Funciones de padé para la modelación de datos de adsorción

Didilia I. Mendoza-Castillo [2], Adrián Bonilla-Petriciolet [1*], Juan Jáuregui-Rincón [2]

[1] Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Depto. de Ing. Química. Av. López Mateos 1801, Aguascalientes, Aguascalientes, C.P. 20256, México. [2] Universidad Autónoma de Aguascalientes, Depto. de Ing. Bioquímica. Av. Universidad 940, Aguascalientes, Aguascalientes, C.P. 20100, México

Padé functions for the modeling of adsorption data

Funcions de Padé per a la modelació de dades d'adsorció

Recibido: 1 de noviembre de 2009; revisado: 14 de abril de 2010; aceptado: 19 de mayo de 2010

RESUMEN

En este estudio se describe la aplicación de funciones de Padé en la modelación de datos cinéticos y de equilibrio de adsorción. Específicamente, se realiza un comparativo del proceso de ajuste de datos usando este tipo de funciones racionales y modelos clásicos del área. Como caso de estudio, se analiza la adsorción de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso. Los resultados obtenidos indican que las funciones de Padé son modelos alternativos y flexibles para mejorar los resultados del proceso de correlación de datos de adsorción.

Palabras clave: Adsorción, Funciones de Padé, Cadmio, Carbón de Hueso

SUMMARY

In this study, we report the application of Padé approximants for fitting of adsorption kinetic and equilibrium data. Specifically, we have compared the results of data fitting using these rational functions and those obtained with conventional adsorption models. The adsorption of cadmium ions from water by bone char was used as case of study. Our results show that Padé approximants is an alternative and flexible approach to improve the results of adsorption data modeling.

Key words: Adsorption, Padé functions, Cadmium, Bone char

RESUM

En aquest estudi, es descriu l'aplicació de funcions de Padé en la modelització de dades cinètiques i d'equilibri d'adsorció. Específicament, es realitza un estudi comparatiu del procés d'ajust de dades usant aquest tipus de funcions racionals i models clàssics de l'àrea. Com a cas d'estudi, s'analitza l'adsorció de cadmi en solució aquosa emprant carbó d'os. Els resultats obtinguts indiquen que les funcions de Padé són models alternatius i flexibles per millorar els resultats del procés de correlació de dades d'adsorció.

Mots clau: Adsorció, Funcions de Padé, cadmi, Carbó d'os.

Autor de correspondencia:
e-mail: petriciolet@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

Los procesos de adsorción, principalmente aquellos basados en la aplicación de adsorbentes de bajo costo tales como biomasas, residuos o subproductos industriales, son tecnologías efectivas y económicas que presentan una sencilla implementación y operación para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados por sustancias orgánicas e inorgánicas (Volesky, 2001; Liu y Liu, 2008; Sud et al., 2008).

En la literatura se ha reportado una gran variedad de materiales adsorbentes sintéticos y naturales que pueden emplearse para la remoción de diversos compuestos tóxicos presentes en efluentes acuosos (Ko et al., 2004; Horsfall y Spiff, 2005; Wankasi et al., 2006; Igwe y Abia, 2007; Basha et al., 2008; Bonilla-Petriciolet et al., 2008; De la Rosa et al., 2008; Sud et al., 2008). Generalmente, el comportamiento de adsorción de estos materiales es evaluado a través de la realización de estudios cinéticos y de equilibrio donde se analiza el efecto de la temperatura, pH, concentración y fuerza iónica, entre otros parámetros. La información experimental obtenida en dichos estudios es utilizada posteriormente en una etapa de modelación con el objeto de obtener expresiones matemáticas teóricas o empíricas que describan al sistema evaluado y puedan emplearse para fines de interpretación y predicción (interpolación o extrapolación). Es conveniente indicar que dicha modelación es necesaria y fundamental para el diseño y operación de equipos destinados al tratamiento de efluentes contaminados. Por tanto, modelos y estrategias de correlación adecuadas deben ser utilizadas en esta etapa de simulación.

Una gran variedad de modelos teóricos, semi-teóricos y empíricos se encuentra disponible en la literatura para la representación de datos cinéticos y de equilibrio de adsorción. Generalmente, los modelos clásicos de Langmuir y Freundlich son utilizados para la correlación de isotermas; mientras que los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden son empleados en el estudio de datos cinéticos (Liu y Liu, 2008). Para el caso de la adsorción de un solo componente, los modelos convencionales presentan dos ó tres parámetros de ajuste; aunque existen otras expresiones, generalmente empíricas, con un mayor número de parámetros (Beolchini et al., 2003; Basha et al., 2008). Si bien es cierto que se dispone de varios modelos teóricos para la correlación de datos cinéticos y de equilibrio de adsorción, estos modelos presentan limitaciones significativas en la representación de algunos sistemas. Es importante considerar que la modelación y descripción del fenómeno de adsorción es compleja debido principalmente al carácter heterogéneo de las propiedades microscópicas del adsorbente (en forma particular sitios activos del mismo) y a los procesos de transferencia de masa que se llevan a cabo (Liu y Liu, 2008). Bajo este contexto, los modelos empíricos son una opción atractiva, y en algunas ocasiones también necesaria y factible, para obtener correlaciones con mayor exactitud que puedan emplearse para fines de diseño y escalamiento.

Las funciones racionales basadas en expresiones polinomiales han sido aplicadas exitosamente para la representación de funciones no lineales y su uso también se ha extendido a la correlación de datos experimentales asociados a diversas propiedades fisicoquímicas (Focke y Plessis, 2004; Langa et al., 2007; Guerrero et al., 2008). En forma particular, las funciones de Padé son expresiones polinomiales que pueden proporcionar una aproximación adecuada de una función altamente no lineal dentro de un intervalo definido empleando un número reducido de parámetros de ajuste (Focke y Plessis, 2004; Guerrero et al., 2008). Es importante mencionar que las funciones de Padé y los modelos de isotermas y cinéticas de adsorción tienen una estructura matemática equivalente. Además, algunos modelos cinéticos e isotermas se pueden derivar a través de este tipo de funciones racionales (Kakiuchi et al., 2002).

Considerando lo anterior, este trabajo describe la aplicación de las funciones de Padé para la modelación de cinéticas e isotermas de adsorción. Como caso de estudio se han utilizado datos experimentales obtenidos de la remoción de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso. Dicha información experimental fue modelada empleando expresiones cinéticas e isotermas convencionales y los resultados obtenidos fueron comparados con respecto a las correlaciones realizadas con funciones de Padé. Finalmente, este estudio describe brevemente las ventajas del uso de funciones racionales para la modelación de datos de adsorción.

DESCRIPCIÓN DE FUNCIONES DE PADÉ PARA LA MODELACIÓN DE DATOS DE ADSORCIÓN

Las expresiones de Padé son funciones racionales que involucran a dos funciones polinomiales. Específicamente, una función de Padé puede definirse como

$$f = \frac{\sum_{i=0}^{m} \alpha_i x^i}{\sum_{i=0}^{n} \beta_i x^i} \qquad (1)$$

donde f es la variable dependiente, x es la variable independiente, α_i y β_i son los parámetros de ajuste de la función de Padé, respectivamente. Este tipo de funciones proporcionan correlaciones adecuadas dentro de un intervalo cerrado y pueden representar funciones no lineales complejas empleando un número reducido de parámetros (Focke y Plessis, 2004; Guerrero et al., 2008). El orden de los polinomios determina la capacidad de correlación de la función de Padé. Generalmente, polinomios de grado (m, n) <= 2 son suficientes para la modelación de propiedades fisicoquímicas (Focke y Plessis, 2004; Guerrero et al., 2008). No obstante, polinomios de mayor grado pueden utilizarse para obtener correlaciones con mayor precisión.

Como se había mencionado, algunos modelos de isoterma o expresiones cinéticas de adsorción pueden derivarse a partir de este tipo de funciones racionales. Por ejemplo, la isoterma teórica de Langmuir es un modelo clásico y fundamental que considera un proceso de adsorción de monocapa donde los sitios activos del adsorbente son equivalentes en términos de energía. Este modelo se define como

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \qquad (2)$$

donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio, C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio, q_m es la capacidad máxima teórica para una monocapa del adsorbente y K es la constante de equilibrio de Langmuir,

respectivamente. Este modelo de isoterma corresponde a la siguiente función de Padé

$$f = \frac{\alpha_0 + \alpha_1 x}{\beta_0 + \beta_1 x} \quad (3)$$

siendo $f = q_e$ x = C_e, $\alpha_0 = 0$, $\beta_0 = 1$, $\alpha_1 = q_m K$ y $\beta_1 = K$. Esta analogía ha sido observada en otros estudios, por ejemplo, se puede mencionar el trabajo reportado por Kakiuchi et al. (2002).

Por otra parte, algunos modelos cinéticos ampliamente utilizados en la literatura también pueden derivarse empleando funciones de Padé. Con fines ilustrativos, considere el modelo de pseudo-segundo orden que se define como

$$q_t = \frac{q_{te}^2 k_2 t}{1 + q_{te} k_2 t} \quad (4)$$

donde q_t es la capacidad de adsorción en el tiempo t, q_{te} es la capacidad teórica de adsorción en el equilibrio y k_2 es la velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden, respectivamente. Este modelo cinético nuevamente corresponde a la función de Padé descrita por la Ec. (3) donde $f = q_t$, x = t, $\alpha_0 = 0$, $\beta_0 = 1$, $\alpha_1 = q^2_{te} k_2$ y $\beta_1 = q_{te} k_2$

Entonces, las observaciones anteriores sugieren que la Ec. (1) puede utilizarse para derivar una gran variedad de modelos alternativos para la correlación de datos de adsorción. Es importante indicar que las funciones racionales obtenidas a partir de la Ec. (1) deben satisfacer las siguientes restricciones para el caso de un modelo cinético ó isoterma de adsorción: $q_t \rightarrow 0$ cuando $t \rightarrow 0$ y $q_e \rightarrow 0$ cuando $C_e \rightarrow 0$. Por tanto, es conveniente definir $\alpha_0 = 0$ en las expresiones obtenidas a partir de la Ec. (1) para la modelación de datos cinéticos y de equilibrio de adsorción.

En este estudio se ilustra la aplicación de estas funciones racionales como una alternativa para la correlación de isotermas y cinéticas de adsorción. Dichos modelos fueron comparados con respecto a los resultados obtenidos empleando expresiones cinéticas y modelos de isotermas clásicas.

CASOS DE ESTUDIO: ADSORCIÓN DE CADMIO EN SOLUCIÓN ACUOSA EMPLEANDO CARBÓN DE HUESO

En este trabajo se utilizó como caso de estudio la información experimental correspondiente a cinéticas e isotermas adsorción de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso. Los datos experimentales fueron obtenidos empleando carbón de hueso grado comercial. Es importante indicar que el carbón de hueso es un adsorbente con propiedades atractivas para la remoción de diferentes contaminantes del agua tales como los fluoruros y metales pesados (Cheung et al., 2002; Ko et al., 2004; Medellín-Castillo et al., 2007). De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, Ko et al. (2001; 2003) y Cheung et al. (2003) han reportado la aplicación de dicho adsorbente en la remoción de cadmio en soluciones acuosas a 20 ºC y pH 5. Considerando lo anterior, en el presente trabajo se han estudiado otras condiciones experimentales para evaluar la capacidad de adsorción de cadmio de dicho material.

La siguiente metodología fue utilizada para la realización de los experimentos de adsorción. En primera instancia, el carbón de hueso fue lavado con agua desionizada y tratado con una solución de HNO_3 1 N previamente a la realización de los experimentos. Posteriormente, el adsorbente fue secado a 110 ºC durante 5 horas. Se realizó una reducción de tamaño hasta obtener un partícula de dimensión 40 – 50 mallas. Para este adsorbente, se realizaron análisis para determinar la morfología superficial y propiedades texturales. Los resultados obtenidos en estos análisis indicaron que el carbón de hueso posee una estructura meso-porosa con una distribución mono-modal del tamaño de poro cuyo valor es de 34.5 Å y un área superficial de 810 m^2/g (ver Figura 1).

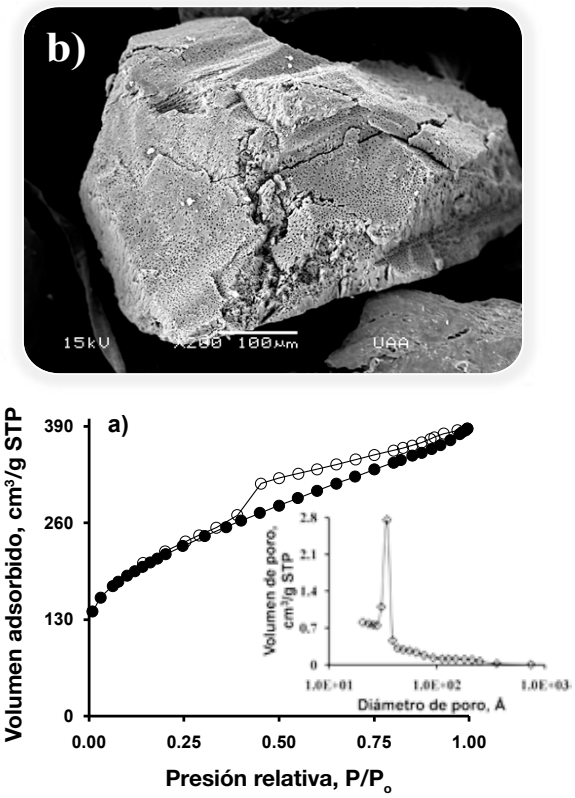

Figura 1. *(a) Isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno (a 77.35 K) y distribución del tamaño de poro del carbón de hueso. (b) Micrografía de barrido electrónico del carbón de hueso previo a la adsorción de iones de Cd^{+2} en solución acuosa.*

Para los experimentos de adsorción, se empleó una relación sorbente-sorbato de 4 mg/mL. Las soluciones de cadmio fueron preparadas con nitrato de cadmio grado reactivo y agua desionizada. Los estudios se realizaron empleando soluciones con concentración inicial de 10 – 100 mg/L. Todos los experimentos se realizaron a 30 ºC y bajo un régimen de agitación constante de 200 rpm. Las cinéticas e isotermas se realizaron a dos niveles de pH: 2 y 3. El adsorbente fue equilibrado al pH deseado y, en todos los casos, acido nítrico diluido fue utilizado para acondicionar al adsorbente y realizar el ajuste de pH en las soluciones de cadmio.

En el caso de los estudios cinéticos, el adsorbente y la solución interactuaron por diferentes intervalos de tiempo y la concentración remanente del metal en la solución fue determinada después de retirar al adsorbente por medio de filtración. Un espectro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalist 100 equipado con un quemador de aire-acetileno fue empleado en la cuantificación de la concen-

tración de cadmio en todas las soluciones. Las cuantificaciones de cadmio se realizaron empleando una curva de calibración de 0.5 – 10 mg/L. Para aquellas soluciones con una concentración superior al de la curva de calibración, se realizaron diluciones empleando agua desionizada. Todos los experimentos se realizaron por triplicado y, en términos generales, la diferencia porcentual entre las réplicas fue inferior al 5%. El valor promedio de las réplicas fue utilizado para el análisis de datos. La capacidad de adsorción fue calculada con la siguiente expresión

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (5)$$

donde m es la cantidad de adsorbente empleado en los experimentos reportada en g, V es el volumen de la solución del metal reportado en L, C_0 y C_e son las concentraciones del metal inicial y en el equilibrio ambas reportadas en mg/L, respectivamente. Para la obtención de las isotermas se emplearon las concentraciones de equilibrio y sus respectivas capacidades de adsorción de cadmio.

Es importante mencionar que las condiciones de experimentación reportadas en este estudio no han sido utilizadas en la literatura para evaluar el comportamiento de adsorción de iones de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso. Por tanto, este estudio reporta nuevos datos experimentales para el sistema carbón de hueso – cadmio en solución acuosa. Adicionalmente, la experiencia de los autores y los resultados reportados en otros estudios (por ejemplo, de la Rosa et al., 2008) indican que los modelos tradicionales pueden ser inadecuados para la correlación de datos de adsorción a niveles bajos de pH y de concentración. Es decir, dichos modelos presentan coeficientes de correlación muy bajos con desviaciones significativas entre los datos experimentales y las cantidades estimadas a través del modelo. Esta observación también motivó el estudio y selección de estas condiciones experimentales para evaluar la capacidad de correlación de las funciones de Padé y establecer sus ventajas relativas con respecto a los modelos disponibles en la literatura.

ESTRATEGIA PARA LA CORRELACIÓN Y COMPARACIÓN DE LOS MODELOS DE ADSORCIÓN

Para la correlación de los datos experimentales obtenidos en el presente estudio, y por consecuencia para determinar los parámetros de ajuste de los modelos considerados, se utilizó la siguiente función objetivo

$$f_{obj} = \sum_{i=1}^{ndat} \left(\frac{q^{\exp} - q^{calc}}{q^{\exp}} \right)_i^2 \quad (6)$$

donde q^{exp} es la capacidad de adsorción experimental en mg/g, q^{calc} es la capacidad de adsorción predicha por el modelo también reportada en mg/g y ndat es el número de datos experimentales utilizados para el ajuste del modelo, respectivamente. Es importante notar que dicha función objetivo ofrece la ventaja de normalizar los datos experimentales obtenidos tanto en zonas de alta y baja concentración ocasionando que toda la información experimental utilizada presente el mismo peso dentro del proceso de correlación de datos.

Con la finalidad de comparar los resultados obtenidos empleando los diferentes modelos estudiados en este trabajo, se han considerado los siguientes criterios para caracterizar los resultados del proceso de correlación de datos:

a) Coeficiente de correlación del modelo R^2. Desde el punto de vista estadístico, es conveniente que un modelo presente un coeficiente de correlación cercano a la unidad. Este parámetro es el más utilizado dentro de la literatura para caracterizar la calidad del ajuste de los modelos de adsorción (Vasanth y Sivanesan, 2005; Kundu y Gupta, 2006). Sin embargo, el coeficiente de correlación debe complementarse con otros indicadores para llevar a cabo una discriminación apropiada de modelos.

b) Error porcentual promedio (E) entre las capacidades de adsorción experimentales y las calculadas por el modelo, es decir

$$E = \frac{100}{ndat} \sum_{i=1}^{ndat} \left| \frac{q^{\exp} - q^{calc}}{q^{\exp}} \right|_i \quad (7)$$

c) Evaluación de la distribución de los residuales relativos de las capacidades de adsorción $e_i = (q_i^{exp} - q_i^{calc}) / q_i^{exp}$ con el objeto de identificar tendencias. Con base a criterios estadísticos, un modelo es adecuado sí su distribución de residuales no muestra tendencias, es decir, es aleatoria (Wisniak y Polishuk, 1999). Generalmente, el análisis de residuales es omitido dentro del proceso de ajuste de datos en los estudios realizados dentro del área de adsorción.

Por otra parte, el proceso de correlación de datos debe llevarse a cabo empleando una estrategia de optimización robusta que permita minimizar globalmente a la función objetivo y establecer en forma confiable los valores de los parámetros del modelo en cuestión. Bonilla-Petriciolet et al. (2005) han establecido que a pesar de la sencillez matemática presentada por los modelos cinéticos e isotermas de adsorción, la función objetivo empleada en el ajuste de parámetros puede ser no convexa y con varios óptimos locales. Esta observación también aplica para las funciones de Padé, las cuales son funciones no lineales (Focke y Plessis, 2004). Bajo este contexto, estrategias de optimización global deben emplearse con el objeto de establecer los parámetros del modelo que permitan la mejor descripción del sistema además de asegurar una comparación objetiva entre los resultados obtenidos para los diferentes modelos empleados. En forma particular, Bonilla-Petriciolet et al. (2005) han evaluado el comportamiento numérico del método de Simulated Annealing (SA) en la regresión no lineal de modelos de isotermas de adsorción y han indicado que éste es adecuado para tal propósito. El algoritmo de Corana et al. (1987) para el SA fue empleado en este trabajo para la minimización de la función objetivo, Ec. (6), y para la determinación de los parámetros de ajuste de los modelos estudiados. Dicho método de optimización es de fácil implementación, es aplicable a problemas multivariables, solamente requiere los valores de la función objetivo evitando el cálculo de derivadas, es robusto y eficiente si es implementado adecuadamente.

En la siguiente sección se describen los resultados obtenidos de la modelación de datos de adsorción de iones de cadmio en carbón hueso empleando funciones de Padé y su comparación con respecto a modelos convencionales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con fines ilustrativos, la Figura 2 muestra los datos cinéticos obtenidos para la adsorción de cadmio en solución

acuosa a 30 ºC, pH 2 y 3 y dos concentraciones iniciales: 50 y 80 mg/L. Como se puede observar, el tiempo de equilibrio se alcanza a las 24 horas de contacto adsorbente – solución de metal y la mayor parte de la remoción del metal se lleva a cabo durante las primeras 4 horas. Estos resultados indican que la capacidad de adsorción del carbón de hueso incrementa con respecto al incremento en el pH de la solución. Este comportamiento generalmente se atribuye a la protonización de los sitios activos del adsorbente, y como consecuencia a la competencia existente entre los iones metálicos y protones por ocupar dichos sitios, fenómeno que se acentúa conforme el pH decrece (Doyurum y Celik, 2006). En primera instancia, estos datos cinéticos fueron correlacionados utilizando el modelo de pseudo-primer orden y el modelo de pseudo-segundo orden. El modelo cinético de pseudo-primer orden está dado por

$$q_t = q_{te}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

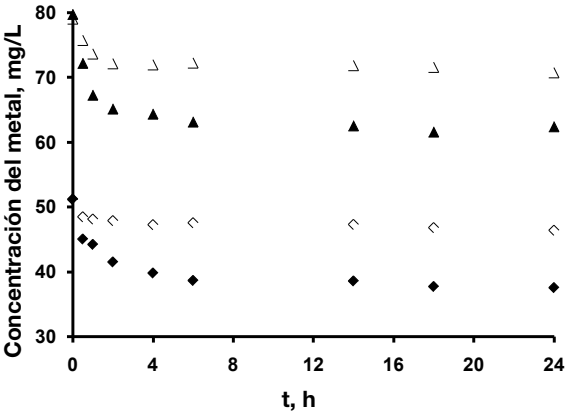

Figura 2. *Cinéticas de adsorción de Cd^{+2} en solución acuosa empleando carbón de hueso. Condiciones de estudio: 30 °C, velocidad de agitación de 200 rpm y concentración de adsorbente 4 mg/mL. (♦) 50 mg/L, pH_0=2; (▲) 80 mg/L, pH_0=2; (◇) 50 mg/L, pH_0=3; (Δ) 80 mg/L, pH_0=3.*

donde k_1 es la constante de velocidad del modelo cinético mientras que el modelo de pseudo-orden corresponde a la Ec. (4), respectivamente. Ambos modelos presentan dos parámetros de ajuste: la constante de velocidad (k_1 o k_2) y la capacidad de equilibrio de adsorción teórica q_{te}. Los resultados obtenidos de la correlación de estos modelos se muestran en la Figura 3 y T abla 1. Para el caso de los datos cinéticos obtenidos a pH = 2 y concentración inicial de 50 mg/L, ambos modelos presentan un coeficiente de correlación bajo (R^2 < 0.8) y errores porcentuales promedio superiores al 5%. Es decir, la información experimental no puede correlacionarse en forma satisfactoria empleando estos modelos cinéticos. Por otra parte, para los datos cinéticos obtenidos a pH = 3, los resultados de las correlaciones mejoran sustancialmente para ambos modelos. En general, el modelo cinético de pseudo-segundo orden proporciona los mejores resultados en el ajuste de esta información experimental.

Con fines comparativos, dos funciones de Padé fueron utilizadas para la modelación de estos datos cinéticos

$$q_t = \frac{\alpha_1 t}{\beta_0 + \beta_1 t + \beta_2 t^2} \quad (9)$$

$$q_t = \frac{\alpha_1 t + \alpha_2 t^2}{\beta_0 + \beta_1 t + \beta_2 t^2} \quad (10)$$

Tabla 1. *Resultados del ajuste de las expresiones cinéticas empleadas en la modelación de la adsorción de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso*

Modelo	C_0, mg/L	pH_0	R^2	F_{obj}	E_{abs}
Pseudo primer orden	50	2	0.5246	0.0982	9.26 ± 6.49
	80		0.9185	0.0238	4.37 ± 3.49
	50	3	0.8858	0.0893	8.79 ± 6.26
	80		0.9423	0.0194	4.21 ± 2.73
Pseudo segundo orden	50	2	0.7499	0.0488	6.86 ± 3.98
	80		0.8976	0.0416	6.66 ± 2.95
	50	3	0.9691	0.0306	4.76 ± 4.21
	80		0.9633	0.0197	4.01 ± 3.14
Padé (Eq. 9)	50	2	0.9397	0.0133	3.00 ± 2.95
	80		0.8948	0.0411	6.55 ± 3.11
	50	3	0.9708	0.0266	4.22 ± 4.20
	80		0.9645	0.0179	3.87 ± 2.91
Padé (Eq. 10)	50	2	0.9504	0.0113	3.02 ± 2.38
	80		0.9386	0.0176	3.37 ± 3.48
	50	3	0.9923	0.0028	1.30 ± 1.44
	80		0.9894	0.0031	1.46 ± 1.45

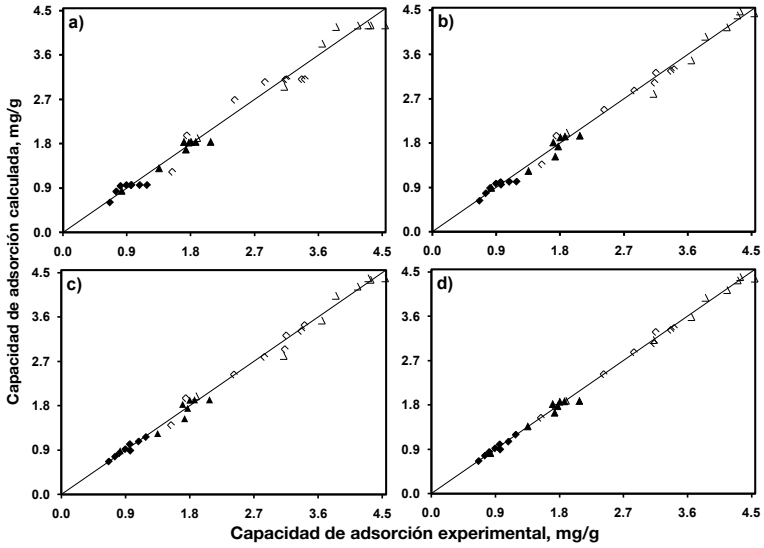

Figura 3. *Correlación entre datos experimentales y calculados para iones de Cd^{+2} en solución acuosa empleando carbón de hueso. Modelo cinético: a) Pseudo-primer orden, b)Pseudo-segundo orden, c)Función de Padé (Eq. 9), d) Función de Padé (Eq. 10). (♦) 50 mg/L, pH_0=2 (▲) 80 mg/L, pH_0=2, (◊) 50 mg/L, pH_0=3 (Δ) 80 mg/L, pH_0=3.*

donde α_1, α_2, β_0, β_1 y β_2 son los parámetros de ajuste de estas funciones racionales. Los resultados de las correlaciones empleando a las Ecs. (9) - (10) también se reportan en la Figura 3 y Tabla 1, respectivamente. Para los datos experimentales considerados, ambas funciones de Padé proporcionan mejores correlaciones que los otros modelos cinéticos evaluados. En forma particular, para el caso de los datos experimentales a pH 2 y 50 mg/L de concentración inicial del metal, el ajuste mejora sustancialmente y ambos modelos superan en forma significativa a las expresiones cinéticas de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. Los errores porcentuales promedio obtenido con estas funciones racionales es inferior al 5%. Con respecto a la distribución de residuales (ver Figura 4), las funciones de Padé presentan una distribución con mayor aleatoriedad y menor tendencia. En general, la Eq. (10) es más adecuada para realizar la correlación de estos datos cinéticos. Es conveniente indicar que el incremento en el número de parámetros de ajuste de estas funciones racionales no implica problemas numéricos para la optimización de la función objetivo empleando el método estocástico Simulated Annealing. Este método de optimización es robusto para llevar a cabo el proceso de correlación de datos de adsorción considerando modelos no lineales con varios parámetros de ajuste.

Por otra parte, las isotermas de adsorción de cadmio a 30 ºC y pH de 2 y 3 se muestran en la Figura 5. La capacidad de adsorción del carbón de hueso varía entre 0.18 y 2.5 mg/g para los experimentos realizados a pH = 2, y de 1.2 a 5.2 mg/g para los estudios efectuados a pH = 3. Estas capacidades de adsorción corresponden a porcentajes de remoción en un rango de 11.3 a 28.3%, y de 20.0 a 50.7% para los niveles de pH indicados y condiciones experimentales utilizadas. Nuevamente, los resultados anteriores confirman que el proceso de remoción se favorece con respecto al incremento del pH de la solución y son consistentes con el comportamiento reportados para la remoción de metales pesados en solución acuosa empleando otros materiales adsorbentes (Tüzün et al., 2005; Aydın et al., 2008; De la Rosa et al., 2008).

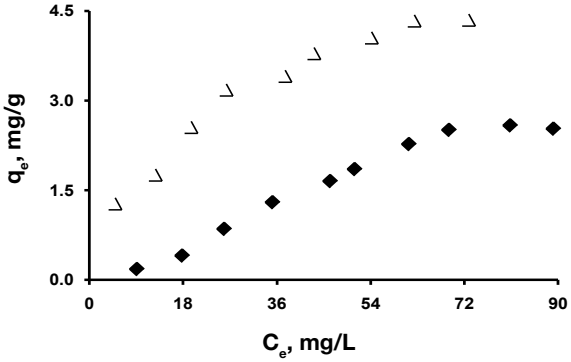

Figura 5. *Isotermas de adsorción de Cd^{+2} en solución acuosa empleando carbón de hueso. Condiciones de estudio: 30 °C, velocidad de agitación de 200 rpm y concentración de adsorbente 4 mg/mL. (♦) pH_0=2, (Δ) pH_0=3.*

Con respecto al ajuste de los datos experimentales, los modelos de Langmuir y Freundlich fueron utilizados en la modelación de estas isotermas. El modelo de Langmuir

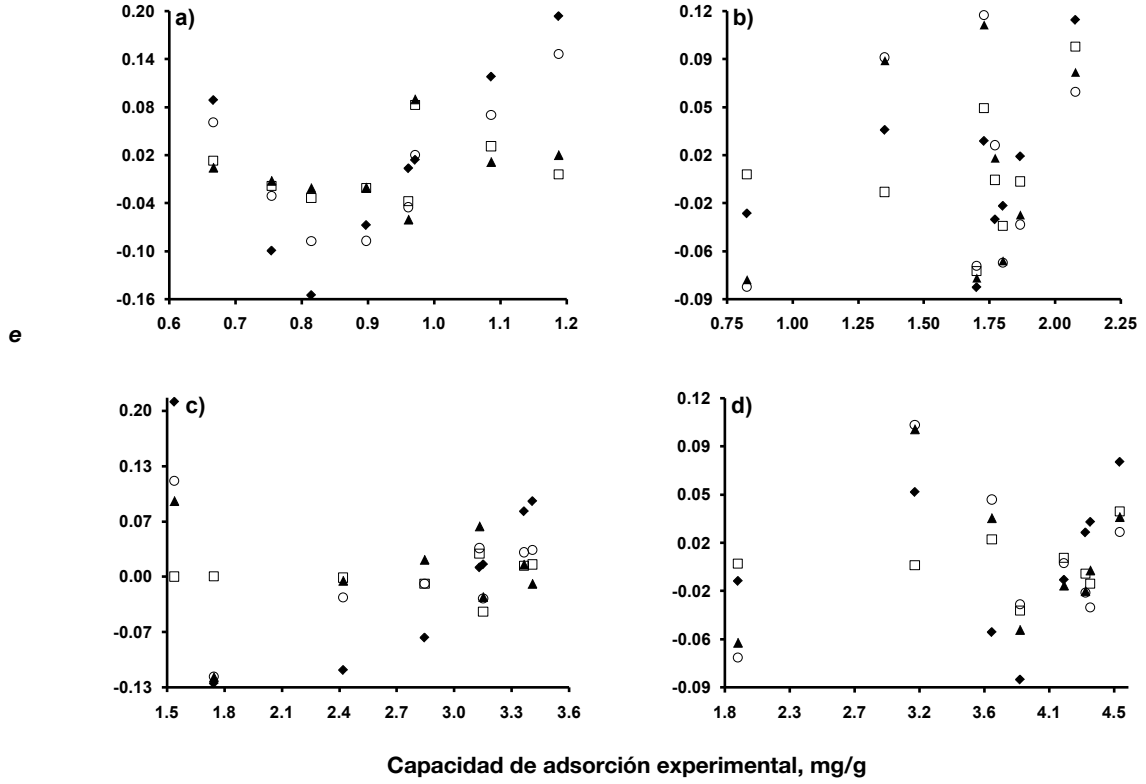

Figura 4. *Análisis de residuales relativos de los modelos cinéticos para la adsorción de Cd^{+2} en solución acuosa empleando carbón de hueso. Condiciones de estudio: 30 °C, velocidad de agitación de 200 rpm y concentración de adsorbente 4 mg/mL. a) 50 mg/L, pH_0=2; b) 80 mg/L, pH_0=2; c) 50 mg/L, pH_0=3; d) 80 mg/L, pH_0=3. Modelo cinético: (♦) Pseudo-primer orden, (○)Pseudo-segundo orden, (▲)Función de Padé (Eq. 9), (□) Función de Padé (Eq. 10).*

está descrito por la Ec. (2) mientras que el modelo de Freundlich, el cual es un modelo empírico, se define como

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (11)$$

donde K_f y n son las constantes de ajuste de la isoterma. Los resultados derivados del ajuste de dichos modelos se presentan en la Figura 6 y Tabla 2. Se puede observar que ambas isotermas presentan un coeficiente de correlación mayor a 0.85 unidades y son adecuadas para el ajuste de los datos experimentales obtenidos. Con fines comparativos, y en analogía al análisis de la información cinética, se emplearon las funciones de Padé descritas por las Ecs. (9) – (10) pero considerando como variables a (q_e, C_e), es decir

$$q_e = \frac{\alpha_1 C_e}{\beta_0 + \beta_1 C_e + \beta_2 C_e^2} \quad (12)$$

$$q_e = \frac{\alpha_1 C_e + \alpha_2 C_e^2}{\beta_0 + \beta_1 C_2 + \beta_2 C_e^2} \quad (13)$$

En la Tabla 2 y Figura 6 se muestran los resultados obtenidos de la regresión de estas funciones racionales para las dos isotermas consideradas en este estudio. En general, las funciones de Padé presentan una mejor correlación que las otras isotermas convencionales. Específicamente, la expresión de Padé con cinco parámetros mejora significativamente el ajuste de los datos experimentales obtenidos a pH = 2. Si bien es cierto que las isotermas de Langmuir y Freundlich son capaces de correlacionar estos datos experimentales en forma satisfactoria, las funciones racionales propuestas son más convenientes sí existe la necesidad de modelos con mayor precisión para la etapa de simulación y escalamiento del proceso de adsorción.

Con respecto al análisis de residuales, en la Figura 7 se muestran las distribuciones correspondientes para las correlaciones realizadas de las isotermas. Se puede apreciar que la distribución de los residuales de los diferentes modelos no sigue una tendencia. Sin embargo, se observa que las funciones de Padé presentan residuales más aleatorios. Este resultado es consecuencia del mayor número de parámetros de ajuste de las funciones de Padé en comparación con los modelos convencionales, el cual es un comportamiento estadístico que se encuentra documentado dentro de la literatura (Wisniak y Polishuk, 1999).

Tabla 2. *Parámetros obtenidos del ajuste de modelos de isotermas empleados en la modelación de la adsorción de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso*

Modelo	pH_0	R^2	F_{obj}	E_{abs}
Freundlich	2	0.8961	0.2147	13.68 ± 5.52
	3	0.9783	0.0354	4.87 ± 3.59
Langmuir	2	0.8755	0.4999	19.62 ± 11.28
	3	0.9512	0.0959	6.94 ± 7.28
Padé (Eq. 12)	2	0.9925	0.0428	5.10 ± 4.32
	3	0.9777	0.0521	5.10 ± 5.37
Padé (Eq. 13)	2	0.9946	0.0278	4.46 ± 2.95
	3	0.9739	0.0200	3.35 ± 3.12

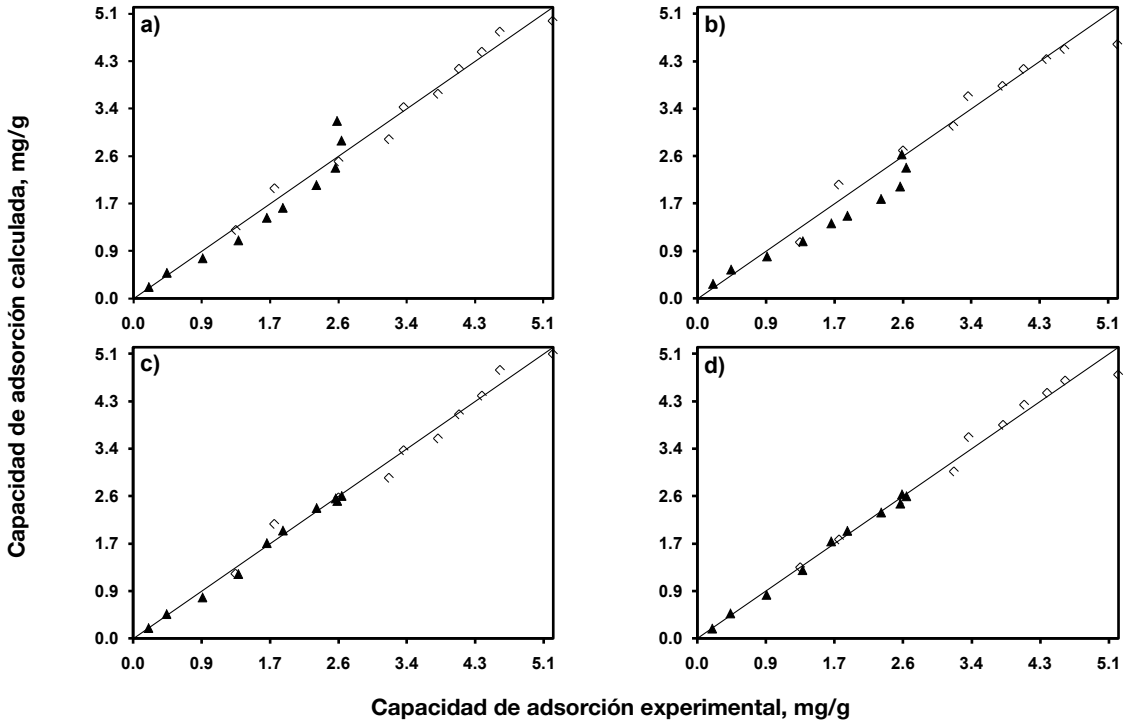

Figura 6. *Correlación entre datos experimentales y calculados para iones de Cd+2 en solución acuosa empleando carbón de hueso. Modelo de isoterma: a) Freundlich, b)Langmuir, c)Función de Padé (Eq. 12), d) Función de Padé (Eq. 13). (▲) pH0=2, (◊) pH0=3.*

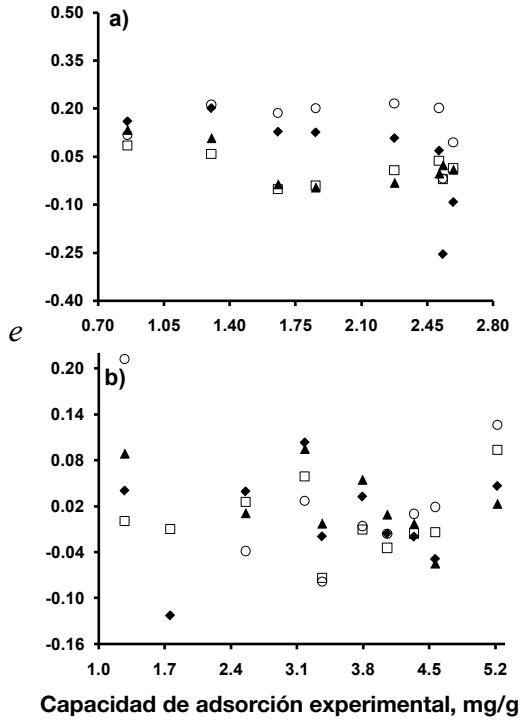

Figura 7. *Análisis de residuales relativos de los modelos de isotermas para la adsorción de Cd^{+2} en solución acuosa empleando carbón de hueso. Condiciones de estudio: 30 °C, velocidad de agitación de 200 rpm y concentración de adsorbente 4 mg/mL. a) pH_0=2, b) pH_0=3. Modelo de isoterma: (♦) Freundlich, (○) Langmuir, (▲) Función de Padé (Eq. 12), (□) Función de Padé (Eq. 13).*

Por tanto, es de esperarse que los coeficientes de correlación y distribución de residuales mejoren sustancialmente con este tipo de funciones racionales.

Los resultados anteriores indican que la aplicación de funciones de Padé es un enfoque alternativo para la modelación de datos del área de adsorción. A juicio de los autores, la principal ventaja de estas funciones racionales radica en su flexibilidad ya que se pueden obtener una gran variedad de expresiones cuya precisión puede modularse dependiendo de las necesidades requeridas para el análisis del sistema bajo estudio. Finalmente, es conveniente utilizar la función racional de menor orden con el objeto de reducir la posibilidad de varios óptimos locales en la función objetivo utilizada dentro del proceso de correlación de datos ya que los métodos estocásticos son estrategias robustas, pero no ofrecen una garantía teórica para la optimización global de una función objetivo.

CONCLUSIONES

La modelación de cinéticas e isotermas de adsorción empleando funciones de Padé es una estrategia alternativa para la obtención de expresiones matemáticas sencillas y precisas que pueden empleares para fines de diseño y escalamiento. En forma particular, este tipo de funciones pueden ser utilizadas cuando los modelos convencionales no son capaces de representar datos de adsorción en sistemas o condiciones de experimentación de difícil tratamiento. Generalmente, este tipo de funciones ofrecen mejores coeficientes de correlación y mejores distribuciones de residuales que las obtenidas con modelos convencionales. Es importante notar que el incremento en el número de parámetros de estas funciones racionales no representa una problemática desde el punto de vista numérico, siempre y cuando, se utilice un método robusto de optimización tal como el Simulated Annealing u otros métodos de optimización global deterministas o estocásticos. En estudios futuros, se pretende desarrollar modelos de adsorción para sistemas multicomponentes empleando este tipo de funciones racionales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen las facilidades otorgadas por el Instituto Tecnológico de Aguascalientes y la Universidad Autónoma de Aguascalientes para la realización de este estudio.

BILIOGRAFIA

1. Aydın H., Bulut Y., Yerlikaya Ç. (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. J. Environ. Manage. 87, 37-45.
2. Basha S., Murthy Z., Jha B. (2008). Sorption of Hg(II) from aqueous solutions onto *carica papaya*. Application of isotherms. Ind. Eng. Chem. Res. 47, 980-986.
3. Beolchini F., Pagnanelli F., Reverberi A.P., Veglio F. (2003). Copper biosorption onto *rhizopus oligosporus*: pH-edge tests and related kinetic and equilibrium modeling. Ind. Eng. Chem. Res. 42, 4881-4887.
4. Bonilla-Petriciolet A., Mendoza-Castillo D.I., Monroy-Figueroa J., Tapia-Picazo J.C. (2008). Removal of Pb^{+2} using natural and synthetic sorbents in aqueous solution. Proceedings of the Third International Meeting on Environmental Technology and Engineering, Palma de Mallorca, España.
5. Bonilla-Petriciolet A., Soto-Becerra C., Lira-Padilla M.G. (2005). Aplicación del método de optimización de recocido simulado en la regresión de isotermas de adsorción. Rev. Int. Contam. Ambient. 21, 201-206.
6. Cheung C.W., Ko D.C.K., Porter J.F., McKay G. (2003). Binary metal sorption on bone char mass transport model using IAST. Langmuir 19, 4144-4153.
7. Cheung C.W., Porter J.F., McKay G. (2002). Removal of Cu(II) and Zn(II) ions by sorption onto bone char using batch agitation. Langmuir 18, 650-656.
8. Corana A., Marchesi M., Martini C., Ridella S. (1987). Minimizing multimodal functions of continuous variables with the simulated annealing algorithm. ACM T. Math. Software 13, 262-280.
9. De la Rosa G., Reynel-Avila H.E., Bonilla-Petriciolet A., Cano-Rodríguez I., Velasco-Santos C., Martínez-Hernández A.L. (2008). Recycling poultry feathers for Pb removal from wastewater: kinetic and equilibrium studies. Int. J. Chem. Biomol. Eng. 1, 185-193.
10. Doyorum S., Celik A. (2006). Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake. J. Hazard. Mater. B138, 22-28.
11. Focke W. W., Plessis B. D. (2004) Correlating multicomponent mixture properties with homogeneous rational functions. Ind. Eng. Chem. Res. 26, 8369-8377.
12. Guerrero M.P., Toselli LA., Valderrama J.O. (2008). Correlación de propiedades de aceites vegetales y sebo vacuno usando aproximantes de Padé. Inf. Tecnol. 19, 19-24.

13. Horsfall M. Jr., Spiff A.I. (2005). Effects of temperature on the sorption of Pb^{+2} and Cd^{+2} from aqueous solution by caladium bicolor (wild cocoyam) biomass. Electron. J. Biotechnol. 8, 162-169.
14. Igwe J.C., Abia A.A. (2007). Equilibrium sorption isotherm studies of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) ions detoxification from waste water using unmodified and EDTA-modified maize husk. Electron. J. Biotechnol. 10, 536-548.
15. Kakiuchi T., Usui H., Hobara D., Yamamoto M. (2002). Voltammetric properties of the reductive desorption of alkanethiol self-assembled monolayers from a metal surface. Langmuir 18, 5231-5238.
16. Ko D.C.K., Cheung C.W., Choy K.K.H., Porter J.F., McKay G. (2004). Sorption equilibria of metal ions on bone char. Chemosphere 54, 273-281.
17. Ko D.C.K., Porter J.F., McKay G. (2001). Determination of solid-phase loading for the removal of metal ion from effluents using fixed-bed adsorbers. Environ. Sci. Technol. 35, 2797-2803.
18. Ko D.C.K., Porter J.F., McKay G. (2003). Mass transport model for the fixed bed sorption of metal ions on bone char. Ind. Eng. Chem. Res. 42, 3458-3469.
19. Kundu S., Gupta A.K. (2006). Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. Chem. Eng. J. 122, 93-106.
20. Langa E., Mainar A.M., Pardo J.I., Urieta J.S. (2007). Excess enthalpy, density, and speed of sound for the mixtures β-pinene + 2 methyl-1-propanol or 2-methyl-2-propanol at several temperatures. J. Chem. Eng. Data 52, 2182-2187.
21. Liu Y., Liu Y.J. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. Sep. Purif. Technol. 61, 229-242.
22. Medellín-Castillo N.A., Leyva-Ramos R., Ocampo-Pérez R., García de la Cruz R.F., Aragon-Piña A., Martínez-Rosales J.M., Guerrero-Coronado R.M., Fuentes-Rubio L. (2007). Adsorption of fluoride from water solution on bone char. Ind. Eng. Chem. Res. 46, 9205-9212.
23. Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. (2008). Agricultural waste materials as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – a review. Biores. Technol. 99, 6017-6027.
24. Tüzün I., Bayramoglu G., Yalçın E., Gökben B., Gökçe Ç., Arıca M.Y. (2005). Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. J. Environmen. Manage. 77, 85-92.
25. Vasanth K.K., Sivanesan S. (2005). Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon. J. Hazard Mater. B123, 288-292.
26. Volesky B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. Hydrometallurgy 59: 203-216.
27. Wankasi D., Horsfall M. Jr., Spiff A.I. (2006). Sorption kinetics of Pb^{+2} and Cu^{+2} ions from aqueous solution by nipah palm (*Nypa fruticans wurmb*) shoot biomass. Electron. J. Biotechnol. 9, 587-592.
28. Wisniak J., Polishuk A. (1999). Analysis of residuals – a useful tool for phase equilibrium data analysis. Fluid Phase Equil. 164, 61-82.