la velocidad de adsorción con diferentes consideraciones en el proceso de transporte de masa. De manera general, los modelos que interpretan la velocidad de adsorción incluyen ecuaciones de transferencia de masa, relaciones de equilibrio y el balance de materia para el adsorbedor. Es importante señalar que la velocidad

de adsorción no es independiente del equilibrio de adsorción, por lo tanto es necesario contar los parámetros de equilibrio. Podemos distinguir entre los modelos difusionales y los modelos cinéticos de reacción.

### 2.3.2.1 Modelos Difusionales

Las suposiciones comunes en estos modelos son las siguientes:

- 1) La temperatura es constante
- 2) La solución se encuentra perfectamente mezclada
- 3) La transferencia de masa dentro de la partícula del adsorbente puede describirse como un proceso de difusión
- 4) La adsorción sobre un sitio activo es mucho más rápida que los procesos de difusión
- 5) El adsorbente es isotrópico y esférico

Los modelos difusionales son ampliamente aceptados para describir la velocidad de adsorción en sólidos porosos. Esto se debe a que la difusión intraparticular comúnmente es la etapa controlante en la velocidad de adsorción en sólidos porosos. Mediante estos modelos se pueden estimar los coeficientes de difusión en experimentos batch y utilizarlos en el modelado de los adsorbedores de lecho fijo.

El modelo general de difusión en un sistema batch es el siguiente<sup>9</sup> :

$$V \frac{dC_A}{dt} = -mSk_L(C_A - C_{Ar}|_{r=R}) \quad (2.3)$$

$$t = 0 \quad C_A = C_{A0} \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \left( D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} + D_s \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right] \quad (2.5)$$

$$C_{Ar} = 0 \quad t = 0 \quad 0 \leq r \leq R_p \quad (2.6)$$

$$\left. \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.7)$$

$$D_{ep} \left. \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \right|_{r=R_p} + D_s \rho_p \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R_p} = k_L (C_A - C_{Ar}|_{r=R_p}) \quad (2.8)$$

Donde:

$C_A$  = Concentración del soluto en solución acuosa

$C_{A0}$  = Concentración inicial del soluto en solución acuosa

$C_{Ar}|_{r=R}$  = Concentración del soluto en la superficie externa de la partícula

$k_L$  = Coeficiente de transporte externo de masa en fase líquida

$m$  = Masa el adsorbente

$S$  = Área externa por unidad de masa de adsorbente

$V$  = Volumen de la solución

$t$  = Tiempo

$C_{Ar}$  = Concentración del soluto dentro de la partícula a una distancia  $r$

$D_{ep}$  = Coeficiente de difusión efectivo

$D_s$  = Coeficiente de difusión superficial

$\varepsilon_p$  = Fracción hueca de las partículas

$\rho_p$  = Densidad de las partículas del adsorbente

$q$  = Masa de soluto adsorbida por unidad de peso de adsorbente

$r$  = Distancia radial

La ecuación 2.3 y su condición inicial (ecuación 2.4) resultan de realizar un balance de materia del soluto en la solución líquida. Esta ecuación indica que la velocidad de decaimiento de la concentración del soluto en la solución es igual al transporte de masa convectivo del soluto desde el seno de la solución hasta la superficie externa de la partícula adsorbente.

La ecuación 2.5 se obtiene mediante un balance de masa del soluto en un elemento diferencial de la partícula del adsorbente. El lado izquierdo de la ecuación 2.5 indica la acumulación del soluto en el volumen y en la superficie de los poros mientras que el lado derecho muestra que el transporte intraparticular se debe a la difusión en el volumen del poro y a la difusión superficial. Las condiciones iniciales (ecuaciones 2.6-8) de la ecuación 2.5 indican respectivamente que al inicio la partícula no contiene soluto, la simetría de la partícula y que el flujo de masa debido al transporte externo que llega a la superficie externa de la partícula es igual al flujo de masa que entra a los poros debido al transporte intraparticular.

Como se mencionó previamente, la adsorción sobre un sitio activo generalmente se considera mucho más rápida que los procesos de difusión previos. Con base en esto se puede considerar que el soluto en solución dentro de los poros está en equilibrio con la cantidad de soluto adsorbida a una distancia  $r$ . Este equilibrio se puede evaluar mediante la isoterma de adsorción:

$$q = f(C_{Ar}) \quad (2.9)$$

La ecuación 2.5 junto con sus condiciones de frontera e inicial, forman el modelo PVSDM. Si se desprecia el transporte por difusión en el volumen de los poros,  $D_{ep}=0$ , el modelo

se simplifica al SDM. En cambio sí se desprecia la difusión superficial,  $D_s=0$ , el modelo se transforma a PVDM.

### 2.3.2.2 Modelos Cinéticos de Reacción

Estos modelos suponen que la adsorción del soluto sobre los sitios activos es la etapa controlante de manera que la velocidad de adsorción se puede expresar de forma similar a las velocidades de reacciones químicas. Estos modelos son sencillos y fáciles de utilizar, sin embargo, los parámetros obtenidos sólo se pueden utilizar en las condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos batch, limitando su uso para el diseño de adsorbedores de lecho fijo.

Los modelos cinéticos de adsorción se obtienen realizando un balance global de masa del soluto:

$$m \frac{d\bar{q}}{dt} = -V \frac{dC_A}{dt} \quad (2.10)$$

Como se desprecian los procesos de difusión, no existen gradientes de concentración y la cantidad de masa adsorbida,  $\bar{q}$ , no varía con la variable espacial  $r$ , por lo que es un valor uniforme en la partícula. El primer término de la ecuación 2.10 representa la velocidad de adsorción del soluto sobre el adsorbente y el segundo es la velocidad de decaimiento de la masa del soluto en la solución. Esto significa que la masa acumulada en el adsorbente es igual a la masa transferida desde la solución. La ecuación 2.10 se integra con la condición inicial:

$$t = 0 \quad \bar{q} = 0 \quad C_A = C_{A0} \quad (2.11)$$

Y se obtiene la siguiente ecuación:

$$\bar{q} = \frac{V(C_{A0} - C_A)}{m} \quad (2.12)$$

Esta ecuación permite evaluar la masa de soluto adsorbido cuando la solución tiene la concentración  $C_A$  a un tiempo  $t$ .

Existen diversos modelos que interpretan la velocidad de adsorción, a continuación se presentan los más utilizados<sup>10,11</sup>.

### **Pseudo Primer Orden (PFO)**

La forma diferencial, integrada y lineal del modelo son las siguientes:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad t = 0; q = 0 \quad (2.13)$$

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.14)$$

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.15)$$

Se han reportado intentos de fundamentar bases teóricas de este modelo<sup>10,11</sup>: 1) El PFO es equivalente al modelo de fuerza impulsora lineal (LDF) cuando la isoterma de adsorción es lineal, 2) El PFO es una simplificación del modelo cinético de Langmuir bajo ciertas condiciones. Algunas de ellas son: La concentración inicial es alta, es la primera etapa de adsorción, o existen pocos sitios activos en el adsorbente.

Con base en lo anterior, el parámetro  $k_1$  es función de las condiciones de operación, como concentración inicial y masa de adsorbente, aunque sólo se ha reportado que decrece al aumentar la concentración inicial. Además, se ha asociado a que tan rápida es velocidad de adsorción, sin embargo esta interpretación física del parámetro no es aceptada.

Se han argumentado ciertas condiciones experimentales en las cuales el modelo es válido, sin embargo, no se ha llegado a una generalización aceptada, a excepción de que es un modelo donde se desprecian los procesos de difusión y la velocidad de adsorción en la superficie es la etapa controlante.

### **Pseudo Segundo Orden (PSO)**

La forma diferencial, integrada y lineal del modelo son las siguientes:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad t = 0; q = 0 \quad (2.16)$$

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.17)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.18)$$

La constante  $k_2$  también se ha asociado a que tan rápida es velocidad de adsorción, sin embargo esta interpretación física del parámetro no es aceptada. Sólo se ha reportado que decrece al aumentar la concentración inicial<sup>10,11</sup>. Este modelo se ha intentado describir como una simplificación del modelo cinético de Langmuir bajo las siguientes condiciones: la concentración inicial es baja, es la etapa final de adsorción, o el adsorbente cuenta con abundantes sitios activos.

### **Modelo de Orden Mixto (MO)**

La ecuación diferencial es la siguiente:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) + k_2(q_e - q)^2 \quad t = 0; q = 0 \quad (2.19)$$

Los autores consideran que este modelo describe la difusión y la adsorción. Además, las siguientes suposiciones son válidas para aplicar el modelo: cualquier etapa en la adsorción, la etapa controlante es la difusión o la adsorción, concentración inicial arbitraria.

### **Modelo de Elovich**

La forma diferencial e integrada son las siguientes:

$$\frac{dq}{dt} = ae^{-bq} \quad t = 0; q = 0 \quad (2.20)$$

$$q = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (2.21)$$

La ecuación 2.21 es también una forma lineal. El parámetro  $b$  está relacionado a la energía de activación de la quimisorción. La ecuación de Elovich desprecia la desorción y se conoce por interpretar bien la quimisorción. Se han hecho intentos de establecer una base teórica para el modelo, y en la mayoría de los casos se asume una fuerte heterogeneidad de la superficie del adsorbente<sup>10</sup>.

### **Ecuación de Ritchie**

Esta ecuación considera la adsorción en los sitios activos como la etapa controlante. Además, una molécula de adsorbato puede ocupar  $n$  sitios activos y no considera la desorción. La expresión diferencial e integrada se muestran a continuación.

$$\frac{d\theta}{dt} = \alpha(1 - \theta)^n \quad t = 0; q = 0 \quad (2.22)$$

$$n = 1; \theta = 1 - e^{-\alpha t} \quad (2.23)$$

$$n \neq 1; \theta = 1 - [1 + (n - 1)\alpha t]^{\frac{1}{1-n}} \quad (2.24)$$

### **Pseudo N Orden (PNO)**

Es un modelo empírico, por lo cual no tiene interpretación física. El parámetro n no se ha correlacionado con las condiciones experimentales.

$$\frac{dq}{dt} = k_n(q_e - q)^n \quad t = 0; q = 0 \quad (2.25)$$

$$(q_e - q)^{1-n} = (n - 1)k_n t + q_e^{1-n} \quad (2.26)$$

$$q = q_e \left( 1 - \frac{1}{1 + (n - 1)q_e^{n-1}k_n t^{1/(n-1)}} \right) \quad (2.27)$$

### **Modelo Cinético de Langmuir**

Asume que la adsorción en el sitio activo es la etapa más lenta y, el proceso de difusión es despreciable. Supone una superficie homogénea y la adsorción solo en una monocapa.

$$\frac{dq}{dt} = k_a C(q_e - q) - k_d q \quad t = 0; q = 0 \quad (2.28)$$

Se han reportado soluciones con base en simplificaciones<sup>10</sup>.

### **Modelo Fenomenológico AAS**

Esta desarrollado con base en el modelo cinético de Langmuir. Se ha usado para el estudio del mecanismo de adsorción.

$$\frac{dq}{dt} = k_a C(q_{\max} - q) - \frac{k_d}{K_L} q \quad t = 0; q = 0 \quad (2.29)$$

## Modelo de Reacción de Primer Orden Reversible

Considera la adsorción como una reacción reversible de primer orden (ecuación 2.30). Es el caso límite del modelo cinético de Langmuir cuando la adsorción ocurre en el régimen de Henry, sin embargo, no considera una monocapa como capacidad.



$$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k_a C_A - k_d C_B \quad (2.31)$$

$$\ln\left(1 - \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} - C_E}\right) = -(k_a + k_d)t \quad (2.32)$$

## Ecuación de Avrami

Es una ecuación que describe un comportamiento de “cinética fractal”, lo cual significa que la velocidad tiene una dependencia con el tiempo. Las expresiones en forma diferencial, integrada y lineal se muestran a continuación.

$$\frac{dq}{dt} = k_n t^{n-1} (q_e - q) \quad t = 0; q = 0 \quad (2.33)$$

$$q = q_e (1 - e^{-k_n t^n}) \quad (2.34)$$

$$\ln\left(\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q}\right)\right) = n \ln(k) + n \ln(t) \quad (2.35)$$

## 2.4 ADSORCIÓN EN RÉGIMEN DINÁMICO

El tipo de adsorbedores comúnmente utilizados en la industria son adsorbedores de lecho fijo. Este tipo de adsorción se conoce como adsorción dinámica, la cual es más compleja en

comparación con la adsorción en lotes mediante los adsorbedores tipo batch. Sin embargo, una ventaja que ofrece la adsorción dinámica es la capacidad de obtener concentraciones mínimas, en contraste con la adsorción en lotes que requiere una cantidad grande de adsorbente para remover la totalidad el soluto. En adición, en la adsorción batch generalmente se utilizan adsorbentes en polvo, mientras que en la adsorción dinámica en forma granular para evitar caídas de presión elevadas.

#### **2.4.1 Curvas de ruptura**

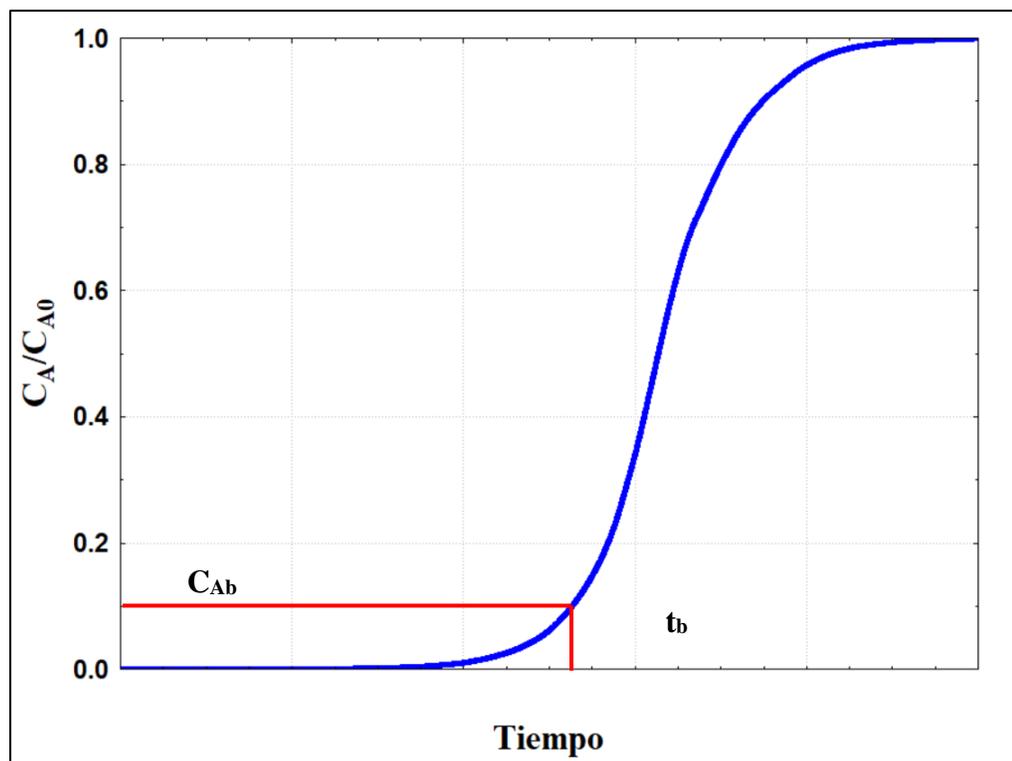
Los adsorbedores de lecho fijo son esencialmente columnas que se empacan con material adsorbente. Cuando la columna está lista para operar se hace pasar un flujo constante de la solución líquida que se desea tratar, la cual tiene una concentración  $C_{A0}$  del compuesto que se desea remover. Es recomendable que el flujo sea descendente para evitar fluidización indeseada del lecho. A la salida de la columna, la concentración que se obtiene,  $C_A$ , se ha eliminado o reducido a un valor mínimo.

Sin embargo, la adsorción en régimen dinámico es un proceso transitorio, es decir, la columna tiene un lapso en el cual es efectiva. Lo anterior es debido a que parte del material adsorbente se satura o alcanza su capacidad máxima de adsorción. Después del máximo tiempo de operación establecido,  $C_A$  irá incrementado su valor hasta alcanzar el valor de entrada,  $C_{A0}$ . Este último tiempo es conocido como punto de saturación y es el tiempo en el que el lecho pierde completamente su efectividad debido a que todo el material adsorbente se ha saturado.

En la práctica se desea reducir la concentración  $C_{A0}$  por debajo de cierto valor aceptable. Generalmente los contaminantes son removidos hasta alcanzar el valor permitido por la

legislación ambiental o si se remueve cierto compuesto indeseable en algún proceso, se fija un valor máximo de acuerdo con ciertos criterios. Por tales razones la operación suele detenerse antes del punto de saturación. Cuando se alcanza la máxima concentración permitida a la salida del lecho,  $C_{Ab}$ , se detiene la operación en ese instante  $t_b$ , y este punto se conoce como punto de quiebre o ruptura. La diferencia entre el punto de ruptura,  $t_b$ , y saturación,  $t_s$ , indica que no todo el material adsorbente es utilizado al máximo.

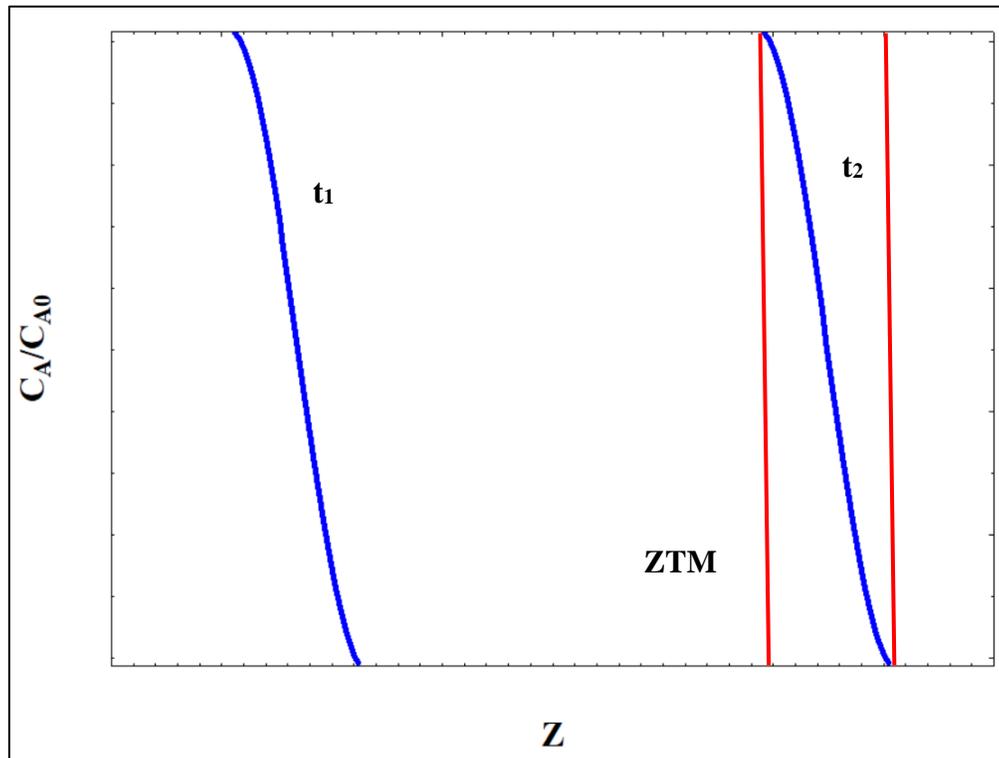
Si graficamos la concentración a la salida del lecho desde el comienzo de la operación contra el tiempo obtendríamos una curva sigmoïdal como la mostrada en la Figura 2.1, la cual se conoce como curva de rompimiento o ruptura.



**Figura 2.1.** Curva de ruptura.

Ahora consideraremos la concentración dentro del lecho. La concentración de entrada  $C_{A0}$  se reduce hasta cero en cierta zona dentro del lecho a un cierto tiempo. En un tiempo posterior la concentración se reduce de igual manera pero la zona donde lo hace se ha trasladado cierta distancia en dirección del flujo. Esta zona es conocida como zona de transferencia de masa (ZTM) o zona de adsorción debido a que es la zona del lecho en donde se transfiere el soluto de la fase líquida al adsorbente. La Figura 2.2 muestra la distribución de la concentración en el tiempo y la distancia axial de la columna y se representa la ZTM dentro del lecho. Dado que la ZTM se desplaza en el sentido de la dirección del flujo es de esperarse que arribe al fin del lecho. Cuando la ZTM ha llegado al fin del lecho la concentración de salida  $C_A$  es mayor que cero y conforme sigue avanzando,  $C_A$  tiende a  $C_{A0}$ . El punto de saturación indica que la ZTM ha abandonado completamente el lecho.

Cabe señalar que la curva de ruptura es una consecuencia de la dinámica de la ZTM. La curva de ruptura es una representación de la concentración a la salida del lecho en función del tiempo, y la Figura 2.2 muestra la distribución de la concentración dentro y a la salida del lecho en función del tiempo de manera que podemos prever la curva de ruptura desde la información de los perfiles de concentración. Con base en lo anterior se dice que la curva de ruptura es un espejo de la ZTM<sup>8</sup>.



**Figura 2.2.** Perfil de la concentración dentro del adsorbedor de lecho fijo.

Si la velocidad de adsorción en las partículas del adsorbente fuera infinitamente rápida, la ZTM presentaría una extensión nula dado que la concentración dentro del lecho decaería de  $C_{A0}$  a cero en un escalón y en consecuencia, la curva de ruptura también sería un escalón de cero a  $C_{A0}$ . El caso anterior es el comportamiento ideal, sin embargo, como esto no sucede en la práctica, las curvas de ruptura suelen presentar un comportamiento sigmoidal aplanado debido a una velocidad de adsorción lenta.

Es importante mencionar que la zona anterior a la ZTM contiene adsorbente saturado por lo que ha perdido su capacidad de adsorber, y la región posterior a la ZTM contiene adsorbente aún sin utilizar porque no ha sido expuesto a alguna concentración debido a que en la ZTM se ha eliminado la concentración del soluto.

La capacidad de adsorción y las condiciones a las cuales esta se maximiza son evaluadas en estudios de equilibrio de adsorción para cierto material adsorbente. Además, la adsorción no se realiza de forma instantánea, por lo que en los estudios cinéticos de adsorción se estudia la transferencia de masa del soluto desde la solución líquida hasta los sitios activos del adsorbente. Dado que la ZTM es la parte activa del lecho empacado, es decir, donde esencialmente la adsorción se lleva a cabo, las variables involucradas en el equilibrio y cinética de adsorción afectarán el comportamiento de la ZTM y en consecuencia la curva de ruptura. Con base en lo anterior, así como el transporte advectivo en los lechos empacados hace que la adsorción dinámica sea más compleja que la adsorción en lote.

#### 2.4.2 Caracterización de las curvas de ruptura

De las curvas de ruptura experimentales podemos obtener ciertos valores importantes para describir el sistema dinámico. La capacidad de adsorción de la columna hasta el punto de saturación y ruptura se evalúan mediante las siguientes ecuaciones respectivamente:

$$q_s = \frac{QC_{A0}}{m} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_A}{C_{A0}}\right) dt \quad (2.36)$$

$$q_b = \frac{QC_{A0}}{m} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_A}{C_{A0}}\right) dt \quad (2.37)$$

Donde Q es el flujo volumétrico que se trata y m la masa de adsorbente empacada.

El tiempo de contacto referido al lecho vacío (EBCT) es un parámetro importante en el diseño de las columnas de adsorción ya que la forma de la curva de rompimiento depende de este parámetro. Este parámetro se puede evaluar con la siguiente expresión:

$$EBCT = \frac{V_c}{Q} \quad (2.38)$$

Donde  $V_c$  es el volumen que ocupa el adsorbente. Otro parámetro importante es la velocidad de uso del adsorbente. Por definición, es la masa del adsorbente saturado por litro de solución tratada y se puede calcular de la siguiente manera:

$$U_r = \frac{m}{V_b} = \frac{\rho_b}{BV} \quad (2.39)$$

Donde  $V_b$  es el volumen de la solución tratada cuando se alcanza el punto de rompimiento,  $\rho_b$  es la densidad de empaque del adsorbente en la columna y  $BV$  es el número de volúmenes de lecho tratados de la solución.

### **2.4.3 Modelos para curvas de ruptura**

Modelar matemáticamente las curvas de ruptura es necesario para el diseño, operación y optimización de una columna de lecho empacada. Sin embargo, considerar todos los mecanismos de transferencia de masa presentes en las columnas implica estructuras matemáticas complejas. Por estas razones se han propuesto modelos con diferentes supuestos en ciertos pasos del proceso de adsorción.

Podemos distinguir entre modelos completos que consideran el equilibrio y cinética de adsorción, así como el transporte debido a la advección y dispersión la fase líquida que pasa por la columna, de los modelos cortos que simplifican el proceso de adsorción.

### 2.4.3.1 Modelos simplificados

Estos modelos resultan en ecuaciones algebraicas de manera que su aplicación se facilita al contar con datos experimentales. Al obtener los parámetros de los modelos mediante algún algoritmo de regresión es posible predecir las curvas de ruptura en condiciones similares. Sin embargo, los parámetros no se pueden relacionar con las condiciones de operación dado que estos modelos no profundizan en los mecanismos de transporte de masa, inhabilitando la información de los estudios de equilibrio y cinética de adsorción. A continuación se presentan algunos de ellos.

#### Modelo BDST

En este modelo se considera que el transporte externo e intraparticular no controlan el proceso de adsorción, si no que la adsorción en los sitios activos es la etapa controlante. Además, considera la velocidad de adsorción como una reacción química superficial<sup>12</sup>.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{e^{kC_0t}}{e^{kC_0t} + e^{\frac{kN_0Z}{U}} - 1} \quad (2.40)$$

#### Modelo de Thomas

Considera la velocidad de adsorción de Langmuir, desprecia la dispersión axial en la columna y que la velocidad de la fuerza impulsora es descrita por una cinética de segundo orden reversible<sup>13-15</sup>.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{k_T(q_0m - C_0V_{eff})}{Q}\right)}} \quad (2.41)$$

### Modelo de Yoon y Nelson

Se derivación de basa en que la velocidad de disminución en la probabilidad de que una molécula se adsorba es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y a su avance en el adsorbente<sup>14-16</sup>.

$$\text{Ln} \left( \frac{C}{C_0 - C} \right) = k_{YN}t - t_{0.5}k_{YN} \quad (2.42)$$

### Modelo de Clark

La derivación se basa en el uso del concepto del transporte de masa en combinación con la isoterma de Freundlich<sup>14,15,17</sup>.

$$\frac{C}{C_0} = \left( \frac{1}{1 + Ae^{-rt}} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (2.43)$$

### Modelo de Wolborska

El modelo describe la distribución de concentración en el lecho para la región de concentración baja de la curva de rompimiento<sup>14,15,18</sup>.

$$\text{Ln} \left( \frac{C}{C_0} \right) = \frac{\beta C_0}{N_0} t - \frac{\beta Z}{U} \quad (2.44)$$

#### 2.4.3.2 Modelos completos

El proceso de adsorción en columnas de lecho fijo comprende los siguientes mecanismos de transferencia de masa:

1. Transporte de masa por advección en la fase líquida en el lecho

2. Transporte de masa por dispersión en la fase líquida en el lecho
3. Transporte de masa convectivo a las partículas del adsorbente
4. Transporte de masa intraparticular por difusión en el volumen de los poros y difusión superficial
5. Adsorción del soluto en los sitios activos

Los mecanismos 3, 4 y 5 son considerados en los modelos de velocidad de adsorción difusionales, mientras que el 1 y 2 se presentan en la fase que fluye dentro del lecho. En este sentido los modelos completos añaden los fenómenos presentes en la fase líquida a los ya estudiados en la cinética de adsorción.

Con base en lo anterior, un modelo completo está compuesto por el balance de materia para la fase líquida y el balance de materia para la fase sólida. El modelo de dispersión axial está compuesto por la ecuación 2.45 y sus condiciones límite (ecuaciones 2.46-48), el cual representa el balance de materia diferencial para la fase líquida.

$$\varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} = -\varepsilon v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + \varepsilon D_z \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \rho_p S k_L (C_A - C_p |_{r=R_p}) \quad (2.45)$$

$$t = 0; z \geq 0; C_A = 0 \quad (2.46)$$

$$t \geq 0; z=0; C_A = C_{A0} \quad (2.47)$$

$$t \geq 0; z=L_b; \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad (2.48)$$

Donde

$C_A =$  Concentración del soluto en solución acuosa

- $C_{A0}$  = Concentración del soluto de entrada al lecho en solución acuosa  
 $C_p|_{r=R}$  = Concentración del soluto en la superficie externa de las partículas de adsorbente  
 $k_L$  = Coeficiente de transporte externo de masa en fase líquida  
 $v_z$  = Velocidad axial de la fase líquida  
 $D_z$  = Coeficiente de dispersión axial  
 $z$  = Distancia axial  
 $t$  = Tiempo  
 $L_b$  = Longitud del lecho  
 $\varepsilon$  = Fracción hueca del lecho  
 $S$  = Área externa por unidad de masa de adsorbente  
 $\rho_p$  = Densidad de las partículas del adsorbente

El término del lado izquierdo de la ecuación 2.45 representa la acumulación del soluto en la fase líquida, mientras que el primer y segundo término del lado derecho representan el transporte advectivo y por dispersión axial respectivamente. El último término representa el transporte del soluto hacia la superficie externa de las partículas, donde comienza el transporte intraparticular. Además, la ecuación 2.45 presenta el gradiente de concentraciones entre la solución líquida y la concentración del soluto en la superficie externa de las partículas.

La condición inicial (ecuación 2.46) indica que al inicio la fase líquida no contiene soluto, y las condiciones de frontera (ecuaciones 2.47-48) indican la concentración de entrada a la columna, y que al fin del lecho el transporte de masa se termina, respectivamente.

El balance de materia para la fase sólida es representado por la siguiente ecuación y sus condiciones límite.

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \left( D_{ep} \frac{\partial C_p}{\partial r} + D_s \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right] \quad (2.49)$$

$$C_p = 0 \quad t = 0 \quad 0 \leq r \leq R_p \quad (2.50)$$

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.51)$$

$$D_{ep} \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R_p} + D_s \rho_p \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R_p} = k_L (C_A - C_p)_{r=R_p} \quad (2.52)$$

$$q = f(C_{Ar}) \quad (2.53)$$

Las ecuaciones 2.49-53 forman el Modelo de Difusión Superficial y en el Volumen de Poros (PVSDM) el cual se había presentado como parte del Modelo de Difusión General para la adsorción batch (Secc. 2.3). Nótese como el balance de materia para la fase líquida en el sistema batch, ecuación 2.3 es reemplazada por el balance diferencial para la fase líquida en la columna (ecuación 2.45).

En conjunto las ecuaciones 2.45-53 forman un modelo completo para la adsorción en lechos fijos, el cual considera todas las posibles formas de transporte de masa en los lechos fijos. Es posible hacer simplificaciones al modelo al despreciar algún mecanismo de transporte de masa<sup>8</sup>, sin embargo, se ha reportado su aplicación no simplificada<sup>19</sup>.

## 2.5 PROBLEMÁTICA DE LOS COMPUESTOS NITROGENADOS

Los compuestos orgánicos nitrogenados son ampliamente utilizados en la industria farmacéutica, en la producción de herbicidas, insecticidas, colorantes, así como solvente de pinturas entre otros usos. La piridina es uno de los compuestos más conocidos, y sus derivados como las picolinas ( $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ ) y la quinoleína se han encontrado en los efluentes de aguas de desecho con concentraciones desde  $20 \text{ mg L}^{-1}$  hasta  $330 \text{ mg L}^{-1}$ , o en casos de derrame de emergencia hasta  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  <sup>20-22</sup>. La toxicidad de estos compuestos y su efecto adverso para la vida humana y acuática es ampliamente reconocida, e incluso se ha reportado que tienen actividad cancerígena<sup>23</sup>. Dado que la biodegradación de estos compuestos es muy baja, su presencia en el agua representa un problema de contaminación importante<sup>24</sup>. La adsorción es una técnica atractiva para solventar esta problemática de compuestos nitrogenados<sup>25</sup>.

### CAPÍTULO 3: CONCLUSIONES

A partir de la aplicación del modelo ADM-PVSDM fue posible predecir la adsorción dinámica de la 8-HQ sobre carbón activado mediante estudios fundamentales de equilibrio y velocidad de adsorción. Para una buena correlación de las curvas de ruptura, los experimentos en lote (equilibrio y velocidad de adsorción) deberán considerar las distintas condiciones de operación, además de esclarecer los fenómenos intraparticulares gobernantes de la velocidad global de adsorción. Así, el éxito en la simulación dependerá de la fiabilidad de la información obtenida en el estudio del equilibrio y velocidad de adsorción. La relación de equilibrio, así como los parámetros de transporte intraparticulares es la información significativa del estudio fundamental del equilibrio y velocidad de adsorción sobre la cual la simulación se fundamenta, de manera que disminuir el error en la estimación de esta información es la clave para predecir de forma adecuada la adsorción dinámica.

En el estudio del equilibrio de adsorción se encontró que el CA logra remover eficientemente la 8-HQ en solución acuosa, favoreciéndose la adsorción en un pH neutro. La máxima capacidad de adsorción obtenida a 298 K y pH=7 fue de 454 mg g<sup>-1</sup>. El mecanismo de adsorción se debe a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre moléculas de 8-HQ y el CA, así como interacciones hidrofóbicas. La alta capacidad de adsorción indica que la 8-HQ forma una multicapa debido a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre moléculas de 8-HQ. En el estudio del pH y fuerza iónica se encontró que el pH tiene un fuerte efecto sobre la capacidad de adsorción, mientras que la fuerza iónica parece no tener un efecto significativo. La disminución de la capacidad de adsorción a pH=5 y 10 se debe a repulsiones electrostáticas entre las propias moléculas de 8-HQ mientras que la drástica disminución de la capacidad de adsorción a pH=3 y 11 se debe a

que la densidad electrónica de la 8-HQ es inestable en condiciones ácidas y básicas, minimizando las interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Por otro lado, se encontró que la temperatura tiene un efecto nulo sobre la capacidad de adsorción, desde 288 hasta 318 K.

Con el fin de evaluar la adsorción de 8-HQ sobre CA en condiciones de aplicación se elaboró una isoterma de adsorción con agua proveniente de un tratamiento secundario, la cual presentó capacidades similares a la isoterma obtenida con agua desionizada. Este resultado corrobora que la adsorción con CA es una alternativa para remover compuestos orgánicos en el tratamiento de aguas residuales.

En el estudio cinético se encontró que la velocidad de adsorción es función del régimen de flujo, favoreciéndose en condiciones turbulentas. Las altas velocidades de agitación incrementan el valor del coeficiente de transporte convectivo  $k_L$ , y en consecuencia del valor del número de Sherwood. No obstante, el transporte intraparticular es la etapa controlante de la velocidad de adsorción. El análisis intraparticular reveló que la difusión superficial es mucho mayor que la difusión en el volumen de los poros, y en consecuencia es el mecanismo intraparticular dominante. Los coeficientes de difusión superficial variaron entre  $0.14 \times 10^{-8}$  y  $3.79 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , los cuales se correlacionaron exponencialmente con la cantidad adsorbida y la temperatura. Por último, al analizar los coeficientes de difusión superficial se encontró que se incrementan al elevarse el número de Reynolds, indicando que el régimen de flujo influye en el transporte intraparticular.

Con la información obtenida en los estudios del equilibrio y velocidad de adsorción se logró predecir la adsorción dinámica de 8-HQ sobre CA mediante el modelo de dispersión axial (ADM) acoplado al modelo de difusión general (PVSDM). Las curvas de ruptura

experimentales obtenidas a distintas condiciones de operación validaron el modelo. La concentración de alimentación se modificó desde 75 hasta 295 mg L<sup>-1</sup>, el flujo desde 0.9 hasta 1.9 mL min<sup>-1</sup> y la altura del lecho desde 2.60 hasta 3.85 cm. Las diferencias entre los datos experimentales y la predicción del modelo se pueden atribuir a errores experimentales, así como a la estimación del coeficiente de transporte convectivo mediante la correlación de Vermeulen. No obstante, las predicciones dadas por el modelo poseen desviaciones similares a las obtenidas por los modelos simplificados tradicionales, los cuales se aplican mediante un ajuste numérico de los datos experimentales dinámicos. En adición, los puntos de ruptura pueden predecirse con un porcentaje de desviación promedio de 10.6 %, siendo este un parámetro de trascendencia para la evaluación de la adsorción dinámica. Estos resultados son favorables, demostrando que la adsorción dinámica se puede predecir significativamente con el modelo desarrollado mediante estudios fundamentales del equilibrio y velocidad de adsorción.

## CAPÍTULO 4: REFERENCIAS

1. WWAP (Programa Mundial de la Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas). *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Aguas Residuales: El recurso desaprovechado*. París, UNESCO. 2017. ISBN: 978-92-3-300058-2.
2. Corcoran E, Nellesmann C, Baker E, Bos R, Osborn D, Savelli H. *Sick water? the central role of wastewater management in sustainable development. A Rapid Response Assessment*. Birkeland, UNEP. 2010. ISBN: 978-82-7701-075-5.
3. Schwarzenbach RP, Egli T, Hofstetter TB, von Gunten U, Wehrli B. Global water pollution and human health. *Annu Rev Environ Resour*. 2010;35(1):109-136. doi: <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-100809-125342>
4. Gabelman A. Adsorption basics: Part 1. *CEP Magazine, AIChE*. 2017. URL: <https://www.aische.org/resources/publications/cep/2017/july/adsorption-basics-part-1>
5. Cooney DO. *Adsorption design for wastewater treatment*. EE. UU., CRC press. 1998. ISBN: 1566703336.
6. Faust SD, Aly OM. *Adsorption Processes for Water Treatment*. EE. UU, Butterworth Publishers. 1987. ISBN: 978-0-409-90000-2
7. Leyva R. Fundamentos de adsorción en sistemas líquido-sólido. En: *Tecnologías Económicas para el Abatimiento del Arsénico en Aguas*. España, CYTED. 2010. ISBN: 978-84-96023-74-1.
8. Worch E. *Adsorption technology in water treatment: Fundamental, Processes, and Modeling*. Alemania, De Gruyter. 2012. ISBN: 978-3-11-024022-1.
9. Leyva-Ramos R, Geankoplis CJ. Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. *Chemical Engineering Science*. 1985;40(5):799-807. doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(85\)85032-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(85)85032-6).
10. Wang J, Guo X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *J Hazard Mater*. 2020;390:122156. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.
11. Tan KL, Hameed BH. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017;74:25-48. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>.

12. Bohart GS, Adams EQ. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine.1. *J Am Chem Soc.* 1920;42(3):523-544. doi: <https://doi.org/10.1021/ja01448a018>.
13. Thomas HC. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J Am Chem Soc.* 1944;66(10):1664-1666. doi: <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>.
14. Ayoob S, Gupta AK. Sorptive response profile of an adsorbent in the defluoridation of drinking water. *Chem Eng J.* 2007;133(1):273-281. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.02.013>.
15. Singh S, Srivastava VC, Mall ID. Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon. *Colloids Surf Physicochem Eng Aspects.* 2009;332(1):50-56. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.08.025>.
16. Yoon YH, Nelson JH. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *Am Ind Hyg Assoc J.* 1984;45(8):509-516. doi: <https://doi.org/10.1080/15298668491400197>.
17. Clark RM. Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. *Environ Sci Technol.* 1987;21(6):573-580. doi: <https://doi.org/10.1021/es00160a008>.
18. Wolborska A. Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution. *Water Res.* 1989;23(1):85-91. doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(89\)90066-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(89)90066-3).
19. Díaz-Blancas V, Aguilar-Madera CG, Flores-Cano JV, Leyva-Ramos R, Padilla-Ortega E, Ocampo-Pérez R. Evaluation of mass transfer mechanisms involved during the adsorption of metronidazole on granular activated carbon in fixed bed column. *Journal of Water Process Engineering.* 2020;36:101303. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101303>.
20. Zhu S, Bell P, Greenfield P. Adsorption of pyridine onto spent rundle oil shale in dilute aqueous solution. *Water Res.* 1988;22(10):1331-1337. doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(88\)90122-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(88)90122-4).
21. Lataye DH, Mishra IM, Mall ID. Multicomponent sorption of pyridine and its derivatives from aqueous solution onto rice husk ash and granular activated carbon. *Pract Periodical Hazard , Toxic, Radioact Waste Manage.* 2009;13(4):218-228. doi: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.1944-8376.0000013](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.1944-8376.0000013).
22. Lataye DH, Mishra IM, Mall ID. Pyridine sorption from aqueous solution by rice husk ash (RHA) and granular activated carbon (GAC): Parametric, kinetic, equilibrium and thermodynamic aspects. *J Hazard Mater.* 2008;154(1):858-870. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.111>.

23. Rameshraj D, Srivastava VC, Kushwaha JP, Mall ID. Quinoline adsorption onto granular activated carbon and bagasse fly ash. *Chem Eng J*. 2012;181:343-351. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.090>.
24. Sims GK, O'Loughlin EJ, Crawford RL. Degradation of pyridines in the environment. . 1989;19(4):309-340. doi: <https://doi.org/10.1080/10643388909388372>.
25. Ocampo-Perez R, Leyva-Ramos R, Alonso-Davila P, Rivera-Utrilla J, Sanchez-Polo M. Modeling adsorption rate of pyridine onto granular activated carbon. *Chem Eng J*. 2010;165(1):133-141. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.002>.
26. Dichiara AB, Weinstein SJ, Rogers RE. On the choice of batch or fixed bed adsorption processes for wastewater treatment. *Ind Eng Chem Res*. 2015;54(34):8579-8586. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02350>.
27. Franco DS, Fagundes JL, Georgin J, Salau NPG, Dotto GL. A mass transfer study considering intraparticle diffusion and axial dispersion for fixed-bed adsorption of crystal violet on pecan pericarp (*Carya illinoensis*). *Chem Eng J*. 2020;397:125423. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125423>.
28. Luna FMT, Oliveira Filho AN, Araújo CC, Azevedo DC, Cavalcante Jr CL. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from heavy naphthenic oil using commercial activated carbons. 2. column adsorption studies. *Ind Eng Chem Res*. 2016;55(29):8184-8190. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01492>.
29. Liu B, Zeng L, Mao J, Ren Q. Simulation of levulinic acid adsorption in packed beds using parallel pore/surface diffusion model. *Chem Eng Technol*. 2010;33(7):1146-1152. doi: <https://doi.org/10.1002/ceat.201000147>.
30. Červeňanský I, Mihal' M, Markoš J. Modeling of 2-phenylethanol adsorption onto polymeric resin from aqueous solution: Intraparticle diffusion evaluation and dynamic fixed bed adsorption. *Chem Eng Res Design*. 2019;147:292-304. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.04.042>.
31. Lv L, Zhang Y, Wang K, Ray AK, Zhao X. Modeling of the adsorption breakthrough behaviors of Pb<sup>2+</sup> in a fixed bed of ETS-10 adsorbent. *J Colloid Interface Sci*. 2008;325(1):57-63. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.067>.
32. Xiu G, Li P. Prediction of breakthrough curves for adsorption of lead (II) on activated carbon fibers in a fixed bed. *Carbon*. 2000;38(7):975-981. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00206-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00206-7).

33. Chen JP, Wang L. Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors. *Chemosphere*. 2004;54(3):397-404. doi: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00714-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00714-8).
34. Sotelo J, Uguina M, Delgado J, Celemin L. Adsorption of methyl ethyl ketone and trichloroethene from aqueous solutions onto activated carbon fixed-bed adsorbers. *Separation and Purification Technology*. 2004;37(2):149-160. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.09.006>.
35. Kim S, Shon H, Ngo H. Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powdered and granular activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2010;16(3):344-349. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2009.09.061>.
36. Jiang H, Yang Y, Yu J. Application of concentration-dependent HSDM to the lithium adsorption from brine in fixed bed columns. *Separation and Purification Technology*. 2020;241:116682. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116682>.
37. Lee SH, Vigneswaran S, Moon H. Adsorption of phosphorus in saturated slag media columns. *Separation and purification technology*. 1997;12(2):109-118. doi: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(97\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(97)00040-3).
38. Obaid SM, Mahdi WK, Hussein FH, Al-Khafaji YF. Recent development in oxine complexes and their medical application: A review. *Systematic Reviews in Pharmacy*. 2020;11(11):428-437. doi: <https://doi.org/10.31838/srp.2020.11.64>.
39. Salam MA, Al-Zhrani G, Kosa SA. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline: Kinetic study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014;20(2):572-580. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.016>.
40. Guo W, Meng X, Liu Y, et al. Synthesis and application of 8-hydroxyquinoline modified magnetic mesoporous carbon for adsorption of multivariate metal ions from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;21:340-349. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.048>.
41. Szegezdi J, Csizmadia F. *Method for calculating the PKA values of small and large molecules*. American Chemical Society Spring, 2007. URL: <https://chemaxon.com/poster/a-method-for-calculating-the-pka-values-of-small-and-large-molecules>
42. Yalkowsky SH, Dannenfelser RM. Aquasol database of aqueous solubility. *College of Pharmacy, University of Arizona, Tucson, AZ*. 1992;189. doi: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90214-Y](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90214-Y).

43. Segovia-Sandoval SJ, Padilla-Ortega E, Carrasco-Marín F, Berber-Mendoza MS, Ocampo-Pérez R. Simultaneous removal of metronidazole and pb (II) from aqueous solution onto bifunctional activated carbons. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019;26(25):25916-25931. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05857-w>.
44. Carrales-Alvarado D, Ocampo-Pérez R, Leyva-Ramos R, Rivera-Utrilla J. Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase. *J Colloid Interface Sci*. 2014;436:276-285. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.023>.
45. Richard D, Núñez, Maria de Lourdes Delgado, Schweich D. Adsorption of complex phenolic compounds on active charcoal: Breakthrough curves. *Chem Eng J*. 2010;158(2):213-219. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.044>.
46. Bonilla-Petriciolet A, Mendoza-Castillo DI, Reynel-Ávila HE. *Adsorption processes for water treatment and purification*. Cham, Springer; 2017. ISBN: 978-3-319-58135-4.
47. Hamdaoui O, Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *J Hazard Mater*. 2007;147(1-2):381-394. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021>.
48. Hamdaoui O, Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II. models with more than two parameters. *J Hazard Mater*. 2007;147(1-2):401-411. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.023>.
49. Leyva-Ramos R, Geankoplis C. Diffusion in liquid-filled pores of activated carbon. I. pore volume diffusion. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1994;72(2):262-271. doi: <https://doi.org/10.1002/cjce.5450720213>.
50. Weber Jr W, Liu K. Determination of mass transport parameters for fixed-bed adsorbers. *Chem Eng Commun*. 1980;6(1-3):49-60. doi: <https://doi.org/10.1080/00986448008912520>.
51. Vanderborght BM, Van Grieken RE. Enrichment of trace metals in water by adsorption on activated carbon. *Anal Chem*. 1977;49(2):311-316. doi: <https://doi.org/10.1021/ac50010a032>.
52. Giles CH, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. theoretical. *J Colloid Interface Sci*. 1974;47(3):755-765. doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5).
53. Coughlin RW, Ezra FS. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environ Sci Technol*. 1968;2(4):291-297. doi: <https://doi.org/10.1021/es60016a002>.

54. Villacañas F, Pereira MFR, Órfão JJ, Figueiredo JL. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *J Colloid Interface Sci.* 2006;293(1):128-136. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.06.032>.
55. Haghseresht F, Nouri S, Finnerty J, Lu G. Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *The Journal of Physical Chemistry B.* 2002;106(42):10935-10943. doi: <https://doi.org/10.1021/jp025522a>.
56. Warner VD, Sane JN, Mirth DB, Turesky SS, Soloway B. Synthesis and in vitro evaluation of 8-hydroxyquinoline analogs as inhibitors of dental plaque. *J Med Chem.* 1976;19(1):167-169. doi: <https://doi.org/10.1021/jm00223a031>.
57. Zhang J, Li X. Intramolecular hydrogen bonding,  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions, and substituent effects of 8-hydroxyquinoline derivative supermolecular structures: A theoretical study. *Journal of molecular modeling.* 2019;25(8):1-8. doi: <https://doi.org/10.1007/s00894-019-4140-2>.
58. Thakuria R, Nath NK, Saha BK. The nature and applications of  $\pi$ - $\pi$  interactions: A perspective. *Crystal Growth & Design.* 2019;19(2):523-528. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01630>.
59. Martinez CR, Iverson BL. Rethinking the term “ $\pi$ -stacking”. *Chemical Science.* 2012;3(7):2191-2201. doi: <https://doi.org/10.1039/C2SC20045G>.
60. Karpińska G, Mazurek AP, Dobrowolski JC. Hydroxyquinolines: Constitutional isomers and tautomers. *Computational and Theoretical Chemistry.* 2011;972(1-3):48-56. doi: <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2011.06.010>.
61. Park S, Ghosh P, Park SO, Lee YM, Kwak SK, Kwon O. Origin of ultraweak fluorescence of 8-hydroxyquinoline in water: Photoinduced ultrafast proton transfer. *RSC advances.* 2016;6(12):9812-9821. doi: DOI <https://doi.org/10.1039/C5RA23802A>.
62. Liapis AI, Rippint D. A general model for the simulaiton of multi-component adsorption from a finite bath. *Chemical Engineering Science.* 1977;32(6):619-627. doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(77\)80227-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(77)80227-3).
63. Medellín NA. Equilibrio y Cinética de Adsorción de Fluoruro sobre Carbón de Hueso. Tesis Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí; 2009.

## ANEXOS

### ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1.</b> Modelos de isotermas comunes utilizadas en fase líquida.	7
<b>Tabla 3.1.</b> Propiedades fisicoquímicas de la 8-HQ.	34
<b>Tabla 3.2.</b> Propiedades de textura del CA Norit®	36
<b>Tabla 3.3.</b> Propiedades de fisicoquímicas del CA Norit®	36
<b>Tabla 3.4.</b> Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción obtenidos.	59
<b>Tabla 3.5.</b> Parámetros del agua residual utilizada.	67
<b>Tabla 3.6.</b> Condiciones de los experimentos cinéticos y parámetros obtenidos.	71
<b>Tabla 3.7.</b> Condiciones de los experimentos dinámicos y parámetros obtenidos.	94
<b>Tabla 3.8</b> Parámetros de transporte y de caracterización de las curvas de ruptura experimentales.	94
<b>Tabla 3.9</b> Parámetros de los modelos simplificados y su porcentaje de desviación.	102

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Curva de ruptura.	19
<b>Figura 2.2.</b> Perfil de la concentración dentro del adsorbedor de lecho fijo.	21
<b>Figura 3.1.</b> Diagrama de especiación de la 8-HQ en solución acuosa.	35
<b>Figura 3.2.</b> Representación del sistema utilizado para obtener los datos de equilibrio y cinéticos de adsorción.	40
<b>Figura 3.3.</b> Representación del sistema utilizado para obtener las curvas de ruptura.	42
<b>Figura 3.4.</b> Elemento intraparticular esférico diferencial seleccionado.	46
<b>Figura 3.5.</b> Balance de materia para la fase líquida en el lecho.	51
<b>Figura 3.6.</b> Isotherma de adsorción de 8-HQ sobre Norit® a 298K y pH=7.	56
<b>Figura 3.7.</b> Ilustración del apilamiento de las moléculas de 8-HQ.	58
<b>Figura 3.8.</b> Efecto del pH de la solución sobre la capacidad de adsorción.	60
<b>Figura 3.9.</b> Distribución de carga superficial para el CA Norit®.	61
<b>Figura 3.10.</b> Especies prototrópicas de la 8-HQ en función del pH.	62
<b>Figura 3.11.</b> Relación entre el $A_{oc}$ y el $S_{BET}$ en función del pH.	63
<b>Figura 3.12.</b> Efecto de la fuerza iónica sobre la capacidad de adsorción.	65
<b>Figura 3.13.</b> Densidad electrónica de la 8-HQ.	67
<b>Figura 3.14.</b> Adsorción de 8-HQ sobre CAG en agua residual.	68
<b>Figura 3.15.</b> Contenido de Mg, Ca y Na en el agua residual antes y después de la adsorción.	69
<b>Figura 3.16.</b> Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción.	70

<b>Figura 3.17.</b> Efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad global de adsorción en régimen de transición.	73
<b>Figura 3.18.</b> Efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad global de adsorción en régimen turbulento.	74
<b>Figura 3.19.</b> Efecto del régimen de flujo sobre el transporte externo.	76
<b>Figura 3.20.</b> Sensibilidad del SDM al parámetro $k_L$ .	77
<b>Figura 3.21.</b> Interpretación de los modelos PVSDM y SDM.	78
<b>Figura 3.22.</b> Perfiles de concentración intraparticular.	79
<b>Figura 3.23.</b> Contribución de la difusión superficial al transporte intraparticular total en función del tiempo y la distancia radial.	81
<b>Figura 3.24.</b> Efecto de la cantidad adsorbida sobre la velocidad de adsorción.	82
<b>Figura 3.25.</b> Efecto de la cantidad adsorbida en el equilibrio sobre el coeficiente de difusión superficial.	83
<b>Figura 3.26.</b> Relación entre la masa adsorbida en el equilibrio y el coeficiente de difusión superficial.	84
<b>Figura 3.27.</b> Efecto de la temperatura sobre la velocidad de adsorción. Las curvas representan el modelo SDM	85
<b>Figura 3.28.</b> Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de difusión superficial.	87
<b>Figura 3.29.</b> Relación entre el transporte externo e intraparticular en función del régimen de flujo.	88
<b>Figura 3.30.</b> Efecto del coeficiente de dispersión axial sobre las curvas de ruptura.	90

<b>Figura 3.31.</b> Efecto del coeficiente de transporte externo sobre las curvas de ruptura.	91
<b>Figura 3.32.</b> Efecto del coeficiente de difusión superficial sobre las curvas de ruptura.	93
<b>Figura 3.33.</b> Efecto del flujo sobre las curvas de ruptura.	95
<b>Figura 3.34.</b> Efecto de la concentración de alimentación sobre las curvas de ruptura.	96
<b>Figura 3.35.</b> Efecto de la concentración de alimentación sobre las curvas de ruptura.	97
<b>Figura 3.36.</b> Efecto de la altura del lecho sobre las curvas de ruptura.	98
<b>Figura 3.37.</b> Velocidad de uso del adsorbente en función del EBCT y la concentración.	99
<b>Figura 3.38.</b> Cantidades adsorbidas en la adsorción dinámica en comparación con el equilibrio de adsorción.	100
<b>Figura 3.39.</b> Comparación de la predicción del modelo ADM-PVSDM con los ajustes de los modelos simplificados.	101
<b>Figura 3.40.</b> Comparación entre los puntos de ruptura experimentales y predichos.	103