

Aplicación de modelos difusionales y modelos cinéticos en la interpretación de las cinéticas de adsorción de piridina sobre carbón activado granular

Application of diffusional and kinetic models. Modeling the adsorption kinetics of pyridine onto granular activated carbon

R. Ocampo-Pérez, R. Leyva-Ramos, J. V. Flores-Cano, E. Padilla-Ortega

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. M. Nava N°6, San Luis Potosí, SLP 78210, México

* Corresponding author: raul_iqui@yahoo.com.mx

Abstract

In this work, a surface diffusion model (SDM) obtained in a previous work was validated in a wide range of experimental conditions to predict the adsorption kinetics of pyridine on activated carbon. Moreover, the predictions of SDM model were compared with those obtained by using the first and second-order kinetic models. The results showed that the second-order model adjusted satisfactorily the experimental data and fitted the experimental data much better than the first-order kinetic model. The effect of the stirring speed, mass of pyridine adsorbed, (q_e), and temperature on the rate constant of the second-order model, (k_2), was analyzed and equations were proposed to correlate k_2 as functions of q_e and temperature. Nevertheless, the dependence of k_2 regarding the temperature, stirring speed and q_e cannot be accurately correlated. On the other hand, the SDM model provided a much better prediction than the second order kinetic model. The surface diffusion can be readily estimated from a correlation recommended in this work, whereas the k_2 could not be predicted for some of the experimental conditions studied in this work.

Resumen

En este trabajo el modelo de difusión superficial (MDS) obtenido en un trabajo previo se validó en un amplio intervalo de condiciones experimentales para predecir la cinética de adsorción de piridina en carbón activado. Más aun, la predicción del modelo MDS se comparó con las predicciones obtenidas utilizando el modelo cinético de primer y segundo orden. Los resultados demostraron que el modelo cinético de segundo orden ajustó de mejor manera los datos experimentales que el modelo cinético de primer orden. La constante cinética de segundo orden, k_2 , se correlacionó con distintas variables de operación (masa adsorbida en el equilibrio, temperatura, velocidad de agitación) obteniéndose ecuaciones para predecir k_2 . Sin embargo, estas dependencias presentaron bastante incertidumbre y en algunos casos carencia de significado físico. Por otra parte, el modelo MDS proporcionó una mejor predicción que el modelo cinético de segundo orden. Más aun, el coeficiente de difusión superficial, D_s , puede estimarse correctamente en un amplio intervalo de condiciones experimentales mediante una correlación propuesta en este trabajo.

1. Introducción

El estudio de la velocidad global de adsorción de compuestos orgánicos sobre materiales carbonosos permite obtener información útil para el diseño de adsorbedores de lecho fijo, ya que permite conocer los mecanismos de transporte de masa que controlan

la velocidad global de adsorción. En la literatura esta reportado que la velocidad global de adsorción en un adsorbente debe considerar tres etapas que se llevan a cabo simultáneamente, éstas son: transporte externo de masa, difusión intraparticular y adsorción en un sitio activo dentro de los poros. Además, la difusión intraparticular puede ocurrir por dos mecanismos, difusión en el volumen del poro, difusión superficial ó bien, por una combinación de ambos [1].

Varios modelos han sido formulados para interpretar curvas de decaimiento de la concentración tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos en diversos materiales. Estos modelos han sido desarrollados suponiendo que el transporte externo de masa, la difusión intraparticular o la adsorción en un sitio activo o una combinación de ellos son las etapas controlantes de la velocidad global de adsorción. Por ejemplo, en los modelos cinéticos se considera que la velocidad global de adsorción es controlada por la velocidad de adsorción del soluto sobre un sitio activo en la superficie del adsorbente y se desprecia la difusión intraparticular y el transporte externo de masa. Además, se considera que la velocidad de adsorción sobre un sitio activo se puede representar como la velocidad de una reacción química. El modelo cinético de primer y segundo orden son los modelos más utilizados [2,3].

A diferencia de los modelos cinéticos, los modelos difusionales toman en cuenta las tres etapas mencionadas anteriormente. Sin embargo, su aplicación está limitada debido a que su resolución involucra ecuaciones diferenciales parciales acopladas a ecuaciones diferenciales ordinarias. Por esta razón, la mayoría de los autores se han declinado por el uso de modelos cinéticos que sólo involucran la resolución de una ecuación diferencial ordinaria.

En un trabajo previo [4] se investigó la velocidad global de adsorción de piridina sobre carbón activado granular. Los resultados revelaron que velocidad global de adsorción de la piridina está controlada por la difusión intraparticular. Más aun, la difusión superficial es el mecanismo controlante de la difusión intraparticular de piridina sobre el CAG. Adicionalmente, se encontró que la dependencia del coeficiente de difusión superficial con la masa de piridina adsorbida y la temperatura se representó satisfactoriamente mediante las ecuaciones tipo Arrhenius siguientes:

$$D_s = D_{s,q} \exp(-\alpha q_e) \quad T \text{ constante} \quad (1)$$

$$D_s = D_{s0} \exp\left(\frac{-E_s}{RT}\right) \quad q_e \text{ constante} \quad (2)$$

En este trabajo, las ecuaciones (1) y (2) se combinaron para obtener el coeficiente de difusión superficial a diferente temperatura y masa de piridina adsorbida en el equilibrio resultando en la ecuación siguiente:

$$D_s = D_{ST} \exp(-\alpha q_e) \exp\left(\frac{-E_s}{RT}\right) \quad (3)$$

A partir de los valores de D_s reportados en un trabajo previo [4], los valores de D_{ST} , α y E_s se estimaron mediante el ajuste de los datos experimentales resultando $D_{ST} = 1.365 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\alpha = -0.0169 \text{ g/mg}$, and $E_s = 31400 \text{ J/mol}$. En la Figura 1 se presentan los datos experimentales y la predicción de la Ecuación (3) observando que ésta ecuación representa adecuadamente la dependencia de D_s con la temperatura y q_e .

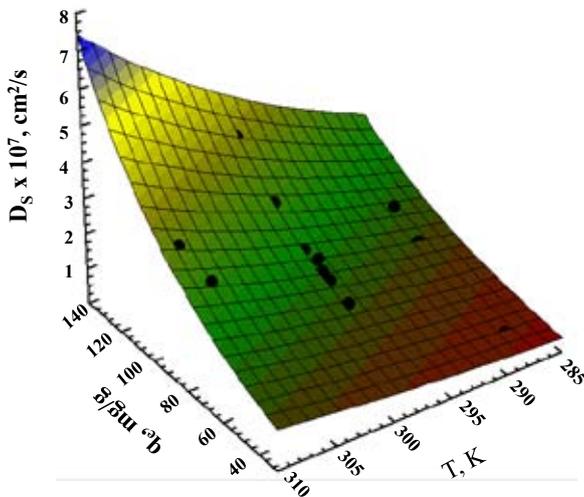


Figura 1. Dependencia de D_s con la temperatura y masa de piridina adsorbida, q_e . La superficie representa la predicción de la Ecuación (3).

Figure 1. Dependence of D_s with temperature and mass adsorbed of pyridine, q_e . The surface represents the prediction of Equation (3).

2. Interpretación de la velocidad de adsorción de piridina en CAG con los modelos cinéticos de primer y segundo orden

En la Tabla 1 se presentan las condiciones operacionales para la obtención de las curvas de decaimiento de la concentración de piridina sobre CAG a distintas condiciones experimentales. Las curvas de decaimiento de la concentración se obtuvieron en un adsorbedor de canastillas rotatorias. Información detallada sobre la metodología experimental y las características fisicoquímicas del adsorbente se encuentran reportadas en [4].

Las curvas de decaimiento de la concentración de piridina en CAG se interpretaron utilizando los modelos cinéticos de primer y segundo orden. Estos modelos están representados por las ecuaciones siguientes, respectivamente.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (4)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (5)$$

Donde k_1 y k_2 , representan las constantes cinéticas de primer y segundo orden, respectivamente. El valor de q_e es el mismo para ambos modelos cinéticos y se evalúa resolviendo simultáneamente el balance de masa representado por la Ecuación 6 y la

isoterma de adsorción representada por la Ecuación 7. El equilibrio de adsorción de piridina también se encuentra reportado en un trabajo previo [4].

$$q_e = \frac{V(C_{A0} - C_{Ae})}{m} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{a C_{Ae}}{1 + b C_{Ae}^\beta} \quad (7)$$

Las constantes k_1 y k_2 se estimaron ajustando los modelos cinéticos a los datos experimentales y el los valores óptimos de las constantes se obtuvieron mediante un algoritmo de optimización no lineal utilizando el software Scientist. El porcentaje de desviación absoluto del modelo se estimó mediante la ecuación siguiente:

$$\% D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{pred}}}{q_{\text{exp}}} \right| \times 100\% \quad (8)$$

El porcentaje de desviación para ambos modelos estuvo en el intervalo de 3.12 a 6.23% y de 1.12 a 3.78%, respectivamente. Estos resultados indican que ambos modelos interpretan bastante bien las curvas de decaimiento de la concentración de piridina en CAG. A manera de ejemplo, los datos experimentales pertenecientes a los Exp. Nos. 6 y 11 se graficaron en la Figura 2. En esta figura la concentración de piridina se ha graficado en forma adimensional, $\phi_A = C_A/C_{A0}$, y se nota que el modelo cinético de segundo orden ajusta ligeramente mejor los datos experimentales.

Por esta razón, el efecto de las condiciones de operación sobre la velocidad de adsorción de piridina se realizó con el modelo cinético de segundo orden.

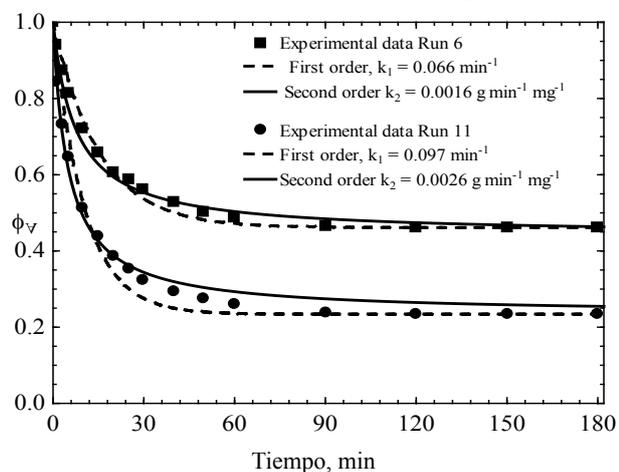


Figura 2. Curvas de decaimiento de la concentración en la adsorción de piridina en CAG. Las líneas representan las predicciones del modelo cinético de primer y segundo orden.

Figure 2. Concentration decay curves for pyridine adsorption on GAC. The lines represent the predictions of first- and second-order kinetic models.

2.1 Efecto de las condiciones de operación sobre la constante cinética, k_2

Es bien conocido que la velocidad de adsorción es dependiente de las condiciones de operación del sistema, entre las que se destaca la temperatura, pH, velocidad de agitación y masa de piridina adsorbida en el equilibrio. La dependencia de k_2 a diferentes velocidades de agitación se ilustra en la Figura 3a (Tabla 1, Exp. Nos. 1-3). En esta figura se puede observar que k_2 se incrementa considerablemente a medida que la velocidad de agitación se incrementa

Tabla 1. Condiciones experimentales para la obtención de las curvas de decaimiento de la concentración de piridina sobre CAG a pH 10 y $R_p = 0.51$ mm [4].**Table 1.** Experimental conditions for the pyridine concentration decay curves during adsorption on GAC at pH = 10 and $R_p = 0.51$ mm.

Run No.	RPM	T (K)	C_{A0} (mg/L)	m (g)	C_{Ae} (mg/L)	q_e (mg/g)	$k_1 \times 10$ (min ⁻¹)	%D	$k_2 \times 10^2$ (g min ⁻¹ mg ⁻¹)	%D
1	100	298.15	501.0	2.003	301.0	100.2	0.582	3.21	0.110	2.12
2	150	298.15	499.0	2.011	300.0	99.6	0.805	3.58	0.168	2.65
3	200	298.15	500.0	2.007	300.0	99.9	0.810	3.12	0.169	1.75
4	200	298.15	102.0	1.997	19.0	41.5	0.511	4.67	0.243	2.89
5	200	298.15	201.0	2.001	68.7	66.3	0.568	3.43	0.165	2.98
6	200	298.15	300.0	2.003	138.0	80.8	0.656	5.89	0.159	2.43
7	200	298.15	1011.0	2.012	753.0	129.4	1.380	6.23	0.224	1.65
8	200	298.15	499.0	1.000	392.0	108.2	0.715	3.52	0.130	3.78
9	200	298.15	499.0	2.994	226.0	91.3	1.096	5.76	0.247	3.23
10	200	298.15	499.0	4.011	166.0	83.4	1.020	4.87	0.250	2.90
11	200	298.15	499.0	5.001	117.0	76.6	0.973	3.45	0.260	3.74
12	200	288.15	499.4	2.002	294.0	102.8	0.656	4.32	0.130	3.32
13	200	288.15	300.0	2.011	122.0	88.8	0.507	3.82	0.109	2.67
14	200	288.15	100.0	1.994	16.5	41.7	0.443	3.72	0.200	1.32
15	200	308.15	499.4	2.009	307.0	96.7	0.780	5.93	0.159	2.67
16	200	308.15	304.2	2.002	149.5	77.4	0.656	4.67	0.210	1.90
17	200	308.15	100.0	1.998	19.3	40.3	0.460	6.11	0.220	1.12

de 100 a 150 rpm, mientras que permanece casi constante cuando la velocidad de agitación se aumenta de 150 a 200 rpm. Este comportamiento no es correcto ya que k_2 es una constante cinética y no puede ser dependiente de la velocidad de agitación.

El efecto de la masa de piridina adsorbida en el equilibrio sobre k_2 se realizó obteniendo experimentos a diferente concentración inicial de piridina y realizando experimentos variando la masa del CAG. El efecto de q_e sobre k_2 se encuentra representado en la Figura 3b (Tabla 1, Exp. Nos. 3-7). En esta figura se ilustra que los valores de k_2 exhiben una gran dispersión y varían sin ninguna tendencia a medida que q_e se incrementa. Este comportamiento no presenta ningún significado físico y no puede ser correlacionado correctamente. Sin embargo, para propósitos ilustrativos se propuso la siguiente correlación lineal para predecir k_2 .

$$k_2 = 0.0025 - 4.75 \times 10^{-6} q_e \quad (9)$$

Esta correlación es planteada en la Figura 3b donde se aprecia que la correlación no ajusta satisfactoriamente los datos experimentales.

La variación de k_2 en función de la temperatura se investigó llevando a cabo experimentos a temperaturas de 288.15, 298.15 and 308.15 K y manteniendo constante q_e . Esta condición es requerida ya que k_2 es altamente dependiente del valor de q_e . Los valores de k_2 a diferente temperatura se muestran en la Tabla 1 y los valores de q_e a cada temperatura variaron ligeramente. Así el promedio de valores de q_e , \bar{q}_e , fueron 99.8, 82.3 y 41.2 mg/g. El efecto de la temperatura sobre k_2 es graficado en la Figura 3c (Tabla 1, Exp. Nos. 3, 4, 6, 12-17) y se nota que el valor de k_2 es fuertemente influenciado por la temperatura.

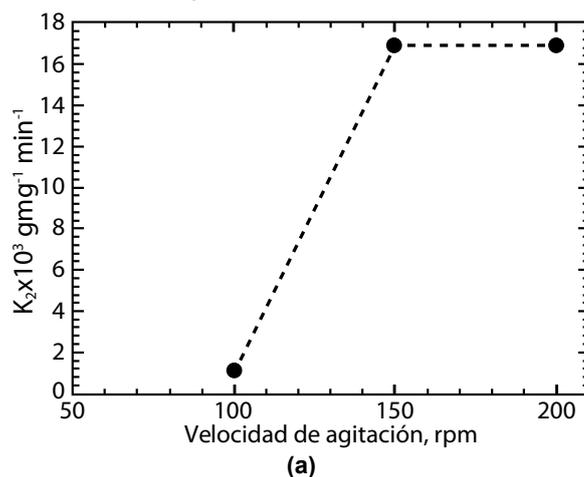
Es importante señalar que el comportamiento típico de una constante cinética es que se incrementa aumentando la temperatura. Los valores de k_2 a un valor de \bar{q}_e de 82.3 mg/g exhibió esta tendencia, sin embargo a valores de \bar{q}_e de 99.8 and 41.2 mg/g,

los valores de k_2 se incrementaron hasta alcanzar un máximo y después disminuyeron mientras la temperatura se elevó de 288.15 a 308.15 K. Este comportamiento carece de significado físico para una constante cinética.

La relación entre k_2 y la temperatura a un valor constante de q_e se interpretó con la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (10)$$

Donde A es el factor pre-exponencial y E_A es la energía de activación. La ecuación (10) se ajustó a los datos experimentales y los valores de A y E_A fueron 0.010 g mg⁻¹ min⁻¹ y 3.64 KJ/mol para $\bar{q}_e = 99.8$ mg/g, 0.032 g mg⁻¹ min⁻¹ y 7.56 KJ/mol para $\bar{q}_e = 82.3$ mg/g y 27.11 g mg⁻¹ min⁻¹ y 24.24 KJ/mol para $\bar{q}_e = 41.2$ mg/g. La ecuación (10) es bastante limitada para la estimación de k_2 ya que sólo puede utilizarse para los valores de \bar{q}_e anteriormente mencionados. Estos resultados confirman que aun cuando el modelo cinético de segundo orden interpreta bastante bien los datos experimentales, el valor de k_2 no puede ser correlacionado con las condiciones de operación.



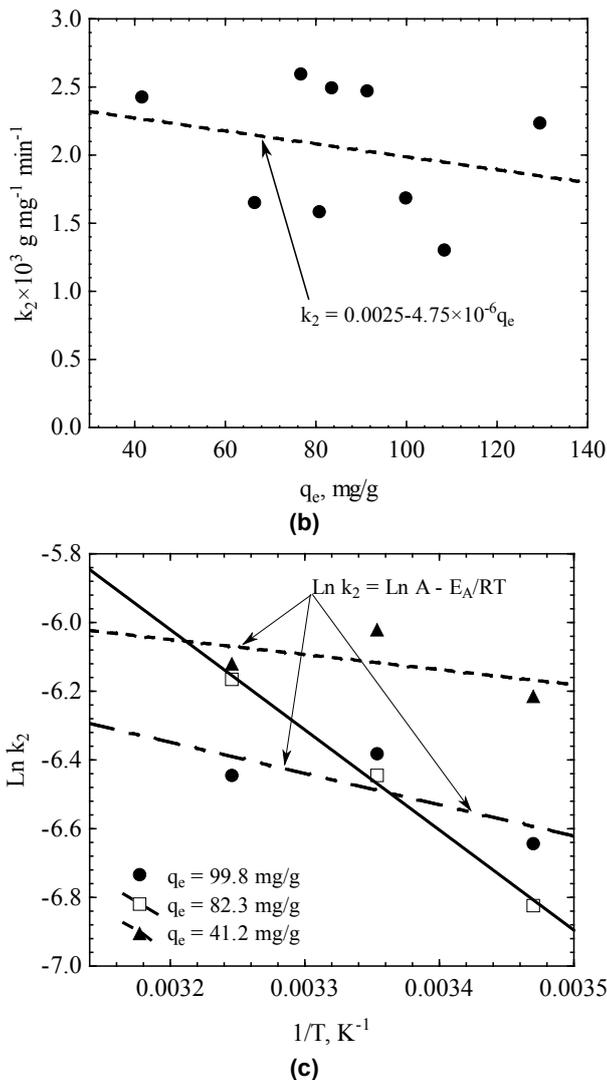


Figura 3. Efecto de las condiciones de operación sobre la constante cinética k_2 . (a) Velocidad de agitación, (b) Masa de piridina adsorbida al equilibrio y (c) temperatura.

Figure 3. Effect of the operating conditions on the kinetic constant k_2 . (a) Stirring speed, (b) Mass of pyridine adsorbed at equilibrium and (c) Temperature.

2.2 Validación del modelo MDS para interpretar las cinéticas de adsorción de piridina sobre CAG

Con el objetivo de validar la Ecuación (3) para la aplicación del modelo MDS, se obtuvieron experimentos adicionales a condiciones experimentales distintas a las mostradas en la Tabla 1. Las nuevas condiciones experimentales de los nuevos experimentos se encuentran reportadas en la Tabla 2. A partir de los valores de T y q_e se estimó el coeficiente de difusión superficial aplicando la Ecuación (3). Los valores de D_s también se encuentran reportados en la Tabla 2. A partir de estos valores de D_s se procedió a resolver el modelo MDS. Los detalles de su resolución se encuentran reportados en la literatura [4]. En la Figura 4 a manera de ejemplo se presentan los datos experimentales para el Exp. No. 3A y la predicción del modelo MDS. En esta figura se puede notar claramente que el modelo predice bastante bien la curva de decaimiento de la concentración sin necesidad de realizar un ajuste de parámetros. Esto corrobora que la Ecuación (3) puede aplicarse para obtener valores de D_s en un amplio rango de condiciones experimentales.

A diferencia de la correlación (3) las correlaciones

presentadas para evaluar el valor de la constante cinética k_2 no pueden ser aplicadas para predecir el valor de k_2 a distintas condiciones experimentales lo que limita la aplicación de los modelos cinéticos.

Table 2. Experimental conditions for pyridine concentration decay curves during adsorption on GAC at pH = 10, $m = 2.0$ g, $R = 0.51$ mm and 200 RPM.

Exp. No.	T (K)	C_{A0} (mg/L)	C_{Ae} (mg/L)	q_e (mg/g)	$D_{s,pre} \times 10^7$ (cm^2/s)
1A	298.15	430.4	246.6	91.9	2.10
2A	298.15	805.2	567.6	118.4	3.26
3A	318.15	430.4	240.9	94.4	4.70

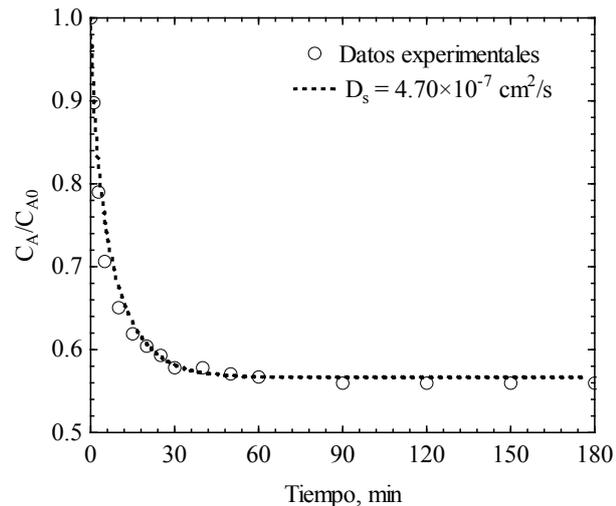


Figura 4. Curva de decaimiento de la concentración de piridina sobre CAG. La línea representa la predicción del modelo MDS.

Figure 4. Concentration decay curve of pyridine on CAG. The line represents the prediction of SDM model.

3. Conclusiones

El modelo cinético de Segundo orden interpretó de mejor manera las curvas de decaimiento de la concentración de piridina sobre CAG que el modelo cinético de primer orden.

El efecto de k_2 con respecto a las condiciones de operación (temperatura, velocidad de agitación y masa adsorbida) no pudo ser correctamente correlacionado, aun cuando el modelo interpreta adecuadamente los datos experimentales.

El valor del coeficiente de difusión superficial puede obtenerse adecuadamente a partir de la correlación propuesta en este trabajo en un amplio rango de condiciones de operación.

4. Referencias

- [1] Leyva-Ramos R, Geankoplis CJ. Diffusion in liquid-filled pores of activated carbon. I. Pore volume diffusion. *Can J Chem Eng* 1994; 72:262-271.
- [2] Lagergren S, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 1898; 24(4):1-39.
- [3] Srivastava VC, Mall ID, Mishra IM. Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. *Chem Eng J* 2006; 117(1):79-91.
- [4] previo-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; 165:133-141.