Diffusion models under the solid phase control for adsorption and ion-exchange

Edgar Chourio, Xiomara Ferrer, Idelfonso Arrieta, Nola Fernández Carmen Sarmiento and Cézar García

Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia, Apartado 526. Maracaibo, Venezuela E-mail: cgarcia@luz.ve

Abstract

Diffusion Models under the Solid Phase Control for Adsorption and Ion-Exchange. In some adsorbents, the surface diffusion is the most important mechanism of intraparticle mass transfer. The correlation among particles of various shapes: spherical, cylindrical and planar, and the surface diffusion coefficient is well established. The optimum values of surface diffusion coefficient Dso are estimated by fitting the experimental adsorption kinetics reported in the literature with the present model developed, on basis to the combination between the exact solutions of the diffusion equations in solid and the optimization method of Davies, Swann and Campey. The film resistence in not included. The validity of the diffusion model in transient regime is confirmed by comparison with the experimental data.

Key words: Adsorption, ion-exchange, kinetics, diffusion coefficient, orthogonal collocation.

Modelos de difusión con control de la fase sólida para adsorción e intercambio iónico

Resumen

En algunos adsorbentes, la difusión a la superficie es el mecanismo más importante de la transferencia de masa intraparticula. La correlación entre partículas de varias formas: planar, cilíndrica y esférica, y el coeficiente de difusión a la superficie es completamente establecida. Los valores óptimos de los coeficientes de difusión a la superficie Dso son estimados por el ajuste de la cinética de adsorción experimental reportada en la literatura con el presente modelo desarrollado, sobre la base de la combinación entre las soluciones exactas de las ecuaciones de difusión en el sólido y el método de optimación de Davies, Swann y Campey. La resistencia de la película no es incluida. La validez del modelo de difusión en régimen transiente es confirmada por la comparación con la data experimental.

Palabras clave: Adsorción, intercambio iónico, cinética, coeficiente de difusión, colocación ortogonal.

Introducción

Existen pocos valores experimentales de los coeficientes de difusión de superficie D_s para sistemas de adsorción e intercambio iónico binarios, por lo que su determinación experimental o por correlaciones empíricas, representan un aspecto cada día más importante para el ingeniero de procesos y diseño. En la literatura se han re-

portado valores de D_s evaluados para diferentes sistemas iónicos y soluciones orgánicas. Turner y otros [1] determinaron el coeficiente de difusión para el intercambio de iones de H⁺ por Na⁺ en una resina Zeo-Karb 225 y proponen la correlación $D_s = D_H/(1 + x)$. Tikhomirov y otros [2] calcularon D_s a partir de las mediciones de la velocidad de intercambio de los iones Li⁺, Na⁺, K⁺ y Mg⁺ sobre las resinas Ku-2x8 y KB-4Px2, en soluciones

Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. Vol. 20, No. 3, 1997

Ī

acuosas y alcohólicas, considerando D_s independiente de la concentración. Suzuki y Kawazoe [3] proponen la correlación $D = 1.1 \times 10^{-4} \exp (-5.32 \text{ Tb/T}) \text{ cm}^2/\text{s}$, para adsorción en fase líquida de compuestos orgánicos volátiles sobre carbón activado. Sudo y otros [4] proponen que D_s puede calcularse por $D_{so} \exp (0.88_{qf}) \text{ cm}^2/\text{s}$, para adsorción de compuestos fenólicos y ácidos orgánicos sobre carbón activado. Susuki y Fujii [5] analizaron en una celda de difusión la adsorción del ácido propiónico sobre carbón activado y proponen $D_s = 1.5 \times 10^{-6} (0.045_{qf})^n \text{ m}^2/\text{s}$, considerando los efectos de la concentración y temperatura.

Cuando se dispone de mediciones de la cinética y equilibrio, el coeficiente de difusión de superficie, puede ser determinado con la ayuda de modelos matemáticos que representen el proceso de transferencia de masa. Algunos basados en el modelo de Fick [2, 6, 7] con D_s constante, mientras que otros [8 - 12] utilizan un modelo de difusión de superficie con D_s dependiente de la concentración de la partícula; todos estos investigadores consideran partículas esféricas.

En este primer artículo, se propone un modelo de difusión gobernado por la ecuación (20) capaz de estimar el coeficiente de difusión de superficie considerando el efecto del factor de geometría de partícula, mediante los métodos de optimización de Davies, Swann y Campey y el método de Rosenbrock modificado [10, 13] en combinación con el método de colocación ortogonal [14, 15]. Este modelo es aplicado a cinco sistemas de cinética, tomados de la Literatura [3, 4, 6].

Difusión y transferencia de masa

La difusión intrapartícula y el tamaño de partícula son dos de los factores determinantes de la velocidad neta de transferencia de masa N_A , de adsorción e intercambio iónico, dada por:

$$N_{A} = D_{s} \left(-\frac{\partial_{q}}{\partial r} \right)_{r=L}$$
(1)

donde, D_s , es el coeficiente de difusión de superficie y es una medida de la facilidad de transferencia de masa, aumenta con incremento de la temperatura [3] y varía con la concentración para muchos sistemas.

El mecanismo de Transferencia de masa en sistemas de adsorción e intercambio iónico puede ser considerado como un proceso controlado por flujos difusionales: i) Difusión externa: Transporte de masa de la solución hasta la superficie externa de la partícula (interfase); ii) Difusión interna o intrapartícula: Transporte de masa desde la interfase hacía el interior de la partícula, esta difusión puede ser difusión de superficie y/o difusión de poro; o iii) combinación de la difusión externa e interna [16-19].

Asumiendo el proceso de Transferencia de masa isotérmico y controlado por la fase sólida, donde la difusión de superficie es el mecanismo de difusión intrapartícula más importante, la ecuación diferencial general de difusión en sólidos puede escribirse como:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \left(\nabla q \overline{\nu}\right) = \nabla \left(D_s \nabla_q\right) + R(q)$$
(2)

Considerando que la velocidad v en la fase estacionaria es cero y no ocurre reacción química, R (q) es cero, la ecuación (2) se simplifica a la forma siguiente:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \nabla \left(D_s \nabla_q \right) \tag{3}$$

Efecto de la geometría de la partícula

La ecuación generalizada de Transferencia de masa para el soluto A hacia el interior de un sólido, considerando el factor de geometría de partícula (a) y despreciando los flujos por difusión en las direcciones ϕ y θ para una esfera, en las direcciones z y θ para un cilindro y en las direcciones x e y para una lámina, es:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^{a-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^{a-1} D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right]$$
(4)

donde a = 1 geometría laminar, a = 2 cilíndrica y a = 3 esférica.

Introduciendo las variables adimensionales:

$$X_A = \frac{q}{q_f}, \quad \bar{r} = \frac{r}{L}$$

y sustituyendo a continuación en la ecuación (4):

$$L^{2} \frac{\partial X_{A}}{\partial t} = \frac{1}{\overline{r}^{a-1}} \frac{\partial}{\partial \overline{r}} \left[\overline{r}^{a-1} D_{s} \frac{\partial X_{A}}{\partial \overline{r}} \right]$$
(5)

Ecuación válida para representar la cinética, determinada en un reactor por carga o en un reactor diferencial con difusión axial despreciable.

La fracción promedio del soluto X_{A_i} para cualquier tiempo de contacto para una partícula de geometría a, está dada por:

$$\overline{X_{A}}(t^{*}) = \frac{\int_{0}^{L} X_{A}(t^{*}) r^{a-1} d_{r}}{\int_{0}^{L} r^{-a-1} dr}$$
(6)

Estimación del coeficiente de difusión D_s

Modelo transiente con difusividad constante

El proceso de transferencia de masa del soluto A en función de un coeficiente de difusión de superficie considerado independiente de la cinética de adsorción o intercambio iónico para una concentración externa de solución constante, se describe por la ecuación de difusión de Fick.

$$L^{2} \frac{\partial X_{A}}{\partial t} = D_{s} \left[\left(a - 1 \right) \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial X_{A}}{\partial \bar{r}} + \frac{\partial^{2} X_{A}}{\partial \bar{r}^{2}} \right]$$
(7)

Condiciones de transferencia de masa

a) Sólido libre de la concentración del soluto
 A, al inicio de la difusión

$$t = 0, q = 0$$
 entonces $X_A(r, 0) = 0.0$ (8)

 b) Concentración de la solución externa constante, para cualquier tiempo de contacto.

$$C_{A}(t) = C_{0}$$
 entonces $y_{A}(t) = y_{0}$ (9)

c) En la interfase, concentración del soluto A en la superficie de la partícula constante y en equilibrio con la fase líquida, para cualquier tiempo de contacto, esto significa suponer: que no hay resistencia a la difusión en la solución que rodea al sólido, que el volumen de la solución es lo suficientemente grande para que su concentración no cambie con el tiempo, o que la solución se está reemplazando continuamente.

t> 0, r = L, q = f (c) entonces $X_A (L, t) = X_A^*$ (10)

d) Distribución simétrica en el centro de la partícula, para cualquier tiempo.

$$r = 0, \quad \frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad \text{entonces} \quad \frac{\partial X_A}{\partial_r} = 0 \tag{11}$$

Método de solución

La solución analítica de la ecuación (7) para partícula de geometría esférica, cilíndrica y laminar es: [20].

a = 3,
$$\overline{X}_{A} = 1 - \frac{6}{\pi^{2}} \sum_{K=1}^{\infty} \frac{1}{K^{2}} \exp\left(-\frac{K^{2} \pi^{2} D_{s} t}{L^{2}}\right)$$
 (12)

a = 2,
$$\overline{X}_{A} = 1 - 4 \sum_{K=1}^{\infty} \frac{1}{b_{K}^{2}} \exp\left(-\frac{b_{K}^{2} D_{s} t}{L^{2}}\right)$$
 (13)

a = 1,
$$\overline{X}_{A} = 1 - \frac{8}{\pi^{2}} \sum_{K=0}^{\infty} \frac{1}{(2K+1)^{2}} \exp\left(-\frac{(2K+1)^{2} \pi^{2} D_{s} t}{4L^{2}}\right) (14)$$

Procedimiento de cálculo

El coeficiente de difusión D_s se calcula utilizando el método de búsqueda unidimensional de Davies, Swann y Campey (DSC), mediante el ajuste de los datos experimentales de la cinética con los valores calculados por las ecuaciones (12, 13 y 14), bajo el criterio de la minimización de la función objetivo definida por:

$$FOBJ(X_A) = \sum_{i=1}^{N} \left(XAEX_i - \overline{X}_{Ai} \right)^2$$
(15)

El programa de cálculo consiste:

- Lectura de los datos experimentales de la cinética de los diferentes sistemas, a temperatura constante.
- Lectura de las características del absorbente: factor de geometría, diámetro de partícula.
- Lectura de las raíces de la Función de Bessel b_K pp. 81 - 93 21, número de términos K de la serie de Fourier.
- 4. Optimización del coeficiente efectivo de difusión de superficie mediante el método de Davies, Swann y Campey, para ello se elige un valor inicial $D_s = 1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}.$
- 5. Cálculo de la fracción promedio \overline{X}_A partir de las ecuaciones (12, 13 y 14).

 Criterio de convergencia, cuando la función objetivo FOBJ (X A) ecuación (15) sea mínima.

Modelo transiente con difusividad variable

El proceso de transferencia de masa en adsorción e intercambio iónico puede expresarse en función de un coeficiente de difusión de superficie constante, sin embargo, para muchos sistemas de adsorción, especialmente para aquellos que teniendo isoterma no-lineal bien marcada, la energía de enlace cambiaría con la concentración, esperándose que el coeficiente D_s dependa de la concentración. El coeficiente de difusión de superficie D_s = D_{so} f (X_A), se estima por las correlaciones propuestas por [8].

Tipo Langmuir:
$$D_s = D_{so} \left(\frac{1 + \beta_1 X_A}{1 + \alpha_1 X_A} \right)$$
 (16)

Tipo Freundlich: $D_s = D_{so} \left(\alpha_2 X_A^{1/\beta_2} \right)$ (17)

Tipo Temkin:
$$D_s = D_{so} (\alpha_3 L_n \beta_3)$$
 (18)

Tipo Gilliland: $D_s = D_{so}(\alpha_4 e^{\beta_4 X_A})$ (19)

La ecuación (5) de Transferencia de masa con D_{s} = D_{so} f (X_A) resulta:

$$L^{2} \frac{\partial X_{A}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left[\bar{r}^{a-1} D_{so} f(X_{A}) \frac{\partial X_{A}}{\partial \bar{r}} \right]$$
(20)

Introduciendo el número de Fourier de masa $t^* = \frac{D_{sot}}{L^2}$ y sustituyendo las ecuaciones (15) a (19) se obtienen respectivamente:

$$\frac{\partial X_{A}}{\partial t^{*}} = \left(\frac{1+\beta_{1}X_{A}}{1+\alpha_{1}X_{A}}\right) \frac{1}{r^{a-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{a-1} \frac{\partial X_{A}}{\partial \bar{r}}\right) + \frac{\beta_{1}-\alpha_{1}}{\left(1+\alpha_{1}X_{A}\right)^{2}} \left(\frac{\partial X_{A}}{\partial \bar{r}}\right)^{2} \quad (21)$$

$$\frac{\partial X_{A}}{\partial t^{*}} = \left(\alpha_{2} X_{A}^{1/\beta_{2}}\right) \frac{1}{r^{a-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{a-1} \frac{\partial X_{A}}{\partial r}\right) + \left(\frac{\alpha_{2} X_{A}^{\frac{1-\beta_{2}}{\beta_{2}}}}{\beta_{2}}\right) \left(\frac{\partial X_{A}}{\partial r}\right)^{2}$$
(22)

$$\frac{\partial X_{A}}{\partial t^{*}} = \left(\alpha_{3}L_{a}\beta_{3}X_{A}\right)\frac{1}{r^{a-1}}\frac{\partial}{\partial r}\left(\overline{r^{a-1}}\frac{\partial X_{A}}{\partial r}\right) + \left(\frac{\alpha_{3}}{X_{A}}\right)\left(\frac{\partial X_{A}}{\partial F}\right)^{2}$$
(23)

$$\frac{\partial X_{i}}{\partial t^{*}} = \left(\alpha_{i} e^{\beta_{i} \lambda_{i}} \right) \frac{1}{r^{n-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{-n-1}{r} \frac{\partial X_{i}}{\partial r} \right) + \left(\alpha_{i} \beta_{i} e^{\beta_{i} \lambda_{i}} \right) \left(\frac{\partial X_{i}}{\partial r} \right)^{2}$$
(24)

Método de solución

La solución numérica de cada ecuación (21) a (24) se obtuvo aplicando el método de colocación ortogonal para la distribución simétrica de la fracción del soluto sobre la partícula sólida de geometría (a) y sujeta a las condiciones de Transferencia de masa dadas por las ecuaciones (8) a (11):

$$\frac{dX_{Aj}}{dt^*} = \frac{1 + \beta_1 X_{Aj}}{1 + \alpha_1 X_{Aj}} \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} X_{Ai} + \frac{\beta_1 - \alpha_1}{\left(1 + \alpha_1 X_{Aj}\right)^2} \sum_{i=1}^{N+1} \left(A_{ji} X_{Ai}\right)^2 (25)$$

$$\frac{dX_{Aj}}{dt^*} = \alpha_2 Ln \left(\beta_2 X_{Aj} \right)_{i+1}^{N+1} B_{ji} X_{Ai} + \frac{\alpha_2}{X_{Aj}} \sum_{i=1}^{N+1} \left(A_{ji} X_{Ai} \right)^2 \quad (26)$$

$$\frac{dX_{Aj}}{dt^*} = \alpha_3 X_{Aj}^{1/\beta_3} \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} X_{Ai} + \frac{X_{Aj}^{\frac{1-\mu_3}{\beta_3}}}{\beta_3} \sum_{i=1}^{N+1} \left(A_{ji} X_{Ai} \right)^2 \quad (27)$$

$$\frac{dX_{Aj}}{dt^*} = \alpha_4 e^{\beta_4 X_{Aj}} \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} X_{Ai} + \alpha_4 \beta_4 e^{\beta_4 X_{Aj}} \sum_{i=1}^{N+1} \left(A_{ji} X_{Ai} \right)^2$$
(28)

La fracción promedio se calcula utilizando la fórmula de cuadratura de Gauss - Legendre.

$$\overline{X}_{A}(\boldsymbol{t}^{*}) = \frac{\sum_{i=1}^{N+1} W_{i} X_{A_{i}}}{\sum_{i=1}^{N+1} W_{i}}$$
(29)

Por lo tanto resolver una ecuación diferencial de la forma $\frac{dX_A}{dt} = f(X_A, t, \alpha, \beta)$ por la combinación del método de colocación ortogonal, del método de integración de Euler y del método de Rosenbrock con la modificación de Davies, Swann y Campey se reduce al cálculo de las matrices A_{ji} y B_{ji} y de los parámetros α y β. Detalles de estos métodos y del programa son dados por [10, 13].

Procedimiento de cálculo

Usamos un método iterativo para calcular los parámetros de las correlaciones propuestas, para estimar D_s se procede de acuerdo con los siguientes pasos:

- Lectura de los datos experimentales.
- Lectura de las características de la aproximación: factor de geometría a, factor pesante w (x) = 1.0, polinomio de Legendre y números de puntos de colocación ortogonal N = 6.



4. Calcule las Matrices: \overline{A} , \overline{B} y \overline{W}

$$\overline{A} = C.\overline{Q}^{-1}$$
 Matriz de la primera derivada.

 $\overline{B} = \overline{D}.\overline{Q}^{-1}$ Matriz de segunda derivada.

 $\overline{W} = \overline{f} \overline{Q}^{-1}$ Matriz, valor de la integral.

- Calcule D_{so} por el método de Davies, Swann y Campey.
- Optimización de los parámetros α y β por el método de Rosenbrock modificado.
- Calcule la fracción de soluto X_A para cada posición radial y tiempo, mediante el uso del método de integración de Euler.
- 8. Calcule la fracción promedio X_A(t*)
- Criterio de convergencia, cuando la función objetivo ecuación (15) sea mínima.

Discusión de Resultados

Las ecuaciones (12, 13 y 14) en combinación con el método de optimización de Davies, Swann y Campey permiten analizar la transferencia de masa intrapartícula en función del tiempo real de contacto y estimar el coeficiente de difusión de superficie independiente de la concentración y temperatura, en partículas de geometría esférica, cilíndrica y planar respectivamente.

Para seleccionar el mejor ajuste, entre las geometrías analizadas para cada sistema de adsorción, se debe observar cual proporciona el menor valor de la función objetivo ecuación (15), es decir el menor valor promedio de la desviación al cuadrado.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de la evaluación de la capacidad del modelo de Fick en cuanto a la estimación del coeficiente de difusión de superficie D_{so} considerando el efecto del factor de geometría de partícula.

Al comparar estos resultados con los reportados en la literatura [3, 4, 6] se puede notar que estos coinciden en el orden de magnitud esperado 10^{-8} cm²/s para las diferentes geometrías de partículas.

Para los sistemas de adsorción: Fenol - Resina XAD4, Benceno - Carbón activado y β-Naftol -Carbón activado, la forma de la partícula que mejor correlaciona los datos cinéticos a 25 y 30°C y diámetro promedio de partícula de 0.388 mm y 3.41 mm, es la geometria esférica, coincidiendo con lo esperado. Cabe destacar que la magnitud del coeficiente de difusión estimado tiene una aproximación válida respecto al valor reportado. Mientras que para los sistemas Fenol - Carbón activado y orto Cloro Fenol - Carbón activado se encuentra que el valor mínimo de la desviación promedio son de 3.991x10-3 y 1.011x10-2 respectivamente, resultando que el mejor ajuste se logra con la geometría planar, seguida de la geometría cilíndrica, no coincidiendo con la literatura [3,4] que consideran partículas esféricas, a pesar de que el tamaño de partícula son 10/14 y 14/20 Mesh, correspondiendo a un rango de carbón granular (forma cilíndrica).

Es de destacar, sin embargo que el valor del coeficiente de difusión estimado para partículas

Tabla 1 Resultados del coeficiente de difusión de superficie D_{so} y su relación con la geometría de la partícula

Sistema	T D _{so} x10 ⁸ (cm ² /s) Estimado (°C) Esférica (a=3) Cilíndrica (a=2) Planar (a=1) Ec (12) Ec (13) Ec (14)			o =2) Planar (a=1)	D _{so} x10 ⁸ (cm ² /s) Reportado por
Benceno-Agua Carbón Activado $C_0= 89 \text{ mg/l}$ dp = 3.41 mm Función objetivo Ec (15)	30	20.70 2.654x10 ⁻³	41.30 5.252x10 ⁻³	127.2 13.55x10 ⁻³	16 Suzuki y Kawazoe
Benceno-Agua Carbón Activado $C_0=95 \text{ mg/l} dp=3.41 \text{ mm}$ Función objetivo Ec (15)	30	21.07 6.928x10 ⁻³	42.41 9.149x10 ⁻³	137.1 156.6x10 ⁻³	16 [3]
β -Naftol - Agua Carbón Activado C ₀ = 50 mg/l dp = 3.41 mm Función objetivo Ec (15)	30	1.381 1.550x10 ⁻²	2.727 2.011x10 ⁻²	8.886 3.089×10^{-2}	0.74 [3]
Fenol - Agua Carbón Activado $C_0= 100 \text{ mg/l} dp = 3.41 \text{ mm}$ Función objetivo Ec (15)	30	3.809 6.825x10 ⁻³	7.621 4.543x10 ⁻³	22.19 3.991x10 ⁻³	4.3 [3]
Fenol - Agua Resina XAD4 $C_0= 28 \text{ mg/l} dp = 0.388 \text{ mm}$ Función objetivo Ec (15)	25	1.300 2.383x10 ⁻³	2.509 4.495x10 ⁻³	7.407 1.276x10 ⁻²	1.32 Aloysius y otros [6]
Fenol - Agua Resina XAD4 C _o = 1038 mg/l dp = 0.388 mm Función objetivo Ec (15)	25	5.893 1.851x10 ⁻²	11.51 2.491x10 ⁻²	33.06 $3.824 \mathrm{x} 10^{-2}$	5.63 [6]
OrtoCloro fenol-Agua Carbón Activado C_0= 367 mg/l dp = 1.015 mm Función objetivo Ec (15)	110	7.013 1.713x10 ⁻²	14.04 1.340×10^{-2}	41.32 1.011x10 ⁻²	1.7 Sudo y otros [4]

Nota: Los valores de la primera fila son del coeficiente de Difusión y los valores de la segunda fila son de la función objetivo.

esféricas tiene la mayor aproximación al valor reportado.

bre la difusión y transferencia de masa se mues-

tran en la Tabla 1 y en las Figuras 1 y 2, en donde

se puede notar que el mayor valor del coeficiente

de difusión de superficie para todos los sistemas

estudiados se encuentra con partículas de forma

planar, concluyéndose que el orden de la difusión

en particulas es: planar (a = 1) cilindrica (a = 2)

esférica (a = 3). Es interesante destacar que el

carbón activado es más efectivo que la resina

XAD4.

El efecto de la geometría de la partícula so-

Efecto de la geometría de la partícula

Efecto de la concentración

El efecto de la concentración del adsorbato sobre la difusión y transferencia de masa intraparticula se estudia para los sistemas benceno carbón activado y fenol - resina XAD4.

En la Tabla 1 se muestra que un cambio pequeño en la concentración 89 mg/l a 95 mg/l de benceno no afecta la transferencia de masa, proporcionando un valor del coeficiente de difusión independiente de la concentración del adsorbato, mientras que para un cambio grande en la concentración 28 mg/l a 1038 mg/l de fenol, se aprecia la influencia sobre el coeficiente de difusión. La Figura 3 muestra el efecto de la concentración del adsorbato sobre la transferencia de masa,



Figura 1. Efecto de la forma de la partícula sobre el coeficiente de difusión intrapartícula.



Figura 2. Efecto de la forma de la partícula sobre el coeficiente de difusión intrapartícula.



Figura 3. Distribución de la transferencia de masa infrapartícula versus tiempo de contacto en la resina a 25°C y dp 0.388 mm.



Figura 4. Comparación de las correlaciones de difusividad en la cinética de fenol sobre la resina XAD4.

destacándose que el modelo implementado representa en su totalidad los datos experimentales a bajas concentraciones, mientras que a altas concentraciones el modelo ajusta los datos experimentales para tiempo menores de 20 minutos, alcanzándose una alta transferencia de masa alrededor del 85%. Por esta razón el valor del coeficiente de difusión estimado para C_o = 28 mg/l es más cercano al valor reportado 6 que para C_o = 1038 mg/l.

En resumen, los modelos generalizados de difusión bajo control de la fase sólida sobre el proceso de transferencia de masa facilitan el análisis e interpretación de Datos Experimentales de estudios cinéticos fluído-sólido. En efecto, dependiendo de la forma geométrica de las particulas podrá optarse al ajuste por optimización de las expresiones correspondiente en geometría planar, cilíndrica o esférica. Por otro lado, si las fuerzas pulsoras del proceso residen exclusivamente en un gradiente de concentraciones entre la interfase y el seno de la fase sólida, entonces el Modelo de Fick, ecuaciones 12, 13 v 14, se aproxima a la mejor representación de la cinética. Si unido al gradiente de concentraciones aparecen otros campos inductores de transferencia de masa, entonces los Modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Gilliland podrian asociarse a tales mecanismos pulsores.

Entre las implicaciones prácticas del presente trabaio, se destaca en primer lugar el ajuste de procesos de Adsorción o de Intercambio Iónico por ensayo, experimentales por carga o batch, y en segundo lugar la cuantificación de la cinética del proceso facilita la estimación de variables operacionales de interés en el diseño de unidades de contacto de escala comercial e industrial. En la Ingeniería Ambiental por ejemplo, la remoción de fenol presente en cuerpos de agua por intermedio de carbón activado puede ser rápidamente estudiada por estos modelos y sus diferentes variables, tamaño de partícula, nivel de concentración, entre otros; igualmente el uso de resinas sintéticas en la separación de especies iónicas puede acoplarse a los modelos generalizados en la predicción de las condiciones de saturación y ruptura de las resinas.

En la Figura 4 se delinea la distribución de la fracción adsorbida de fenol sobre resina polimérica XAD4 versus número de Fourier de masa o tiempo adimensional (t^{*}), para coeficiente de difusión intrapartícula expresado por las correlaciones tipo: Langmuir ecuación (16) y Freundlich ecuación (17). Las condiciones de transferencia de masa son $XA(\mathbf{r}, 0) = 0.000$ y XA (R, t^{*}) = 0.600. Se observa que la correlación tipo Freundlich es la que representa en casi su totalidad la cinética de adsorción. Mientras que la Figura 5 muestra la comparación de los modelos de Fick ecuación (12) con difusividad constante y el modelo de Hel-