
MODELADO DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE PLAGUICIDAS EN FASE ACUOSA SOBRE CARBÓN ACTIVADO CONSIDERANDO EFECTOS DE LA TEMPERATURA

WILMER J. DUDAMEL D., DOMINIQUE WOLBERT
y YOLANDA R. DE CAZEAUDUMEC

RESUMEN

Se modeló la cinética de adsorción de plaguicidas en solución acuosa sobre carbón activado tomando en cuenta el efecto de la temperatura. Fueron considerados dos plaguicidas (atrazina e imidacloprid) utilizados corrientemente en la región centroccidental de Venezuela, y tres carbones activos, uno de producción venezolana (V-100) y dos utilizados ampliamente en Europa (Chemvirom Filtrasorb 400 y Picatif NC90). Los ensayos fueron realizados en una columna diferencial donde la solución con el plaguicida es puesta en contacto con carbón activado en gránulos (CAG) en circuito cerrado. Para determinar el coeficiente de transferencia de masa externo (K_f) se utilizó el modelo de Wakao y Funazkri en asociación con la ecuación de Wilke y Chang, y para el coeficiente de difusión superficial (D_s) el modelo de

difusión de superficie homogénea (HSDM) en asociación con el modelo de Freundlich. Se evidenció que la temperatura del medio influye, no solamente sobre la difusión extragranular a través del coeficiente k_f del plaguicida, sino igualmente sobre la difusión intragranular a través del coeficiente D_s . El coeficiente D_s de los plaguicidas mostró un incremento con la temperatura y pudo ser ajustado satisfactoriamente utilizando un modelo modificado que se obtuvo con base a uno propuesto por Miyabe y Takeuchi (1998). Finalmente, en razón del efecto contrapuesto de los coeficientes cinéticos y la capacidad de adsorción en el equilibrio, la consideración de estos parámetros y sus variaciones con la temperatura evidencia ser esencial en el diseño de sistemas de tratamiento por carbón activado.

La adsorción sobre carbón activado es actualmente el proceso predilecto para la remoción de compuestos orgánicos en aguas para consumo humano, bien sea utilizado en forma de polvo ajustado en la etapa de decantación para una polución ocasional o bien en forma de lecho fijo granular justo antes de la desinfección final para una polución crónica. Los principales parámetros que afectan los procesos de adsorción con carbón activado son, entre otros, el tipo de compuesto a adsorber, y las características del carbón y las del

agua a tratar. Entre las características del agua a tratar, la temperatura es un factor importante pues afecta tanto los equilibrios como la cinética de adsorción y, por consiguiente, es deseable considerarla para prever este comportamiento, en particular en los sistemas de lecho fijo donde puede causar riesgos de desorción y cinéticas rápidas o lentas. Varios estudios han sido efectuados acerca de la cinética de adsorción de plaguicidas sobre carbón activado a temperatura constante (Lebeau *et al.*, 1999; Baup, 2000; Abiven, 2002; Li *et al.*, 2003). Dudamel y Wolbert (2008)

publicaron resultados en relación a la influencia de la temperatura sobre los parámetros de equilibrio y su modelado para el caso de plaguicidas sobre carbón activado. En el marco de esta investigación, es de interés la influencia de la temperatura sobre las cinéticas de adsorción de los plaguicidas, la obtención de los parámetros cinéticos y su ajuste a modelos matemáticos. La metodología y los resultados aquí obtenidos pueden ser utilizados para predecir el comportamiento de procesos de adsorción bajo diferentes condiciones de operación.

PALABRAS CLAVE / Adsorción / Carbón Activado / Cinética / Modelado / Plaguicida /

Recibido: 04/10/08 Modificado: 11/03/2010. Aceptado: 15/03/2010.

Wilmer J. Dudamel D. Ingeniero Químico, Universidad Nacional Experimental Politécnica (UNEXPO), Venezuela. Magíster en Ingeniería Sanitaria, Universidad Central de Venezuela, Venezuela. Doctor en Química, Université de Rennes I, Francia. Profesor, UNEXPO, Venezuela. Dirección: Av. Corpahuaico entre Av. Rotaria y Av. La Salle. Barquisimeto 3001, Ap. Postal 539, Estado Lara. Venezuela. e-mail: wdudamel@unexpo.edu.ve.

Dominique Wolbert. Master en Ingeniería Química, Ecole Nationale Supérieure d'Ingenieurs de Genie Chimique, Toulouse, Francia. Ph.D. en Ingeniería Química, Institut National Polytechnique, Toulouse, Francia. Profesora, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Francia. e-mail: Wolbert.Dominique@ensc-rennes.fr

Yolanda R. de Cazeaudumec. Ingeniero Químico, UNEXPO, Venezuela. Doctora en Ingeniería, Institut Polytechnique de Lorraine, Francia. Profesora, Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado, Venezuela. e-mail: yromero_c@yahoo.com

Modelado de la Cinética de Adsorción

Según Weber y Smith (1987) la transferencia de un compuesto desde una fase líquida hacia un sitio de adsorción se efectúa en cuatro etapas (Figura 1): la transferencia del compuesto desde el líquido hacia la película cerca al adsorbente sólido (etapa rápida), la transferencia del compuesto a través de la película de líquido cercana de la superficie externa del adsorbente (transferencia de masa externa), la difusión del compuesto al interior de la partícula del adsorbente (difusión intrapartícula), y la adsorción propiamente dicha, que es una etapa rápida. La cinética de adsorción esta determinada por la eta-

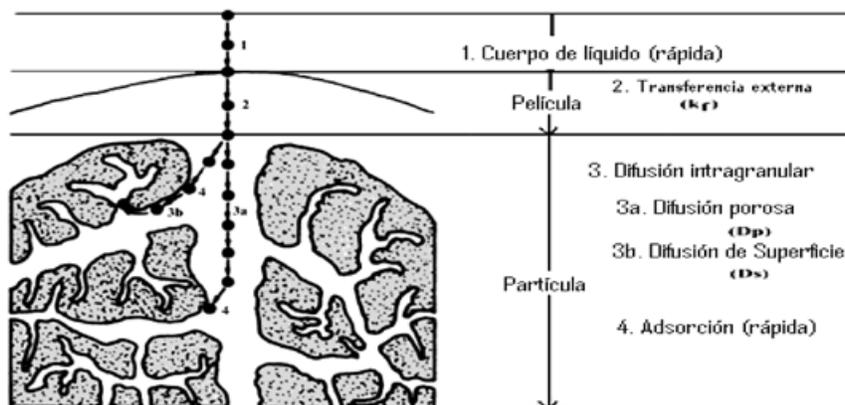


Figura 1. Mecanismos de adsorción propuestos por Weber y Smith (1987).

pa más lenta, es decir, la transferencia de masa externa (K_f) y la difusión intragranular superficial (D_s) y/o porosa (D_p). Sin embargo, para la mayor parte de los autores, el efecto de la difusión superficial es mayor al ser comparada con la difusión porosa. Komiyama y Smith (1974) estiman que el efecto de la difusión superficial es veinte veces más importante que el efecto de la difusión porosa. Por tanto, en este trabajo no se considerará la difusión porosa.

La transferencia de masa externa

Varias correlaciones semi-empíricas han sido establecidas a fin de determinar el coeficiente de transferencia de masa externo k_f (Ranz y Marshall, 1952; Wilke y Hougen, 1945; Wakao y Funazkri, 1978). En estudios realizados por Hand *et al.* (1983) y por Baup (2000) se utilizaron procedimientos similares para la determinación del coeficiente D_s ; estos autores obtuvieron resultados satisfactorios con la ecuación de Wakao y Funazkri (1978) para determinar K_f . Otros autores han utilizado esta correlación para el estudio de adsorción de compuestos orgánicos sobre carbón activado (Mc Kay *et al.*, 1986; Abiven,

2002; Murillo *et al.*, 2004). Por ello, para determinar este parámetro cinético en el presente trabajo se utiliza la ecuación de Wakao y Funazkri (1978) para lecho fijo $3 < Re < 10^4$:

$$Sh = 2 + 1,1 Re^{0,6} Sc^{1/3} \quad (1)$$

donde los números adimensionales de Reynolds (Re), de Schmidt (Sc) y de Sherwood (Sh) vienen dados por

$$Re = \frac{2 R_p \rho U_o}{\mu}, \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D_{mol}} \quad y$$

$$Sh = \frac{2 R_p k_f}{D_{mol}}$$

La difusión molecular del soluto, parámetro incluido dentro de los números adimensionales de Schmidt y de Sherwood, puede ser deducido de relaciones semi-empíricas. Algunas relaciones disponibles son las de Polson (1950), Othmer y Thakar (1953), Wilke y Chang (1955), y Hayduk y Laudie (1974). Por considerar el efecto de la temperatura, que es uno de los parámetros a considerar en este trabajo, se utilizará la ecuación de Wilke y Chang (1955):

$$D_{mol} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{\sqrt{(X \times M_s) T}}{\mu V_m^{0,6}} \quad (2)$$

para $15 < V_m < 500 \text{ cm}^3 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. En esta ecuación, la influencia del solvente se toma en cuenta a través de la intervención de su coeficiente de asociación X , de su masa molecular M_s ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) y su viscosidad μ (cP). Los autores utilizan el valor de 2,6 para X en el caso del agua. T representa la temperatura absoluta ($^\circ\text{K}$), V_m corresponde al volumen molar al punto de ebullición del soluto ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) y D_{mol} es obtenido en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

La difusión superficial

En el caso de la difusión superficial, las moléculas de soluto difunden sobre la superficie interna de los poros, y migran de un sitio activo a otro hasta que se adsorben. Esta migración se cuantifica por el coeficiente de difusión superficial (D_s) y no existe relación que permita acceder de manera directa a este coeficiente. Diversos autores han intentado obtener el valor de D_s para los compuestos puros por medio de modelos matemá-

Índices	Notaciones
b	Zona de fluido
e	Estado de equilibrio
i	Compuesto número i
0	Referencia
s	Superficie de carbón
Nomenclatura	
ρ	Masa volumétrica del solvente
ρ_p	Masa volumétrica del adsorbente
ρ_a	Masa volumétrica aparente del adsorbente en forma de gránulo
μ	Viscosidad del líquido
C_0	Concentración inicial del soluto en la solución
C_b	Concentración en la zona de solución
C_e	Concentración del soluto en equilibrio con la partícula
D_{mol}	Coefficiente de difusión molecular
D_s	Coefficiente de difusión superficial
$D_{s,o}$	Factor de frecuencia de difusión de la superficie
E_a	Energía de activación
E_r	Energía de restricción debido a interacción de adsorción entre adsorbato y adsorbente
E_s	Energía de activación de difusión superficial
K	Coefficiente del modelo de Freundlich
k_f	Coefficiente de resistencia a la transferencia de masa externa
M_s	Masa molar del solvente
n	Coefficiente adimensional de Freundlich
q_i	Concentración del compuesto i en una mezcla
q_0	Capacidad de adsorción para C_e igual a C_0
q_{avg}	Concentración promedio del soluto en el gránulo
q_e	Capacidad de adsorción al equilibrio
q_s	Concentración del compuesto i a la interfase líquido/sólido
r	Distancia al centro del gránulo
R	Constante universal de los gases
R_p	Radio molecular del adsorbente
T	Temperatura ($^\circ\text{K}$)
t	Tiempo
U_0	Velocidad superficial
V_m	Volumen molar al punto de ebullición
w	Masa de adsorbente por volumen de reactor
X	Coefficiente de asociación del solvente de la ecuación de Wilke y Chang

ticos integrados (Hand *et al.*, 1983, 1984; Do y Rice, 1991). La mejor solución reside en acoplar una cinética experimental a una simulación precisa de la adsorción. El valor de D_s es entonces obtenido cuanto mejor es la adecuación entre la experiencia y la simulación (Baup, 2000). En los trabajos de Traegner y Suidan (1989), Pirbazari *et al.* (1991), Ganguly y Goswami (1996), Lebeau *et al.* (1999), Mc Kay (2001), Baup (2000), Abiven (2002), y Li *et al.* (2003); se encuentran valores de D_s para diversos compuestos orgánicos sobre carbón activado.

Como se ha señalado anteriormente, la temperatura es una de las variables importantes que influyen significativamente en la cinética de adsorción sobre carbón activado. Diferentes formas de relaciones han sido expuestas en la literatura.

Según Kapoor *et al.* (1989), la difusión superficial es un proceso activo y la dependencia con la temperatura del coeficiente de difusión de superficie puede ser descrita por la ecuación

$$D_s = D_{s,0} \exp(-E_s/RT) \quad (3)$$

Miyabe y Takeuchi (1998) han propuesto un método de estimación del coeficiente de difusión, D_s , en la adsorción en fase líquida. Este método se apoya sobre un modelo de difusión restringido, donde el valor de D_s es correlacionado a la difusión molecular considerando una energía de restricción debido a una interacción de adsorción entre el adsorbato y el adsorbente, E_r , y se expresa como

$$D_s = D_{mol} \exp(-E_r/RT) \quad (4)$$

El modelo HSDM acoplado a un contactor perfectamente agitado discontinuo

La asociación del modelo de difusión de superficie homogénea (del inglés, HSDM) y del contactor perfectamente agitado discontinuo, ha sido utilizado frecuentemente para la determinación del coeficiente de transferencia de masa externo k_f y el coeficiente de difusión superficial D_s . La Tabla I resume las ecuaciones para este modelo. La literatura muestra que este modelo cinético ha sido utilizado por diferentes autores en el caso

TABLA I
ECUACIONES DEL HSDM Y DEL CONTACTOR DISCONTINUO

Hipótesis	Ecuaciones
Balance del grano y del contactor	$\frac{dC_{b,i}}{dt} = -w \frac{dq_{avg,i}}{dt}$ con $q_{avg,i} = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} q_i(r,t) r^2 dr$
Difusión de superficie intragranular	$\frac{\partial q_i(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{s,i} r^2 \frac{\partial q_i(r,t)}{\partial r} \right)$
Continuidad del flujo a la superficie del grano	$\rho_a D_{s,i} \frac{\partial q_i(r=R_p, t)}{\partial r} = k_{f,i} (C_{b,i} - C_{s,i})$
Equilibrio a la superficie del grano	$q_{s,i} = f(C_{s,i})$
Condiciones límites e iniciales	$ar=0; \quad \frac{\partial q_i(r=0, t)}{\partial r} = 0; \quad at=0; \quad C_i = C_{0,i}; \quad C_{s,i} = 0; \quad q_i = 0$

del contactor agitado discontinuo (Aloysius *et al.*, 1984; Traegner y Suidan, 1989; Roy *et al.*, 1993; Ganguly y Goswami, 1996; Lebeau *et al.*, 1999; Baup, 2000).

Para un sistema soluto/adsorbente, la validez de aplicación del modelo HSDM es función del valor del número de Biot correspondiente a los valores obtenidos para k_f y D_s . El número de Biot se define como

$$Biot = \frac{k_f R_p C_0}{D_s \rho_p q_0} \quad (5)$$

Traegner y Suidan (1989) distinguen tres dominios para el número de Biot:

1. Si $Biot \ll 1$, el transporte de masa externa es la etapa que controla el proceso de adsorción. Estas experiencias no son utilizables para obtener información relativa al D_s .
2. Si $Biot \gg 100$, la difusión superficial es la etapa que controla el proceso de adsorción. Los resultados de la simulación son muy sensibles a las variaciones de D_s e insensibles a las variaciones de k_f . Estas condiciones no son aceptables para determinar k_f a partir de datos experimentales.
3. Si $1 \leq Biot \leq 100$, ello indica que los dos mecanismos de transferencia de masa son importantes para el proceso de adsorción.

Baup (2000) trabajó con el sistema DBCR, reactor en batch a columna diferencial, utilizando el modelo HSDM acoplado con el modelo de Freundlich para seis sistemas plaguicida/carbón. Para cada sistema, encontró los números de Biot límites y constató que son ligeramente superiores a la unidad, suficientes para adquirir los valores de D_s para cada sistema. De esta manera, para un sistema

como el DBCR, es posible reducir la transferencia de masa y hacer la determinación del coeficiente de difusión superficial, aumentando el flujo, y controlarlo verificando que el número de Biot no sea < 1 .

Modelo de equilibrio

Hay que destacar que el modelo HSDM acoplado a un contactor perfectamente agitado discontinuo requiere de la utilización de un modelo de equilibrio. En estudios anteriores se ha encontrado que el modelo de Freundlich conduce a mejores resultados que el modelo de Langmuir (Meshko *et al.*, 2001; Dudamel y Wolbert, 2008) para una gran variedad de sistemas heterogéneos de adsorción. Traegner y Suidan (1989), Baup (2000) y Meshko *et al.* (2001) han utilizado este modelo de equilibrio para la determinación de los coeficientes cinéticos utilizando el HSDM con buenos resultados. Por este motivo en este estudio se conserva la ecuación de Freundlich como modelo de equilibrio. Este modelo se describe como

$$q_e = K \times C_e^{1/n} \quad (6)$$

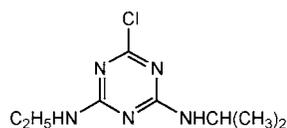
Materiales y Métodos

Plaguicidas

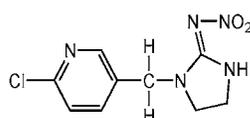
Se analizaron dos plaguicidas como adsorbatos, atrazina ($PM = 215,69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $S = 33 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ en agua a 20°C), e imidacloprid ($PM = 255,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $S = 580 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ en agua a 20°C) con purezas de 98 y 99%, respectivamente. La selección de estos plaguicidas obedeció a que son utilizados corrientemente en las zonas agrícolas de la región centroccidental de Venezuela (El Tocuyo, Quibor, etc) donde se encuentran reservorios de aguas para consumo humano. Las soluciones acuosas de los plaguicidas fueron preparadas por dilución con agua ultra-pura y agitadas magnéticamente durante dos días en oscuridad. El plaguicida no disuelto fue removido a través de filtros de membranas de $0,45 \mu\text{m}$ de PVDF. En la Figura 2, se presentan las estructuras de los plaguicidas utilizados.

Adsorbentes

Tres carbones activados fueron utilizados como adsorbentes: Che-



Atrazina



Imidacloprid

Figura 2. Estructura molecular de los plaguicidas utilizados.

mviron Filtrasorb F-400 (manufactura por Calgon Carbon Corporation, EEUU), Carbac V-100 (fabricado en Venezuela) y Carbón Picatif NC90. La selección de estos carbones obedeció en primera instancia a su amplia utilización y disponibilidad en las zonas de estudio, el V-100 en Venezuela, y el F-400 y NC90 en Europa. Así mismo, estos carbones presentan diferentes características generales, en particular el área superficial y volumen de microporos, que es superior para el carbón NC90 y menor en el V-100. Los gránulos de carbón activado fueron triturados y tamizados para obtener un tamaño de partícula <math> < 80 \mu\text{m}</math> y el polvo resultante lavado con agua ultra pura, filtrado, secado en estufa y conservado en un desecador para su utilización. El trabajo de Randke y Snoeyink (1983) proporciona más información acerca de la preparación de carbón activado. En la Tabla II se muestra las características generales de los tres carbones evaluados.

Agua utilizada

El agua utilizada en las manipulaciones experimentales (agua ultra pura) se obtuvo utilizando dos sistemas de purificación, Millipore® Elix® 5 y Easi Pure UV. Para ambos sistemas, el agua obtenida tiene pH 5,5-6,5; resistencia específica >math> > 15,0 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}</math> y un tenor de carbono orgánico total (COT) <math> < 0,08 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}</math>.

Procedimiento experimental

A fin de determinar los coeficientes de transferencia de masa de compuestos sobre carbón activado se utilizó el principio de la columna diferencial de adsorción (DCBR, del inglés *differential column batch reactor*) utilizada por Pirbazari *et al.* (1991), Noll *et al.* (1992) y Baup (2000). Este proceso tiene un comportamiento macroscópico equivalente a un reactor perfectamente agitado discontinuo y permite estudiar la hidrodinámica alrededor de

los gránulos del carbón. El sistema se seleccionó porque permite obtener, con una buena precisión, los coeficientes de difusión superficial (D_s), reduciendo la limitación de la transferencia por la difusión a través de la capa líquida externa.

El montaje del DBCR se muestra en la Figura 3. La solución con el compuesto, contenida en el reservorio perfectamente agitado, fue puesta en contacto con el carbón activado en gránulo (CAG) que se encuentra

TABLA II
CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS CARBONES ACTIVADOS

Características	F-400	V-100	NC90
Origen	Fósil	Nuez de coco	Nuez de coco
Activación	Física	Física	Física
Área superficial BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1197	420,7	1596
Área de microporos ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1042	406,5	1521
Volumen medio de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,693	0,190	0,743
Volumen de microporos ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,43	0,163	0,640
Diámetro promedio de poros (Å)	23,2	18,0	18,6

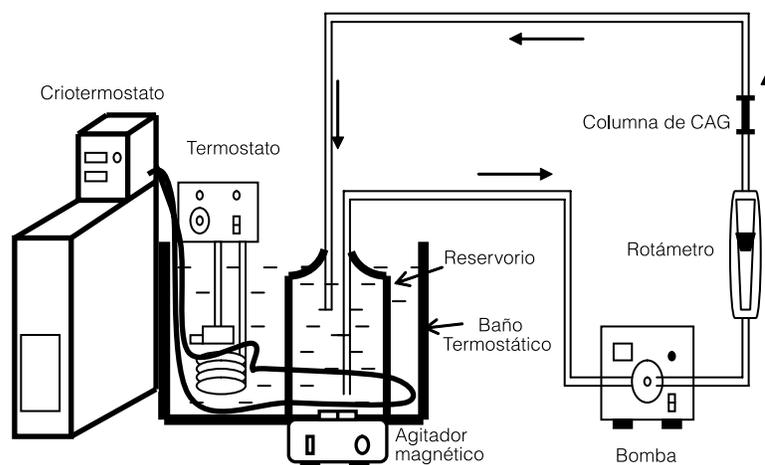


Figura 3. Esquema del principio de la columna diferencial de adsorción (DCBR).

en una pequeña columna y la solución se retorna al reservorio en circuito cerrado. Las muestras de la solución fueron filtradas y analizadas para determinar la concentración residual del plaguicida y obtener la cinética de adsorción del compuesto objetivo. La concentración inicial de plaguicida que se utilizó estuvo alrededor de $600 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, el volumen de la solución fue de 5 litros y el flujo de $100 \text{l} \cdot \text{h}^{-1}$. El diámetro interno de columna fue $7,8 \text{mm}$ y se relleno con CAG, tal como se utiliza industrialmente. Alrededor de 20 muestras de 5ml cada una fueron tomadas para ser analizadas. Los ensayos fueron realizados a diferentes temperaturas, entre 5 y 40°C y las manipulaciones

tuvieron una duración de 3 a 5 días. Las condiciones de análisis de los plaguicidas están reportadas en el trabajo de Dudamel y Wolbert (2008).

Adquisición de parámetros cinéticos

Se seleccionó un modelo Freundlich-HSDM-DCBR que comprende dos parámetros cinéticos, K_f y D_s . Con el sistema DCBR, el CAG se deposita como un lecho fijo y, en consecuencia, el valor de k_f se puede obtener de manera más fiable a partir de correlaciones semi-empíricas clásicas. La influencia del K_f se puede minimizar aumentando el flujo, y se usó la correlación de Wakao y Funazkri (Ec. 1) para su determinación, donde el coeficiente de difusión molecular (D_{mol}) se determinó utilizando la ecuación de Wilke y Chang (Ec. 2). Para garantizar un número de Biot suficiente y minimizar el impacto del coeficiente de transferencia de masa externo sobre la adsorción para determinar de una manera precisa el valor del parámetro cinético D_s , se utilizó un valor de flujo de $100 \text{l} \cdot \text{h}^{-1}$ en la columna del DBCR, que se traduce en una velocidad de pasaje a vacío de $0,58 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Para la determinación del D_s , en cada acople soluto/adsorbente y temperatura fija se utilizó un programa informático desarrollado en el Laboratorio LAR-CIP de la Escuela Nacional Superior de Química de Rennes en Francia (Baup, 2000), basado en las ecuaciones de la Tabla 1. Este programa incorpora, para determinar el coeficiente D_s , la hidrodinámica del DBCR y características del carbón, los parámetros de equilibrio del modelo de Freundlich para el sistema soluto/adsorbente (K y $1/n$), el coeficiente de transferencia de masa externo (K_f) y los valores de concentración en función del tiempo de las cinéticas experimentales.

Modelado de la influencia de la temperatura sobre D_s .

En primera instancia se utilizó el modelo propuesto por Kapoor *et*

al. (1989; Ec. 3) y se ajustó con los valores del coeficiente cinético D_s para cada acople plaguicida-carbón y cada temperatura evaluada. A través del ajuste de estos valores, realizados por linealización, se obtuvieron los valores de los parámetros $D_{s,0}$ y E_s , que posteriormente se relacionaron con las características los adsorbentes utilizados.

En segunda instancia, se tomó el modelo propuesto por Miyabe y Takeuchi (1998; Ec. 4), en el cual el coeficiente de difusión superficial es correlacionado con la temperatura a través el coeficiente de difusión molecular. Para éste modelo, como el coeficiente de difusión molecular depende originalmente de la temperatura, se realizó una modificación que permitiera diferenciar la contribución de cada término de la ecuación en el coeficiente D_s . De igual manera que para el modelo de Kapoor *et al.* (1989), en este último modelo se realizó el ajuste utilizando los valores de D_s para cada acople plaguicida-carbón y cada temperatura evaluada.

Resultados y Discusión

Coeficiente de difusión molecular para cada temperatura

En la Tabla III se resumen los valores de los coeficientes de difusión molecular de los plaguicidas, atrazina, e imidacloprid, determinados por la ecuación de Wilke y Chang. Se tiene la necesidad del volumen molar al punto normal de ebullición (V_m) en $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ para cada compuesto. Estos son determinados utilizando la tabla de Le Bas, citada por Perry

TABLA III
COEFICIENTES DE DIFUSIÓN MOLECULAR DE LOS PLAGUICIDAS

Temperatura °C (K)	D_{mol} ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	
	Atrazina	Imidacloprid
5 (278,15)	$3,66\times 10^{-06}$	$3,64\times 10^{-06}$
10 (283,15)	$4,01\times 10^{-06}$	$3,99\times 10^{-06}$
15 (288,15)	$4,61\times 10^{-06}$	$4,59\times 10^{-06}$
20 (293,15)	$5,34\times 10^{-06}$	$5,32\times 10^{-06}$
30 (303,15)	$6,56\times 10^{-06}$	$6,54\times 10^{-06}$
40 (313,15)	$8,79\times 10^{-06}$	$8,75\times 10^{-06}$

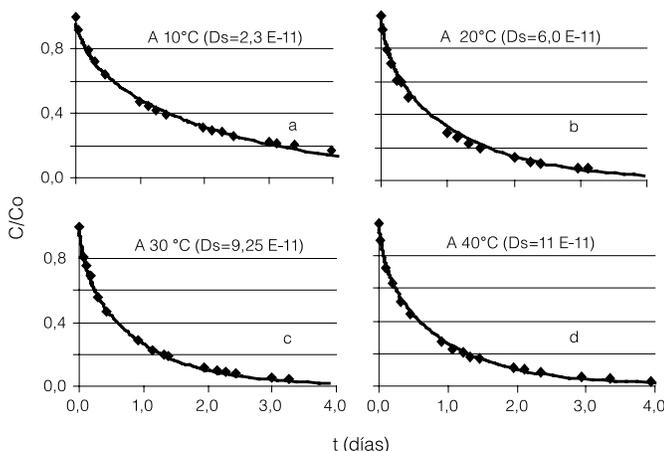


Figura 4. Simulación de las cinéticas de adsorción del imidacloprid sobre carbón NC90 a diferentes temperaturas (D_s expresado en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

y Chilton (1973). Para los plaguicidas utilizados en este trabajo el valor de V_m es para atrazina de $250,6\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ y para imidacloprid de $252,1\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

Parámetros cinéticos de adsorción para cada acople plaguicida/carbón

El ajuste de las simulaciones a los resultados experimentales se efectuó con el objetivo de determinar

los coeficientes de difusión superficial para cada sistema plaguicida/CAG. La Figura 4 presenta, en el caso del plaguicida imidacloprid sobre carbón activado NC-90, la comparación entre experiencias y las mejores simulaciones obtenidas. En esta experiencia se tiene un ajuste satisfactorio, sin diferencia sistemática en el curso o el final de la cinética. En la Tabla IV se agrupan los coeficientes cinéticos de transferencia externo y de difusión superficial, k_f y D_s , así como el valor del número de Biot considerado para cada sistema y temperatura. Los valores de K_f y número de biot se muestran gráficamente en la Figura 5.

Los números de Biot son >1 para todas las manipulaciones (60,1 para el valor más bajo, hasta 776). Esto confirma que las experiencias son efectuadas en las condiciones que permiten la adquisición de los coeficientes de difusión superficial. El coeficiente de transferencia de masa externo tiene un impacto muy limitado sobre la adsorción y se conoce a través de correlaciones. Para los sistemas utilizados y el enfoque de simulación adoptado, el aumento de la temperatura produce en general una muy ligera disminución del número de Biot (Figura 5).

Observando la formula del número de Biot (Ec. 5) y considerando que para un carbón y una concentración inicial dada, si la temperatura aumenta k_f aumenta, D_s aumenta y q_0 disminuye. Los valores de k_f y q_0 varían en el sentido

de simulación adoptado, el aumento de la temperatura produce en general una muy ligera disminución del número de Biot (Figura 5).

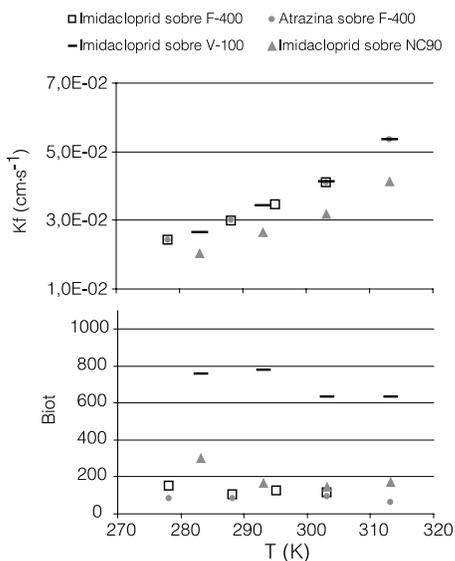


Figura 5. Evolución de K_f y del número de Biot según la temperatura para cada acople plaguicida/carbón.

TABLA IV
COEFICIENTES CINÉTICOS DE ADSORCIÓN Y NÚMERO DE BIOT PARA CADA SISTEMA PLAGUICIDAS/CAG A DIFERENTES TEMPERATURAS

Temperatura °C (°K)	Imidacloprid sobre F-400			Atrazina sobre F-400		
	k_f ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	D_s ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	Número de Biot	k_f ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	D_s ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	Número de Biot
5 (278,15)	$2,43\times 10^{-2}$	$1,6\times 10^{-11}$	153	$2,43\times 10^{-2}$	$4,5\times 10^{-11}$	80,8
15 (288,15)	$2,99\times 10^{-2}$	$3,25\times 10^{-11}$	102	$3,00\times 10^{-2}$	$6,0\times 10^{-11}$	82,7
22 (295,15)	$3,46\times 10^{-2}$	$3,25\times 10^{-11}$	125	---	---	---
30 (303,15)	$4,10\times 10^{-2}$	$4,5\times 10^{-11}$	113	$4,11\times 10^{-2}$	$8,0\times 10^{-11}$	94,8
40 (313,15)	---	---	---	$5,34\times 10^{-2}$	20×10^{-11}	60,1

Temperatura °C (°K)	Imidacloprid sobre V-100			Imidacloprid sobre NC-90		
	k_f ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	D_s ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	Número de Biot	k_f ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	D_s ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	Número de Biot
10 (283,15)	$2,65\times 10^{-2}$	$4,0\times 10^{-11}$	756	$2,04\times 10^{-2}$	$2,3\times 10^{-11}$	302
20 (293,15)	$3,44\times 10^{-2}$	$5,0\times 10^{-11}$	777	$2,65\times 10^{-2}$	$6,0\times 10^{-11}$	168
30 (303,15)	$4,12\times 10^{-2}$	$8,0\times 10^{-11}$	631	$3,17\times 10^{-2}$	$9,25\times 10^{-11}$	145
40 (313,15)	$5,36\times 10^{-2}$	10×10^{-11}	635	$4,13\times 10^{-2}$	11×10^{-11}	172

que llevará un aumento del número de Biot, la disminución observada debe entonces ser atribuida al aumento de la difusión superficial que solo es compensada parcialmente por los otros parámetros.

Los coeficientes de difusión superficial encontrados, comprendidos entre 10^{-10} y $10^{-12} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, son realistas. Estos valores son bajos y se deben a la estructura voluminosa de los plaguicidas utilizados asociado a los carbones bastante microporosos. Así, Pirbazari *et al.* (1991) encontraron para alaclor y heptaclor (dos plaguicidas órgano clorados), valores de D_s sobre CAG, comprendidos entre $6,0 \times 10^{-11}$ y $6,8 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 20°C . De la misma manera, Meshko *et al.* (2001) encontraron para dos colorantes básicos de estructura voluminosa (MS-300 y MG-400), valores del D_s sobre CAG comprendidos entre $0,15 \times 10^{-10}$ y $3,16 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 20°C . Finalmente, Abiven (2002) y Baup (2000) han trabajado con plaguicidas de tamaños similares a los evaluados en este trabajo a 25°C y encontraron valores de D_s próximos a los encontrados aquí a la misma temperatura. No se encontraron trabajos anteriores, con plaguicidas, a temperaturas diferentes de 20 o 25°C .

Por otro lado y como se aprecia en la Figura 6, una temperatura más elevada corresponde a una adsorción más rápida, no solamente porque la cinética es más rápida, sino igualmente porque la adsorción es más pequeña, y entonces una cantidad más pequeña está disponible a la transferencia. Inversamente, a una temperatura baja, la cantidad que se adsorbe es más grande y la cinética es más lenta.

Modelado de la influencia de la temperatura utilizando el modelo de Kapoor et al.

La Tabla V muestra los parámetros del modelo descritos por Kapoor *et al.* (1989) para cada sistema plaguicida/carbón estudiado y en la Figura 6 se visualiza las relaciones descritas por el modelo propuesto utilizando los valores presentados en la Tabla V y el ajuste con los valores del coeficiente de difusión superficial obtenido experimentalmente, $D_s(\text{exp})$.

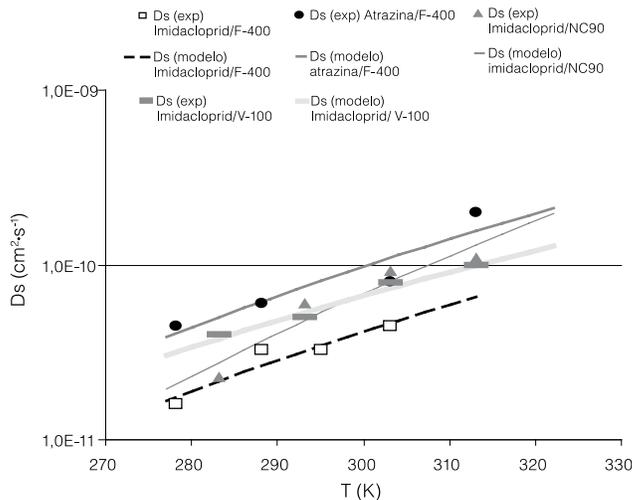


Figura 6. Evolución del coeficiente de difusión superficial experimental y estimado por el modelo de Kapoor et al. (1989) en función de la temperatura para los cuatro plaguicida/carbón estudiados.

TABLA V
PARÁMETROS DEL MODELO DE KAPOOR PARA CADA SISTEMA PLAGUICIDA/CAG

Parámetros	Imidacloprid			Atrazina
	F-400	V-100	NC90	F-400
$D_{s,0}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$2,39 \times 10^{-6}$	$9,14 \times 10^{-7}$	$3,04 \times 10^{-4}$	$7,21 \times 10^{-6}$
E_s ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	27,34	23,76	38,17	27,96
Error (%)	11,04	5,73	18,2	21,14
R^2	0,90	0,98	0,91	0,86

Tomando en consideración el número reducido de valores experimentales para cada acople plaguicida/carbón y las fuentes de error, los resultados pueden ser considerados satisfactorios, más aun si el peso de algunos puntos es muy importante. Así, para el acople imidacloprid/NC90, es suficiente no tomar en consideración el valor de D_s a 10°C para que los parámetros tomen los valores de $D_{s,0} = 8,6 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y $E_s = 23,23 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, más acorde con los valores de los otros acoplos.

Influencia del tipo de adsorbente. Mientras el parámetro $D_{s,0}$ parece depender, a

la vez, del adsorbente y del adsorbato, no sucede lo mismo para los parámetros energéticos. Los resultados para el carbón F-400 conducen a energías casi iguales para los dos plaguicidas. Estas energías pueden ser correlacionadas con las características del carbón, en particular con la superficie específica atribuida a los microporos. La Figura 7 ilustra esta relación.

Influencia del tipo de adsorbato. La Figura 6 parece indicar que a los valores de temperatura considerados, los coeficientes de difusión superficial para la atrazina son sistemáticamente superiores a los correspondientes al imidacloprid para un mismo carbón activado, el F-400. Estos resultados, asociados a los parámetros de equilibrio, confirman que los ensayos cinéticos son esenciales para el dimensionamiento de un sistema de tratamiento por carbón activado. En efecto, si nos limitamos a los parámetros de equilibrio, los del imidacloprid son superiores a los de la atrazina (Dudamel y Wolbert, 2008). A cantidades iguales de plaguicida a eliminar, la atrazina será el compuesto clave que permite definir la cantidad de carbón necesaria. Sin embargo, como el imidacloprid se adsorbe menos rápido, si el tiempo de contacto no es suficiente para alcanzar el equilibrio, es posible que al final el plaguicida menos retenido sea el imidacloprid. Estos resultados coinciden con los reportados por Meshko *et al.* (2001) quienes trabajaron con dos colorantes básicos a temperatura constante y determinaron los parámetros de equilibrio del modelo de Freundlich, así como los coeficientes cinéticos a través del modelo HSDM-Freundlich. De este trabajo se obtuvo que los colorantes que más se adsorben posean la cinética de adsorción más lenta.

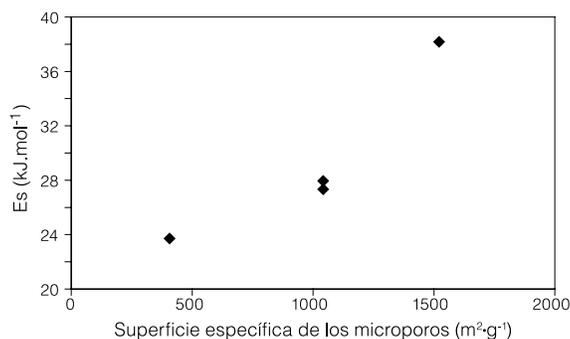


Figura 7. Relación entre la superficie específica de los microporos y el parámetro energético (E_s) del modelo de Kapoor *et al.* (1989).

Modelado de la influencia de la temperatura utilizando el modelo de Miyabe y Takeuchi modificado

Miyabe y Takeuchi (1998) proponen un modelo de coeficiente de difusión superficial en la cual D_s es correlacionado a la difusión molecular, D_{mol} , y considerando una energía "de restricción" debido a una interacción adsorbtiva entre el adsorbato y el adsorbente, E_r (ver Ee. 4). Estos autores han notado que en ciertos sistemas de adsorción sólido/líquido, el valor de D_s se puede calcular con un error $<50\%$ con la Ec. 4. Los valores de E_r

son estimados, determinando D_{mol} a 298°K por la ecuación de Wilke y Chang. La particularidad de este modelo, comparado con el modelo de Kapoor *et al.* (1989) es que el término pre-exponencial no es constante con la temperatura y, además, es impuesto. Es necesario entonces descomponer este modelo para identificar las contribuciones. En efecto, D_s y D_{mol} no son del mismo orden de magnitud (10^{-11} y 10^{-6} , respectivamente) y el rol del exponencial no es solamente hacer una corrección de temperatura, es igualmente una compensación de orden de magnitud. Reformulando la relación (Ec. 4) considerando una temperatura de referencia, se obtiene

$$\ln(D_s) = \ln(D_{mol}) - E_r \times \frac{1}{R \times T_{ref}} - E'_r \times \left(\frac{1}{R} \times \frac{T_{ref} - T}{T \times T_{ref}} \right)$$

donde el término constante es función de la temperatura, $-E_r/(R \cdot T_{ref})$ compensa el orden de magnitud, y el último término traduce la influencia directa de la temperatura sobre D_s , además de la influencia ya considerada a través de la variación de D_{mol} con la temperatura. Si se considera $T_{ref} = 20^\circ\text{C}$ y si el modelo inicialmente propuesto es exacto, se debe encontrar $E'_r = E_r$.

A partir de la Tabla VI parece que la influencia directa de la temperatura, solo representa una contribución marginal. Para lo esencial, la influencia de la temperatura sobre D_{mol} es suficiente para explicar la variabilidad de D_s con la temperatura.

En la Figura 8 se visualiza la concordancia entre el valor del coeficiente de difusión superficial obtenido experimentalmente, $D_{s,exp}$, y el coeficiente de difusión superficial estimado por el modelo modificado, $D_{s,cal}$, para cada sistema plaguicida/carbón estudiado. De esta figura es posible concluir que la correlación es satisfactoria. Los valores de los parámetros E_r y E'_r son presentados en la Tabla VI.

Conclusiones

Se pone en evidencia que la temperatura del medio influye, no solamente sobre la difusión extragranular a través del coeficiente de transferencia de masa k_f del plaguicida, sino igualmente sobre la difusión intragranular a través

TABLA VI
RESULTADOS PARA EL MODELO MODIFICADO DE MIYABE Y TAKEUCHI PARA CADA ACOUPLE PLAGUICIDA/CARBÓN

	Atrazina		Imidacloprid	
	F400	F400	V100	NC90
Tasa de explicación (%)				
Factor : $\ln(D_{mol})$	77,01	75,41	76,26	76,18
Factor : $1/RT_{ref}$	22,97	24,58	23,74	23,80
Factor : $(T_{ref}-T)/RTT_{ref}$	0,00644	0,00371	0,00097	0,0155
Error residual	0,00614	0,00238	0,00099	0,0064
Parámetros				
E_r (kJ·mol ⁻¹)	27,22 ±0,26	29,19 ±0,18	27,97 ±0,12	28,27 ±0,29
E'_r (kJ·mol ⁻¹)	-10,03 ±5,79	-11,48 ±5,44	-4,83 ±2,87	-19,29 ±7,36

del coeficiente D_s . De igual manera, este coeficiente D_s muestra un incremento con la temperatura y el comportamiento puede ser modelado satisfactoriamente utilizando ecuaciones propuestas en la literatura.

Inicialmente fue considerado el modelo propuesto por Kapoor *et al.* (1989). Este modelo considera que D_s obedece a la ley de Arrhenius, y consta de dos parámetros $D_{s,0}$ y una energía E_s . Se demuestra que el parámetro de energía E_s puede ser correlacionado con una característica del carbón, en este caso se tomó la superficie específica atribuida a los microporos.

El modelo de difusión superficial propuesto por Miyabe y Takeuchi (1998), donde D_s es correlacionado a D_{mol} , fue ligeramente modificado para permitir diferenciar que se trataría de una compensación de orden de magnitud, que permitirá tomar en cuenta las diferencias de temperatura. El ajuste de este nuevo modelo es satisfactorio.

Los estudios cinéticos son esenciales para el dimensionamiento de un sistema de tratamiento con carbón activado, sobre todo en razón de la relación de proporcionalidad negativa existente entre el coeficiente de difusión superficial y la capacidad de adsorción al equilibrio. Particularmente, donde hay un

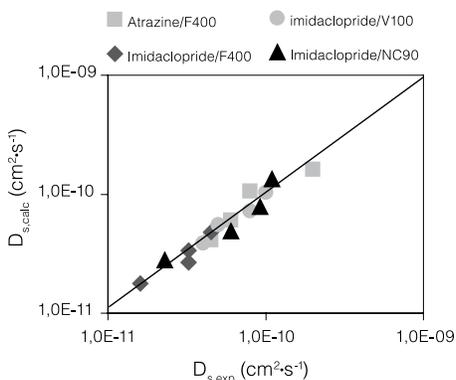


Figura 8. Comparación de los D_s experimentales con los calculados según la ecuación modificada de Miyabe y Takeuchi (1998) para los cuatro sistemas plaguicidas/carbón activado.

régimen transitorio, estos dos aspectos tiene un efecto contrapuesto, uno aumenta el potencial de transferencia y el otro aumenta la resistencia a la transferencia.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) y el Consejo de Desarrollo Científico Humanístico y Tecnológico (CDCHT) de la UCLA, al Laboratorio de Calidad Ambiental de la UCLA y a la Dirección de Investigación y Postgrado (DIP) de la UNEXPO-VR-Barquisimeto, en Venezuela, y al Centro Nacional de la Investigación Científica (CNRS) y al Laboratorio Rennais de Química y de Ingeniería de Procesos (LARCIP), en Francia.

REFERENCIAS

- Abiven D (2002) *Adsorption de Pesticides sur Charbon Actif: Acquisition et Etude des Paramètres d'Equilibre et de Cinétique, Mise en Oeuvre du Lit Fluidise en Continu*, Thèse. Université de Rennes 1. Francia. 220 pp.
- Aloysius A, Aguwa J, Patterson W, Hass CN, Noll E (1984) Estimation of effective intraparticle diffusion coefficients with differential reactor columns. *J. WPCF* 56: 442-448.
- Baup S (2000) *Elimination de Pesticides sur Lit de Charbon Actif en Grain en Présence de Matière Organique Naturelle. Elaboration d'un Protocole Couplant Expériences et Calculs Numériques Afin de Simuler les Equilibres et les Cinétiques Compétitifs d'Adsorption*, Thèse. Université de Rennes 1. Francia. 193 pp.
- Do DD, Rice RG (1991) A simple method of determining pore and surface diffusivities on adsorption studies. *Chem. Eng. Comm.* 107: 151-161.
- Dudamel WJ, Wolbert D (2008) Modelado no isotérmico al equilibrio de plaguicidas en fase acuosa sobre carbón activado. *Interciencia* 33: 14-21.
- Ganguly SK, Goswami AN (1996) Surface diffusion kinetics in the adsorption of acetic acid on activated carbon. *Separ. Sci. Technol.* 31: 1267-1278.
- Hand DW, Crittenden JC, Thacker WE (1983) User-oriented batch reactor solutions to the homogeneous surface diffusion model. *J. Env. Eng.* 109: 82-101.
- Hand DW, Crittenden JC, Thacker WE (1984) Simplified models for design of fixed-bed adsorption systems. *J. Env. Eng.* 110: 440-456.
- Hayduk W, Laudie H (1974), Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 20: 611-615.
- Kapoor A, Yang RT, Wong C (1989) Surface diffusion. *Catal. Re. Sci. Eng.* 31 :129-204.
- Komiyama H, Smith JM (1974) Surface diffusion in liquid-filled pores. *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 20: 1110-1117.

- Lebeau T, Lelievre C, Wolbert D, Laplanche A, Prados M, Cote P (1999) Effect of natural organic matter loading on the atrazine adsorption capacity of an aging powdered activated carbon slurry. *Water Res.* 33: 1695-1705.
- Li Q, Snoeyink V, Mariaas V, Campos C (2003) Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and mon using model compound. *Water Res.* 37: 773-784.
- Mc Kay G (2001) Solution to the homogeneous surface diffusion model for batch adsorption systems using orthogonal collocation. *Chem. Eng. J.* 81: 213-221.
- Mc Kay G, Bino MJ, Altemini A (1986) External mass transfer during the adsorption of various pollutants onto activated carbon. *Water Res.* 20: 435-442.
- Meshko V, Markovska L, Mincheva M, Rodrigues AE (2001) Adsorption of dyes on granular activated carbon and natural zeolites. *Water Res.* 35: 3357-3366.
- Miyabe K, Takeuchi S (1998) Estimation of surface diffusion coefficient in liquid phase adsorption. *Can. J. Chem. Eng.* 76: 887-892.
- Murillo R, Garcia T, Aylón E, Callén MS, Navarro MV, López JM, Mastral AM (2004) Adsorption of phenanthrene on activated carbon: breakthrough curve modeling. *Carbon* 42: 2009-2017.
- Noll KE, Gouranis V, Hou WS (1992) *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*. Lewis, Chelsea, MI, EEUU. 347 pp.
- Othmer DF, Thakar MS (1953) Correlating diffusion coefficients in liquids. *Ind. Eng. Chem.* 45: 589-593.
- Perry R.H, Chilton C.H (1973) *Chemical Engineers' Handbook*, 5th ed. McGrawHill, Nueva York, EEUU. 1046 pp.
- Pirbazari M, Badriyah BN, Miltner RJ (1991) GAC adsorber design for removal of chlorinated pesticides. *J. Env. Eng.* 117: 80-100.
- Polson A (1950) Some aspects of diffusion in solution and a definition of a colloidal particle. *J. Phys. Coll. Chem.* 54: 649-652.
- Randke SJ, Snoeyink VL (1983) Evaluating GAC adsorptive capacity. *J. Am. Water Works Assoc.* 75: 406-413.
- Ranz WE, Marshall WR (1952) Evaporation from drops. *Chem. Eng. Prog.* 48: 173.
- Roy D, Wang GT, Adrian DD (1993) A simplified solution technique for carbon adsorption model. *Water Res.* 27 1033-1040.
- Traegner UK, Suidan MT (1989) Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption. *Water Res.* 23: 267-273.
- Wakao N, Funazkri T (1978) Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. *Chem. Eng. Sci.* 33: 1375-1384.
- Weber J, Smith E (1987) Simulation and design models for adsorption process. *Env. Sci. Technol.* 21: 1040-1050.
- Wilke CR, Chang P (1955) Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 1: 264-270.
- Wilke CR, Hougen OA (1945), Mass transfer in the flow of gases through granular solids extended to low modified Reynolds numbers. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* 41: 445-451.

MODELING OF THE ADSORPTION KINETICS OF PESTICIDES IN AQUEOUS PHASE ON ACTIVATED CARBON CONSIDERING TEMPERATURE EFFECTS

Wilmer J. Dudamel D., Dominique Wolbert and Yolanda R. de Cazeaudumec

SUMMARY

The adsorption kinetics of pesticides on activated carbon was modeled, considering the effects of temperature. Two pesticides were employed, Atrazine and Imidacloprid, both used commonly in Venezuela, and three activated carbons, one of Venezuelan production (V-100) and two widely used in Europe (Chemvirom Filtrasorb 400 and Picatif NC90). The experiments were carried out in a differential column where the solution with the pesticide is placed in contact with grain activated carbon (GAC) in a closed circuit. In order to determine the external mass transfer coefficient (K_f) the model of Wakao and Funazkri was used in association with the equation of Wilke and Chang, and for the superficial diffusion coefficient (D_s) the homogeneous surface

diffusion model (HSDM) was used in association with the Freundlich equation. It was observed that the temperature of the environment affects not only the extragranular diffusion through coefficient K_f of the pesticide, but also the intragranular diffusion through the D_s coefficient. The D_s coefficient of the pesticides showed an increase with temperature and could be satisfactorily adjusted using a modified model based on the one proposed by Miyabe and Takeuchi (1998). Finally, in view of the opposed effects of the kinetic coefficients and the equilibrium adsorption capacity, the consideration of these parameters and their variations with temperature is essential in the design of systems of treatment by activated carbon.

MODELADO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE PRAGUICIDAS NA FASE AQUOSA SOBRE CARVÃO ATIVADO CONSIDERANDO EFEITOS DA TEMPERATURA

Wilmer J. Dudamel D., Dominique Wolbert e Yolanda R. de Cazeaudumec

RESUMO

Modelou-se a cinética de adsorção de praguicidas em solução aquosa sobre carvão ativado tomado em consideração o efeito da temperatura. Foram considerados dois praguicidas (atrazina e imidacloprid) utilizados correntemente na região centroccidental de Venezuela, e três carvões ativos, um de produção venezuelana (V-100) e dois utilizados amplamente na Europa (Chemvirom Filtrasorb 400 e Picatif NC90). Os ensaios foram realizados em uma coluna diferencial onde a solução com o praguicida é deixada em contacto com carvão ativado em grânulos (CAG) em circuito fechado. Para determinar o coeficiente de transferência de massa externo (K_f) se utilizou o modelo de Wakao e Funazkri em associação com a equação de Wilke e Chang, e para o coeficiente de difusão superficial (D_s) o modelo de difusão de

superfície homogênea (HSDM) em associação com o modelo de Freundlich. Se evidenciou que a temperatura do meio influi, não somente sobre a difusão extragranular através do coeficiente k_f do praguicida, senão igualmente sobre a difusão intragranular através do coeficiente D_s . O coeficiente D_s dos praguicidas mostrou um incremento com a temperatura e pode ser ajustado satisfatoriamente utilizando um modelo modificado que se obteve com base a um proposto por Miyabe e Takeuchi (1998). Finalmente, em razão do efeito contraposto dos coeficientes cinéticos e a capacidade de adsorção no equilíbrio, a consideração de estes parâmetros e suas variações com a temperatura evidencia ser essencial no desenho de sistemas de tratamento por carvão ativado.