

INFLUENCIA DEL PH EN LA CINETICA DE ADSORCION DE ELECTROLITOS DEBILES EN CARBON ACTIVADO

José B. Contreras

Introducción

Numerosos métodos han sido utilizados para determinar coeficientes de difusión, tanto en sistemas de un componente como de mezclas. Muchos de estos modelos pueden ser usados para experimentos en reactor de baño o en curvas de lecho fijo. Desde la cromatografía, usada por Hashimoto y Smith (1), la celda de difusión de Dogu y Smith (2), el depósito de baño de Ma y Lee (3) o el reservior infinito de Frost (4). Los diversos modelos difieren esencialmente en el mecanismo de transporte que asumen como dominante, pero en algunos casos la diferencia estriba en la técnica utilizada.

Tres criterios son básicos a la hora de elegir el modelo cinético. Ellos son: 1ro. si la difusión o adsorción de la partícula tiene lugar en el filme formado entre la solución y la partícula adsorbente; 2do. si la adsorción tiene lugar en la superficie del adsorbente y 3ro. si la adsorción tiene lugar en el interior de la partícula. De acuerdo a esos criterios se habla de difusión fílmica, difusión superficial o porodifusión.

En el presente trabajo se estudió la cinética de adsorción de sustancias orgánicas como el fenol, p-clorofenol, anilina, ácido p-aminobenzoico en carbón activado "Dargo" cuyo diámetro de partícula está entre 1.7 y 2.0 mn.

Teoría

Los procesos cinéticos en general, pueden ser descritos por la 2da. ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (1)$$

donde C es la concentración del soluto en el adsorbente, t el tiempo, r la coordenada radial y D el coeficiente de difusión.

Suzuki y Kawazoe asumiendo tanto la difusión superficial como la porodifusión propusieron dos modelos gráficos que permiten el cálculo de coeficientes de difusión. Hashimoto y Miura (7) Hand, Crittenden y Thacker (8) propusieron un conjunto de ecuaciones empíricas, que asumen difusión superficial y porodifusión como mecanismos dominantes. Este modelo ha sido utilizado en el presente trabajo, con buenos resultados. Los autores del citado modelo presentan un conjunto de parámetros que con el simple conocimiento del número de Boit y el exponente de la ecuación de Freundlich, permiten obtener soluciones de una ecuación que vincula al tiempo, radio de partícula, concentración del soluto y coeficiente de difusión. La ecuación en cuestión se escribe como sigue:

$$\ln \bar{t} = \ln \left(\frac{t D_s}{R^2} \right) = A_0 + A_1 \bar{C}(\bar{t}) + A_2 \bar{C}^2(\bar{t}) + A_3 \bar{C}^3(\bar{t}) \quad (2)$$

donde t es un tiempo adimensional: \bar{C} una cocentración adimensional, t tiempo real, R, radio de la partícula adsorbente, D_s coeficiente de difusión, A_0 , A_1 , A_2 , y A_3 son constantes.

Los parámetros necesarios están dados en las ecuaciones (3-6):

$$C_R = \frac{C_e}{C_o} \quad (3)$$

$$D_g = \frac{M a e}{V \epsilon C_o} = \frac{(1 - C_R)}{(C_R)^n} \quad (4)$$

$$A_e = K C_o^n \quad (5)$$

$$B_i = \frac{K_f R (1 - \epsilon)}{D_g D_s \epsilon \phi} (1 - C_R) \quad (6)$$

Donde C_R es la concentración reducida equivalente al cociente entre concentración en equilibrio en la fase líquida (C_e) y la concentración inicial en la fase líquida (C_0); D_g es un parámetro de distribución del soluto; M la masa del adsorbente, A_e cantidad adsorbida en equilibrio, V volumen de la solución ϵ , porosidad del adsorbente; n es el exponente de ecuación de Freundlich; K_f , coeficiente de transporte externo de masa; B_i , número de Biot.

Mediante procesos iterativos se hace coincidir la curva experimental con la curva teórica, y dado que para cada concentración a tiempo t obtenemos un valor para el coeficiente de difusión, se obtiene el valor promedio de éste.

El modelo establece como condición para la vigencia de la ecuación (2) el que la relación entre concentración final y la inicial se encuentre en el siguiente rango:

$$0.4 \leq C_{eq}/C_0 \leq 0.6 \quad (7)$$

Esto puede lograrse con el conocimiento de las isothermas de adsorción, mediante el ajuste de la cantidad de adsorbente de acuerdo al siguiente balance de masas:

$$KC_{eq}^n = \frac{V}{M} (C_0 - C_{eq}) \quad (8)$$

de cuyo despeje obtenemos

$$M = \frac{V (C_0 - C_{eq})}{KC_{eq}^n} \quad (9)$$

Equipos y materiales

Para la realización de los experimentos de cinética de adsorción se construyó un equipo basado en el diseño desarrollado por Höltel y Sontheimer (8). En dicho equipo, la solución a ser adsorbida es colocada en un termostato, de donde es bombeada a través de un rotámetro que permite ajustar el flujo, pasando luego a una celda para ensayos cinéticos compuesta por un cilindro que es llenado con el adsorbente. Para garantizar el buen empacamiento del adsorbente fueron utilizados lana de vidrio y pequeñas bolas de cristal, tanto en la parte superior como la inferior del cilindro fueron colocados dos pequeños tamices que impiden el paso de las partículas de adsorbente hacia las tuberías de vidrio del aparato. En un punto a la salida de la celda se coloca un termómetro para el control de la temperatura. La solución retorna al termostato donde son tomadas las muestras de acuerdo a un plan de tiempo preestablecido. Es importante señalar que la celda debe ser llenada con el adsorbente bajo agua, para evitar la introducción de burbujas de aire. La Fig. 1 muestra un esquema del equipo utilizado.

A la solución cuya concentración original fue de 1.0 mmol/l le fue ajustado el pH mediante la adsorción de HCl o NaOH según el caso. La adición de solución Buffer garantizó la estabilidad del pH. La concentración de la solución fue determinada espectrofotométricamente con un aparato UV-VIS Turner 230. El pH de la solución fue medido en un pHmetro digital Fisher-Orion 130.

Las sustancias utilizadas fueron fenol, p-clorofenol, anilina y ácido p-aminobenzoico. Como adsorbente sirvió un carbón activado comercial marca "Dargo" con un diámetro de partícula entre 1.7 y 2.0 mm.

Resultados y discusión

El fenol fue investigado a los pH 6, 9; 8,6; 10,5 y 11,7 mostrando un descenso en los valores del coeficiente de difusión D_s desde $1.212 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ hasta el valor de $1.89 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ conforme fue aumentando el valor del pH, esto muestra una disminución de la velocidad de difusión según aumenta el grado de disociación del soluto (cuadro II).

El p-clorofenol mostró un D_s de $1.959 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a pH 4; $2.958 \cdot 10^{-11}$ a pH 7.1; $1.316 \cdot 10^{-10}$ a pH 8.90; $1.517 \cdot 10^{-11}$ a pH 10.6 y $1.915 \cdot 10^{-11}$ a pH 12.0. En este caso se observó un máximo a pH 8.90 valor de pH cercano al PKS del P-clorofenol. El valor alto de D_s a pH 4 pudiera ser resultado de la influencia de los iones H^+ presentes en la solución (cuadro III).

El ácido p-aminobenzoico mostró un valor para D_s de $1.389 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a pH 2; aumentando a $1.959 \cdot 10^{-10}$ a pH 4 para decaer a $1.513 \cdot 10^{-10}$ a un pH de 7.3, registrando un máximo al pH intermedio, valor que se encuentra muy cercano al PKS del ácido P-aminobenzoico (cuadro IV).

Para la anilina fueron encontrados valores de D_s de $1.351 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a pH 7.0 y $1.115 \cdot 10^{-10}$ a pH 8.7. Valores superiores como el pH 10.2 fueron investigados pero no pudieron ser evaluados dada la dificultad en obtener los valores de adsorción de equilibrio (isotermas) a dichos pH necesarios para los cálculos. En las Figs. 2, 3, 4 y 5 se muestra la relación CR Vs t para las sustancias investigadas.

Los resultados obtenidos para las diferentes sustancias investigadas mostraron una marcada tendencia al aumento de los coeficientes de difusión hasta las cercanías del PKS de la sustancia, lo que muestra una fuerte dependencia de la cinética de adsorción del pH de la solución. Aunque el fenol no presentó el máximo presentado por el p-clorofenol y el ácido p-aminobenzoico, mostró sin embargo una gran variación en los valores del coeficiente de difusión conforme variaba el pH, lo que confirma el efecto en la adsorción de la actividad de los iones H^+ y OH^- respectivamente.

Cabe destacar que la superficie del carbón activado, cuyo punto isoelectrico es de 4,6, a pH elevado se encuentra cargada negativamente, lo que

se traduce en una repulsión a las partículas de los iones fenolatos y benzoatos presentes en la solución a dichos valores de pH, lo que, a su vez, se traduce en una disminución de la adsorción en la superficie del adsorbente, y aunque cantidad adsorbida y velocidad de adsorción no necesariamente marchan juntas en la mayoría de los casos se comprueba una vinculación directa entre ambas, cuando a una sustancia a ser adsorbida le es variado el pH.

Conclusión

Sustancias orgánicas adsorbidas en carbón activado mostraron una fuerte dependencia del valor del coeficiente de difusión (D_s) con el pH. En los casos del p-clorofenol y el ácido p-aminobenzóico fue encontrado un máximo en los valores de D_s , para valores de pH cercanos al PKS de la sustancia investigada.

LITERATURA CITADA

1. Hashimoto, N.; J. M. Smith. *Ind. Engng. Chem. Fundam* 13 (1974) 115
2. Dogu G.; J. M. Smith. *AIChE Journal* 21 (1975) 58.
3. Ma. Y. H.; T. Y. Lee. *AIChE Journal* 22 (1976) 147.
4. Frost, A. C. *AIChE Journal* 27 (1981) 813.
5. Suzuki M.; K. Kawazoe. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 7 (1974) 346.
6. Suzuki M.; K. Kawazoe. *Seisan-Kenkyu* 26 (1974) 275.
7. Hashimoto, K.; K. Mivra. *J. Chem. Engng. Japan* 8 (1975) 367.
8. Hölzel, C.; H. Sontheimer. *Vom Wasser* 56 (1981) 165.

CUADRO I
PROPIEDADES QUIMICAS DE LAS SUSTANCIAS INVESTIGADAS

SUSTANCIA	PESO MOLECULAR	PKS	LONGITUD DE ONDA ANALITICA
Fenol	94.11	9.25	270
P-Clorofenol	129.56	9.02	280
Acido P-Aminobenzóico	137.14	4.82	280
Anilina	93.11	9.0	270

CUADRO II
DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE DIFUSION RESPECTO AL PH
EN LA ADSORCION DE FENOL EN CARBON ACTIVADO

PH	Ds (m ² /s)
6.9	1.212.10 ⁻¹⁰
8.6	8.910.10 ⁻¹¹
	7.068.10 ⁻¹¹
11.7	1.889.10 ⁻¹¹

CUADRO III

DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE DIFUSION RESPECTO AL PH EN LA ADSORCION DE P-CLOROFENOL EN CARBON ACTIVADO

PH	Ds (m ² /s)
	1.959.10 ⁻¹⁰
	2.958.10 ⁻¹¹
8.90	1.316.10 ⁻¹⁰
10.6	1.517.10 ⁻¹¹
12.0	1.915.10 ⁻¹¹

CUADRO IV

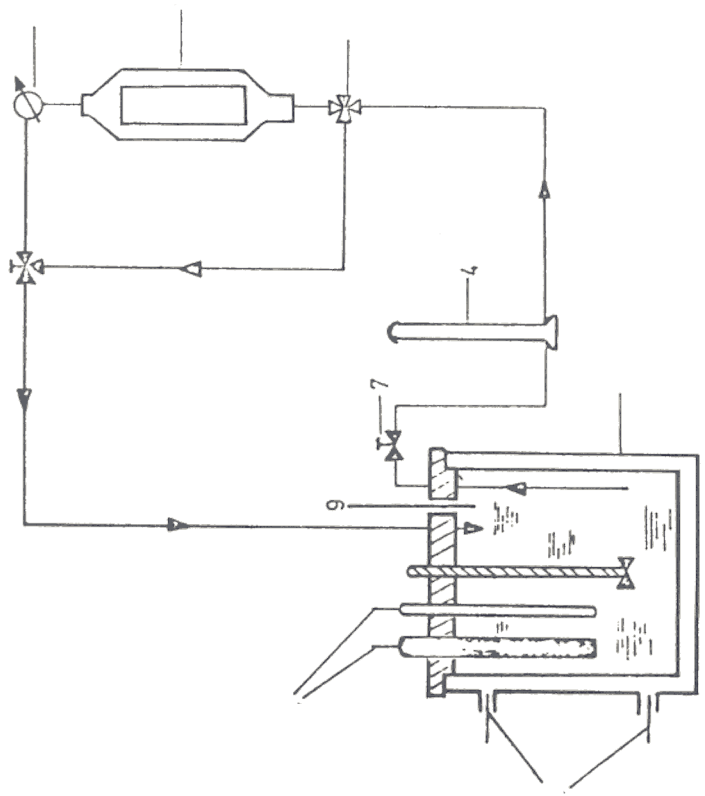
DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE DIFUSION RESPECTO AL PH EN LA ADSORCION DE ACIDO P-AMINOBENZOICO EN CARBON ACTIVADO

PH	Ds (m ² /s)
2.00	1.389.10 ⁻¹⁰
4.00	1.959.10 ⁻¹⁰
7.30	1.513.10 ⁻¹⁰

CUADRO V

DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE DIFUSION RESPECTO AL PH EN LA ADSORCION DE ANILINA EN CARBON ACTIVADO

PH	Ds (m ² /s)
7.00	1.351.10 ⁻¹⁰
8.70	1.115.10 ⁻¹⁰



TO BA

INETICA DE ACI

TERMOMETR

OTAMETR

ELECTRODOS PARA MEDICION DE PII

REFRIGERANTE

DE ESTRAS

FIGURA

