



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Remoción de Pb (II) en disolución acuosa sobre carbón activado: Experimentos en columna

GREY CECILIA CASTELLAR ORTEGA

CONVENIO DE COOPERACIÓN UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA –
UNIVERSIDAD DEL MAGDALENA
FACULTAD DE CIENCIAS, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BOGOTÁ D.C., COLOMBIA
2012

Remoción de Pb (II) en disolución acuosa sobre carbón activado: Experimentos en columna

GREY CECILIA CASTELLAR ORTEGA

Trabajo de tesis, presentado como requisito parcial para optar al título de Magíster en Ciencias Químicas

Director:
Dr. Sc. JESÚS SIGIFREDO VALENCIA RÍOS,

Línea de Investigación:
Materiales y Energía

Grupo de Investigación:
Laboratorio de Catálisis Heterogénea

CONVENIO DE COOPERACIÓN UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA –
UNIVERSIDAD DEL MAGDALENA
FACULTAD DE CIENCIAS, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BOGOTÁ D.C., COLOMBIA
2012

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

A Dios todo poderoso por darme la fortaleza y perseverancia para terminar este proyecto.

Al Doctor Jesús Sigifredo Valencia Ríos, director del presente trabajo, por sus sabios consejos, apoyo, colaboración y asesoría permanente.

A la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad del Magdalena, por suscribir este convenio que me permitió continuar con mi formación posgraduada.

A la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, en especial al Laboratorio de Catálisis Heterogénea.

A la Universidad del Atlántico, en especial al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Química, por permitirme desarrollar en las instalaciones del Laboratorio de Biotecnología de Microalgas el presente trabajo.

A mi esposo Antenor por su apoyo constante, a mi hija Isabella, a mi madre Nury Cecilia y a mis hermanos Dilia, Federico, Jorge y Ruth.

A los profesores Anael Ojeda, Eduardo Martínez, Luis Carlos Gutiérrez M., por sus asesorías y apoyo.

A mis compañeros de maestría, Edgardo Angulo, Evert Mendoza y Edith Gordon.

A los químicos Samuel Vizcaíno, Yeray Rodríguez, Fernando Parra, Luis Prend, Fredy Sánchez y la ingeniera química María Laura López.

A las empresas Triple A, Inspectorate S.A., SGS, Bayer Cropscience y Medicina Legal (Barranquilla).

A todas aquellas personas que me colaboraron durante mis estudios y permitieron que este sueño se hiciera realidad.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
AGRADECIMIENTOS.....	iv
LISTA DE TABLAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
RESUMEN.....	xi
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ESTADO ACTUAL DEL TEMA.....	6
3. METODOLOGÍA.....	7
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO.....	7
3.1.1 Análisis de textura.....	7
3.1.2 Análisis próximo.....	7
3.1.3 Análisis último.....	7
3.2 ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE PLOMO.....	7
3.2.1 Tratamiento preliminar del adsorbente.....	7
3.2.2 Estudio por lote.....	7
3.2.3 Estudio dinámico en columna.....	7
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	9
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO.....	9
4.2 ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE PLOMO.....	10
4.2.1 Efecto de la concentración inicial de Pb(II).....	10
4.2.2 Isotermas de adsorción.....	11

4.2.2.1 Isoterma de Freundlich.....	12
4.2.2.2 Isoterma de Langmuir.....	13
4.3 ESTUDIO DINÁMICO EN COLUMNA.....	15
4.3.1 Capacidad de adsorción en columna.....	15
4.3.2 Efecto de la altura del lecho.....	16
4.3.3 Efecto del flujo volumétrico.....	18
4.3.4 Efecto de la concentración inicial de Pb(II).....	20
4.4 APLICACIÓN DE MODELOS.....	24
4.4.1 Modelo BDST.....	24
4.4.2 Modelo de Clark.....	27
4.4.3 Modelo de Wolborska.....	29
5. CONCLUSIONES.....	31
6. RECOMENDACIONES.....	32
7. BIBLIOGRAFÍA.....	33

ESTADO DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Principales características del adsorbente.....	10
Tabla 2. Constantes de Langmuir y Freundlich.....	14
Tabla 3. Comparación de las capacidades de adsorción de Pb(II) para varios precursores del carbón activado.....	15
Tabla 4. Capacidad de adsorción de la columna a varias condiciones de operación.....	16
Tabla 5. Parámetros del modelo BDST.....	24
Tabla 6. Comparación de los tiempos de ruptura experimental y calculado.....	25
Tabla 7. Tiempo de ruptura calculado a partir del modelo BDST para un nuevo flujo lineal	27
Tabla 8. Tiempo de ruptura calculado a partir del modelo BDST para una concentración inicial nueva.....	27
Tabla 9. Parámetros del modelo de Clark.....	28
Tabla 10. Parámetros del modelo de Wolborska.....	29

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Modelo de la microestructura del carbón activado (estructura tipo grafeno).....	2
Figura 2. Grupos funcionales superficiales del carbón activado.....	2
Figura 3. Curva de ruptura típica mostrando el movimiento de la zona de transferencia de masa.....	3
Figura 4. Esquema de la columna.....	8
Figura 5. Gráfico de BET para la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K..	9
Figura 6. Efecto de la concentración inicial en la adsorción de Pb(II) sobre CAG. (a) Porcentaje de Pb (II) removido y (b) capacidad de adsorción.....	11
Figura 7. Isotherma de adsorción para la remoción de iones Pb(II) sobre carbón activado granular.....	11
Figura 8. Comparación entre la ecuación linealizada del modelo de Freundlich y los datos experimentales.....	12
Figura 9. Comparación entre la ecuación linealizada del modelo de Langmuir y los datos experimentales.....	13
Figura 10. Comparación entre las ecuaciones de los modelos y los datos experimentales (a) isoterma de Freundlich (b) isoterma de Langmuir.....	14
Figura 11. Curvas de ruptura para la adsorción de Pb(II) en una columna empacada de carbón activado, a pH = 4,0, $C_o = 9,8 \text{ mgdm}^{-3}$, T = 27 °C a diferentes flujos volumétricos (a) $Q_v = 1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, (b) $Q_v = 3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y (c) $Q_v = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$	17
Figura 12. Curvas de ruptura para la adsorción de Pb(II) en una columna empacada de carbón activado, a pH = 4,0, $C_o = 24,9 \text{ mgdm}^{-3}$, T = 27 °C a diferentes flujos volumétricos (a) $Q_v = 1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, (b) $Q_v = 3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y (c) $Q_v = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$	18

Figura 13. Curvas de ruptura para la adsorción de Pb(II) en una columna empacada de carbón activado, a pH = 4,0, $C_o = 9,8 \text{ mgdm}^{-3}$, T = 27 °C a diferentes alturas (a) Z = 1 cm, (b) Z = 5 cm y (c) Z = 10 cm.....	19
Figura 14. Curvas de ruptura para la adsorción de Pb(II) en una columna empacada de carbón activado, a pH = 4,0, $C_o = 24,9 \text{ mgdm}^{-3}$, T = 27 °C a diferentes alturas (a) Z = 1 cm, (b) Z = 5 cm y (c) Z = 10 cm.....	20
Figura 15. Curvas de ruptura para la adsorción de Pb(II) en una columna empacada de carbón activado, a pH = 4,0, Z = 1 cm, T = 27 °C a diferentes flujos volumétricos (a) $Q_v = 1 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, (b) $Q_v = 3 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y (c) $Q_v = 5 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$	21
Figura 16. Curvas de ruptura para la adsorción de Pb(II) en una columna empacada de carbón activado, a pH = 4,0, Z = 5 cm, T = 27 °C a diferentes flujos volumétricos (a) $Q_v = 1 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, (b) $Q_v = 3 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y (c) $Q_v = 5 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$	22
Figura 17. Curvas de ruptura para la adsorción de Pb(II) en una columna empacada de carbón activado, a pH = 4,0, Z = 10 cm, T = 27 °C a diferentes flujos volumétricos (a) $Q_v = 1 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, (b) $Q_v = 3 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y (c) $Q_v = 5 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$	23
Figura 18. Líneas de isoremoción a diferentes alturas, velocidad de flujo lineal de $1,6 \text{ cmmin}^{-1}$ para valores de C/C_o de 0,1, 0,2, 0,4 y 0,6. (a) $C_o = 9,8 \text{ mgdm}^{-3}$ y (b) $C_o = 24,9 \text{ mgdm}^{-3}$	24
Figura 19. Comparación de la curva de ruptura experimental y teórica para la remoción de plomo en una columna empacada de carbón activado usando el modelo BDST. pH = 4,0, T = 27 °C. (a) A diferentes alturas del lecho, $C_o = 24,9 \text{ mgdm}^{-3}$ y $Q_v = 1 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, (b) A diferentes flujos volumétricos, $C_o = 24,9 \text{ mgdm}^{-3}$ y Z = 10 cm y (c) A diferentes concentraciones iniciales, $Q_v = 1 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y Z = 10 cm. Los valores experimentales se muestran por puntos y el modelo BDST se muestra por una línea.....	26
Figura 20. Comparación de la curva de ruptura experimental y teórica para la remoción de plomo en una columna empacada de carbón activado usando el modelo de Clark a pH = 4,0, y T = 27 °C. (a) A diferentes alturas del lecho, $C_o = 24,9 \text{ mgdm}^{-3}$ y $Q_v = 1 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, (b) A diferentes flujos volumétricos, $C_o = 24,9 \text{ mgdm}^{-3}$ y Z = 10 cm y (c) A diferentes concentraciones iniciales, $Q_v = 1 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y Z = 10 cm. Los valores experimentales se muestran por puntos y el modelo de Clark se muestra por una línea.....	28

Figura 21. Comparación de la curva de ruptura experimental y teórica para la remoción de plomo en una columna empacada de carbón activado usando el modelo de Wolborska a $\text{pH} = 4,0$ y $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) A diferentes alturas del lecho, $C_o = 24,9 \text{ mgdm}^{-3}$ y $Q_v = 1 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, (b) A diferentes flujos volumétrico, $C_o = 24,9 \text{ mgdm}^{-3}$ y $Z = 10 \text{ cm}$ y (c) A diferentes concentraciones iniciales, $Q_v = 1 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y $Z = 10 \text{ cm}$. Los valores experimentales se muestran por puntos y el modelo de Wolborska se muestra por una línea

RESUMEN

La remoción de iones Pb (II) a partir de una disolución acuosa sobre carbón activado granular se investigó a 27°C, bajo condiciones dinámicas en un lecho empacado. Este trabajo evalúa el efecto de la altura del lecho del absorbente ($Z = 1-10$ cm), el flujo volumétrico ($Q_v = 1-5$ cm³min⁻¹) y la concentración inicial ($C_o = 9,8$ y $24,9$ mgdm⁻³), a un pH inicial de 4,0, tanto en el tiempo de ruptura como en la capacidad de adsorción. El rendimiento de la columna mejora con el incremento de Z y la disminución de Q_v y C_o . Los datos experimentales se ajustaron a los modelos predictivos de curvas de ruptura BDST, Clark y Wolborska. Todos los modelos a ciertos rangos de C/C_o pueden ser aplicados para describir el comportamiento dinámico con respecto a la altura del lecho, el flujo volumétrico y la concentración inicial, pero el modelo del tiempo de servicio de la altura del lecho (BDST) a C/C_o igual a 0,1 proporciona el mejor ajuste a los datos experimentales.

Palabras claves: carbón activado, plomo, isothermas de adsorción, columna de lecho fijo y curvas de ruptura.

ABSTRACT

The removal of ions Pb (II) from an aqueous solution on granular activated carbon was investigated at 27 °C, under dynamic conditions in a packed bed. This study evaluates the effect of the absorbent bed height ($Z = 1-10$ cm), the volumetric flow rate ($Q_v = 1-5$ cm³min⁻¹) and the initial concentration ($C_o = 9,8$ and $24,9$ mgdm⁻³), at an initial pH of 4.0, both in the break time and absorption capacity. The column performance improves as Z increases and Q_v and C_o decreases. The experimental data were fitted to the predicting models breakthrough curves BDST, Clark and Wolborska. All the models at certain ranges of C/C_o can be applied to describe the dynamic behavior with respect to the bed height, flow rate and initial concentration, but the model of service time of bed height (BDST) to C/C_o equals 0,1 provides the best adjustment to the experimental data.

Key words: activated carbon, lead, adsorption isotherms, fixed bed column and breaking curves.

1. INTRODUCCIÓN

La importancia del control de la contaminación por metales pesados ha aumentado perceptiblemente en las últimas décadas. Los ecologistas se refieren sobre todo a la presencia de los metales pesados debido a su alta toxicidad e impacto en la salud humana y el ambiente. Por lo tanto, se hacen enormes esfuerzos en la disminución de la concentración de metales pesados en las aguas residuales de los efluentes debido a obligaciones éticas así como para satisfacer los niveles rigurosamente bajos permitidos en la descarga, tal como se ha fijado por los controles de contaminación y las autoridades reguladoras en varios países. Uno de los metales, entre la lista de aquellos potencialmente tóxicos, es el plomo [1].

La presencia de plomo en el agua potable incluso a bajas concentraciones puede causar enfermedades tales como anemia, hepatitis y síndrome nefrótico [2]. El plomo es no biodegradable y puede acumularse en los tejidos vivos, con lo que se concentra en toda la cadena alimentaria y puede ser fácilmente absorbido por el cuerpo humano [3]. Incluso en cantidades pequeñas puede causar daños fisiológicos o neurológicos graves en el cuerpo humano. Es en general un veneno metabólico y un inhibidor de enzimas, también causa retardo mental y daño cerebral semipermanente en niños pequeños [4].

Las industrias que participan en el procesamiento de baterías ácidas de plomo, pulpa de papel, petroquímicas, refinerías, impresión, pigmentos, material fotográfico, fabricación de explosivos, cerámica, vidrio, pintura, galvanoplastia, recubrimiento de metales y la manufactura de tetraetilo de plomo, son la mayor fuente de contaminación con plomo [4].

Existen distintas alternativas para tratar el problema del plomo en los efluentes acuosos como son el ajuste del pH con hidróxidos, la coagulación-sedimentación, la ósmosis inversa, el intercambio iónico y por supuesto, la remoción con adsorbentes.

La remoción de iones de metales pesados, presentes en efluentes acuosos, mediante sólidos adsorbentes es una práctica muy extendida ya sea como estrategia de control o como parte de un conjunto de actividades de remediación del daño ambiental causado por tales sustancias.

El estudio de la capacidad de adsorción del carbón activado, frente a numerosos adsorbibles orgánicos e inorgánicos, presentes en medio acuoso, tiene gran interés científico y tecnológico. En primer lugar, el carbón activado es un sólido poroso versátil, relativamente estable, con alta área superficial y con una estructura de microporos que no constituyen marcadas barreras de difusión aún bajo condiciones granulares compactas [5]; en segundo lugar, el carbón activado es un material renovable en la medida que se obtiene a partir de materias primas vegetales (residuos agrícolas, madera, algas, semillas, cortezas), hulla, lignitos, turba y residuos poliméricos (cauchos, plásticos, textiles); finalmente las estructuras tipo grafeno del carbón activado (figura 1), posee grupos funcionales, que en virtud del método de activación o del tratamiento químico (oxidativo o reductivo) confieren al adsorbente características fisicoquímicas excepcionales (figura 2), que luego afectan los mecanismos de adsorción. La influencia de la química superficial de los carbones activados en las propiedades de adsorción es objeto de investigación debido a que los grupos funcionales presentes en la superficie le confieren selectividad [6-8].

En función de su origen y del método de preparación (reacciones heterogéneas gas-sólido entre el material carbonoso y las sustancias activantes), el carbón activado puede

alcanzar áreas superficiales del orden de los $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. En 1960, Dubinin propuso la siguiente clasificación para adsorbentes porosos en función del diámetro interno del poro: *microporos*, para orificios menores a 2 nm; *mesoporos* (poros de transición), para cavidades entre 2 y 50 nm; *macroporos* para poros mayores de 50 nm. Es evidente que un proceso de activación acertado (de los materiales carbonizados) da lugar a un gran número de poros, los cuales favorecen una alta área superficial del carbón [10-12].

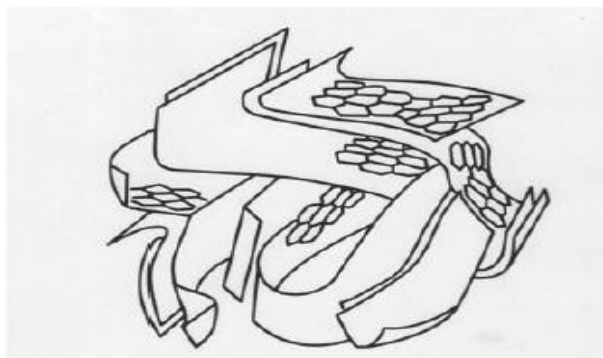


Figura 1. Modelo de la microestructura del carbón activado (estructura tipo grafeno). Tomado de la referencia [9].

En un carbón activado típico, los mesoporos aportan el 5% del área superficial, mientras que los microporos pueden representar del 90 al 95 % de la superficie total. En estos materiales, los macroporos no son de gran relevancia para el área superficial; luego los microporos y en menor grado los mesoporos son los responsables de las propiedades adsorptivas del carbón activado; por lo tanto, las condiciones de activación juegan un papel importante ya que inciden en la distribución del tamaño de microporo lo cual, determina la capacidad de adsorción, debido a su estrecha relación con el tamaño de la molécula del adsorbible [6].

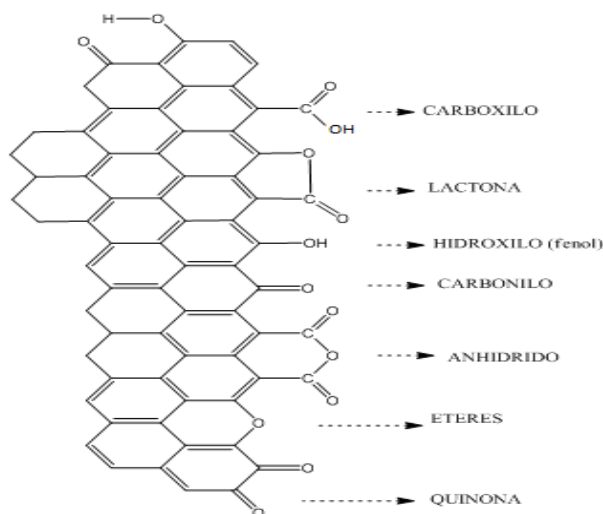


Figura 2. Grupos funcionales superficiales del carbón activado. Tomado y adaptado de la referencia [13].

Los estudios de adsorción en disolución mediante experimentos por lotes (discontinuos) proporcionan una medida de la eficacia de la adsorción en la eliminación de adsorbatos específicos, así como la capacidad máxima de adsorción. Tales experimentos consisten en colocar una cantidad determinada de adsorbente en contacto con la disolución que contiene la sustancia que se va a remover, manteniéndolo en suspensión mediante agitación el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Los estudios de adsorción en una columna de lecho fijo, a diferencia de los experimentos por lotes, no funcionan bajo condiciones de equilibrio debido a que continuamente ingresa a la columna una disolución de alimentación, donde se establece un proceso de transferencia de masa permanente entre una fase móvil que contiene el adsorbible y la fase sólida del lecho adsorbente. Estos estudios proporcionan la aplicación más práctica en los procesos de tratamiento de aguas residuales industriales.

En la figura 3 se muestra el esquema de una columna empacada con un material adsorbente en contacto con un líquido que contiene un soluto de concentración C_0 . Inicialmente la parte inferior del adsorbente remueve rápidamente el soluto, así que el fluido que sale de la columna está prácticamente libre de adsorbible. Como el volumen de líquido que atraviesa la columna aumenta [14], la zona de transferencia de masa (MTZ) comienza a moverse por la columna y la concentración del adsorbible aumenta con el tiempo, esto se denomina punto de ruptura; luego, al tiempo empleado (t_b) para que la concentración del adsorbible llegue a una concentración de ruptura específica se le llama tiempo de ruptura para cada una de las condiciones de operación de la columna y la curva que resulta de graficar la relación C/C_0 en función del tiempo se conoce como curva de ruptura. En este estudio, el criterio de “tiempo de ruptura” se adopta como el lapso que transcurre cuando la concentración del adsorbible llegue al 10% de la concentración inicial. Cuando la zona de transferencia de masa sale de la columna, el lecho está completamente saturado y la concentración de salida es la misma de entrada [14].

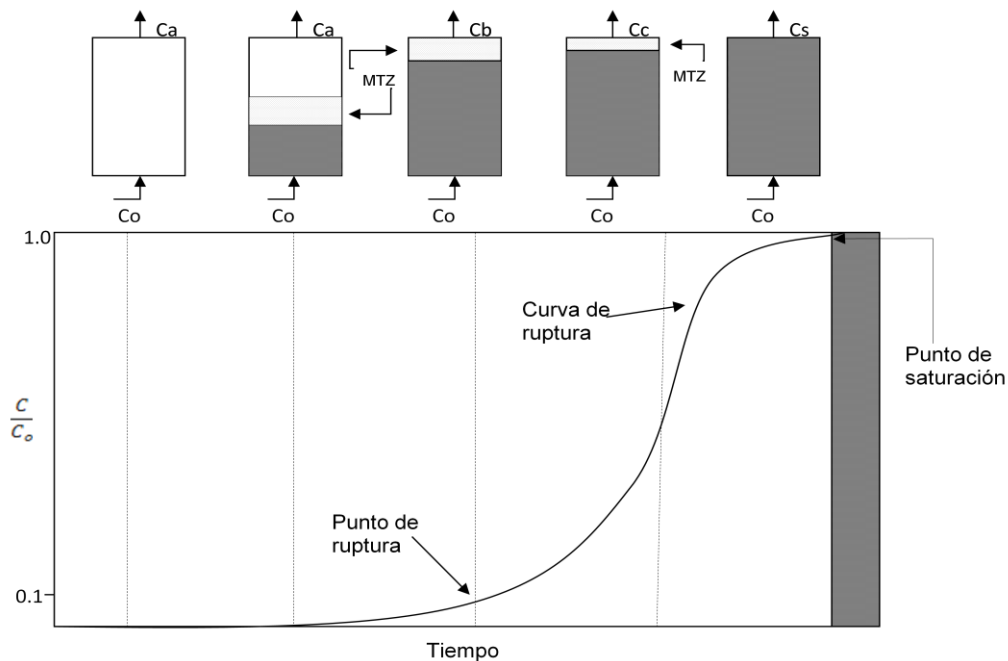


Figura 3. Curva de ruptura mostrando el movimiento de la zona de transferencia de masa. Tomado y adaptado de la referencia [14]

La cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente en el punto de ruptura, q_b (mgg^{-1}), puede obtenerse a partir de la siguiente ecuación.

$$q_b = \frac{Q_v t_{10\%} C_o}{1.000m} \quad (1)$$

donde $t_{10\%}$ es el tiempo de servicio (min) obtenido cuando la concentración de soluto a la salida de la columna es el 10% de la concentración inicial o de entrada, C_o es la concentración inicial o de entrada a la columna (mgdm^{-3}), Q_v es el flujo volumétrico ($\text{cm}^3\text{min}^{-1}$), m es la masa de adsorbente [14] y el valor de 1.000 corresponde a un factor de conversión.

El criterio más importante en el diseño de una columna de adsorción es la predicción de la curva de ruptura o la forma del frente de onda de adsorción, lo cual determina la longitud del lecho, la vida útil y su tiempo de regeneración. Este trabajo tuvo como objeto estudiar el efecto de varias condiciones experimentales como, la concentración inicial (C_o), el flujo volumétrico (Q_v) y la altura del lecho (Z) sobre la capacidad de adsorción en columna, manteniendo constantes la temperatura y el pH, en la remoción de iones plomo sobre carbón activado granular. De igual manera, los resultados obtenidos se compararon con varios modelos de predicción del tiempo de servicio de la columna. Algunos de estos modelos se discuten a continuación.

Modelo del tiempo de servicio de la altura de un lecho (BDST) [15]. El modelo BDST predice la relación entre la altura del lecho, Z , y el tiempo de servicio de la columna, t . El desarrollo original de este modelo fue realizado por Bohart y Adams en 1920, para la adsorción de cloro sobre carbón activado y por Thomas [16] en 1944, estudiando la adsorción de iones sobre zeolitas. Este modelo supone que la difusión intraparticular y la resistencia de masa externa son insignificantes y que la cinética de adsorción está controlada por la reacción superficial entre el soluto en la disolución y el adsorbente que no ha sido usado [15]. La ecuación inicial propuesta por Bohart y Adams está dada por la expresión:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = \ln\left(e^{(KN_o\frac{Z}{U})} - 1\right) - KC_o t \quad (2)$$

En esta relación Hutchins [17] supone que $e^{(KN_o\frac{Z}{U})} \gg 1$, por lo tanto, $\ln(e^{(KN_o\frac{Z}{U})} - 1) \cong \ln e^{(KN_o\frac{Z}{U})}$, resultando la siguiente ecuación lineal entre la altura del lecho de la columna (Z) y el tiempo de servicio (t):

$$t = \frac{N_o}{C_o U} Z - \frac{1}{KC_o} \ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) \quad (3)$$

donde t es el tiempo de servicio de la columna en el punto de ruptura (min), N_o es la capacidad de adsorción dinámica del lecho (mgdm^{-3}), Z es la altura del lecho (cm), U es la velocidad de flujo lineal (cmmin^{-1}) definida como la razón entre el flujo volumétrico Q_v ($\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) y el área de la sección transversal de la columna (cm^2), C_o y C son, respectivamente la concentración inicial y a un tiempo t (mgdm^{-3}), y K es la constante de velocidad de adsorción ($\text{dm}^3\text{min}^{-1}\text{mg}^{-1}$) [15]. La ecuación 3, se conoce con el nombre de

tiempo de servicio de una altura de lecho (BDST) de sus iniciales en inglés y representa una línea recta que puede expresarse de una manera simplificada como:

$$t = aZ + b \quad (4)$$

donde

$$a = \frac{N_o}{C_o U} \quad (5)$$

y

$$b = \frac{1}{KC_o} \ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) \quad (6)$$

La capacidad dinámica del lecho, N_o puede evaluarse a partir de la pendiente de la gráfica (a) y la constante de velocidad de adsorción, K puede calcularse a partir de la ordenada al origen (b).

Modelo de Clark [18]. Clark utilizó el coeficiente de transferencia de masa en combinación con la isoterma de Freundlich para definir una nueva relación para la curva de ruptura:

$$\frac{C}{C_o} = \left(\frac{1}{1 + Ae^{-rt}}\right)^{1/n-1} \quad (7)$$

donde n , A y r son las constantes de Freundlich y Clark respectivamente.

La ecuación 7 puede reordenarse de la siguiente forma lineal

$$\ln\left[\left(\frac{C_o}{C}\right)^{n-1} - 1\right] = -rt + \ln A \quad (8)$$

Graficando $\ln[(C_o/C)^{n-1} - 1]$ contra t , los valores de r y A pueden determinarse a partir de la pendiente y la ordenada al origen de la línea recta [19].

Modelo de Wolborska [20]. Wolborska deduce la siguiente relación para describir la distribución de la concentración en un lecho fijo, para el rango de baja concentración de la curva de ruptura,

$$\ln\frac{C}{C_o} = \frac{\beta_a C_o}{N_o} t - \frac{\beta_a Z}{U} \quad (9)$$

donde β_a es el coeficiente cinético de transferencia de masa externo (min^{-1}) y los otros símbolos tienen su significado habitual. Los valores de β_a y N_o pueden determinarse a partir de la gráfica de $\ln(C/C_o)$ en función de t para un Z y Q_v determinados.

2. ESTADO ACTUAL DEL TEMA

Gracias a su capacidad de adsorción los carbones activados se utilizan con mayor frecuencia en los procesos de purificación y protección del medio ambiente, especialmente en la eliminación de contaminantes de gases y líquidos; situación que ha intensificado los estudios alrededor del carbón activado. Chandra *et al.* [21] estudiaron la remoción de Pb (II) de aguas de vertido en una columna empacada con carbón activado. Su estudio por lote sigue los modelos de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich. La capacidad de adsorción para una concentración de alimentación a la columna de 60 mgdm^{-3} , una velocidad de flujo hidráulico de $12 \text{ m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$ y una altura del lecho de 0,6 m fue de $2,0132 \text{ mgg}^{-1}$. Regenerando la columna con HNO_3 0,5 M.

Empleando carbón activado, Gulnaziya *et al.* [22] prueban que la presencia de agentes complejantes tales como, ácido malónico y ácido bórico no mejoran la adsorción de iones plomo en disolución acuosa; sin embargo, la presencia de ácido malónico estabiliza el pH de la disolución. Se aplicó el modelo de Wang *et al.* a los resultados del estudio en columna.

Jyotsna *et al* [1] proponen el uso de dos tipos de carbón activado, ambos obtenidos a partir de cáscara de coco, pero a uno de ellos se le modifica su química superficial con Na_2S . Los experimentos de flujo continuo en columna, muestran que la capacidad de adsorción de iones Pb(II) para un lecho de 0,4 m, una velocidad de flujo hidráulico de $7,5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$ y una concentración de alimentación de 6 mgdm^{-3} fue de $2,89 \text{ mgg}^{-1}$. Comparando la capacidad de adsorción de los estudios en columna con los de la isoterma de Langmuir para el carbón activado tratado, se observa que hay una disminución significativa en la remoción de Pb(II) en el modo dinámico. Los resultados del estudio en columna fueron modelados empleando una relación empírica basada en el modelo de Bohart-Adams.

Utilizando carbón activado a partir de desechos de té y posteriormente tratado con Na_2S , Mondal [23] prueba que la remoción de Pb(II) en disolución acuosa en una columna empacada es de $0,497 \text{ mgg}^{-1}$, para un flujo hidráulico de $7,64 \text{ m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$, una concentración de alimentación de 5 mgdm^{-3} y una altura del lecho de 0,4 m. La relación empírica de Bohart-Adams fue empleada para modelar los resultados experimentales en columna, con un grado de acercamiento aceptable entre el tiempo de ruptura teórico y el calculado con el modelo.

La remoción de Pb(II) de efluentes industriales y sintéticos usando adsorbentes diferentes al carbón activado ha sido estudiado por Taty-Costodes *et al* [14]. En su investigación emplean aserrín de *Pinus sylvestris*. Las curvas de ruptura obtenidas a diferentes velocidades de flujo indican que al aumentar la velocidad de flujo disminuye el tiempo de servicio del lecho; se observa además, una disminución en la capacidad de remoción, muy seguramente debido al poco tiempo de contacto entre el aserrín y los iones metálicos. Los resultados obtenidos a escala piloto muestran una capacidad de adsorción aproximadamente entre 1,25 – 2 g de iones Pb(II) por cada kg de aserrín. El modelo BDST a tiempos de ruptura del 10 % se aplicó, obteniéndose resultados satisfactorios con un error cercano del 4 % con respecto al tiempo de servicio teórico.

3. METODOLOGÍA

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

Para evaluar las características más importantes del carbón activado se siguió el siguiente protocolo:

3.1.1 Análisis de textura

La evaluación de las características texturales del carbón activado, se realizó a partir de isotermas de adsorción–desorción de nitrógeno a 77 K. El área superficial se obtuvo mediante el modelo de BET; de igual manera el volumen total de poro. Para tal efecto, se utilizó un sortómetro Micromeritics Gemini III 2375; la cantidad de muestra fue de 0,1207 g. La desgasificación del adsorbente tuvo lugar a 250°C. Las isotermas se tomaron con ochenta (80) puntos de adsorción y veinte (20) puntos de desorción.

3.1.2 Análisis próximo

El contenido de humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo, se determinaron de acuerdo a la metodología establecida en la norma ASTM D 3173-75.

3.1.3 Análisis último

El contenido de carbono, nitrógeno, hidrógeno, y oxígeno (por diferencia) se determinaron de acuerdo a la metodología establecida en la norma ASTM 5373, y azufre total por la norma ASTM D 4239 (método B).

3.2 ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE PLOMO

3.2.1 Tratamiento preliminar del adsorbente

Para todos los efectos experimentales de este trabajo, se seleccionó un carbón activado granular (CAG) comercial marca Norit®, el cual previamente se lavó con agua destilada y luego se secó a 100 °C por 12 horas. El adsorbente se utilizó sin tratamientos posteriores.

3.2.2 Estudio por lotes

Se preparó una solución “stock” de 10.000 mgdm⁻³ de Pb(II), disolviendo la cantidad requerida de Pb(NO₃)₂ en agua desionizada; a partir de esta disolución se hicieron diluciones de concentraciones entre los 50 mgdm⁻³ hasta los 1.000 mgdm⁻³, ajustándole el pH a un valor de 4,0 ± 0,2 con ácido nítrico diluido. A 1.000 mg del carbón activado se le adicionaron 100 cm³ de cada una de las diluciones, colocándolas luego en un agitador horizontal a 120 rpm, por 12 horas a la temperatura del laboratorio (27°C ± 1°C). Finalizada la agitación, se separó la disolución por filtración y se analizó la concentración de Pb(II) usando un espectrofotómetro de absorción atómica (AA Spectrometer, marca Thermo) a 217 nm.

3.2.3 Estudio dinámico en columna

El arreglo experimental utilizado para este estudio en columna se muestra en la figura 4. Consistió en un depósito de almacenamiento que contiene la disolución de Pb(NO₃)₂ que

alimentó a la columna de vidrio Pyrex[®] de 0,9 cm de diámetro interno, empacada con carbón activado granular. Para un caudal determinado (1, 3 y 5 cm³min⁻¹), a diferentes alturas (1, 5 y 10 cm) y concentraciones de alimentación de Pb(II) (9,8 y 24,9 mgdm⁻³); en intervalos regulares de tiempo, usando una jeringa con una aguja hipodérmica, se tomaron alícuotas del fluido a la salida del lecho de carbón activado, con el propósito de determinar el contenido de plomo. La medida de la concentración de Pb(II) se realizó mediante un espectrofotómetro de absorción atómica (AA Spectrometer, marca Thermo) a 217 nm.

La disolución después de pasar por la columna se descargó en un tanque colector. Los flujos volumétricos se regularon con la ayuda de una bomba peristáltica.

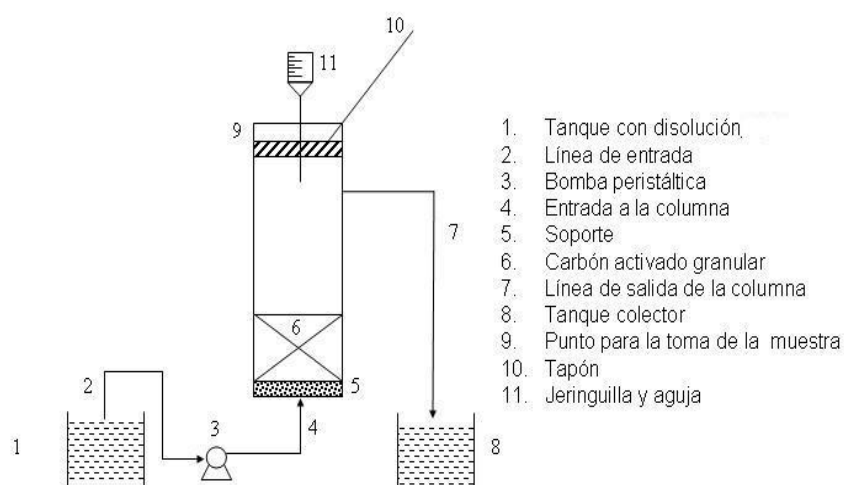


Figura 4. Esquema de la columna

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

A partir de los datos de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K fue posible calcular las propiedades de textura para el carbón activado utilizado. Para hallar el área superficial se utilizó el método propuesto por S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller, a través de la ecuación de BET:

$$\frac{P_r}{n^s(1-P_r)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m} P_r \quad (10)$$

donde P_r es la razón entre la presión de equilibrio (P) y la presión de saturación del nitrógeno (P^0), n^s es la cantidad adsorbida por unidad de masa (mol g^{-1}), n_m es la cantidad necesaria para formar la monocapa y C es una constante dada por la ecuación simplificada:

$$C = C^0 e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \quad (11)$$

donde C^0 es una relación entre las constantes de adsorción y desorción, E_1 es la energía de adsorción (positiva) de la primera capa y E_L el calor de licuefacción del adsorbible.

Al graficar $\frac{P_r}{n^s(1-P_r)}$ versus P_r se obtiene el gráfico de BET (figura 5), cuya porción lineal típicamente se extiende entre valores de 0,05 y 0,3 para P_r .

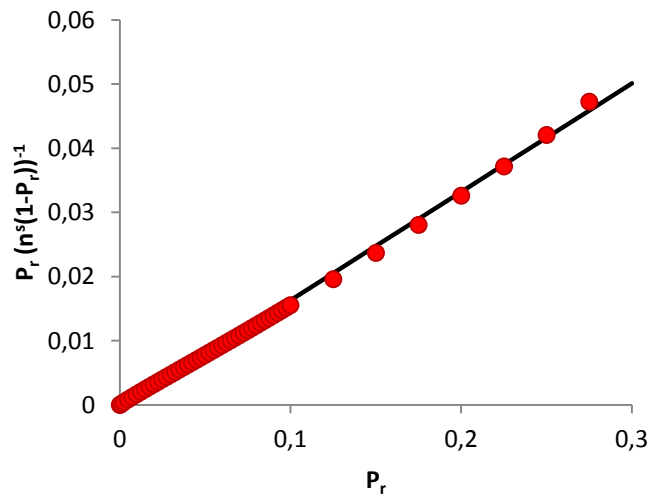


Figura 5. Gráfico de BET para la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K.

El valor de n_m se calculó a partir de los parámetros intercepto y pendiente de la recta que se ajustó a los datos experimentales. El área superficial específica (a_{BET}) se obtuvo a partir de la ecuación 12,

$$a_{BET} = L n_m a_m \quad (12)$$

donde L es el valor numérico del número de Avogadro y a_m es el área transversal ocupada por una molécula de N_2 ($0,162 \text{ nm}^2$).

El volumen total de poro en cm^3g^{-1} de adsorbente se determinó mediante la ecuación 13,

$$v_m = \frac{Mn_m}{\rho} \quad (13)$$

donde M es la masa molar del nitrógeno (28 g mol^{-1}) y ρ es la densidad del nitrógeno líquido a 77 K ($0,808 \text{ g cm}^{-3}$).

Las propiedades fisicoquímicas tales como área superficial específica, volumen total de poro, material volátil, cenizas, contenido de carbono y otras propiedades se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Principales características del adsorbente

Parámetro	Valor
Área superficial (m^2g^{-1}) (basado en BET)	631
Volumen total de poro (cm^3g^{-1})	0,31
Contenido de cenizas (base seca) (%)	13,70
Contenido de humedad (%)	15,24
Materia volátil (%)	8,41
Análisis elemental (%)	
C	78,89
H	2,5
N	0,59
O (por diferencia)	3,25
S	1,07

4.2 ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE PLOMO

4.2.1 Efecto de la concentración inicial de Pb(II)

En las figuras 6a y b se muestran los resultados experimentales variando la concentración inicial de Pb(II) en el rango de 50 a 1.000 mg dm^{-3} empleando una dosis de adsorbente de 10 g dm^{-3} a $\text{pH } 4,0$. Se observa que la concentración inicial afecta tanto al porcentaje de adsorción como a la capacidad de adsorción del adsorbente. Con respecto al primero, el hecho que sean inversamente proporcionales puede explicarse considerando que la cantidad de iones Pb(II) en la disolución es menor a concentraciones bajas y los sitios de adsorción del carbón activado los remueven casi completamente. A medida que aumenta la concentración, es decir, la cantidad de iones metálicos, la disponibilidad de los sitios activos se reduce y aún después de haber alcanzado el equilibrio quedan iones en la disolución. Ahora bien, con respecto al segundo, la masa de Pb(II) adsorbido aumenta de la misma manera que lo hace la concentración inicial, si se emplea una masa de carbón activado constante en todo el estudio, esta razón que se conoce como capacidad de adsorción también aumentará, mostrando una relación directa.

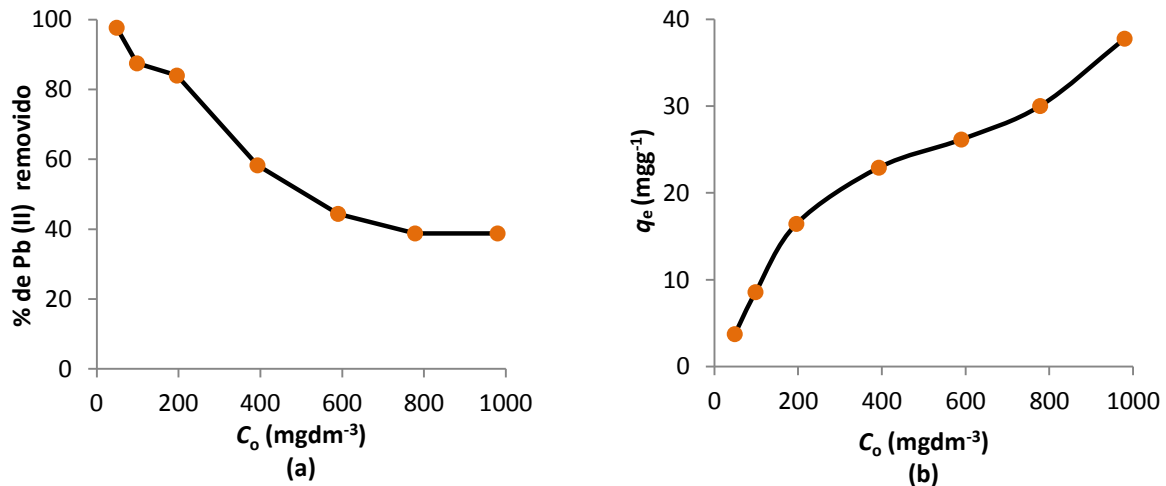


Figura 6. Efecto de la concentración inicial en la adsorción de Pb(II) sobre CAG. (a) Porcentaje de Pb (II) removido, (b) capacidad de adsorción

4.2.2 Isotermas de adsorción

El proceso de adsorción en este estudio tiene lugar entre una fase sólida (carbón activado granular) y una fase líquida (agua) que contiene disueltos los iones de plomo que son removidos. Cuando se establece una afinidad entre el carbón activado y los iones metálicos, este último es atraído hacia el sólido mediante diferentes mecanismos continuando el proceso hasta que se alcance un equilibrio entre ambos. Este equilibrio se describe mediante modelos matemáticos (isotermas de adsorción) que relacionan la cantidad removida de iones y la que permanece en disolución cuando se alcanza el equilibrio a una temperatura constante.

Varios modelos de equilibrio se han desarrollado para ajustar los datos experimentales a las isotermas de adsorción. Los modelos más ampliamente utilizados son el modelo de Freundlich y Langmuir. En el presente trabajo se han utilizado ambos modelos.

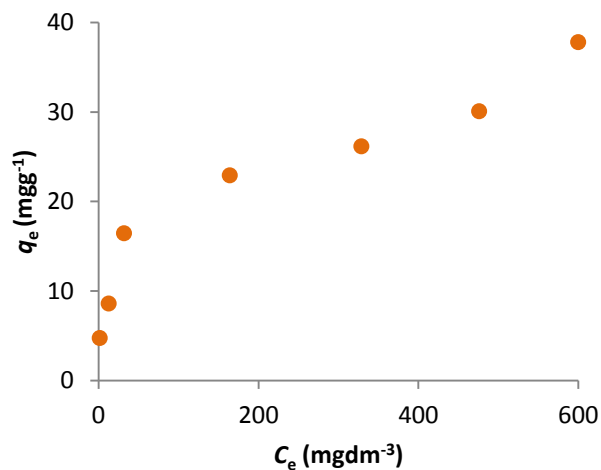


Figura 7. Isotherma de adsorción para la remoción de iones Pb(II) sobre carbón activado granular.

Para el estudio de equilibrio por lote se realizaron experimentos variando la concentración inicial desde 50 hasta 1.000 mgdm⁻³ a un pH de 4,0 y una temperatura de 27 °C; el tiempo de contacto se mantuvo en 12 horas. La figura 7 muestra la representación de la capacidad de adsorción q_e frente a la concentración de iones plomo en el equilibrio en fase líquida, C_e . A continuación se muestra el ajuste de estos datos experimentales a los dos modelos de isothermas mencionados anteriormente.

4.2.2.1 Isotherma de Freundlich

En 1906 Freundlich, estudiando la adsorción de un soluto sobre carbón activado, encontró una relación de tipo exponencial entre la cantidad de soluto adsorbido y la concentración en equilibrio, el cual se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = kC_e^{\frac{1}{n}} \quad (14)$$

donde q_e es la cantidad de adsorbible removido por unidad de masa de adsorbente (mgg⁻¹), C_e es la concentración en el equilibrio (mgdm⁻³), k es la constante de equilibrio (mgg⁻¹(dm³mg⁻¹)^{1/n}) y n es una constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el soluto. La ecuación 14 puede linealizarse aplicando logaritmo natural,

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (15)$$

De forma que representando $\ln q_e$ contra $\ln C_e$, de los valores de la pendiente y la ordenada al origen se obtienen los parámetros de la isoterma de Freundlich k y n .

Este modelo supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que los sitios de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se va ocupando el resto, así mismo, en su aplicación se asume que la unión es de tipo físico. En la figura 8 se representa el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich y en la tabla 2 los valores obtenidos para los parámetros de este modelo.

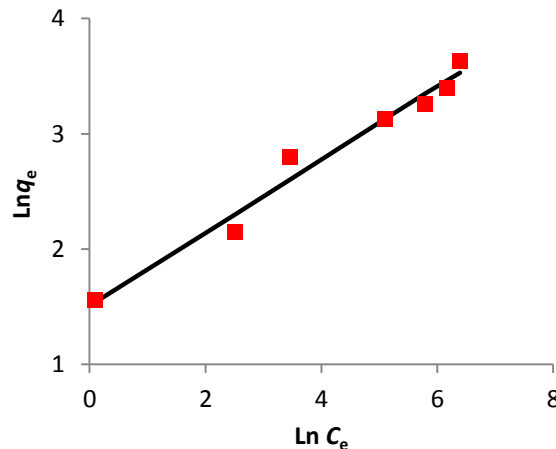


Figura 8. Comparación entre la ecuación linealizada del modelo de Freundlich y los datos experimentales.

4.2.2.2 Isotherma de Langmuir

El modelo de Langmuir fue originalmente desarrollado para representar la adsorción de un sistema gas-sólido con carbón activado y ha sido ampliamente utilizado para estudiar la adsorción de un soluto en fase líquida. En este modelo la atracción entre el soluto y la superficie del adsorbente se basa fundamentalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de van der Waals) y en su aplicación se asume, por un lado que la adsorción ocurre en sitios activos idénticos de la superficie del adsorbente y por otro, que una vez el soluto ocupa un lugar, no puede ocurrir otra adsorción en este mismo sitio (adsorción en monocapa). La isoterma de Langmuir puede representarse de la siguiente manera:

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (16)$$

donde q_{max} y b son las constantes de Langmuir, y representan la capacidad máxima de adsorción de la fase sólida (mg g^{-1}) y la constante de energía relacionada con el calor de adsorción respectivamente ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) [24]. Esta ecuación puede ser reorganizada de forma lineal por la conveniencia del trazado y determinación de las constantes de Langmuir, de la siguiente manera:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (17)$$

La figura 9 muestra el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Langmuir. Los valores de q_{max} y b determinados a partir de la pendiente y la ordenada al origen de la línea recta dieron 35,7 mg por g de CA y 0,0195 $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$, respectivamente. En la tabla 2 se resumen los resultados.

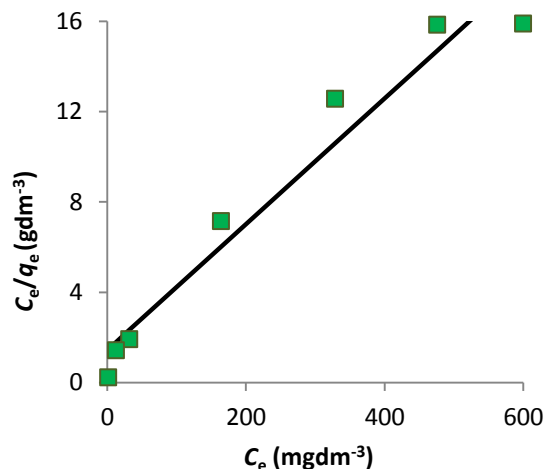


Figura 9. Comparación entre la ecuación linealizada del modelo de Langmuir y los datos experimentales.

Tabla 2. Constantes de Langmuir y Freundlich

Adsorbente	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich				
	Coefficiente de correlación (R^2)	q_{max} (mgg^{-1})	b (dm^3mg^{-1})	% D	Coefficiente de correlación (R^2)	K	$1/n$	% D
CA	0,95	35,7	0,02	25,4	0,97	4,5	0,3	9,0

$$\%D = (1/N) \sum |q_e^{exp} - q_e^{pred}| / q_e^{exp} \times 100. N \text{ es el número de datos experimentales}$$

A pesar de lo extremadamente cercano de los valores del coeficiente de correlación lineal R^2 (tabla 2) de los modelos de isotermas de Freundlich y Langmuir, este último no describe perfectamente los datos de equilibrio debido a su alto valor del porcentaje de error medio (25,4%); mientras que, la isoterma de Freundlich genera un ajuste satisfactorio de los datos experimentales como lo indican el coeficiente de correlación lineal y el porcentaje de error medio (0,97 y 9,0%). Por lo tanto, se sugiere que el modelo de Freundlich describe adecuadamente la adsorción de Pb(II) sobre carbón activado.

La figura 10 muestra una comparación entre los datos experimentales y los resultados predichos por los modelos de las isotermas.

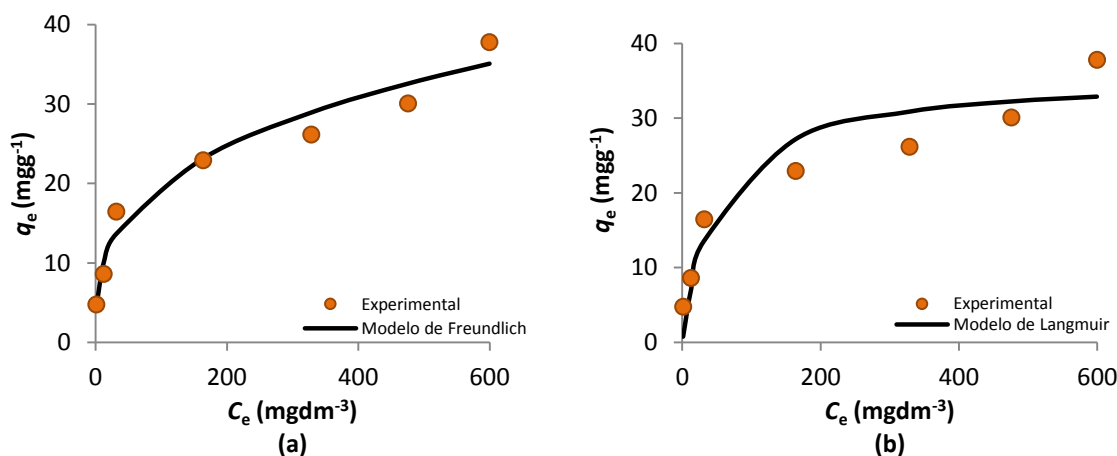


Figura 10. Comparación entre las ecuaciones de los modelos y los datos experimentales (a) isoterma de Freundlich (b) isoterma de Langmuir.

Los valores encontrados por otros investigadores para la capacidad máxima de adsorción de iones plomo sobre carbón activado son muy diversos, dependiendo principalmente del tipo de precursor para obtener el carbón activado y las condiciones de operación. En la tabla 3 se recogen algunos de los resultados encontrados en la bibliografía para la remoción de iones plomo sobre carbón activado.

Tabla 3. Comparación de las capacidades de adsorción de Pb(II) para varios precursores del carbón activado.

Fuente del carbón	Condiciones experimentales					Ref.
	Dosis (gdm^{-3})	pH	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Concentración (mgdm^{-3})	q_{max} (mgg^{-1})	
Cáscara de coco	0,5		30	20-60	26,5	[21]
Ceiba pentandra	2 - 8	6,0	30	40 - 200	25,5	[25]
Residuos de café		5,8	60	10 -90	71,4	[26]
Cáscara de coco	2	5,0	37	5 -70	29,4	[1]
Este trabajo	10	4,0	27	50 -1.000	35,7	

4.3 ESTUDIO DINÁMICO EN COLUMNA

4.3.1 Capacidad de adsorción en columna

Para este estudio la columna empacada con carbón activado granular estará agotada cuando la concentración del efluente alcance un 10% del valor de la concentración de alimentación, es decir, $C/C_0 = 0,1$ y la capacidad de adsorción de Pb(II) de la columna expresada en mg de Pb(II) removido por gramo de adsorbente, se calculó empleando la ecuación (1). Un resumen de todos los cálculos realizados a diferentes condiciones de operación como la altura del lecho, el flujo volumétrico y la concentración de alimentación, se muestran en la tabla 4.

Se observa que la máxima capacidad de adsorción de la columna alcanzada fue de $0,50 \text{ mgg}^{-1}$ a una altura del lecho de 10 cm, un flujo volumétrico de $1 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y una concentración de alimentación de $24,9 \text{ mgdm}^{-3}$. Este resultado muestra una reducción significativa en la capacidad de adsorción de los experimentos en columna comparado con el reportado a partir de la isoterma de Langmuir ($35,7 \text{ mgg}^{-1}$). Esta diferencia encontrada cuando el proceso de remoción se realiza de modo por lote frente a otro continuo puede justificarse teniendo en cuenta que en un proceso discontinuo (por lote) el carbón activado en agitación permanente se mueve libremente permitiendo una mezcla más completa proporcionando una mejor interacción entre los sitios activos del adsorbente y los iones de Pb(II), pero además, el carbón activado permanece más tiempo en contacto con la disolución logrando alcanzar una condición de equilibrio; ambas situaciones favorecen la velocidad de transferencia de masa y por lo tanto, la retención de los iones plomo.

Tabla 4. Capacidad de adsorción de la columna a varias condiciones de operación

Concentración inicial (mgdm ⁻³)	Tiempo de ruptura, C/C ₀ = 0,1 (min)	Flujo volumétrico (cm ³ min ⁻¹)	Altura del lecho (cm)	Masa del lecho (g)	Capacidad de adsorción de la columna (mgg ⁻¹)
9,8	130,5	1,0	10	3,05	0,42
9,8	51,0	1,0	5	1,50	0,33
9,8	4,0	1,0	1	0,30	0,13
9,8	30,2	3,0	10	3,05	0,30
9,8	14,0	3,0	5	1,50	0,27
9,8	1,8	3,0	1	0,30	0,18
9,8	8,7	5,0	10	3,05	0,14
9,8	3,0	5,0	5	1,50	0,10
9,8	0,5	5,0	1	0,30	0,08
24,9	60,4	1,0	10	3,05	0,50
24,9	25,0	1,0	5	1,50	0,41
24,9	2,1	1,0	1	0,30	0,17
24,9	17,2	3,0	10	3,05	0,42
24,9	3,9	3,0	5	1,50	0,20
24,9	0,7	3,0	1	0,30	0,17
24,9	4,6	5,0	10	3,05	0,19
24,9	2,0	5,0	5	1,50	0,17
24,9	0,3	5,0	1	0,30	0,12

4.3.2 Efecto de la altura del lecho

La remoción de metales en una columna de lecho fijo, depende entre otros factores, de la cantidad de adsorbente utilizado, o lo que es igual, de la altura del lecho con que se trabaja. Por ello se analizó el efecto que la cantidad de carbón activado (altura del lecho) tiene en el proceso de adsorción de Pb(II), para lo cual se realizaron experimentos con tres cantidades de carbón activado equivalentes a tres alturas de lecho, 1, 5 y 10 cm. Los resultados a diferentes condiciones de operación de la columna de muestran en las figuras 11 y 12. Para una concentración inicial de 9,8 mgdm⁻³ y un flujo volumétrico de 1 cm³min⁻¹ el tiempo de ruptura aumentó desde 4,0 a 130,5 minutos cuando se incrementa la altura de 1 a 10 cm. Un comportamiento similar se registra para otras condiciones de operación estudiadas. Esto indica, que al aumentar la altura del lecho se incrementa el

tiempo de ruptura y por lo tanto, la cantidad de Pb(II) removido. Esta situación puede explicarse con ayuda de los fenómenos de transferencia de masa que se llevan a cabo en estos procesos. Cuando la altura del lecho se reduce predomina el fenómeno de dispersión axial en la transferencia de masa, por lo tanto, los iones metálicos no tienen suficiente tiempo para difundirse en toda la masa de adsorbente. Por otro lado, la capacidad de adsorción del lecho (q) en el punto de ruptura se incrementa cuando la altura del lecho aumenta (ver tabla 4). Esta situación se debe a un aumento del área superficial del adsorbente, el cual provee más sitios de unión para la adsorción.

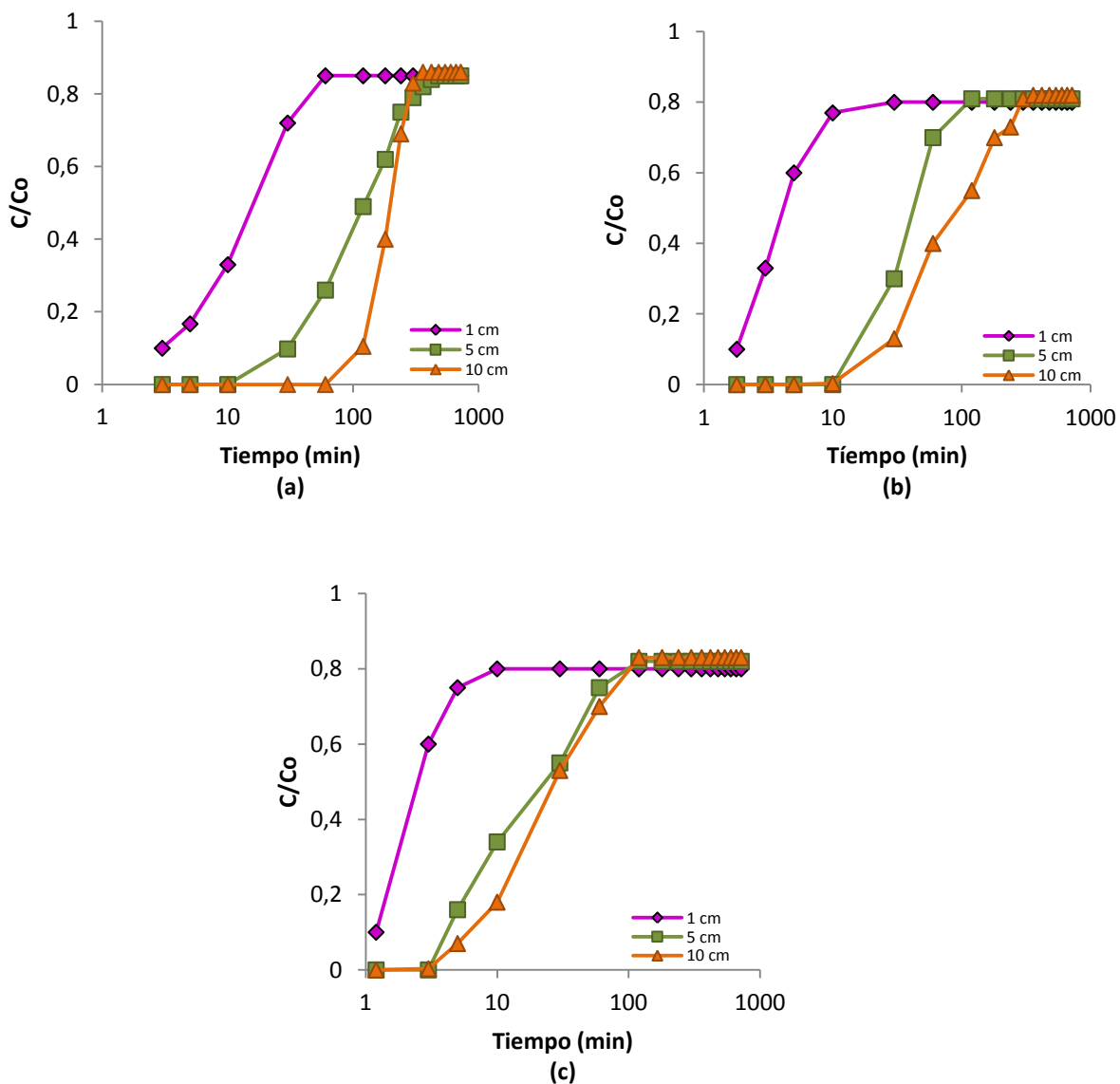


Figura 11. Curvas de ruptura para la adsorción de Pb(II) en una columna empacada de carbón activado, a $\text{pH} = 4,0$, $C_0 = 9,8 \text{ mgdm}^{-3}$, $T = 27^\circ\text{C}$ a diferentes flujos volumétricos (a) $Q_v = 1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (b) $Q_v = 3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y (c) $Q_v = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

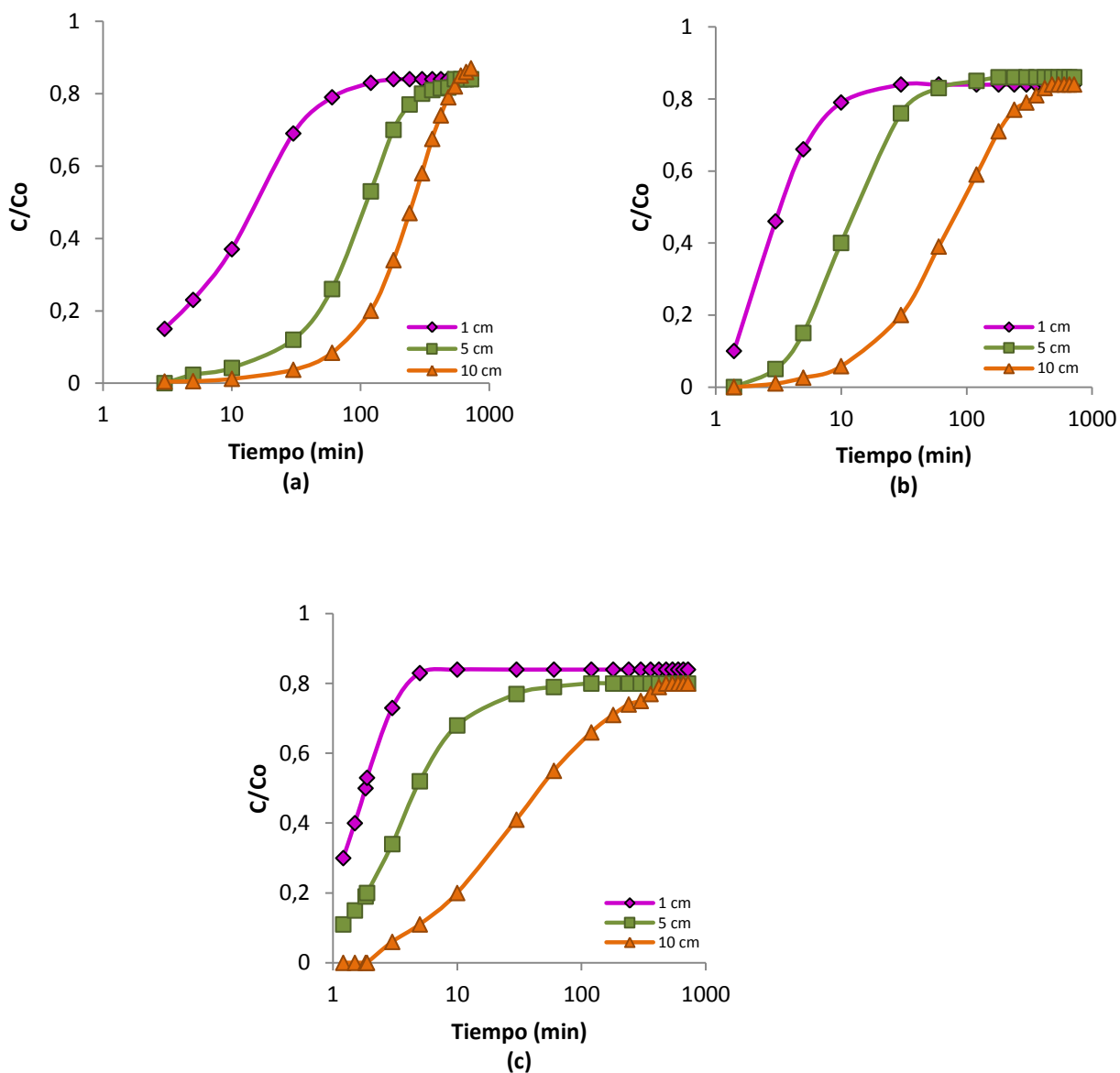


Figura 12. Curvas de ruptura para la adsorción de Pb(II) en una columna empacada de carbón activado, a $\text{pH} = 4,0$, $C_0 = 24,9 \text{ mgdm}^{-3}$, $T = 27^\circ\text{C}$ a diferentes flujos volumétricos (a) $Q_v = 1 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, (b) $Q_v = 3 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y (c) $Q_v = 5 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$.

4.3.3 Efecto del flujo volumétrico

Otro de los parámetros que afecta la remoción de iones metálicos en una columna de lecho fijo, es el flujo volumétrico. Por ello, se realizaron experimentos con tres flujos, 1, 3 y $5 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$; a tres alturas del lecho y dos concentraciones iniciales. Los resultados comparativos se muestran en las figuras 13 y 14.

Para una concentración inicial de $9,8 \text{ mgdm}^{-3}$ y una altura del lecho de 10 cm el tiempo de ruptura cambia de 8,7 a 130,5 minutos cuando el flujo volumétrico varía de 5 a $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; un comportamiento similar se observa para las otras condiciones de operación de la columna. Esto indica que el tiempo de ruptura y por lo tanto, la capacidad de adsorción del carbón activado aumentan cuando se disminuye el flujo volumétrico. En consecuencia, desde el punto de vista de operación de la columna los mejores resultados se obtienen a flujos volumétricos bajos, ya que los iones metálicos tienen suficiente tiempo para difundirse y transportarse hacia el carbón activado mejorando su capacidad de adsorción.

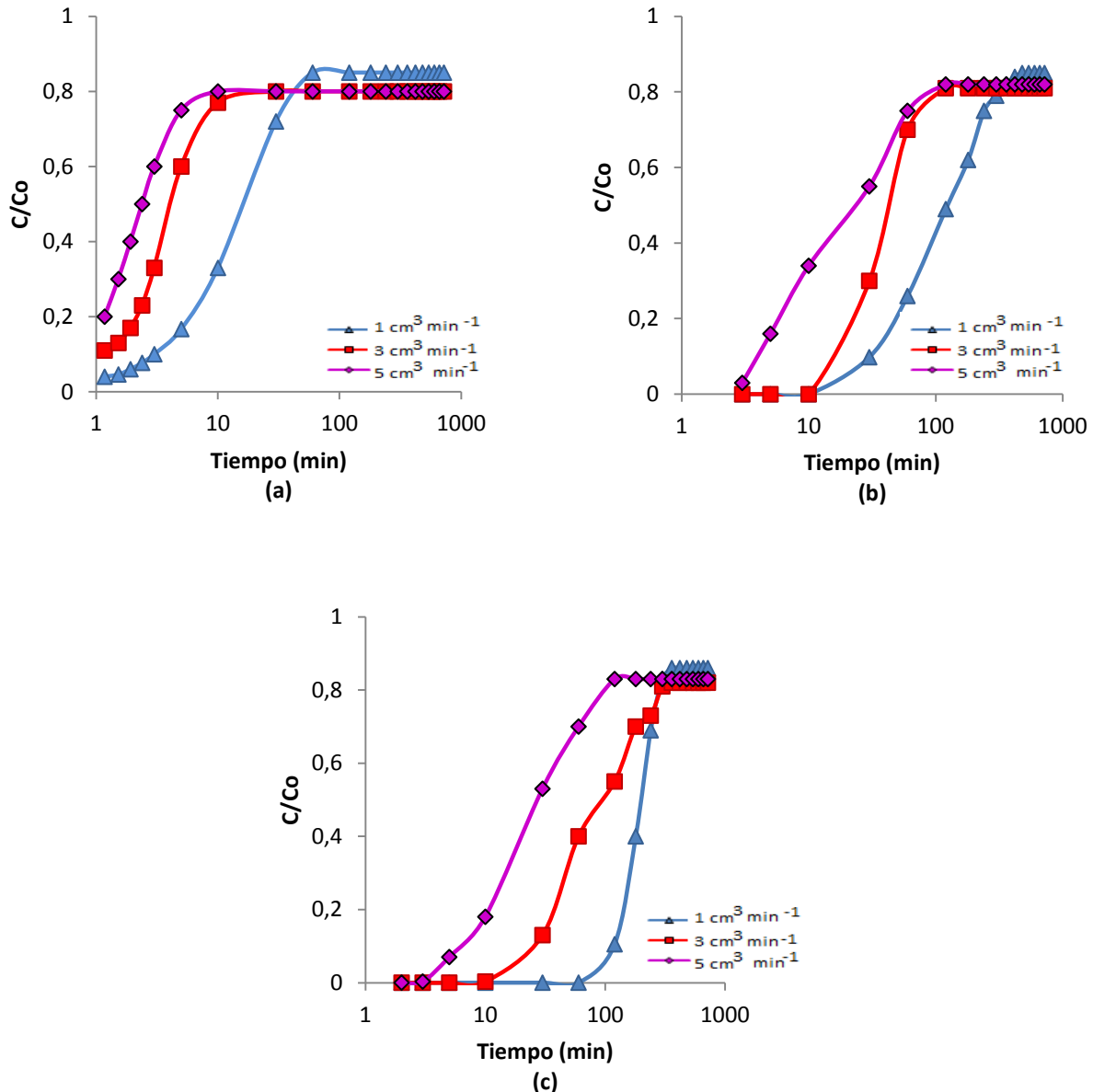


Figura. 13. Curvas de ruptura para la adsorción de Pb(II) en una columna empacada de carbón activado, a $\text{pH} = 4,0$, $C_0 = 9,8 \text{ mgdm}^{-3}$, $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes alturas (a) $Z = 1 \text{ cm}$, (b) $Z = 5 \text{ cm}$ y (c) $Z = 10 \text{ cm}$.

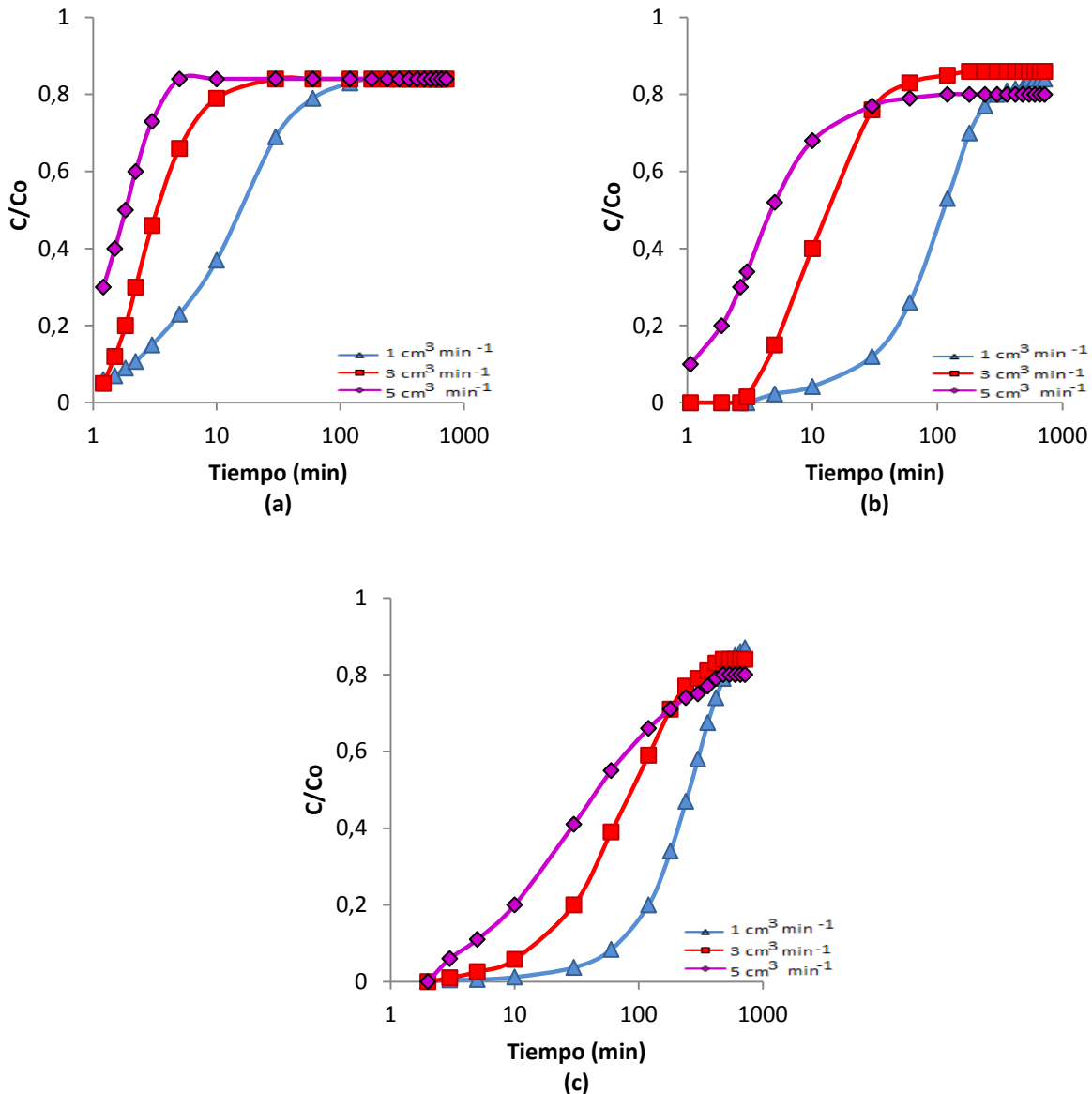


Figura 14. Curvas de ruptura para la adsorción de Pb(II) en una columna empacada de carbón activado, a pH = 4,0, $C_0 = 24,9 \text{ mgdm}^{-3}$, $T = 27^\circ \text{C}$ a diferentes alturas (a) $Z = 1 \text{ cm}$ (b) $Z = 5 \text{ cm}$ (c) $Z = 10 \text{ cm}$.

4.3.4 Efecto de la concentración inicial de Pb(II)

Las curvas de ruptura obtenidas variando la concentración inicial de Pb(II) desde 9,8 a $24,9 \text{ mgdm}^{-3}$ a diferentes flujos volumétricos y alturas del lecho, se muestran en las figuras 15, 16 y 17.

El tiempo de ruptura ($C/C_0 = 0,1$) para una columna de 10 cm de altura del lecho y un flujo volumétrico de $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ fue de 60,4 minutos a $24,9 \text{ mgdm}^{-3}$ de concentración inicial, mientras que, a $9,8 \text{ mgdm}^{-3}$ fue de 130,5 minutos. Un comportamiento similar se observa bajo otras condiciones de operación de la columna. Esto indica que una disminución de la concentración inicial trae como consecuencia tiempos de ruptura más prolongados. La fuerza motriz para la adsorción es la diferencia de concentración entre el soluto en el

adsorbente y el soluto en la disolución, un gradiente de concentración bajo causa una transporte lento debido a una disminución del coeficiente de difusión, por lo tanto, se emplea un tiempo mayor para saturar los sitios unión del carbón activado. Al aumentar la concentración inicial ocasiona un incremento en la fuerza motriz del proceso de adsorción, es decir, un transporte más rápido. Esto explica porque el valor más alto de capacidad de adsorción ($0,50 \text{ mgg}^{-1}$) se obtiene a la concentración inicial mayor ($24,9 \text{ mgdm}^{-3}$) del estudio.

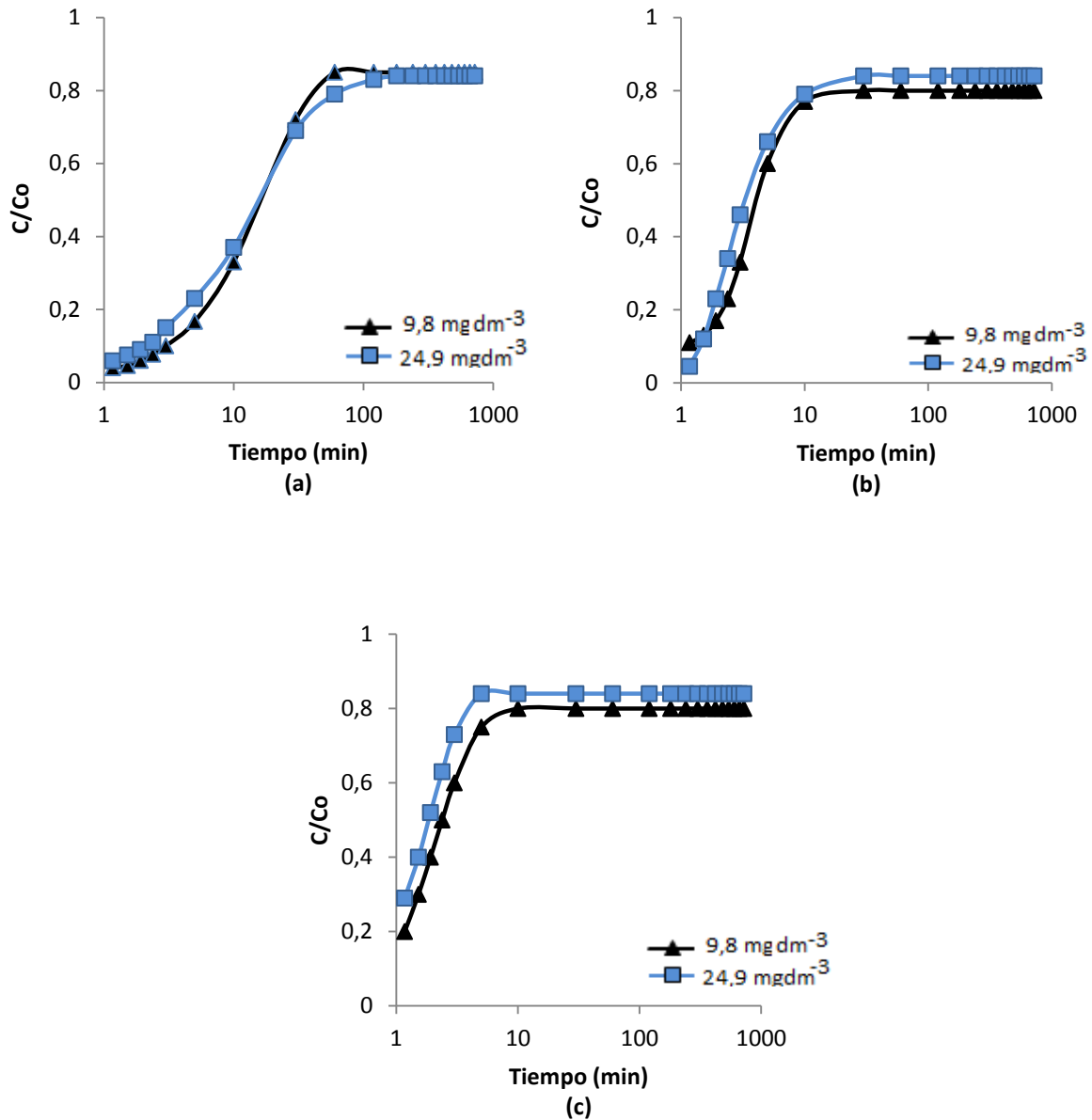


Figura 15. Curvas de ruptura para la adsorción de Pb(II) en una columna empacada de carbón activado, a $\text{pH}= 4,0$, $Z = 1 \text{ cm}$, $T= 27 \text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes flujos volumétricos (a) $Q_v= 1 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ (b) $Q_v= 3 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ y (c) $Q_v = 5 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$.

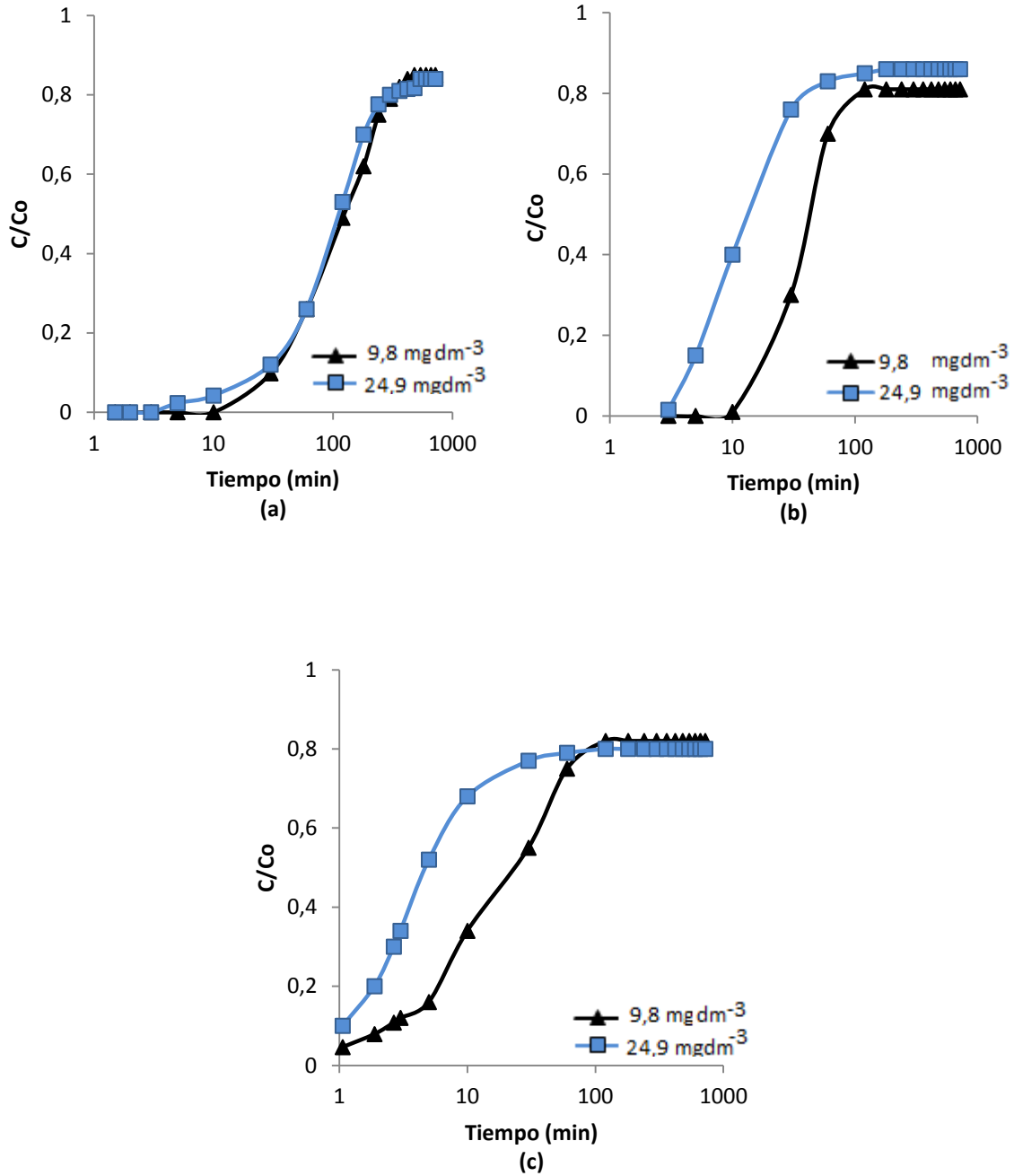


Figura 16. Curvas de ruptura para la adsorción de Pb(II) en una columna empacada de carbón activado, a pH= 4,0, $Z = 5 \text{ cm}$, $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes flujos volumétricos (a) $Q_v = 1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, (b) $Q_v = 3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y (c) $Q_v = 5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

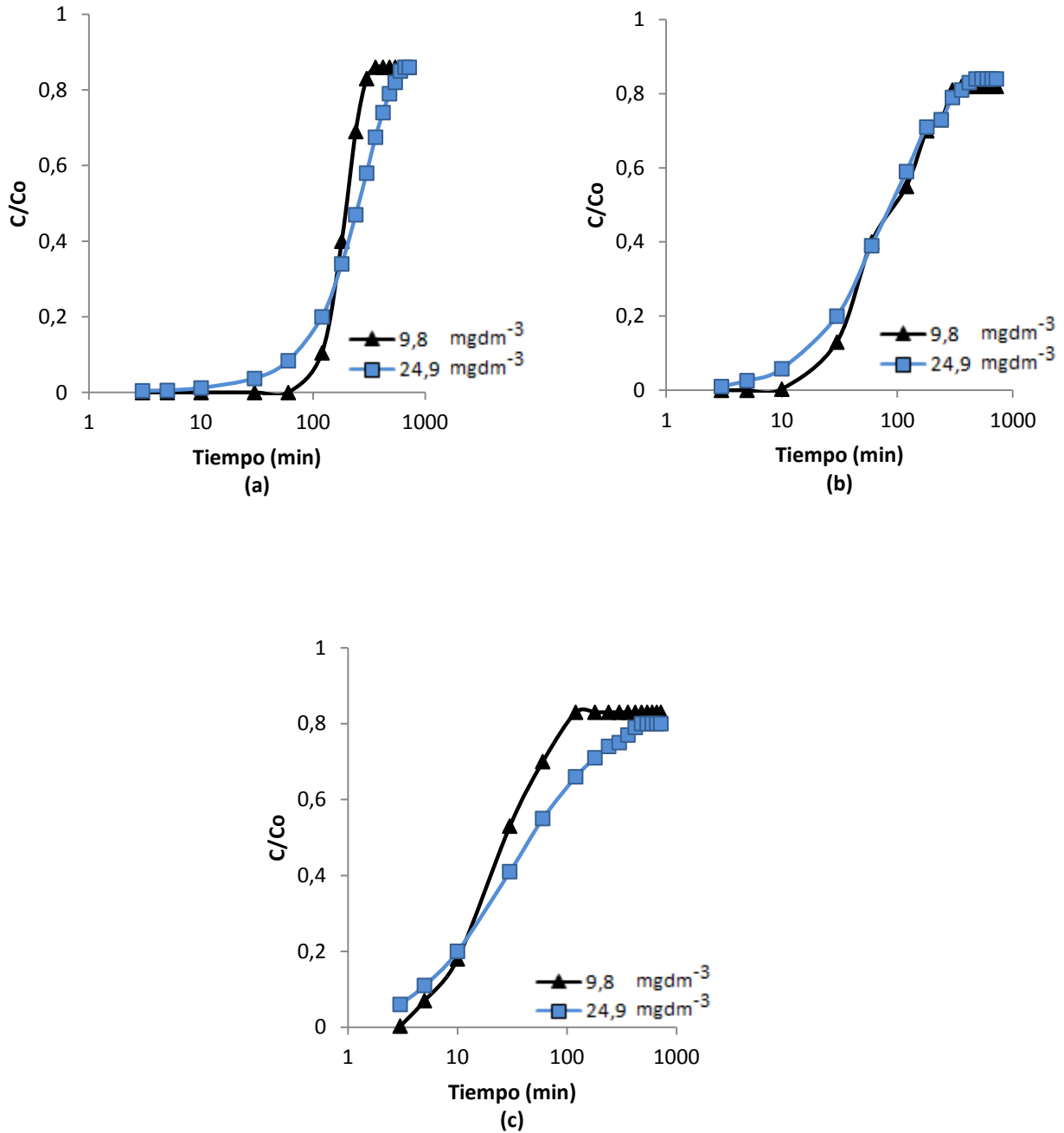


Figura 17. Curvas de ruptura para la adsorción de Pb(II) en una columna empacada de carbón activado, a pH= 4,0, Z = 10 cm, T= 27 °C a diferentes flujos volumétricos (a) $Q_v=1\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, (b) $Q_v=3\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y (c) $Q_v=5\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$.

Algunos de los experimentales han sido ajustados a cada uno de los modelos desarrollados en la introducción con el objeto de describir el comportamiento de la columna y determinar los parámetros cinéticos. A continuación se describe su aplicación y los resultados obtenidos para cada uno de los modelos.

4.4 APLICACIÓN DE MODELOS

4.4.1 Modelo BDST

Las figuras 18a y b muestran la representación lineal del modelo BDST para la remoción de Pb(II) en un lecho fijo de carbón activado a diferentes relaciones de C/C_o (0,1, 0,2, 0,4, y 0,6), concentraciones iniciales de 9,8 y 24,9 mgdm^{-3} , velocidad de flujo lineal de 1,6 cmmin^{-1} (flujo volumétrico de 1 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) a las diferentes alturas del lecho estudiadas. A partir de los valores de las pendientes e interceptos se obtuvo N_o y K para cada una de las líneas de isoremovición.

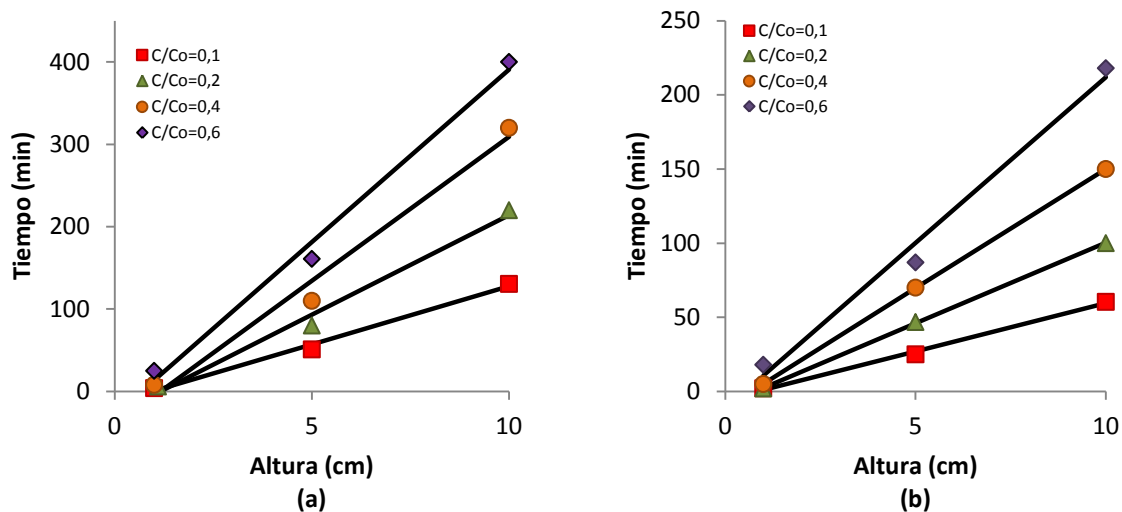


Figura 18. Líneas de isoremovición a diferentes alturas, velocidad de flujo lineal de 1,6 cmmin^{-1} para valores de C/C_o de 0,1, 0,2, 0,4 y 0,6, (a) $C_o= 9,8 \text{ mgdm}^{-3}$ y (b) $C_o= 24,9 \text{ mgdm}^{-3}$.

Tabla 5. Parámetros del modelo BDST

C_o (mgdm^{-3})	C/C_o	U (cmmin^{-1})	N_o (mgdm^{-3})	K ($\text{dm}^3\text{min}^{-1}\text{mg}^{-1}$)	R^2
9,8	0,1	1,6	221	0,016	0,99
	0,2	1,6	375	0,005	0,99
	0,4	1,6	547	0,001	0,98
	0,6	1,6	657	0,001	0,98
24,9	0,1	1,6	259	0,016	0,99
	0,2	1,6	434	0,006	0,99
	0,4	1,6	641	0,001	0,99
	0,6	1,6	892	0,001	0,98

Los resultados obtenidos (ver tabla 5) indican que el modelo BDST se ajusta de forma satisfactoria a los datos experimentales ($R^2 > 0,98$). Para el tiempo de ruptura escogido (que corresponde a $C/C_o= 0,1$) los valores de la capacidad de adsorción del lecho y de la

constante de velocidad fueron 259 mgdm^{-3} y $0,016 \text{ dm}^3\text{min}^{-1}\text{mg}^{-1}$ respectivamente, sustituyendo estos resultados en la ecuación 3 se obtiene la siguiente expresión:

$$t = \frac{259}{C_o U} Z - \frac{1}{0,016 C_o} \ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) \quad (18)$$

Reemplazando $C_o = 24,9 \text{ mgdm}^{-3}$, $U = 1,6 \text{ cmmin}^{-1}$ y $C/C_o = 0,1$ en la anterior expresión, esta adquiere la forma de la ecuación (4):

$$t = 6,5Z - 5,5 \quad (19)$$

De igual manera, reemplazando los valores correspondientes de N_o y K para las condiciones de proceso $C_o = 9,8 \text{ mgdm}^{-3}$, $U = 1,6 \text{ cmmin}^{-1}$ y $C/C_o = 0,1$ se obtiene la ecuación:

$$t = 14,1Z - 13,5 \quad (20)$$

Tabla 6. Comparación de los tiempos de ruptura experimental y calculado.

Z (cm)	$C_o = 9,8 \text{ mgdm}^{-3}$		$C_o = 24,9 \text{ mgdm}^{-3}$	
	$t_{(\text{exp})}$ (min)	$t_{(\text{cal})}$ (min)	$t_{(\text{exp})}$ (min)	$t_{(\text{cal})}$ (min)
1	4	0,6	2,1	1
5	51	57	25	27
10	130,5	127,5	60,4	59,5

En la tabla 6 se comparan los valores del tiempo de ruptura obtenidos experimentalmente y los calculados a partir de las ecuaciones 19 y 20. Se observa que el modelo BDST se ajusta satisfactoriamente a los resultados experimentales en la medida que aumenta la altura del lecho; siendo precisamente esta condición, junto con bajos flujos volumétricos o velocidades de flujo lineal que permite que la difusión intraparticular y la resistencia de masa externa no sean significativas. La anterior situación puede observarse también en la figura 19 donde se muestran las curvas de ruptura experimentales y las obtenidas por el modelo BDST.

Los parámetros N_o y K que se muestran en la tabla 5 pueden ser utilizados para el diseño de columnas de adsorción con propósitos prácticos. Según el enfoque del modelo BDST estos valores pueden ser ajustados para el diseño de columnas que utilicen condiciones diferentes de velocidad lineal y concentración inicial. En el primero de los casos, solo será suficiente con multiplicar el valor de la pendiente original (a) por la relación entre la velocidad de flujo lineal original (U) y la nueva (U_n). Con respecto al valor de la ordenada al origen (b), se asume que no se afecta significativamente por un cambio en la velocidad de flujo y por lo tanto, no es necesario ajustarla. En consecuencia,

$$a_n = a \left(\frac{U}{U_n} \right) \quad (21)$$

donde a_n corresponde a la pendiente para un nuevo valor de velocidad lineal (U_n).

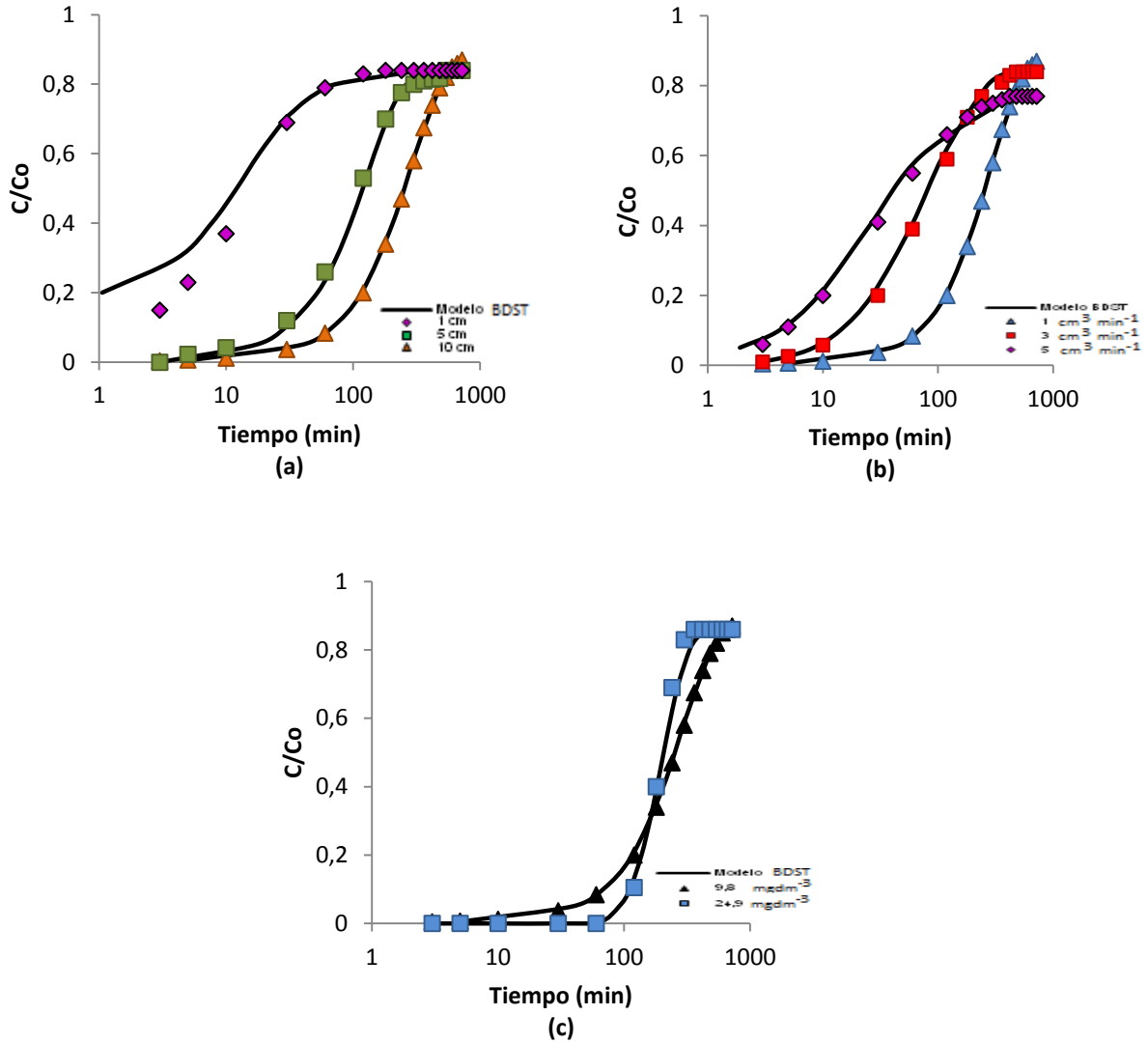


Figura 19. Comparación de la curva de ruptura experimental y teórica para la remoción de plomo en una columna empacada de carbón activado usando el modelo BDST a pH= 4,0, y T= 27 °C. (a) A diferentes alturas del lecho. $C_o = 24,9 \text{ mgdm}^{-3}$ y $Q_v = 1 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, (b) A diferentes flujos volumétricos, $C_o = 24,9 \text{ mg/dm}^3$ y $Z = 10 \text{ cm}$ y (c) A diferentes concentraciones iniciales, $Q_v = 1 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y $Z = 10 \text{ cm}$. Los valores experimentales se muestran por puntos y el modelo BDST se muestra por una línea.

Y en segundo lugar, es posible predecir la ecuación para una nueva concentración inicial (C_o^*), ajustando los valores originales, tanto de la pendiente (a) como de la ordenada al origen (b) como se muestra a continuación diferenciándolas con un asterisco:

$$a_n^* = a \frac{C_o}{C_o^*} \quad (22)$$

$$b_n^* = b \frac{C_o}{C_o^*} \quad (23)$$

Empleando las ecuaciones 21, 22 y 23 se predijo el tiempo de ruptura para un nuevo flujo lineal y concentración inicial usando las constantes conocidas del modelo BDST; los resultados se muestran en las tablas 7 y 8 para diferentes condiciones de operación de la columna. Se observa que el tiempo de ruptura calculado a partir del modelo se acerca a los valores obtenidos experimentalmente, cuando aumenta la altura del lecho, pero además de los argumentos explicados arriba que justifican este comportamiento, es importante anotar que uno de los supuestos del modelo BDST consiste en obviar el tiempo de residencia del fluido en la columna cuando los tiempos de ruptura son grandes y esta situación se presenta en la medida que aumenta la altura.

Tabla 7. Tiempo de ruptura calculado a partir del modelo BDST para un nuevo flujo lineal.

Z (cm)	a (mincm ⁻¹)	b (min)	U (cmmin ⁻¹)	a_n (mincm ⁻¹)	U_n (cmmin ⁻¹)	$t_{(cal)}$ (min)	$t_{(exp)}$ (min)
1,0	6,5	5,5	1,6	2,2	4,7	-----	0,7
5,0	6,5	5,5	1,6	2,2	4,7	5,5	3,9
10,0	6,5	5,5	1,6	2,2	4,7	16,5	17,2

Tabla 8. Tiempo de ruptura calculado a partir del modelo BDST para una concentración inicial nueva.

Z (cm)	a (mincm ⁻¹)	b (min)	C_o (mgdm ⁻³)	C_o^* (mgdm ⁻³)	a_n^* (mincm ⁻¹)	b_n^* (min)	$t_{(cal)}$ (min)	$t_{(exp)}$ (min)
1,0	6,5	5,5	24,9	9,8	16,5	14,0	2,5	4,0
5,0	6,5	5,5	24,9	9,8	16,5	14,0	68,5	51,0
10,0	6,5	5,5	24,9	9,8	16,5	14,0	151,0	130,5

4.4.2 Modelo de Clark

El estudio de adsorción por lote muestra que el modelo de Freundlich es válido para la remoción de Pb(II) sobre carbón activado granular con un valor de la constante $n = 3,125$. Este valor de n se empleó en el modelo de Clark para calcular los parámetros correspondientes a una columna empacada. Los datos experimentales se ajustan al modelo para relaciones de C/C_o entre 0,05 y 0,5 con respecto a Q_v , Z y C_o . Los valores de r y A se determinaron a partir de la pendiente y la ordenada al origen de la gráfica $\ln[(C/C_o)^{n-1} - 1]$ contra t de acuerdo a la ecuación 8. Los parámetros de la ecuación de Clark y el coeficiente de correlación (R^2) para diferentes concentraciones iniciales, flujos volumétricos y alturas del lecho se muestran en la tabla 9.

Se puede observar que los valores de r se incrementan con la disminución de Z y el aumento de Q_v . La figura 20 muestra las curvas de ruptura experimentales y teóricas bajo diferentes condiciones de operación de la columna. Se observa que a valores altos de Z y bajos de Q_v , el ajuste entre los datos experimentales y los predichos por el modelo se ajustan de manera satisfactoria, esto confirma una aproximación realizada al modelo, donde a tiempos grandes de permanencia del fluido dentro de la columna, la concentración a la salida tiende a reducirse significativamente, situación que es posible a valores altos de Z y bajos de Q_v .

Tabla 9. Parámetros del modelo de Clark

C_0 (mgdm ⁻³)	U_v (cmmin ⁻¹)	Z (cm)	$t_{(exp)}$ (min)	r (min ⁻¹)	A	$t_{(cal)}$ (min)	R^2
9,8	1,6	10	130,5	0,055	$1,2 \times 10^5$	124,6	0,96
24,9	1,6	1	2,1	0,319	264,6	2,2	0,83
24,9	1,6	5	25,0	0,049	531,7	28,2	0,93
24,9	1,6	10	60,4	0,023	696,0	73,5	0,94
24,9	4,7	10	17,8	0,074	532,6	18,8	0,90
24,9	7,8	10	4,6	0,152	341,7	6,3	0,85

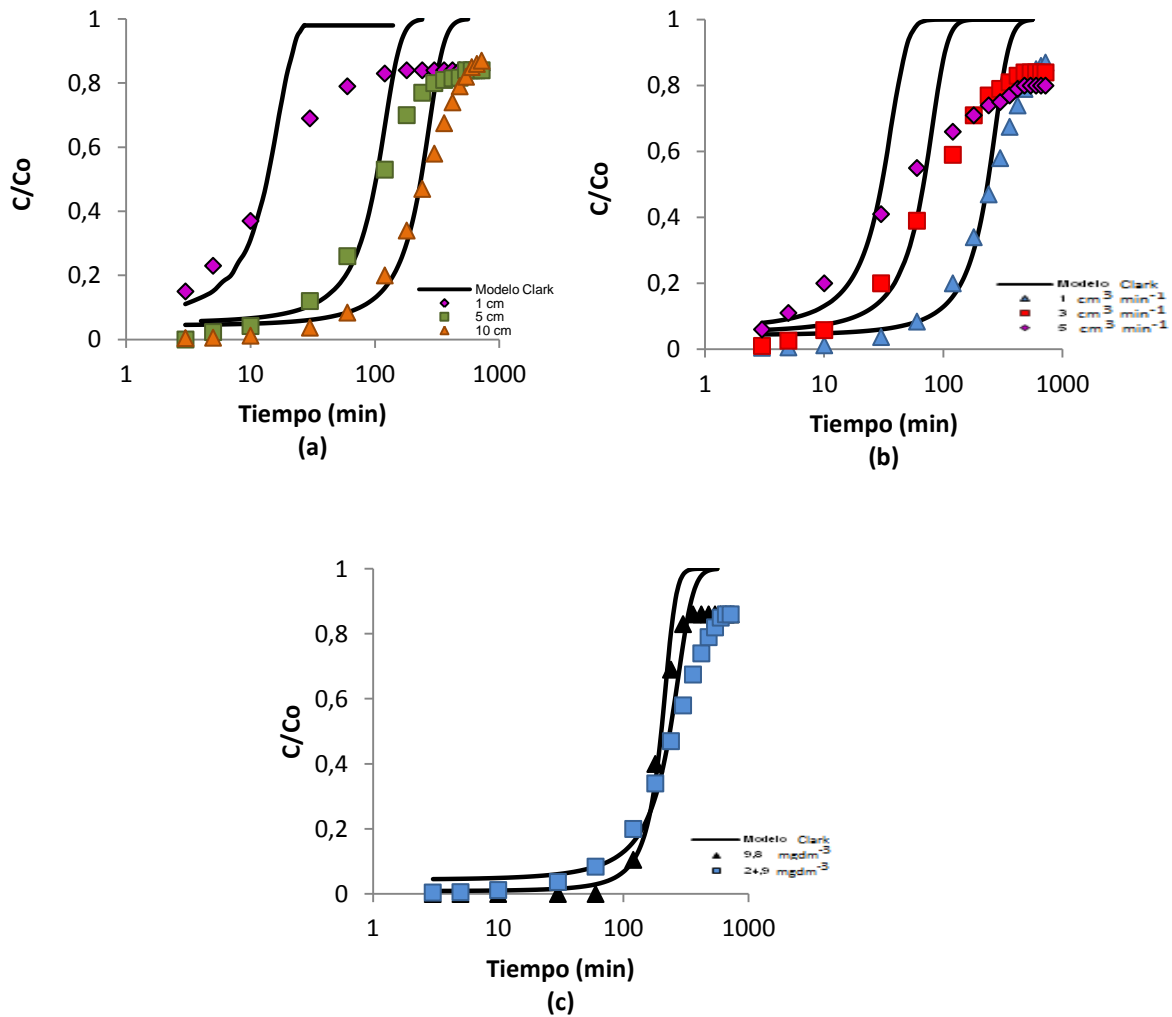


Figura 20. Comparación de la curva de ruptura experimental y teórica para la remoción de plomo en una columna empacada de carbón activado usando el modelo de Clark a pH= 4,0 y T= 27 °C. (a) A diferentes alturas del lecho, $C_0 = 24,9 \text{ mgdm}^{-3}$ y $Q_v = 1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, (b) A diferentes flujos volumétricos, $C_0 = 24,9 \text{ mgdm}^{-3}$ y $Z = 10 \text{ cm}$ y (c) A diferentes concentraciones iniciales, $Q_v = 1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y $Z = 10 \text{ cm}$. Los valores experimentales se muestran por puntos y el modelo de Clark se muestra por una línea.

4.4.3 Modelo de Wolborska

Los datos experimentales fueron ajustados a la ecuación 9, para diferentes Z , Q_v , C_o y valores de C/C_o menores que 0,2. Para todas las curvas de ruptura ($R^2 > 0,72$). El coeficiente cinético de transferencia de masa (β_a) y la capacidad del lecho (N_o) se determinaron a partir de la pendiente y el intercepto al graficar $\ln(C/C_o)$ contra t . La tabla 10 muestra los resultados obtenidos junto con el coeficiente de correlación correspondiente (R^2) y la figura 21 las curvas de ruptura experimentales y teóricas bajo diferentes condiciones de operación de la columna.

Al incrementar la velocidad de flujo lineal (U) desde 1,6 hasta 7,8 cmmin^{-1} se aumenta la turbulencia al pasar la disolución a través del lecho con carbón activado, esto trae como consecuencia una reducción de la película de la capa límite que rodea a las partículas del adsorbente, incrementando el coeficiente cinético de transferencia de masa (β_a), tal como muestran los resultados resumidos en la tabla 10. Como era de esperarse, la capacidad máxima de adsorción (N_o) mejora al aumentar la altura del lecho (Z) y disminuye la velocidad de flujo lineal (U), como lo predice la ecuación 9. Sin embargo, los valores de β_a no muestran una tendencia específica con respecto a la variación de Z . Esta situación refleja el efecto solo de la transferencia de masa en la fase líquida y la dispersión axial en los valores del coeficiente cinético [27].

Aunque el modelo de Wolborska proporciona una metodología sencilla en la evaluación de las pruebas de adsorción en columna, su validez está limitada solo a relaciones de C/C_o bajas.

Tabla 10. Parámetros del modelo de Wolborska

C_o (mgdm^{-3})	U (cmmin^{-1})	Z (cm)	$t_{(\text{exp})}$ (min)	N_o (mgdm^{-3})	β_a (min^{-1})	$t_{(\text{cal})}$ (min)	R^2
9,8	1,6	10	130,5	376,7	1,23	167,1	0,72
24,9	1,6	1	2,1	20,7	0,76	2,8	0,81
24,9	1,6	5	25,0	242,2	0,75	31,8	0,80
24,9	1,6	10	60,4	523,0	0,82	72,0	0,89
24,9	4,7	10	17,8	488,0	1,96	18,6	0,82
24,9	7,8	10	4,6	379,4	2,56	5,7	0,96

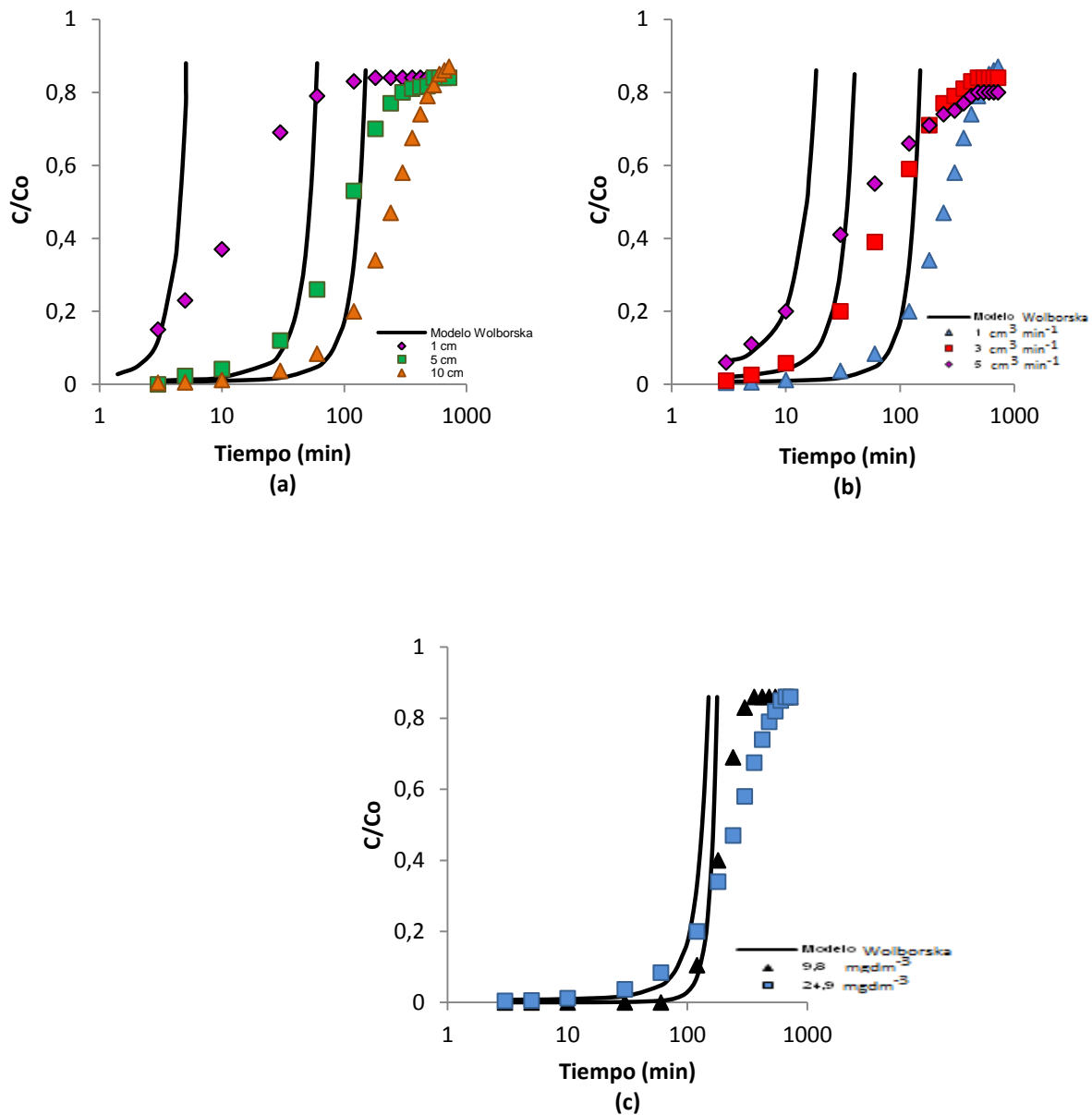


Figura 21. Comparación de la curva de ruptura experimental y teórica para la remoción de plomo en una columna empacada de carbón activado usando el modelo de Wolborska a $\text{pH} = 4,0$ y $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) A diferentes alturas del lecho, $C_0 = 24,9 \text{ mg dm}^{-3}$ y $Q_v = 1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, (b) A diferentes flujos volumétrico, $C_0 = 24,9 \text{ mg dm}^{-3}$ y $Z = 10 \text{ cm}$ y (c) A diferentes concentraciones iniciales, $Q_v = 1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y $Z = 10 \text{ cm}$. Los valores experimentales se muestran por puntos y el modelo de Wolborska se muestra por una línea.

5. CONCLUSIONES

La metodología experimental desarrollada en este trabajo consistió en determinar la capacidad de adsorción de un carbón activado comercial marca Norit® en la remoción de iones Pb(II) en disolución acuosa bajo condiciones de flujo continuo, a diferentes alturas del lecho, flujos volumétricos y concentración inicial; con el propósito de examinar el efecto de estas variables de operación sobre la capacidad de adsorción. Además, se probaron varios modelos matemáticos en la predicción del tiempo de servicio de la columna. Este estudio permite formular las siguientes conclusiones:

1. Los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich usados en la descripción matemática de la remoción de iones Pb(II) en disolución acuosa sobre carbón activado granular, muestran que los datos de equilibrio obtenidos del estudio por lote se ajustan muy bien al modelo de Freundlich.
2. La máxima capacidad de adsorción de la columna alcanzada fue de $0,50 \text{ mgg}^{-1}$ a una altura del lecho de 10 cm, un flujo volumétrico de $1 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y una concentración de alimentación de $24,9 \text{ mgdm}^{-3}$. Este resultado muestra una reducción significativa en la capacidad de adsorción de los experimentos en columna comparado con el reportado a partir de la isoterma de Langmuir ($35,7 \text{ mgg}^{-1}$).
3. Las curvas de ruptura obtenidas a diferentes condiciones de operación de la columna, muestran que tanto el tiempo de ruptura como la capacidad de adsorción del carbón activado aumentan con un incremento en la altura del lecho, disminuyen cuando el flujo volumétrico aumenta y por último, al aumentar la concentración inicial de iones Pb(II) el tiempo de ruptura disminuye y la capacidad de adsorción aumenta.
4. Los modelos aplicados al estudio dinámico dieron buenas aproximaciones al comportamiento experimental, pero el modelo BDST se ajustó muy bien para casi todos los valores de altura, flujo volumétrico y concentración, el modelo Clark solo se puede aplicar para relaciones de C/C_o entre 0,05 y 0,5 y el modelo de Wolborska para valores de C/C_o menores que 0,2.

6. RECOMENDACIONES

Considerando que los resultados obtenidos en este trabajo pueden tener aplicación práctica, se recomienda lo siguiente:

- Estudiar el efecto de la temperatura y el pH sobre la capacidad de adsorción de iones Pb(II) en disolución acuosa tanto en el modo por lotes como en columna.
- Realizar estudios a escala piloto.
- Estudiar bajo qué condiciones es posible regenerar el carbón activado utilizado.
- Ensayar otros modelos de ajuste de las curvas de ruptura.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Jyotsna, K. Krishna, R. Chitra, K. G. Vinod, Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies, *J. Hazardous Mater.*, B125, (2005), 211-220.
- [2] L. Waihung, Ch. Hong, L. Kim-Hung, B. Shu-Ping, A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass, *Chemosphere*, 39, (1999), 2723–2736.
- [3] K. K.Wong, C. K. Lee, K. S. Low, M. J. Haron, Removal of Cu(II) and Pb(II) by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions, *Chemosphere*, 50, (2003), 23–28.
- [4] Ch. P. Dwivedi, J. N. Sahu, C. R. Mohanty, B. R. Mohan, B. C. Meikap, Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb(II) removal, *J. Hazardous Mater.*, 156, (2008), 596-603.
- [5] P. J. M. Suhas, M. M. L. Carrott, R. Carrott, Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review, *Bioresource Technology*, 98, (2007), 2301-2312.
- [6] S. X. Liu, X. Chen, X. Y. Chen, Z. F. Liu, H. L. Wang, Activated carbon with excellent chromium (VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification, *J. Hazardous Mater.*, 141, (2007), 315-319.
- [7] L. Wachowski, J. W. Sobczak, M. Hoffman, Speciation of functional groups formed on the surface of ammoxidised carbonaceous materials by XPS method, *Appl. Surf. Sci.*, 253, (2007), 4456-4461.
- [8] J. de J. Díaz-Velásquez, L. M. Carballo-Suárez J. L.Figueiredo, Thermal treatments of activated carbon catalysts under N₂O, *Carbon*, 45, (2007), 212-214.
- [9] H. F. Stoeckli, Microporous carbons and their characterization: The present state of the art, *Carbon*, 28, (1990), 1-6.
- [10] D. L. Valladares, F. Rodríguez-Reinoso, G. Zgrablich, Characterization of active carbons: the influence of method in the determination of the pore size distribution, *Carbon*, 36, (1998), 1491-1499.
- [11] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Textural and chemical characterization of microporous carbons, *Advan. Colloids Interface Sci.*, 76-77, (1998), 27-294.
- [12] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids Surf. A: Physicochemical. Eng. Aspects*, 241, (2004), 15-25.
- [13] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J.J. M. Órfão, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, 37, (1999), 1379-1389.
- [14] V. C. Taty-Costodes, H. Fauduet, C. Porte, Y. Ho, Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column, *J. Hazardous Mater.*, B123, (2005), 135-144.

- [15] G. S. Bohart, E. Q. Adams, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, (1920), 523-544.
- [16] H. C. Thomas, Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, (1944), 1664-1666.
- [17] R. A. Hutchins, New methods simplifies design of activated carbon systems, *Am. J. Chem. Eng.*, 80, (1973), 133-138.
- [18] R. M. Clark, Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems, *Environ. Sci. Technology*, 21, (1987), 573-580.
- [19] O. Hamdaoui, Removal of cooper (II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling, *J. Hazardous Mater.*, 161, (2009), 737-746.
- [20] A. Wolborska, Adsorption on activated carbon of *p*-nitrophenol from aqueous solution, *Water Res.*, 23, (1989), 85-91.
- [21] D. P. Chandra, J. N. Sahu, C. R. Mohanty, B. R. Mohan, B. C. Meikap, Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb (II) removal. *Hazardous Mater.*, 156, (2008), 596-603.
- [22] G. Issabayeva, M. K. Aroua, N. M. Sulaiman, Continuous adsorption of lead ions in a column packed with palm shell activated carbon, *J. Hazardous Mater.*, 155, (2008), 109-113.
- [23] M. K. Mondal, Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using activated tea waste: Adsorption on a fixed-bed column, *J. Environmental Management*, 90, (2009), 3266-3271.
- [24] Z. Aksu, F. Gönen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochemistry*, 39, (2004), 599-613.
- [25] M. Madhava, G. P. Chandra, K. Seshaiyah, N. V. Choudary, M. C. Wang, Activated carbon from ceiba pentandra hulls, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions; *Waste Management*, 28, (2008), 849-858.
- [26] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, H. Aït-Amar, Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. *Environmental Management*, 90, (2009), 3031-3039.
- [27] V. C. Srivastava, B. Prasad, I. M. Mishra, I. D. Mall, M. M. Swamy, Prediction of breakthrough curves for sorptive removal of phenol by bagasse fly ash packed bed, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, (2008), 1603-1613.