

Principales modelos empíricos para describir las curvas de ruptura en la operación de adsorción. Caso de estudio para la purificación de biogás con empleo de membranas

Félix Enrique Alfonso-Martínez, Lianys Ortega-Viera*, Elina Fernández-Santana, Iris Rúa-Rodríguez

Departamento de Ingeniería Química. Grupo de Ingeniería Ambiental. Universidad Tecnológica de La Habana José Antonio Echeverría (Cujae). Calle 114, No. 11901 e/ Rotonda y Ciclovía, Marianao, La Habana, Cuba
*lortega@quimica.cujae.edu.cu

RESUMEN

La adsorción es una operación unitaria de amplias aplicaciones industriales y es la adsorción en lecho fijo es la más utilizada. Por ello, el presente trabajo propone una revisión de los principales modelos empíricos para describirla, mediante un caso de estudio. Los modelos de Adams- Bohart y Wolborska, se representan mediante curvas exponenciales y los modelos BDST, Thomas, Yoon – Nelson, Dosis – Respuesta, y Clark que representan funciones sigmoideas con asíntotas en $(C/Co)= 1$. Partiendo de lo anterior, se realiza el ajuste de los modelos de Adams- Bohart y Wolborska, para la etapa inicial del proceso de remoción de sulfuro de hidrógeno del biogás, con empleo de membranas vítreas y de zeolita natural cubana al variarse la concentración del contaminante. Los resultados muestran que se obtiene mayor remoción con las membranas de zeolita natural cubana y un mejor ajuste de los modelos; significa que para ambos tipos de membranas, el incremento en la concentración del contaminante, solo acelera la saturación de las membranas, sin cambios en su comportamiento fenomenológico.

Palabras clave: adsorción, curva de ruptura, lechos fijos, modelos matemáticos.

ABSTRACT

Adsorption is a unitary operation with wide industrial applications, being the fixed bed the most used. For this reason, the aim of this work is to review the main empirical models used to describe the process of adsorption in a fixed bed, presenting the example of a case study. In this work, a review about the principal empirical models used to describe the break through curve is done. The Adams – Bohart's and Wolborska's model represent an exponential curve and the BDST, Thomas', Yoon – Nelson's, Dosage – Response, and Clark's model represent a sigmoidal behaviour with limit when $(C/Co) = 1$. Starting from de above, the fitting of Adams – Bohart's and Wolborska's model were applied to removal of hydrogen sulfide with vitreous and cuban natural zeolite membranes changing its concentration. The results show that the removal of hydrogen sulfide with the cuban natural zeolite membranes is better than the vitreous membranes. The fitting of the both models to the cuban natural zeolite membranes is better than vitreous membranes. The increase of hydrogen sulfide concentration accelerated the process without changing the phenomenological behaviour of the system.

Key words: adsorption, breakthrough curve, fixed bed, mathematical models.

INTRODUCCIÓN

Las operaciones de adsorción ocurren cuando ciertos sólidos tienen la capacidad de extraer, con preferencia, determinadas sustancias de una solución y las concentran sobre sus superficies. Los

adsorbentes sólidos se utilizan generalmente en forma granular y se caracterizan por ser porosos, debido a que las grandes superficies por unidad de masa son una característica esencial que favorece este fenómeno, ejemplo de ellos son: el carbón activado, los geles sílicos, las zeolitas, entre otros (1). La adsorción es una operación unitaria de amplias aplicaciones industriales, y es la adsorción en lecho fijo la más utilizada. Esta es una operación en estado no estacionario, por lo que su descripción matemática resulta compleja. La descripción matemática de la forma que presenta la onda de adsorción, requiere de la resolución de ecuaciones diferenciales formuladas en función del conocimiento de factores cinéticos, de equilibrio y de la etapa controladora del proceso; por lo que es más usual que se recurra al ajuste de modelos matemáticos empíricos. Son numerosos los modelos empíricos que se reportan en la literatura para describir la onda de adsorción, que han sido aplicados a diversos sistemas con resultados satisfactorios.

La curva de ruptura en la operación de adsorción

En las operaciones de adsorción en lecho fijo, el fluido que se va a tratar circula a través del lecho empacado, a una tasa de flujo constante. En el proceso de lecho fijo son importantes las resistencias a la transferencia de masa y se lleva a cabo en estado no estacionario. La eficiencia del proceso depende de la dinámica global del sistema, y no sólo de las consideraciones de equilibrio (2). Cuando el lecho fijo es atravesado por el fluido se separan gradualmente el componente de interés (contaminante) y este se purifica. Se forma una zona de transición en la cual la concentración del contaminante varía desde un máximo, al final de la zona, hasta prácticamente cero en su parte inicial. Esta zona es la porción activa del lecho y se denomina zona de adsorción. El movimiento progresivo de esta puede verse mediante la representación de las llamadas curvas de ruptura (figura 1) (3). El rendimiento de una columna de lecho fijo se representa a través del concepto de la curva de ruptura. El tiempo de ruptura y la forma de la curva son características importantes, tanto para la determinación de operación como para el establecimiento de la respuesta dinámica de la columna (4).

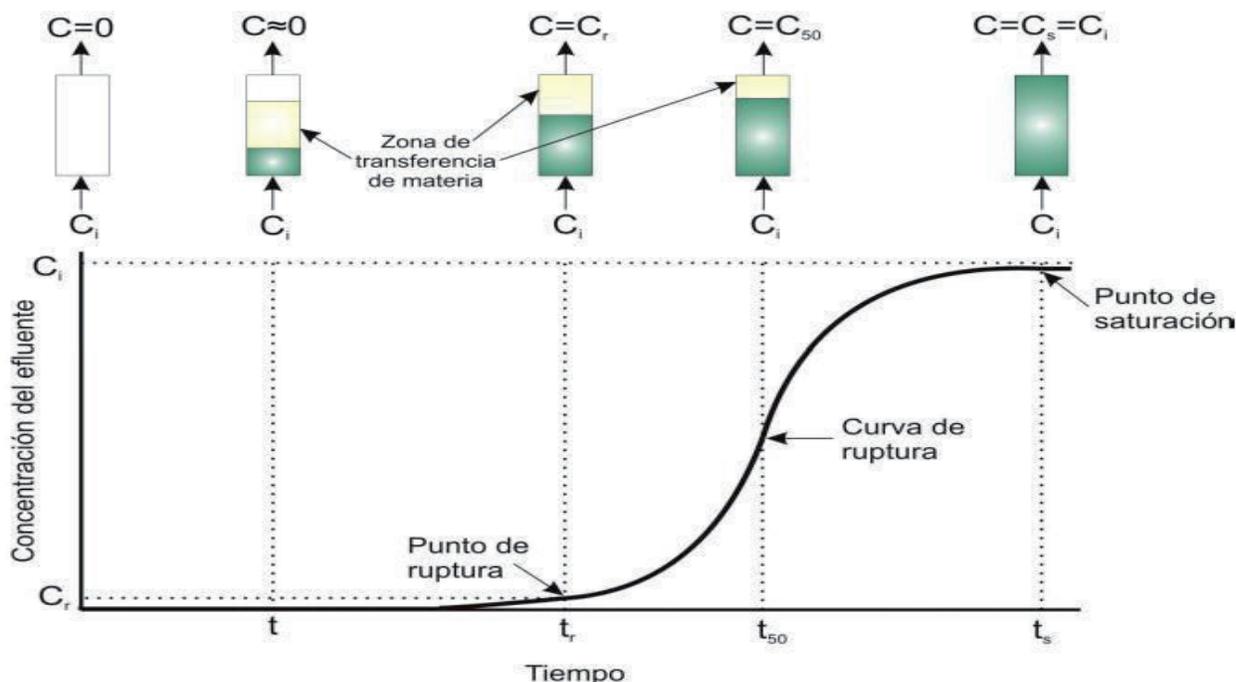


Figura 1. Representación de la curva de ruptura (3) en la adsorción.

Para la representación gráfica de la curva de ruptura, las ordenadas corresponden a la concentración del efluente y las abscisas corresponden a la duración del flujo a través de la columna (figura 1). Otra forma de graficarla es a partir de la concentración reducida (C/C_0) en función del tiempo (3).

Para el tiempo t , la concentración a la salida es prácticamente cero, tal como se observa en la figura 1. Cuando la concentración alcanza el valor límite permisible o punto de ruptura, se interrumpe el flujo, o bien se conduce a un nuevo lecho (3). Se denomina punto de ruptura, al valor máximo en la concentración del gas que se puede permitir a la salida del lecho y , al tiempo empleado para alcanzar esta concentración específica se le llama tiempo de ruptura para cada una de las condiciones de operación del lecho (2).

Con frecuencia el punto de ruptura se toma como una concentración relativa de 0.05 o 0.10 de la concentración inicial, y puesto que solamente la última porción de fluido tratado posee la concentración más elevada, la fracción media de soluto separado, desde el comienzo hasta el punto de ruptura es, con frecuencia, 0.99, o superior (3). Si la adsorción se continuase más allá del punto de ruptura, la concentración aumentaría muy rápido tal como se observa en la figura 1. Esta curva en forma de S es similar a la de los perfiles de concentración interna. Mediante un balance de materia se puede demostrar que el área limitada por la curva y la ordenada para $C/C_0 = 1.0$ es proporcional a la cantidad total de soluto adsorbido, si todo el lecho alcanza el equilibrio con la alimentación. El área hasta el tiempo t_r del punto de ruptura representa la cantidad real adsorbida.

Si la zona de transferencia de materia es estrecha con relación a la longitud del lecho, la curva de ruptura será más brusca, como en la figura 2 (a) y se utilizará la mayor parte de la capacidad del sólido, hasta el punto de ruptura. Cuando la zona de transferencia de materia coincide con la altura del lecho, la curva de ruptura está muy extendida, como en la figura 2 (b) y se utiliza menos de la mitad de la capacidad del lecho (3).

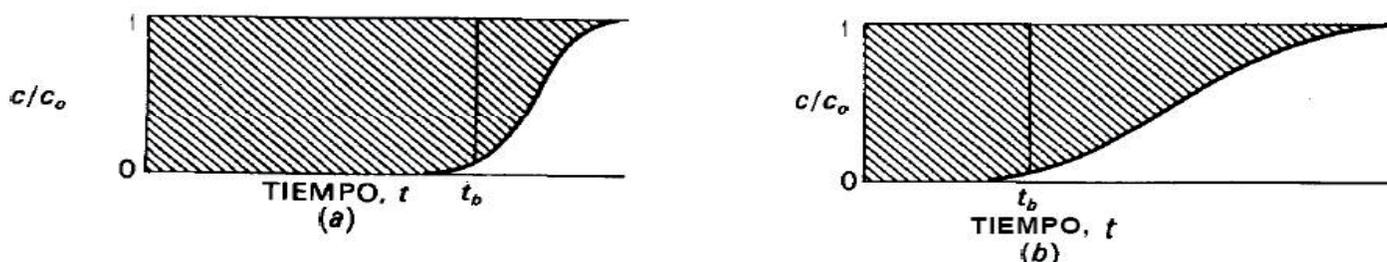


Figura 2. Curvas de ruptura: (a) una zona estrecha de transferencia de materia; (b) una zona amplia de transferencia de materia (3).

Son varios los factores que afectan la forma de la curva de ruptura: el régimen y mecanismos reales del proceso de adsorción, la naturaleza del equilibrio de la adsorción, la velocidad del fluido, la concentración del soluto en la alimentación y la longitud del lecho adsorbente. Existe una mínima altura de lecho por debajo del cual la concentración de soluto en el efluente se eleva rápidamente. Al planear nuevos procesos, lo mejor es determinar el punto de ruptura y la curva de apertura para un sistema en particular, experimentalmente, bajo condiciones tan semejantes como sea posible a aquellas que se han de hallar en el proceso (1).

Modelos de curvas de ruptura

Los modelos que a continuación se presentan pueden linealizarse para ser evaluados mediante regresión y comprobar su ajuste a los datos. De la ecuación de la recta se calculan los parámetros de cada modelo.

Modelo de Adams–Bohart. Fue desarrollado para la descripción de lechos fijos de adsorción con carbón activado (5). Este modelo supone que la velocidad de sorción es proporcional a la capacidad residual del sólido y a la concentración de la especie retenida, y se usa para describir la parte inicial de la curva de ruptura (6).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{e^{K \cdot C_0 \cdot t}}{e^{\frac{K \cdot N_0 \cdot H}{V}} - 1 + e^{K \cdot C_0 \cdot t}} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde: C_0 , concentración en el afluente (kg/m^3); C , concentración en el efluente (kg/m^3); K , constante de velocidad ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$); N_0 , capacidad de adsorción ($\text{kg}_{\text{adsorbido}}/\text{m}^3_{\text{adsorbente}}$); H , altura del lecho (m); V , velocidad lineal (m/h) y t , tiempo de servicio (h).

Para describir la parte inicial de la curva de ruptura, esta ecuación se ha simplificado y se asume que el término $e^{\frac{K \cdot N_0 \cdot H}{V}} \gg 1$, y que el punto de ruptura se alcanza para valores muy pequeños de concentración inicial $C < 0,05 \cdot C_0$, por lo que se obtiene:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K \cdot C_0 \cdot t - \frac{K \cdot N_0 \cdot H}{V} \quad (\text{Ec. 1a})$$

Esta ecuación representa una línea recta cuando se grafica en función del tiempo, y se obtiene la constante K de la pendiente y N_0 , del intercepto.

Modelo de Wolborska. Este modelo describe la distribución de la concentración en un lecho fijo para el intervalo de baja concentración de la curva de ruptura (7, 8).

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{B_0}{N_0} \cdot C_0 \cdot t - \frac{B_0 \cdot H}{V} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde: B_0 , es el coeficiente cinético de transferencia de masa externo (h^{-1}).

$$B_0 = K \cdot N_0 \quad (\text{Ec. 2a})$$

Esta ecuación es idéntica a la ecuación de Adams – Bohart, en la que el coeficiente cinético se relaciona con la constante de velocidad del modelo de Adams – Bohart ($\text{m}^3/(\text{g} \cdot \text{h})$) y la capacidad de adsorción ($\text{g}_{\text{adsorbido}}/\text{m}^3_{\text{adsorbente}}$):

Modelo Bed-Depth / ServiceTime (BDST). Este modelo se conoce como tiempo de servicio de la altura del lecho, por su traducción del inglés. Fue deducido por Hutchins, a partir del modelo de Adams – Bohart. *Este es uno de los modelos más ampliamente usados*, que describe la adsorción de metales pesados, con columnas de lecho empacado. Se basa en la medición de la capacidad de adsorción del lecho en diferentes valores de la curva de avance, ignora la resistencia a la difusión intrapartícula y la resistencia externa de película, dado 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 (9 - 11).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{K_{BDST} \cdot N_0 \cdot H \cdot t_r \cdot K_{BDST} \cdot C_0}{V}\right)}} \quad (\text{Ec. 3})$$

La forma linealizada del modelo se presenta a continuación:

$$t_r = \frac{N_0}{V \cdot C_0} \cdot H - \frac{1}{K_{BDST} \cdot C_0} \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) \quad (\text{Ec. 3a})$$

Este modelo predice la relación entre la altura del lecho y del tiempo de ruptura (t_r), ya que requiere de la realización de experimentos a diferentes alturas del lecho. En este caso la concentración del efluente se toma como el valor permisible del contaminante a la salida del sistema. Debido a las ventajas que ofrece, se emplea en la realización del escalado del sistema, a partir de ensayos de laboratorio, manteniendo la carga hidráulica constante en ambas escalas (11).

Modelo de Thomas. Este modelo es uno de los más generales y utilizados para describir el comportamiento de biosorción en columnas de lecho fijo. Su principal limitación es que su derivación se basa en una cinética de segundo orden y considera que está controlada por la transferencia de masa en la interface (6). Es muy utilizado para conocer la máxima capacidad de adsorción del material adsorbente y la constante cinética.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{K_{Th} \cdot q_0 \cdot X}{Q} - t \cdot K_{Th} \cdot C_0\right)}} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde los nuevos términos son: K_{Th} , es la constante de velocidad del modelo de Thomas (mL/(h·mg)); q_0 , es la capacidad de adsorción máxima del adsorbente (mg/g); X , es la cantidad de adsorbente en la columna (g); Q , es la velocidad del fluido (mL/h). La ecuación linealizada se muestra a continuación:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{Th} \cdot q_0 \cdot X}{Q} - t \cdot K_{Th} \cdot C_0 \quad (\text{Ec. 4a})$$

Modelo de Yoon – Nelson. Este modelo simple está dirigido a la adsorción de vapores o gases en carbón activo. Supone que la velocidad con la que disminuye la probabilidad de adsorción para cada molécula de adsorbato, es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y a la probabilidad de que no se adsorba sobre el adsorbente. No requiere de datos detallados sobre las características del adsorbato, el tipo de adsorbente y las propiedades físicas del lecho de adsorción (12 - 14).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{e^{(t \cdot K_{YN} - \tau \cdot K_{YN})}}{1 + e^{(t \cdot K_{YN} - \tau \cdot K_{YN})}} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde: K_{YN} , es la constante de Yoon-Nelson (h^{-1}); τ , es el tiempo requerido para adsorber el 50 % del adsorbato inicial (h). La ecuación linealizada se muestra a continuación:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = t \cdot K_{YN} - \tau \cdot K_{YN} \quad (\text{Ec. 5a})$$

Modelo de Dosis – Respuesta (Modelo de Yan): Este modelo, que se ha utilizado con frecuencia en farmacología para describir diferentes tipos de procesos, se emplea en la actualidad para describir los procesos de biosorción en columna. Tiene una importancia relativa ya que describe, normalmente, la curva completa de ruptura con gran exactitud y minimiza el error en los resultados al aplicar el modelo de Thomas. Sin embargo, es difícil relacionar el parámetro empírico “a” con las condiciones experimentales, por lo que resulta prácticamente imposible la realización de un cambio de escala del sistema (8, 10, 14, 15).

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q \cdot C_0 t}{q_0 \cdot m}\right)^a} \quad (\text{Ec. 6})$$

La linealización de esta ecuación es:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = a \cdot \ln(Q \cdot t) - a \cdot \ln\left(\frac{q_0 \cdot m}{C_0}\right) \quad (\text{Ec. 6a})$$

Modelo de Clark: 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 (7).

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{1}{1+A \cdot e^{-rt}} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde: n , es la constante de Freundlich; A y r ; las constantes de Clark. La ecuación linealizada se muestra a continuación:

$$\ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right] = -r \cdot t - \ln A \quad (\text{Ec. 7a})$$

CASO DE ESTUDIO. Purificación del biogás con empleo de membranas vítreas y de zeolita natural cubana

Estas membranas se obtienen mediante un proceso de síntesis que transita por las operaciones unitarias siguientes: molienda, tamizado, mezclado, prensado y, por último, un tratamiento térmico. Para la obtención de las membranas vítreas, se emplean: vidrio borosilicato, carbón vegetal, óxido de zinc (ZnO(s)) y etilenglicol. En el caso de las membranas de zeolita natural, se utilizan las materias primas antes mencionadas y se sustituye el vidrio borosilicato por la zeolita natural del tipo Clinoptilolita, procedente del yacimiento de Tasajeras, provincia Villa Clara (16).

En la purificación del biogás que emplea las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, se alcanzan porcentajes de remoción de sulfuro de hidrógeno ($\text{H}_2\text{S(g)}$) del 98.87 % y del 99.69 %, respectivamente. Se aprecia un incremento en la remoción de $\text{H}_2\text{S(g)}$, según se aumenta la masa de ZnO(s) en ellas. Las membranas vítreas con que se alcanzan los mayores valores en la remoción de $\text{H}_2\text{S(g)}$ son aquellas que se elaboran con 3.16 g de ZnO(s) y partículas de carbón con diámetros inferiores a los 0.067 mm, y para las membranas de zeolita natural cubana, aquellas que se elaboran con 2.37 g de ZnO(s) y partículas de carbón con diámetros inferiores a los 0.067 mm. Este comportamiento se atribuye a la reacción química entre ambas sustancias, según la ecuación 8, que ha sido confirmado mediante estudios de difracción de rayos x (17).



Sin embargo, debido a que la masa de $\text{H}_2\text{S(g)}$ removida es superior a la que estequiométricamente puede reaccionar, el proceso de purificación del biogás ocurre, además, por otros de adsorción física y química. Los porcentajes de remoción de $\text{H}_2\text{S(g)}$, cuando se emplean las membranas vítreas, son menores que los de las membranas de zeolita natural cubana, porque en estas la remoción de $\text{H}_2\text{S(g)}$ se debe a que ocurren ambos fenómenos: la adsorción física y química, a diferencia de las primeras en las que sólo ocurre la adsorción física (18).

Para modelar matemáticamente el proceso de purificación del biogás, con ambos tipos de membranas, se debe tener en cuenta la diversidad de sustancias en la composición del biogás y la complejidad estructural de las membranas, que se pueden tratar como lechos fijos de adsorción. Ante la complejidad de este sistema, es necesario recurrir a modelos empíricos.

MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se emplean 12 membranas: seis vítreas y seis de zeolita natural cubana, con el objetivo de realizar tres corridas experimentales con una réplica. Todas las membranas poseen en su composición 3.16 g de ZnO(s) y se sintetizaron a partir de partículas de carbón vegetal, con diámetros inferiores a 0.067 mm, según la metodología propuesta por Bárcenas (16), la masa total de

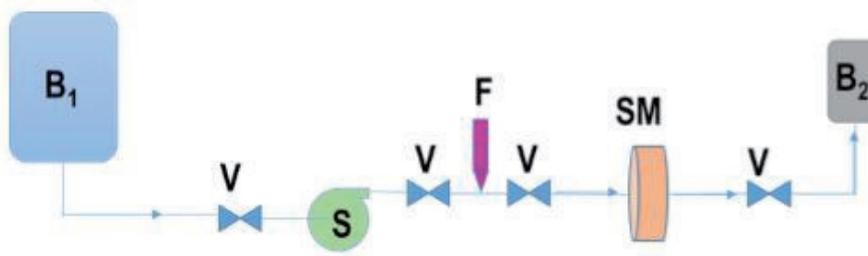
las membranas es igual a 20 g. Las características geométricas de las membranas empleadas se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Características geométricas de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana empleadas en el proceso de purificación del biogás

Características geométricas	Membranas vítreas	Membranas de zeolita
Diámetro	0.0504 m (\pm 0.0005 m)	0.0504 m (\pm 0.0005 m)
Espesor	0.0064 m (\pm 0.0002 m)	0.0069 m (\pm 0.0002 m)

Descripción del sistema experimental empleado en la purificación del biogás

El sistema experimental empleado en el proceso de purificación del biogás con membranas vítreas y de zeolita natural cubana a escala de laboratorio, trabajó a temperatura ambiente (27 °C) y a presión atmosférica (101.3 kPa). Se conformó con una bolsa de nailon *STEDIM* de 50 L de capacidad, que se llenó con biogás obtenido a partir de heces de ganado vacuno. Esta bolsa fue conectada a un sistema cerrado, conformado por un flujómetro (marca *GraccoGearAssy G3000*, *Meter-PartNumber 239-716* (5-230 L/h)), un soporte para las membranas y un conjunto de seis bolsas de nailon *STEDIM* de 1 L de capacidad. Para las conexiones se utilizan mangueras de silicona y presillas, que garantizan la hermeticidad del sistema (figura 3).



Leyenda: B1: Bolsa de 50 L *STEDIM* con biogás, S: Soplador, F: Rotámetro, SM: Soporte para las membranas, B2: bolsas *STEDIM* de 1 L, V: Válvulas

Figura 3. Sistema experimental empleado en la purificación del biogás, a escala de laboratorio.

Una vez realizadas y selladas todas las conexiones, para garantizar la hermeticidad del sistema, se abre la válvula para que circule el biogás. Al comenzar y finalizar el proceso de purificación, se determinaron las fracciones volumétricas de metano ($\text{CH}_4(\text{g})$), dióxido de carbono ($\text{CO}_2(\text{g})$) y $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ presentes en el biogás, recolectados en las bolsas. Para determinar la composición de biogás, se emplea un analizador portátil automático, modelo MX21 (0 – 200 mg/L), que cuenta con detectores de $\text{CH}_4(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, entre otros gases. Este equipo se acopló a la bolsa que contiene el biogás para realizar su lectura en la pantalla.

El biogás para realizar las corridas experimentales posee una composición inicial de 65 % de $\text{CH}_4(\text{g})$, 33 % de $\text{CO}_2(\text{g})$, y 0.2 % de otros gases, expresados en fracciones volumétricas. Para la operación del sistema, que se muestra en la figura 3, se desarrollaron tres experimentos, con una réplica a tres valores diferentes en la concentración inicial de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ en el biogás(Co), como se muestra en la tabla 2, para un total de 12 corridas experimentales.

Las mediciones de la concentración final de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ en el biogás (C) se realizaron a intervalos de 1 hora, para determinar el tiempo en el que se alcanza el valor de 0.1 %, considerado el punto de ruptura, en el que se detiene el proceso.

Tabla 2. Variables de operación del sistema experimental para la purificación del biogás con membranas vítreas y de zeolita natural cubana

Flujo del biogás (m ³ /h)	Velocidad (m/h)	Co _{(H₂S(g))} (%)	Temperatura (°C)	Presión (kPa)	Densidad del H ₂ S(g) (kg/m ³)
15·10 ⁻³	7.52	1.52	27	101.3	1.38
		1.78			
		1.96			

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del proceso de remoción de H₂S(g) del biogás para las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, se representan en las figuras 4 y 5, respectivamente.

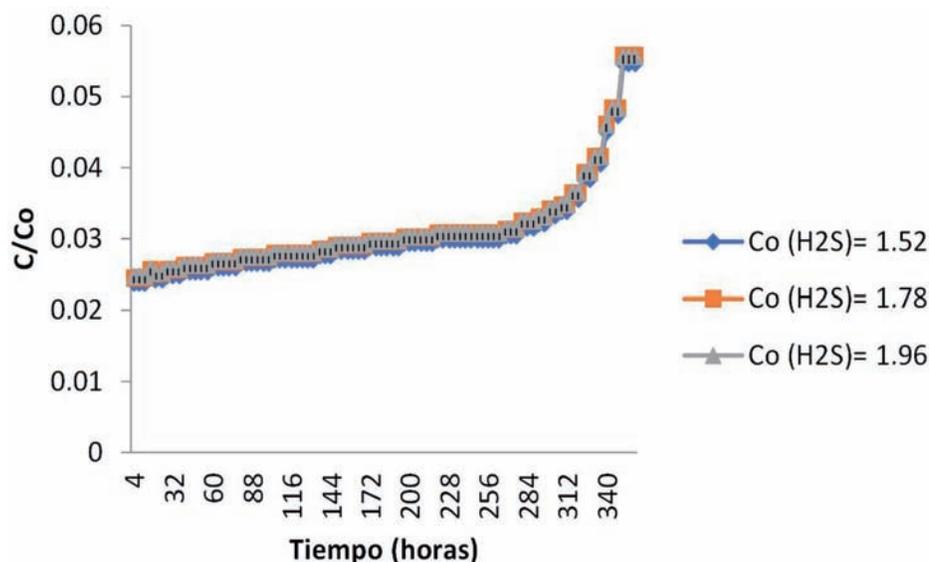


Figura 4. Comportamiento de la remoción de H₂S(g) presente en el biogás, con membranas vítreas.

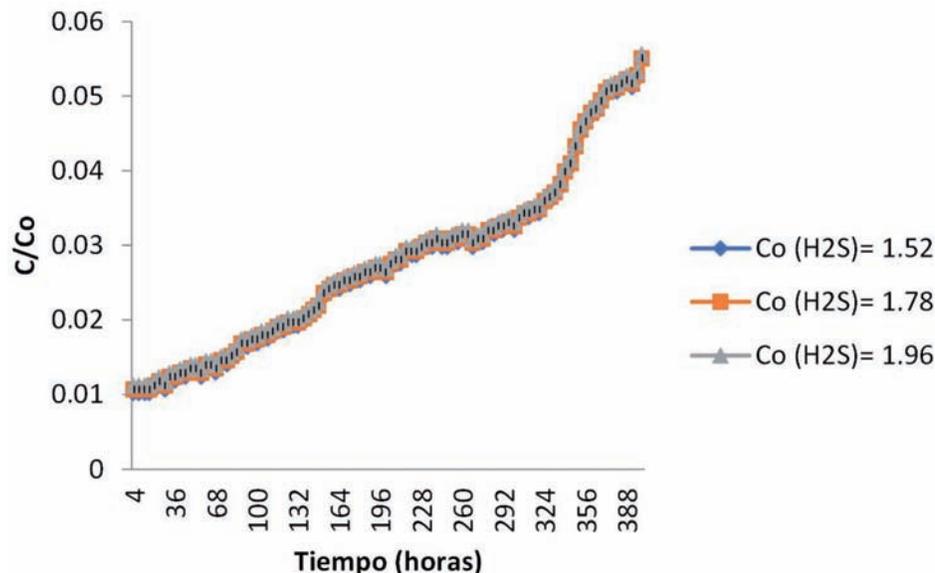


Figura 5. Comportamiento de la remoción de H₂S(g) presente en el biogás, con membranas de zeolita natural cubana.

Como se aprecia, existe prácticamente un solapamiento de las curvas para las tres diferentes concentraciones de H₂S(g) en el biogás, lo que indica que, para bajas concentraciones de este gas, se obtiene similar comportamiento. No obstante, se aprecia que el tiempo de ruptura disminuye proporcionalmente con el aumento de la concentración del H₂S(g) en el biogás (tabla 3).

Tabla 3. Tiempos de ruptura obtenidos para las membranas vítreas y de zeolita natural cubana a diferentes concentraciones del $H_2S(g)$ en el biogás

$Co_{(H_2S(g))}$ (%)	Tiempos de ruptura (t_r) (horas)	
	Membrana vítrea	Membrana de zeolita natural cubana
1.52	186	214
1.78	180	200
1.96	174	186

Estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura (2), es posible predecir el comportamiento de las curvas de ruptura al variar ligeramente la concentración del contaminante. Es notable la diferencia entre los valores para los dos tipos de membranas, se aprecia que se logra mayor remoción con las membranas de zeolita natural cubana, en comparación con las vítreas; al obtenerse mayores tiempos de ruptura para las tres composiciones del $H_2S(g)$ en el biogás.

Los experimentos se detuvieron al alcanzar el punto de ruptura, solo se obtuvo el comportamiento inicial del proceso de purificación del biogás con las membranas vítreas y de zeolita natural cubana. Por tanto, solo fue posible probar los modelos de Adams – Bohart (Ec. 1a) y de Wolborska, (Ec. 2), que describen la parte inicial de la curva de ruptura. Los resultados obtenidos mediante regresión lineal, para ambos tipos de membranas, se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados del ajuste lineal para la zona inicial de las curvas de remoción del $H_2S(g)$ presente en el biogás, según los modelos de Adams – Bohart y Wolborska

$Co_{(H_2S(g))}$ (%)	Membrana vítrea	Membrana de zeolita natural cubana
1.52	$y = 0.006x - 3.7902$	$y = 0.0158x - 4.5058$
	$R^2 = 0.742$	$R^2 = 0.9701$
1.78	$y = 0.0059x - 3.7561$	$y = 0.0155x - 4.4659$
	$R^2 = 0.7416$	$R^2 = 0.971$
1.96	$y = 0.0058x - 3.7483$	$y = 0.0151x - 4.4269$
	$R^2 = 0.7391$	$R^2 = 0.9718$

Como se aprecia en la tabla 4, las ecuaciones de las líneas rectas que se ajustan mejor a las curvas de rupturas, para las diferentes concentraciones de $H_2S(g)$ en el biogás, muestran similares resultados para cada tipo de membrana. Al comparar los resultados entre ambos tipos de membranas se obtiene un mejor ajuste para las membranas de zeolita natural cubana, lo que supone que la velocidad de sorción del $H_2S(g)$ es proporcional a la capacidad residual de la membrana y a la concentración de $H_2S(g)$ retenida en esta. Estos resultados ratifican que las pequeñas variaciones en la composición del $H_2S(g)$, presente en el biogás, no provocan variaciones evidentes en el comportamiento fenomenológico del sistema, sino que se obtiene una saturación más rápida de las membranas al incrementarse la concentración del $H_2S(g)$ en el biogás.

A partir de la pendiente y el intercepto de las ecuaciones del ajuste lineal, fueron determinados los valores de los parámetros para las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, que se muestran en las tablas 5 y 6, respectivamente.

Los parámetros del modelo muestran valores similares para cada tipo de membrana. Este resultado es el esperado si se tiene en cuenta la similitud entre las ecuaciones del ajuste lineal. Como puede apreciarse, los valores en la capacidad de adsorción se incrementan ligeramente con el aumento de la concentración del $H_2S(g)$ en el biogás, lo cual coincide con lo planteado en la literatura (1).

Tabla 5. Valores de los parámetros de los modelos de Adams – Bohart y Wolborska obtenidos para la remoción del $H_2S(g)$ del biogás con el empleo de membranas vítreas

Membranas vítreas				
$Co_{(H_2S(g))}$ (%)	Adams – Bohart		Wolborska	
	Parámetros	Valores	Parámetros	Valores
1.52	K ($m^3 \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$)	0.29	Bo (h^{-1})	4515.59
	No ($kg \cdot m^{-3}$)	15571		
1.78	K ($m^3 \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$)	0.24	Bo (h^{-1})	4413.36
	No ($kg \cdot m^{-3}$)	18389		
1.96	K ($m^3 \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$)	0.21	Bo (h^{-1})	4404.12
	No ($kg \cdot m^{-3}$)	20972		

Tabla 6. Valores de los parámetros los modelos de Adams – Bohart y Wolborska obtenidos para la remoción del $H_2S(g)$ del biogás, con el empleo de membranas de zeolita natural cubana

Membranas de zeolita natural cubana				
$Co_{(H_2S(g))}$ (%)	Adams – Bohart		Wolborska	
	Parámetros	Valores	Parámetros	Valores
1.52	K ($m^3 \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$)	0.75	Bo (h^{-1})	4890.75
	No ($kg \cdot m^{-3}$)	6521		
1.78	K ($m^3 \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$)	0.63	Bo (h^{-1})	4859.19
	No ($kg \cdot m^{-3}$)	7713		
1.96	K ($m^3 \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$)	0.56	Bo (h^{-1})	4841.76
	No ($kg \cdot m^{-3}$)	8646		

CONCLUSIONES

1. El análisis matemático de estas ecuaciones demuestra que los modelos de Adams-Bohart y Wolborska se corresponden con una ecuación exponencial, por lo que solo describen la parte inicial de la curva de ruptura. Los restantes modelos se corresponden con funciones sigmoideas con asíntota en $(C/Co) = 1$ cuando el tiempo tiende al infinito.
2. Los modelos de Adams-Bohart y Wolborska se ajustan mejor a la remoción de sulfuro de hidrógeno del biogás cuando se emplean membranas de zeolita natural cubana que al utilizar membranas vítreas.
3. Se comprobó la mayor capacidad de remoción de las membranas de zeolita natural cubana en comparación con las membranas vítreas.
4. Las pequeñas variaciones de la composición del sulfuro de hidrógeno en el biogás no producen variaciones en el comportamiento fenomenológico del sistema, solo se acelera la saturación de las membranas con el aumento de su concentración y disminuyen proporcionalmente el tiempo de ruptura.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Treybal, R. Operaciones de Transferencia de Masa. Segunda Edición. México: McGraw-Hill, 1980. 687 – 707.
2. Geankoplis, C. Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias. Tercera Edición. México: CEC-SA, 1998. 777 – 783.

3. McCabe, W.; Harriott, P.; Smith, J. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. España: McGraw-Hill, 1998. 804 – 810.
4. Villada, Y.; Hormaza, A.; Casis, N. Uso de la cascarilla de arroz para la remoción de azul de metileno en columnas de lecho empacado, *TecnoLógicas*, vol. 17, (33): 43-54, 2014.
5. Ferradas, A.; Trujillo, H. Estudio de un sistema de tratamiento para la remoción de fenoles del efluente industrial de la refinería de Iquitos con carbón activado granular. Tesis de grado. Universidad Nacional de Ingeniería, 2013.
6. Coca, Y. Remoción de azul de metileno en medio acuoso utilizando residuos agrícolas de sorgo (RAS). Tesis de grado. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Cuba, 2016.
7. Valencia, J.; Castellar, G. Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* (66): 141-158, marzo 2013.
8. Pazin, N.; Dos Santos, K. Enseñanza del Laboratorio de Ingeniería Química basado en proyecto: adsorción de gas con cáscara de plátano. *Research, Society and Development*, 9 (3): 1-25, marzo 2020.
9. Hormaza, A.; Villada, Y.; Orrego, L. Remoción de azul brillante mediante columnas empacadas usando tuza de maíz. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 5 (1): 57- 68, junio 2014.
10. Lara, J.; Tejada, C.; Villabona, A.; Arrieta, A.; Granados, C. Adsorción de plomo y cadmio en sistema continuo de lecho fijo sobre residuos de cacao. *Rev.ion*.29(2):113-124, octubre 2016.
11. Castellar, G.; Cely, M.; Cardozo, B.; Angulo, E.; Plaza, M. Adsorción del colorante azul directo 2 sobre borra de café en una columna de lecho fijo a escala de laboratorio. *Revista U.D.C.A Actualidad &Divulgación Científica* 21 (2): 531 – 541, diciembre 2018.
12. Tejada, C.; Gallo, J.; Moscote, J.; Villabona, A.; Acevedo, D. Adsorción competitiva de plomo y níquel sobre cáscara de ñame y bagazo de palma en sistema continuo. *Biotechnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial* 16 (1): 52-61, junio 2018.
13. Tejada, C.; Villabona, A.; Álvarez, G.; Jattin, L.; Granados, C. Influencia de la altura del lecho sobre el comportamiento dinámico de columna de lecho fijo en la biosorción de mercurio. *TecnoLógicas* 20 (40): 71-81, agosto 2020.
14. Calero, M.; Blazquez, G.; Hernáinz, F.; Ronda, A.; Martín, M. Biosorción de cobre con corteza de pino en columna de lecho de fijo: Optimización de las variables del proceso. *Afinidad LXIX* (559): 175-184, septiembre 2012.
15. Vera, L.; Bermejo, D.; Uguña, M.; García, N.; Flores, M.; Brazales, D. Modelado en columna de lecho fijo para la bioadsorción de Cd^{2+} y Pb^{2+} con cáscara de cacao. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 34 (4): 611-620, enero 2018.
16. Bárcenas, L. Obtención de membranas vítreas para tratamientos de residuales líquidos. Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería Química, Centro de Estudios de Ingeniería de Procesos, Instituto Superior Politécnico «José Antonio Echeverría» Cujae, Cuba, 2013.
17. Ortega, L. Purificación de biogás empleando membranas vítreas y de zeolita natural cubana Tesis de doctorado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana «José Antonio Echeverría» Cujae, Cuba, 2017.
18. Ortega, L.; Gzregorowski, M.; Rodríguez, S.; Fernández, E. “Purificación de biogás empleando membranas vítreas y zeolita natural”, III Congreso Internacional de Ingeniería Química, Biotecnológica y Alimentaria (III CIIQBA 2014), Cuba, 2014.