

TERMODINÁMICA Y CINÉTICA DE LA REMOCIÓN DEL COLORANTE CRISTAL VIOLETA SOBRE DIATOMITA

Thermodynamics and kinetics of the removal of the crystal violet dye on diatomite

Grey Cecilia CASTELLAR-ORTEGA^{1*}, Shyama Carolina ESPINOSA-MONTAÑO¹,
María Mercedes CELY-BAUTISTA², Edgardo Ramón ANGULO-MERCADO³
y Javier Enrique JARAMILLO-COLPAS⁴

¹ Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Caribe, Carrera 46 No. 90-112, Barranquilla, C.P. 080001, Atlántico, Colombia

² Facultad de Ingeniería, Universidad del Atlántico, Carrera 30 No. 8-49, Puerto Colombia, C.P. 081001, Atlántico, Colombia

³ Facultad de Ciencias Básicas, Universidad del Atlántico, Carrera 30 No. 8-49, Puerto Colombia, C.P. 081001, Atlántico, Colombia

⁴ Departamento de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de la Costa, Calle 58 No. 55-66, C.P. 080002, Barranquilla, Atlántico, Colombia

*Autora para correspondencia: grey.castellar@uac.edu.co

(Recibido: abril 2023; aceptado: febrero 2024)

Palabras clave: adsorción, colorante sintético, ambiente, ecuación de van't Hoff, modelos cinéticos.

RESUMEN

Los problemas ambientales asociados con la industria textil generalmente se relacionan con la contaminación por la descarga de aguas residuales coloreadas no tratadas, afectando la vida en los ecosistemas y la salud humana. En esta investigación se realizó un análisis termodinámico y cinético de la remoción del colorante cristal violeta usando diatomita como material adsorbente natural alternativo, procedente de la zona de Chivatá (Boyacá-Colombia), utilizando la técnica de adsorción por lotes. Para el estudio termodinámico se evaluaron varias concentraciones iniciales de cristal violeta (entre 300 y 1000 mg/L) a diferentes valores de pH (entre 5 y 8 unidades) y temperaturas (30, 35 y 40 °C); algunas de estas condiciones mostraron el inicio del equilibrio de adsorción-desadsorción y fueron seleccionadas para el estudio cinético. El ajuste de los resultados a la ecuación linealizada de van't Hoff permitió calcular la entalpía, entropía y energía de Gibbs, mostrando que se trata de un proceso endotérmico espontáneo en el rango de temperaturas estudiadas; además, del ajuste a los diferentes modelos cinéticos, se estableció que la etapa controlante obedece a interacciones del colorante cristal violeta con dos sitios desocupados de la diatomita como sugiere el modelo de pseudo segundo orden, con tiempo de remoción cercano a los 20 min. En conclusión, del análisis termodinámico y cinético se puede considerar a la diatomita como un material con potencial adsorbente en la remoción por lotes del colorante cristal violeta.

Key words: adsorption, synthetic dye, environment, van't Hoff equation, kinetic models.

ABSTRACT

The environmental problems associated with the textile industry are generally related to pollution from the discharge of untreated colored wastewater, affecting ecosystem life and human health. In this investigation, a thermodynamic and kinetic analysis of the removal of the crystal violet dye was carried out using diatomite as an alternative natural adsorbent material from the Chivatá area (Boyacá-Colombia), using the batch adsorption technique. For the thermodynamic study, various initial concentrations of crystal violet (between 300 and 1000 mg/L) were evaluated at different pH values (between 5 and 8 units) and temperatures (30, 35, and 40 °C); some of these conditions showed the beginning of adsorption-desorption equilibrium and were selected for the kinetic study. The adjustment of the results to the linearized van't Hoff equation allowed us to calculate the Gibbs enthalpy, entropy, and energy, showing that it is a spontaneous endothermic process in the range of temperatures studied; in addition, from the adjustment to the different kinetic models, it was established that the controlling stage obeys to interactions of the crystal violet dye with two unoccupied sites of the diatomite, as suggested by the pseudo-second-order model, with removal times close to 20 min. In conclusion, from the thermodynamic and kinetic analysis, diatomite can be considered a material with adsorbent potential in the batch removal of the crystal violet dye.

INTRODUCCIÓN

La presencia de colorantes en medios acuíferos y en efluentes industriales ha generado una problemática ambiental considerable. El tratamiento de estos efluentes se ha convertido en un reto no sólo por la complejidad de los procesos de purificación, sino también por los costos y consumibles requeridos (Khelifa et al. 2016). La eliminación del color de estas aguas residuales es una necesidad apremiante para el bienestar de los ecosistemas y la salud humana. En este sentido, la adsorción se considera como uno de los métodos de tratamiento de aplicación industrial por su bajo costo (Erdem et al. 2005), alto rendimiento, simplicidad en el diseño y funcionalidad (Al-Shahrani 2020) y actualmente avanza en la búsqueda e investigación de materiales adsorbentes alternativos, eficientes y regenerables.

Entre los materiales cerámicos adsorbentes, las diatomitas tienen un interés particular debido a su poca toxicidad por tratarse de una sílice principalmente amorfa, con alta porosidad y permeabilidad, baja densidad y conductividad térmica, con buena estabilidad química y mecánica y su relativo bajo costo y abundancia (Danil de Namor et al. 2012, Kokunešoski et al. 2016, Lamastra et al. 2017, Sriram et al. 2020, Talaee Shoar et al. 2022). Estas propiedades han permitido su empleo en la purificación y suministro de agua potable (Danil de Namor et al. 2012), la eliminación de iones metálicos y contaminantes orgánicos en medios acuosos (Yuan et al. 2013, Yan et al. 2018, Sriram et al. 2020) y

como lecho filtrante en la clarificación de bebidas (Martinovic et al. 2006).

La investigación de materiales adsorbentes por lote incluye: 1) el estudio de las isotermas de adsorción, que permite encontrar la máxima remoción en el equilibrio y su dependencia con diferentes variables como el pH, la concentración del adsorbible, la temperatura, la fuerza iónica, el tamaño de partícula y la dosis de adsorbente, entre otras, 2) el estudio termodinámico, que permite establecer la espontaneidad del proceso, su carácter exotérmico o endotérmico y el tipo de adsorción mediante los parámetros como el cambio estándar de energía de Gibbs (ΔG°), de entalpía (ΔH°) y de entropía (ΔS°) y 3) el estudio cinético, que determina el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, el mecanismo de adsorción y la etapa determinante del proceso, mediante el ajuste a diferentes modelos cinéticos teóricos.

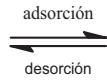
Aspectos teóricos

Relación entre la constante de equilibrio termodinámico y la constante de Langmuir

La adsorción es un fenómeno de transferencia de masa donde algunas sustancias son removidas de una fase fluida (adsorbato) y transferidas a la superficie de un sólido o líquido (adsorbente). Las partículas del fluido se concentran la región de interfase hasta que se alcanza el equilibrio, descrito mediante modelos matemáticos conocidos como isotermas de adsorción, que relacionan la cantidad removida y la que permanece aún en disolución a una temperatura constante.

Considerando el equilibrio químico de adsorción entre adsorbato y adsorbente, como se indica (Lima et al. 2019):

Adsorbente (s) + Adsorbato(ac)



Adsorbente - Adsorbato(s)

La constante de equilibrio puede escribirse como:

$$K_e^o = \frac{a_{\text{Adsorbente-Adsorbato}}}{a_{\text{Adsorbente}} a_{\text{Adsorbato}}} \quad (1)$$

Donde $a_{\text{Adsorbente-Adsorbato}}$ es la actividad del adsorbente-adsorbato(s), $a_{\text{Adsorbente}}$ es la actividad del adsorbente(s) y $a_{\text{Adsorbato}}$ es la actividad del adsorbato en disolución.

La ecuación de isoterma de Langmuir está basada en un modelo cinético molecular de la adsorción-desadsorción, en el cual la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desadsorción cuando el sistema alcanza el equilibrio. Si se tienen N sitios de adsorción en la superficie del adsorbente, se podría asumir que la actividad del adsorbato-adsorbente(s) corresponde a la fracción cubierta (θ) y la actividad del adsorbente corresponde a la fracción disponible, es decir $(1-\theta)$. De manera que, la ecuación (1) puede escribirse entonces como:

$$K_e^o = \frac{\theta}{(1-\theta)a_{\text{Adsorbato}}} \quad (2)$$

Pero la actividad (a) por definición es:

$$a = \frac{C}{C^o}\gamma \quad (3)$$

Donde C es la concentración de la especie (mol/L), C^o es la concentración estándar de la especie, que por definición es 1 mol/L y γ es el coeficiente de actividad adimensional de la especie. Considerando que la especie es el adsorbato y reemplazando la ecuación (3) en la (2) se obtiene (Lima et al. 2021):

$$K_e^o = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \frac{C_{\text{Adsorbato}}^o}{C_{\text{Adsorbato}}\gamma_{\text{Adsorbato}}} \quad (4)$$

El modelo de Langmuir fue originalmente desarrollado para representar la adsorción de un sistema gas-sólido, donde experimentalmente la fracción θ de sitios activos ocupados es igual a v/v_{\max} , donde v es el volumen de gas adsorbido a la presión P y v_{\max} es el volumen adsorbido cuando se forma una monocapa que cubre completamente la superficie del adsorbente. Cuando se estudian sistemas líquido-sólido la isoterma de Langmuir puede cambiar v/v_{\max} por q_e/q_{\max} , donde q_e y q_{\max} corresponden a la

capacidad de adsorción del adsorbente en mg/g, a una concentración de equilibrio (C_e) y la capacidad máxima de adsorción respectivamente. Realizando los cambios correspondientes en la ecuación (4):

$$K_e^o = \frac{\left(\frac{q_e}{q_{\max}}\right)}{\left(1 - \frac{q_e}{q_{\max}}\right)} \cdot \frac{C_{\text{Adsorbato}}^o}{C_{\text{Adsorbato}}\gamma_{\text{Adsorbato}}} \quad (5)$$

Resolviendo,

$$K_e^o = \frac{q_e}{q_{\max} - q_e} \cdot \frac{C_{\text{Adsorbato}}^o}{C_{\text{Adsorbato}}\gamma_{\text{Adsorbato}}} \quad (6)$$

Del modelo de isoterma de Langmuir se despeja su constante de equilibrio (K_L):

$$K_L = \frac{q_e}{(q_{\max} - q_e)C_{\text{Adsorbato}}} \quad (7)$$

Reemplazando la ecuación (7) en la (6), se obtiene:

$$K_e^o = \frac{K_L C_{\text{Adsorbato}}^o}{\gamma_{\text{Adsorbato}}} \quad (8)$$

En esta ecuación, K_L está expresada en L/mol, por definición $C_{\text{Adsorbato}}^o = 1 \text{ mol/L}$ y $\gamma_{\text{Adsorbato}}$ es adimensional. Sin embargo, con frecuencia se encuentran publicaciones científicas con valores de K_L en L/mg, en esta situación se recomienda usar la siguiente expresión (Lima et al. 2021):

$$K_e^o = \frac{1000 \times \frac{1 \text{ mol}}{L} \times K_L \times PM_{\text{Adsorbato}}}{\gamma_{\text{Adsorbato}}} \quad (9)$$

Donde el valor de 1000 corresponde a la conversión de miligramos a gramos y $PM_{\text{Adsorbato}}$ es el peso molecular del adsorbato en g/mol.

Modelos cinéticos

Modelo de pseudoprimer orden

El orden de una reacción química expresado en una ecuación de velocidad debe ser consistente con el número de especies que deben colisionar simultáneamente durante el paso limitante de la cinética. Suponga que el compuesto A reacciona con B para formar AB, como lo indica la siguiente reacción:



Si se ha determinado que la anterior expresión representa el paso limitante de la cinética, la ley de velocidad estará descrita por:

$$\frac{d[AB]}{dt} = K[A][B] \quad (10)$$

Para un orden global de reacción de 2, es decir, de primer orden con respecto a A y B, si de alguna manera la concentración de A se mantuviera constante durante el proceso, entonces es posible escribir una expresión equivalente a la ecuación 10.

$$\frac{d[AB]}{dt} = K'[B] \quad (11)$$

Donde la constante de velocidad modificada K' incorpora la concentración de A, que se trata como una constante. La ecuación 11 puede llamarse como una expresión de velocidad de pseudoprimer orden, ya que bajo las condiciones de la reacción sólo depende de la concentración de B (Hubbe et al. 2019). En este orden de ideas, la ecuación 12 representa la relación propuesta por Lagergren (Ho y McKay 1998, González-Chávez et al. 2023) para una cinética de adsorción de pseudoprimer orden, con orden parcial de uno con respecto a la concentración de sitios disponibles representados por el término $(q_e - q_t)$ y un orden parcial de cero con respecto al adsorbible en disolución.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (12)$$

Integrándola para las condiciones límite desde $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, se obtiene la expresión linealizada:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303}t \quad (13)$$

Donde K_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad de adsorción de pseudoprimer orden y se obtiene de la pendiente al graficar $\log(q_e - q_t)$ versus t , q_e y q_t (mg/g) corresponden a las capacidades de adsorción en el equilibrio y a un tiempo t respectivamente, y t (min) es el tiempo.

Modelo de pseudosegundo orden

En este caso, la cinética de adsorción de pseudosegundo orden desarrollada por Ho et al. (1998) se expresa mediante la ecuación 14, que implica un segundo orden con respecto a los sitios activos disponibles y un orden parcial de cero con respecto al adsorbible en disolución.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

Integrándola entre los límites mencionados anteriormente, se obtiene la ecuación 15, donde K_2 (g/mg min) es la constante de pseudosegundo orden y $K_2 q_e^2 = h$ es la velocidad inicial de adsorción.

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2} \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (15)$$

Modelo cinético de Elovich

Este modelo fue empleado inicialmente para describir la cinética de quimioadsorción de gases sobre sólidos, pero actualmente su aplicación se ha extendido para sistemas sólido-líquido en estudios de adsorción de muchos contaminantes en disolución acuosa (Belaid et al. 2013). La ecuación 16 describe el modelo cinético de Elovich, donde α (mg/g min) es la velocidad inicial de quimioadsorción y β (g/mg) es un coeficiente que relaciona la extensión de la superficie cubierta y su energía de activación (Ru-Ling et al. 2022).

$$\left(\frac{dq_t}{dt} \right) = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (16)$$

Integrando la ecuación 16 manteniendo las condiciones límite descritas en el modelo de pseudoprimer orden, se obtiene la ecuación 17, comúnmente conocida como el modelo cinético de Elovich.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln t + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) \quad (17)$$

Modelo de difusión intrapartícula

Según Wang et al. (2022) hay dos ecuaciones del modelo de difusión intrapartícula ($q_t = K_d t^{1/2}$ y $q_t = K_d t^{1/2} + C$), que pueden aplicarse para modelar la cinética de adsorción de contaminantes sobre adsorbentes. Al resolverse estas ecuaciones por ajuste de los datos experimentales, proporcionarán valores diferentes de los parámetros tanto del modelo como estadísticos.

Boyd et al. (1947) reportaron el modelo de difusión intrapartícula como:

$$q_t = q_e \left(1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D_e t}{r^2}} \right) \quad (18)$$

Donde q_t y q_e (mg/g) corresponden a la capacidad de adsorción a un tiempo t y en el equilibrio, respectivamente, D_e (m^2/min) es el coeficiente de difusión intrapartícula, y r (m) es el radio del adsorbente. En la etapa inicial de la adsorción el modelo de difusión intrapartícula puede simplificarse como:

$$q_t = q_e \left(6 \left(\frac{D_e t}{r^2} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + \sum_{i=1}^{\infty} i \operatorname{erfc} \left(\frac{nr}{\sqrt{D_e t}} \right) \right) - \frac{3 D_e t}{r^2} \right) \quad (19)$$

Donde erfc es la inversa de la función error. Weber y Morris (1963) simplificaron la ecuación 19 quedando de la siguiente manera:

$$q_t = K_d t^{1/2} \quad (20)$$

Donde la relación entre el parámetro cinético K_d ($\text{mg}/(\text{g min}^{1/2})$) y el coeficiente de difusión intrapartícula D_e se representa como sigue:

$$K_d = \frac{6 q_e \sqrt{D_e}}{\sqrt{\pi} r} \quad (21)$$

La aplicación de la ecuación 20 implica que la línea recta que resulta de graficar q_t versus $t^{1/2}$ debe pasar por el origen (0,0), pero un gran número de publicaciones muestran que no siempre se cumple esta condición. En este sentido, se realizó una modificación a la ecuación 20 que incluye la constante C (mg/g) relacionada con el espesor de la capa límite como se indica en la ecuación 22, el cual representa el modelo matemático de difusión intrapartícula más empleado.

$$q_t = K_d t^{1/2} + C \quad (22)$$

Modelo de difusión externa

La ecuación cinética presentada por McKay y Allen (1980) en la publicación científica titulada “Surface mass transfer processes using peat as an adsorbent for dyestuffs”, se aplica con frecuencia como modelo de difusión externa. En este estudio los investigadores evaluaron el efecto de la agitación, la concentración inicial del colorante ácido Telon Blue, el rango de tamaño de partícula y la temperatura de la solución sobre el coeficiente de transferencia de masa. La expresión matemática del modelo está representada por la ecuación 23.

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1 + m K_L} \right) &= \\ \ln \left(\frac{m K_L}{1 + m K_L} \right) - \left(\frac{1 + m K_L}{m K_L} \right) \beta_L S_{ST} & \end{aligned} \quad (23)$$

Donde C_0 y C_t (mg/L) corresponden a la concentración inicial y a un tiempo t respectivamente, m (mg/L) es la masa del adsorbente en el volumen de solución empleado, K_L (L/mg) es la constante de adsorción de Langmuir, β_L es el coeficiente de transferencia de masa externa (cm/min) y S_{ST} es la superficie exterior del adsorbente por unidad de volumen de la suspensión libre de partículas (cm^{-1}).

Antecedentes

La primera parte de esta investigación publicada por Castellar et al. (2022) evaluó el efecto de la temperatura, el pH y la concentración inicial sobre la capacidad de adsorción en la remoción del colorante cristal violeta (CV) empleando diatomita cruda como material adsorbente (con tamaño de partícula menor a $300 \mu\text{m}$). Los resultados de este estudio mostraron un efecto significativo del pH y la concentración inicial del CV sobre la capacidad de adsorción, con un ajuste satisfactorio de los datos experimentales al modelo de isoterma de Langmuir. La capacidad máxima de adsorción alcanzada por la diatomita cruda fue de 96.1 mg/g a $\text{pH } 8$ y 30°C . La segunda parte de la investigación se presenta en este artículo, donde las propiedades termodinámicas como el cambio de entalpía, entropía y energía de Gibbs se determinaron mediante el ajuste de los resultados experimentales a la ecuación de van't Hoff. Además, se estableció la etapa determinante del proceso de adsorción aplicando algunos modelos cinéticos teóricos. Para todos los ajustes se utilizó el programa Microsoft Excel.

MATERIALES Y MÉTODOS

Lavado de la diatomita

Para este estudio se empleó diatomita proveniente de un depósito ubicado al oriente del casco urbano del municipio de Chivatá (Boyacá-Colombia), situado a $5^\circ 34' 15''$ de latitud norte y $73^\circ 18' 48''$ de longitud oeste en el sector El Pino. Inicialmente la muestra se lavó con suficiente agua destilada caliente, para retirar material fino y otras impurezas. Luego se secó por 12 h a 105°C y se reservó en un desecador para su posterior uso.

Curva de calibración del colorante cristal violeta

El cristal violeta es un colorante orgánico, sintético y alcalino, de fórmula molecular $C_{25}H_{30}N_3Cl$. Se utiliza principalmente en la industria textil e impresión del papel para dar el color púrpura y distintos tonos de la gama del violeta. Su estructura molecular es plana con tres anillos aromáticos como se mues-

tra en la **figura 1**, lo cual le atribuye resistencia y estabilidad permitiéndole continuar presente en los ecosistemas por largos periodos de tiempo.

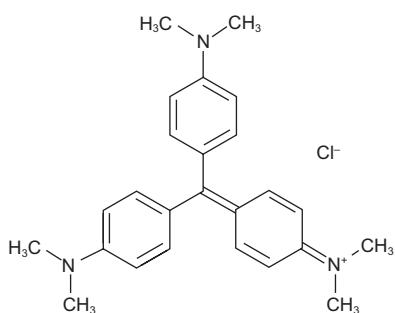


Fig. 1. Estructura molecular del colorante cristal violeta.

A partir de una disolución madre de CV se prepararon cuatro diluciones entre 2.0 y 8.0 mg/L y se les determinó la absorbancia a 583 nm, obtenida por barrido previo en un espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu UV-1800.

Estudio termodinámico

Para el estudio termodinámico se prepararon disoluciones del colorante CV entre 300 y 1000 mg/L, ajustando el pH inicial con HCl y NaOH diluido. A 200 mg de diatomita se le adicionaron 20 mL de cada una de las disoluciones anteriores, luego se colocaron en un agitador horizontal a 120 rpm por 2 h, en un baño con termostato. Por último, se filtró, se tomó una alícuota y se le determinó la absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu UV-1800. Para seleccionar los valores de las propiedades evaluadas que se muestran en el cuadro I, se tuvo en cuenta: 1) la temperatura promedio de la ciudad de Barranquilla (Colombia) donde se realizaron los ensayos, 2) el rango de pH que registró predominio de cargas negativas en la superficie de la diatomita cruda y 3) el rango de concentraciones que permitió alcanzar condiciones de equilibrio de adsorción-desadsorción del colorante cristal violeta. Se estableció un diseño factorial completo de tres

CUADRO I. VALORES DE LAS PROPIEDADES EVALUADAS.

Propiedad	Valor
Concentración inicial (mg/L)	300, 400, 500, 600, 800 y 1000
pH	5, 6, 7 y 8
Temperatura (°C)	30, 35 y 40

factores con efectos simples donde se estudiaron seis concentraciones iniciales del colorante CV, cuatro valores de pH y tres temperaturas, realizando cuatro réplicas de los experimentos para un total de 288 ensayos. Se estableció un diseño factorial completo de tres factores con efectos simples donde se estudiaron seis concentraciones iniciales del colorante CV, cuatro valores de pH y tres temperaturas, realizando cuatro réplicas de los experimentos para un total de 288 ensayos.

Estudio cinético

El estudio cinético consistió en adicionar 20 mL de disolución de CV, con una concentración inicial de 400 mg/L y pH 7, a 200 mg de diatomita. Estas condiciones fueron seleccionadas porque representan el inicio del equilibrio adsorción-desadsorción del proceso de remoción, como lo indican los resultados de la investigación de Castellar et al. (2022). Las muestras estuvieron en un baño con termostato (30, 35 y 40 °C) con agitación horizontal a 120 rpm. Transcurridos 5, 10, 20, 30, 60 y 120 min, se tomó una alícuota, se filtró y se midió su concentración en un espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu UV-1800. Se realizaron cuatro réplicas para un total de 72 experimentos. El esquema del estudio cinético se presenta en la **figura 2**.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Curva de calibración del colorante cristal violeta

En la **figura 3** se observa la curva de calibración que relaciona la concentración del colorante CV con su absorbancia. Esta medida se realizó a la longitud de onda de máxima absorción de 583 nm obtenida por barrido previo. La ecuación que ajusta los datos experimentales arroja un coeficiente de determinación R^2 de 0.99, el cual se considera satisfactorio para calcular las concentraciones de las disoluciones.

Termodinámica de la adsorción

En el **cuadro II** están los valores de K_L obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir mencionado en los antecedentes (Castellar et al. 2022). Adicionalmente, se incluyen los de K_e^o calculados de la ecuación 9 para cada pH y temperatura.

En esta investigación, el $PM_{\text{cristal violeta}} = 407.99 \text{ g/mol}$ y se asumió $\gamma_{\text{cristal violeta}} = 1$. El cambio de energía de Gibbs (ΔG°), de entalpía (ΔH°) y de entropía estándar (ΔS°) se determinaron usando la ecuación linealizada de van't Hoff (24), que relaciona algunos de estos parámetros termodinámicos con la constante

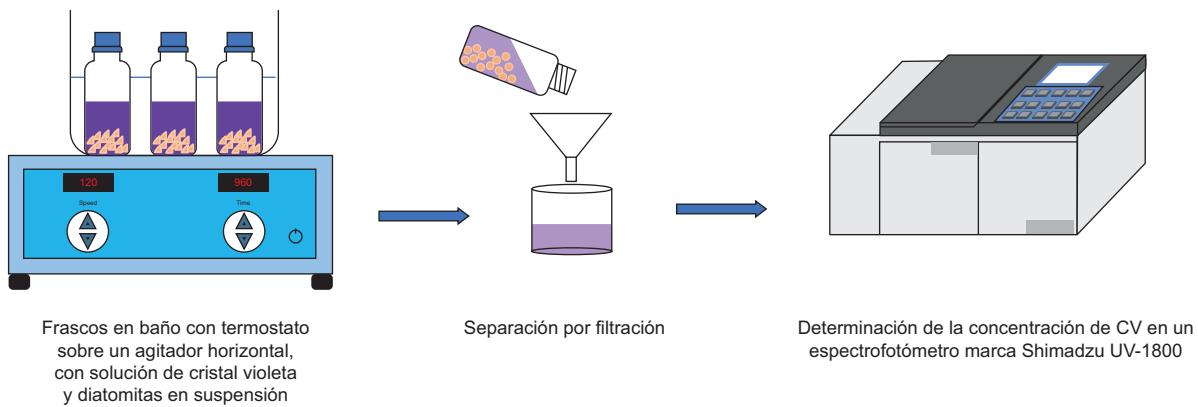


Fig. 2. Esquema del montaje experimental del estudio cinético. CV = cristal violeta.

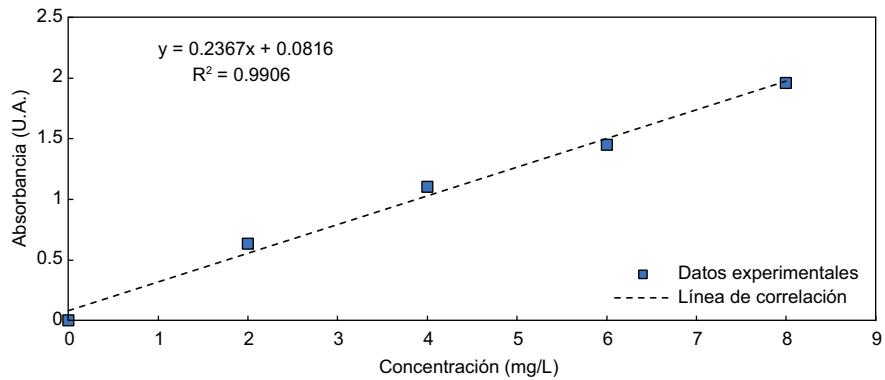


Fig. 3. Curva de calibración del colorante cristal violeta.

CUADRO II. VALORES DE LA CONSTANTE DE LANGMUIR Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO.

	Temperatura (°C)	pH	Constante de Langmuir K _L (L/mg)	Constante de equilibrio K ^o _e
30	5	0.20	81598.0	
	6	0.17	69358.3	
	7	0.32	130556.8	
	8	0.30	122397.0	
35	5	0.23	93837.7	
	6	0.18	73438.2	
	7	0.42	171355.8	
	8	0.33	134636.7	
40	5	0.24	97917.6	
	6	0.20	81598.0	
	7	0.45	183595.5	
	8	0.37	150956.3	

Tomado de Castellar et al. (2022).

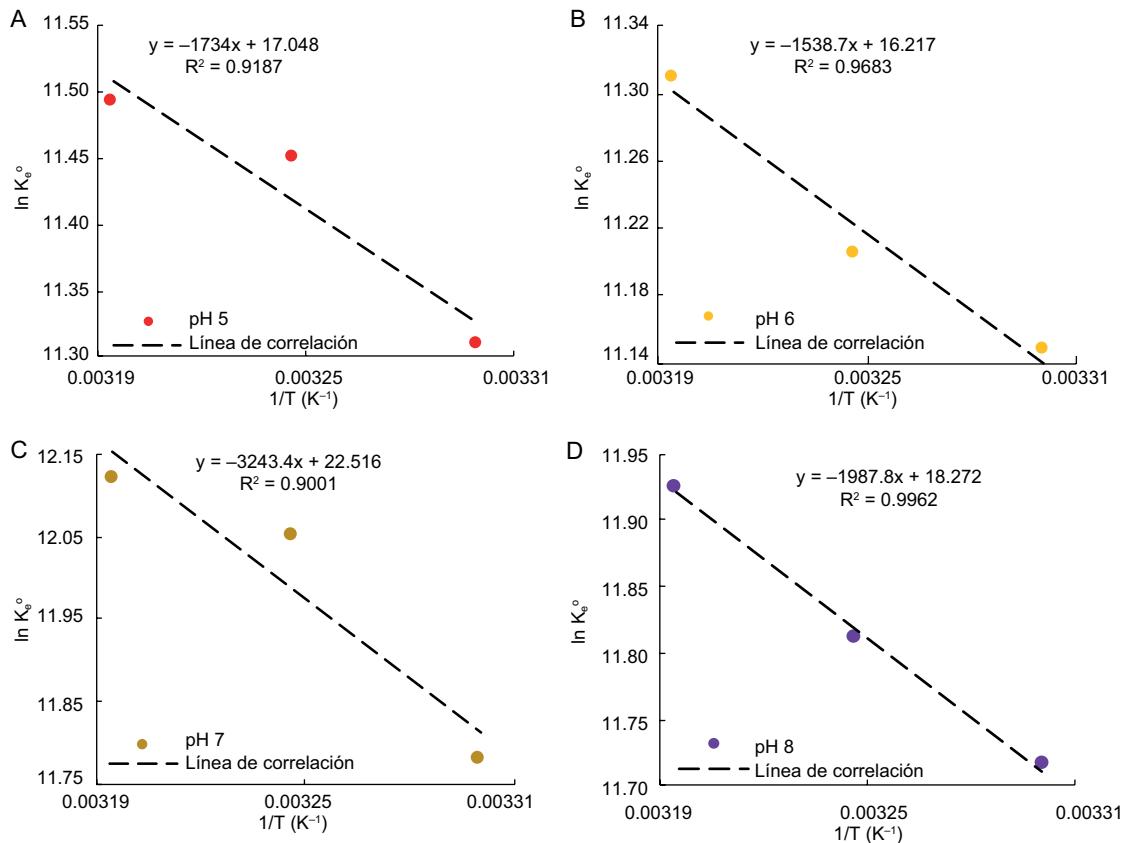


Fig. 4. Ajuste de los datos experimentales a la ecuación linealizada de van't Hoff: A) pH 5, B) pH 6, C) pH 7 y D) pH 8.

CUADRO III. PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN.

pH	T (°C)	Cambio de entalpía ΔH° (kJ/mol)	Cambio de entropía ΔS° (J/mol K)	Cambio de energía de Gibbs ΔG° (kJ/mol)
5	30			-28.55
	35	14.40	141.74	-29.25
	40			-29.96
6	30			-28.05
	35	12.80	134.83	-28.73
	40			-29.40
7	30			-29.76
	35	26.96	187.20	-30.70
	40			-31.63
8	30			-29.50
	35	16.53	151.9	-30.25
	40			-31.01

de equilibrio (K_e^0) y la temperatura absoluta (T), donde R es la constante universal de los gases (8.314 J/mol K).

$$\ln K_e^0 = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (24)$$

De la pendiente e intercepto de la línea recta que resulta al graficar $\ln K_e^0$ versus $1/T$ (**Fig. 4**) se calcularon ΔH^0 y ΔS^0 . Por último, los valores de ΔG^0 (**Cuadro III**) para cada una de las temperaturas se determinaron empleando la ecuación de Gibbs (25).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (25)$$

Estos resultados indican que se trata de un proceso espontáneo, energéticamente favorable por los valores negativos de ΔG^0 en el rango de pH estudiado. El signo positivo del cambio de entalpía estándar ($\Delta H^0 > 0$) establece que su naturaleza es endotérmica y los valores entre 12.8 y 26.96 kJ/mol (≤ 60 kJ/mol) sugieren la fisiadsorción como el tipo de adsorción, donde la energía necesaria para romper las interacciones que mantienen unidas a las moléculas de cristal violeta con el agua en solución, es mayor a la energía de las nuevas fuerzas que las mantienen unidas a la diatomita. Por último, el signo positivo del cambio de entropía estándar ($\Delta S^0 > 0$) refleja una

contribución menos asociativa y más aleatoria en la interfase diatomita/colorante cristal violeta.

Publicaciones científicas relacionadas con la adsorción de colorantes sintéticos sobre diatomita presentan resultados similares a los obtenidos en esta investigación. Las propiedades termodinámicas reportadas por Qodah et al. (2007) en la remoción de azul de metileno sobre diatomita cruda y modificada con H_2SO_4 muestran cambios de entalpía y entropía positivos y, de energía de Gibbs negativos; valores que permiten concluir que la adsorción del colorante cationico es un proceso espontáneo endotérmico. El mismo resultado presentan las investigaciones de Tian et al. (2016) con diatomita de la provincia de Jilin en China, empleada en la eliminación del colorante verde de malaquita, la de Alkan et al. (2018) con una diatomita recolectada en la región de Caldiran al este de Anatolia (Turquía) usada para remover los colorantes azul básico, azul de metileno y rojo natural, y la investigación de Kul et al. (2021) en la adsorción del colorante azul básico 41 sobre diatomita cruda y modificada, entre otras.

Cinética de la adsorción

El comportamiento de la variación de la capacidad de adsorción de la diatomita en el tiempo es muy similar para las tres temperaturas como puede observarse en la **figura 5**: inicialmente la remoción fue rápida, eliminando cerca del 99 % del colorante

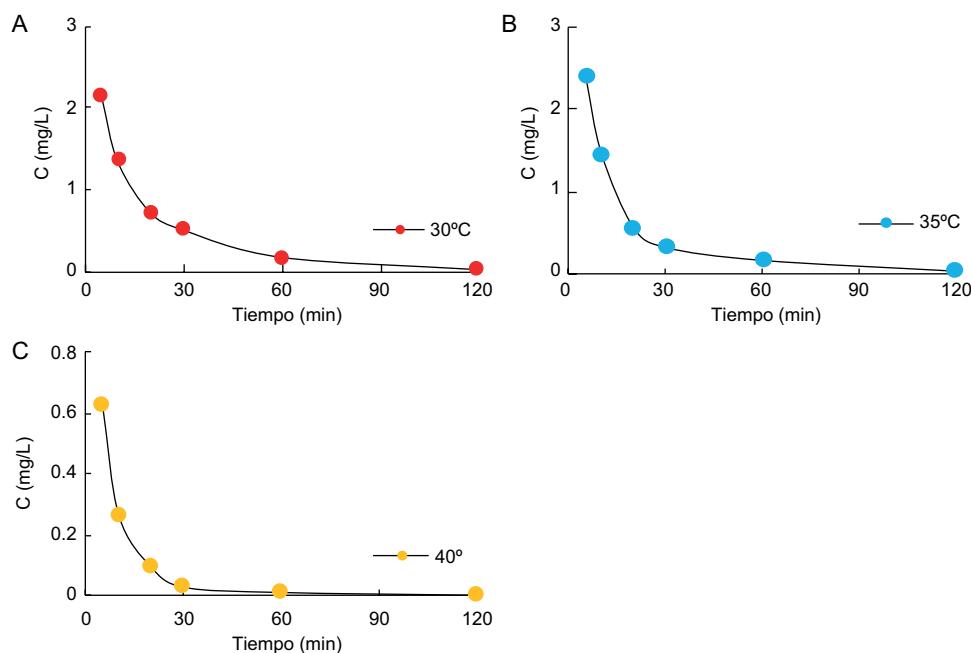


Fig. 5. Variación de la concentración del colorante cristal violeta en función del tiempo a pH 7 y $C_0 = 400$ mg/L: (A) 30 °C, (B) 35 °C y (C) 40 °C.

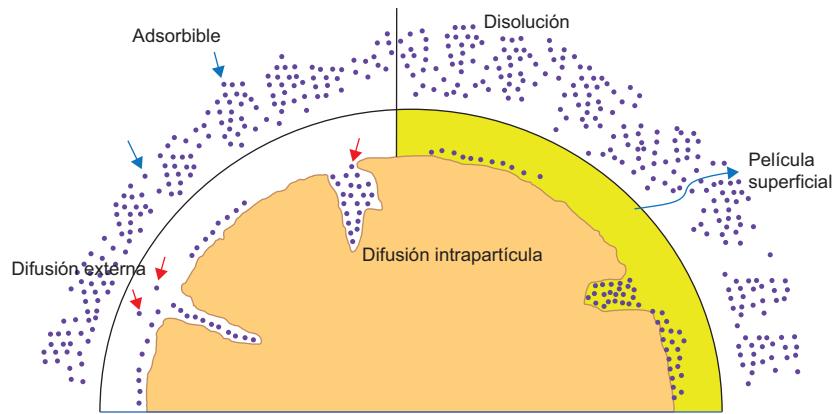


Fig. 6. Esquema de la difusión externa e intrapartícula del adsorbato en la red porosa del adsorbente. Tomado y adaptado de Belaid et al. (2013).

antes de los 20 min, luego se acentuó un poco entre los 20 y 60 min y, por último, disminuyó sin mostrar cambios significativos después de los 120 min.

Ajuste a los modelos cinéticos teóricos

Durante el proceso de adsorción es posible distinguir tres etapas importantes: i) la transferencia de masa del colorante en disolución hacia el adsorbente (difusión externa), ii) el llenado de los poros, conocida como difusión intrapartícula (**Fig. 6**) y iii) la adsorción del colorante mediante fuerzas intermoleculares o enlaces químicos (McKay y Allen 1980).

En esta investigación, los resultados experimentales fueron ajustados a varios modelos cinéticos superficiales y difusionales, con el fin de establecer la etapa controlante o limitante de la remoción del colorante cristal violeta sobre diatomita, considerando los aspectos de transferencia de masa externa e intrapartícula.

Modelo de pseudoprimer orden

La **figura 7** muestra el ajuste lineal de los datos experimentales a la ecuación 13 y el **cuadro IV** contiene los valores calculados de K_1 y su coeficiente

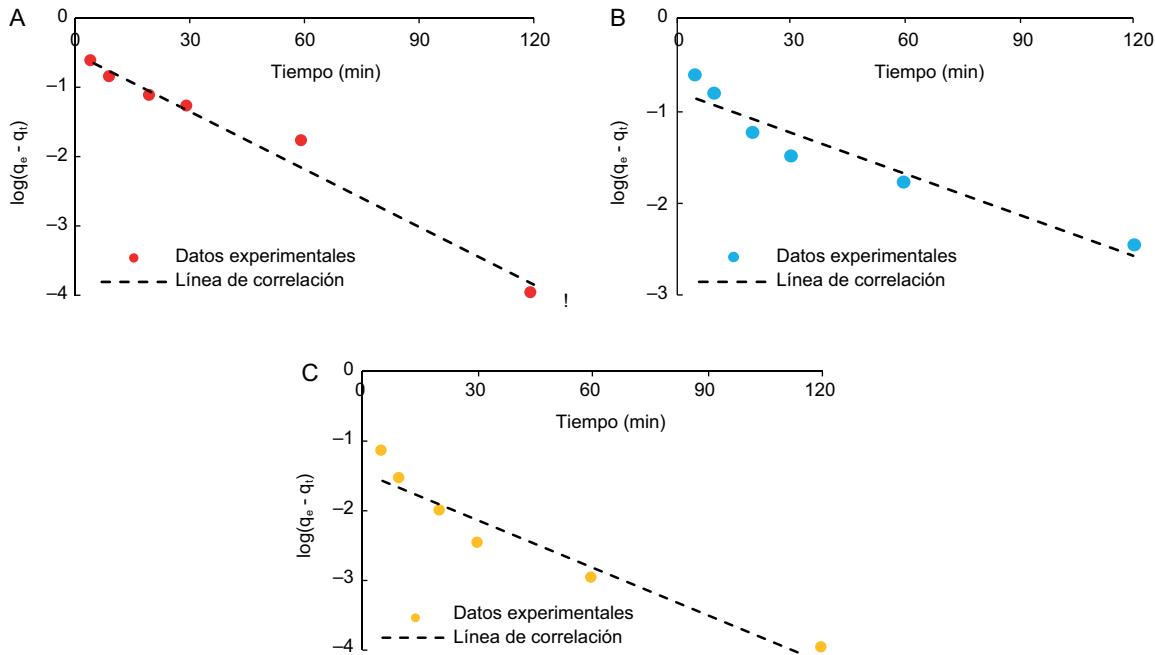


Fig. 7. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudoprimer orden a pH 7 y $C_0 = 400 \text{ mg/L}$: (A) 30 °C, (B) 35 °C y (C) 40 °C.

CUADRO IV. PARÁMETROS CINÉTICOS DEL MODELO DE PSEUDOPRIMER ORDEN.

T (°C)	Concentración inicial C_0 (mg/L)	Constante cinética de pseudoprimero orden K_1 (min ⁻¹)	R ²
30	400	0.064	0.97
35	400	0.034	0.92
40	400	0.052	0.93

de determinación. La aplicación del modelo de pseudoprimero orden a los datos presenta un ajuste satisfactorio sólo para los experimentos realizados a 30 °C, como lo indica su valor R^2 de 0.97. A medida que aumenta la temperatura el modelo tiene dificultades para predecir la capacidad de adsorción de la

diatomita en el tiempo. Por otro lado, la disminución de la constante cinética K_1 con la temperatura no favorece la naturaleza endotérmica del proceso determinada del estudio termodinámico.

Modelo de pseudosegundo orden

La constante cinética de pseudosegundo orden K_2 de la ecuación 15 se determinó a partir del intercepto al origen de la línea recta que resulta de graficar t/q_t versus t , y de su pendiente se obtuvo q_e ; la figura 8 muestra el comportamiento gráfico del ajuste al modelo cinético y el cuadro V resume los valores obtenidos.

El coeficiente de determinación ($R^2=1$) para cada una de las temperaturas responde a un ajuste excelente al modelo cinético de pseudosegundo orden, en consecuencia, describe la cinética de adsorción del colorante CV sobre diatomita cruda. Esto implica

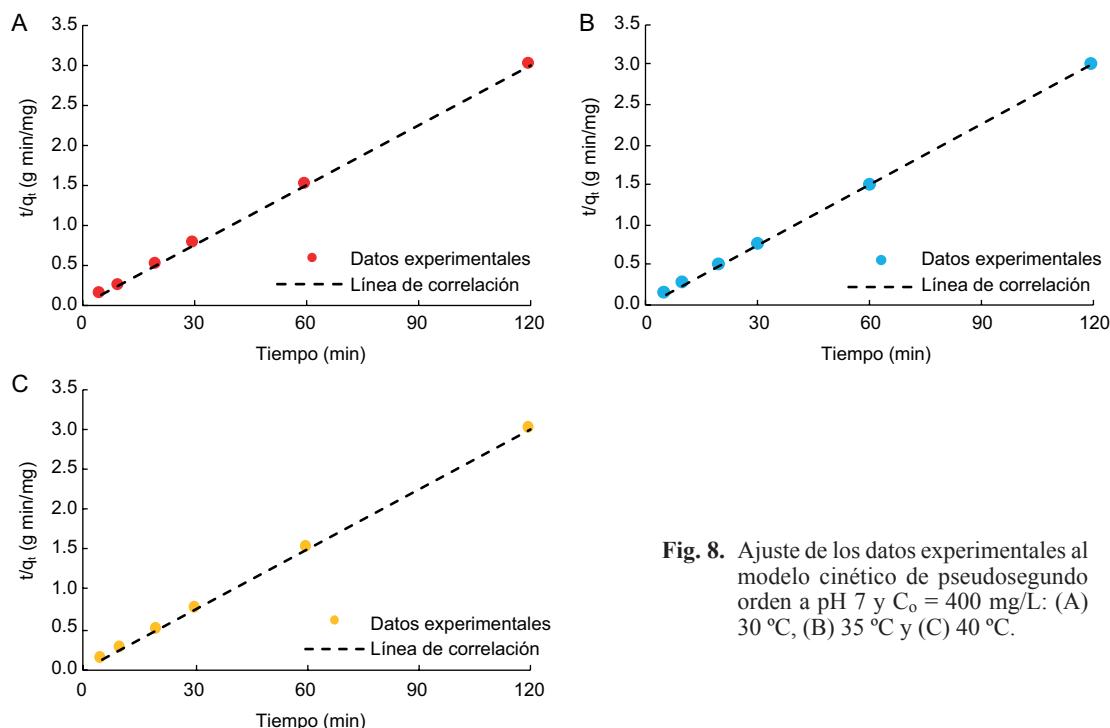


Fig. 8. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudosegundo orden a pH 7 y $C_0 = 400$ mg/L: (A) 30 °C, (B) 35 °C y (C) 40 °C.

CUADRO V. PARÁMETROS CINÉTICOS DEL MODELO DE PSEUDOSEGUNDO ORDEN.

T (°C)	Capacidad de adsorción experimental q_e (exp) (mg/g)	Capacidad de adsorción calculada q_e (cal) (mg/g)	Constante cinética de pseudosegundo orden K_2 (g/mg/min)	Velocidad inicial de adsorción h (mg/g/min)	R ²
30	40	40	0.625	1000	1
35	40	40	0.781	1250	1
40	40	40	3.125	5000	1

algún tipo de interacción o colisión entre pares de sitios disponibles de adsorción independientes en la diatomita, representados por el término ($q_e - q_t$) de la ecuación 15 durante el paso limitante de la velocidad, que se mueven aleatoriamente, es decir, por difusión de las especies ya adsorbidas (Hubbe et al. 2019). Estas interacciones físicas descritas por Castellar et al. (2022) pueden deberse a: (i) la atracción electrostática débil entre la superficie de la diatomita con predominio de cargas negativas a valores de pH por encima de 5 y la carga positiva del colorante catiónico cristal violeta, y (ii) a la presencia de grupos silanol característicos de este tipo de sílice que pueden establecer enlaces de hidrógeno con los nitrógenos estructurales del colorante.

Tanto la constante K_2 cinética como la velocidad inicial h , mejoran con el aumento de la temperatura, situación que coincide con la naturaleza endotérmica del proceso, alcanzando la mayor velocidad a los 40 °C como se observa en la **figura 5C**.

Modelo cinético de Elovich

La **figura 9** muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de Elovich. Al graficar q_t versus $\ln t$ de la ecuación 17, de la pendiente de la línea recta se obtuvo el parámetro β para cada temperatura (ver **Cuadro VI**). Los valores de

CUADRO VI. PARÁMETROS CINÉTICOS DEL MODELO DE ELOVICH.

T (°C)	Coeficiente cinético β (g/mg)	R ²
30	14.86	0.93
35	13.50	0.86
40	54.35	0.76

los coeficientes de determinación indican que el mecanismo de quimioadsorción propuesto por el modelo de Elovich no representa la adsorción del colorante cristal violeta sobre la diatomita.

Modelo de difusión intrapartícula

En esta investigación se empleó la ecuación 22 para modelar la difusión intrapartícula del colorante cristal violeta sobre diatomita, ya que la línea recta que resultó del ajuste de los datos cinéticos no pasó por el origen (**Fig. 10**) lo que implica que hay otros mecanismos involucrados (Murillo et al. 2011). Los valores de K_d , C y los coeficientes de determinación (R^2) se presentan en el **cuadro VII**.

El comportamiento cinético de las tres gráficas de la **figura 10** es muy similar. Se distinguen dos etapas relacionadas con el mecanismo de adsorción,

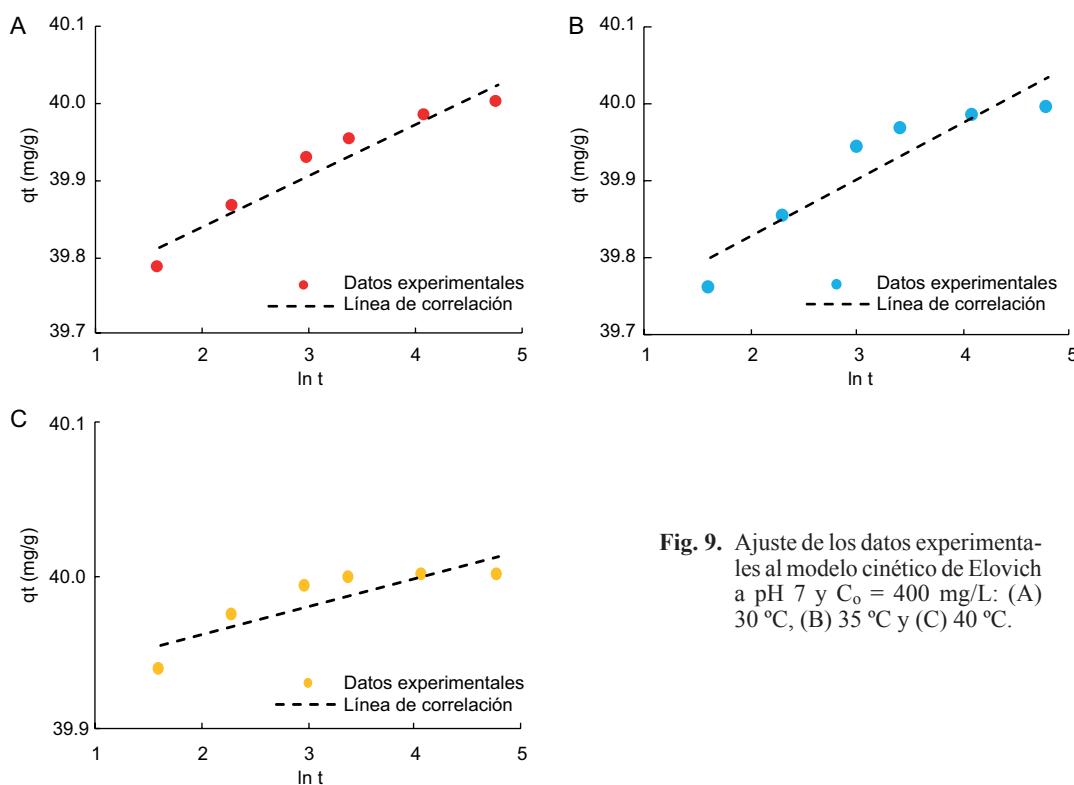


Fig. 9. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de Elovich a pH 7 y $C_o = 400$ mg/L: (A) 30 °C, (B) 35 °C y (C) 40 °C.

CUADRO VII. PARÁMETROS CINÉTICOS DEL MODELO DE DIFUSIÓN INTRAPARTÍCULA.

T (°C)	Parámetro cinético etapa 1 K_{d1} (mg/g min ^{1/2})	Parámetro cinético etapa 2 K_{d2} (mg/g min ^{1/2})	Espesor capa límite etapa 1 C_1 (mg/g)	Espesor capa límite etapa 2 C_2 (mg/g)	R^2_1	R^2_2
30	0.064	8.8×10^{-3}	39.6	39.9	0.97	0.91
35	0.082	5.2×10^{-3}	39.6	39.9	0.98	0.97
40	0.023	5.0×10^{-4}	39.9	39.9	0.91	0.90

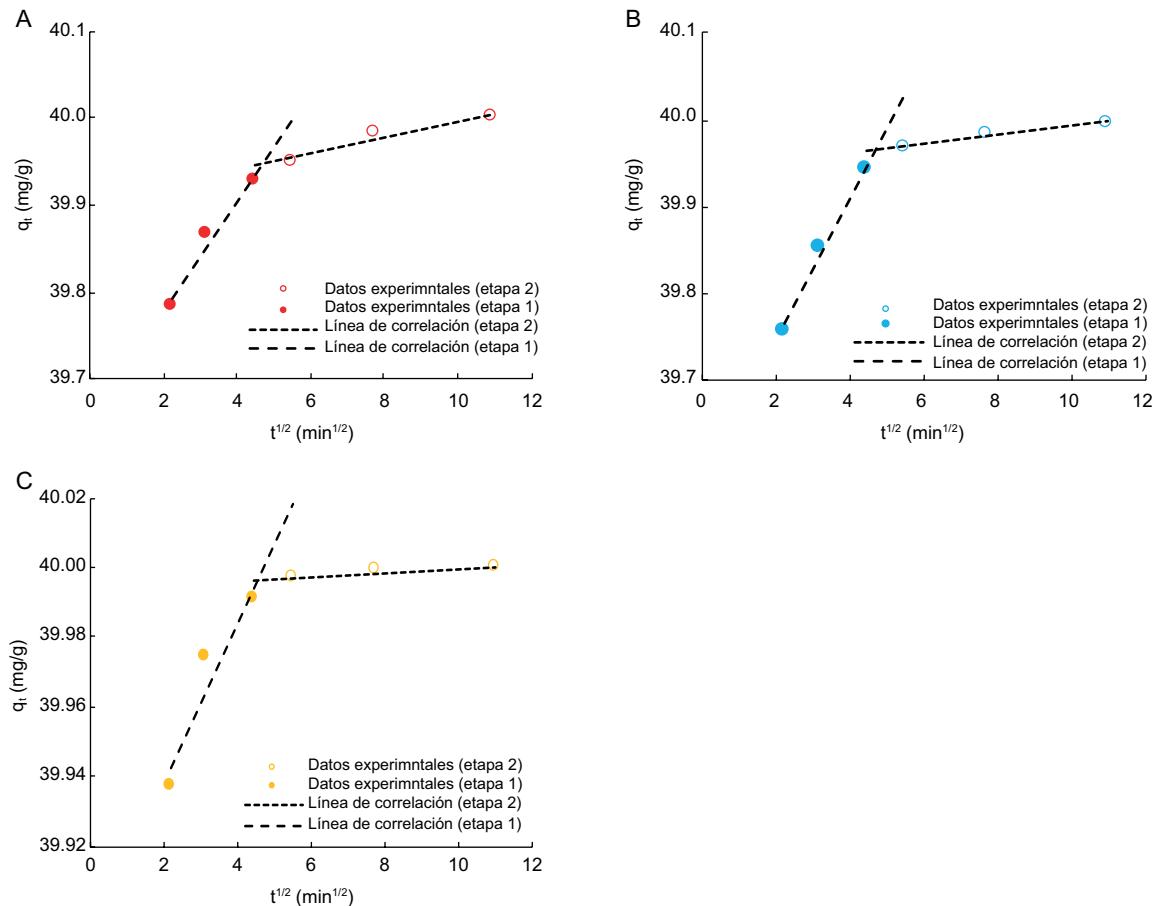


Fig. 10. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de difusión intrapartícula a pH 7 y $C_0 = 400$ mg/L: (A) 30 °C, (B) 35 °C y (C) 40 °C.

separadas por líneas discontinuas después de aplicar regresión lineal a los resultados. La primera etapa se debe a la adsorción instantánea donde las moléculas del colorante se transfieren a la superficie externa de la diatomita y la segunda etapa a la adsorción gradual del colorante a través de sus poros (Mahmoud et al. 2016). La velocidad de transferencia de masa en la primera etapa es mayor que en la segunda como lo indican los valores de los parámetros cinéticos K_{d1} y K_{d2} que aparecen en el cuadro VII. En otras

investigaciones se reporta la existencia de una tercera etapa debido a la disminución de la concentración del colorante, donde no se registran cambios significativos en la capacidad de adsorción (Murillo et al. 2011).

Los ensayos de adsorción del colorante cristal violeta sobre diatomita realizados a 35 °C son los que mejor se ajustan al modelo de difusión intrapartícula con coeficientes de determinación de 0.98 y 0.97 para las dos etapas, respectivamente (Cuadro VII); para las otras dos temperaturas evaluadas el modelo

es menos determinante. Para finalizar, es importante anotar la cercanía de los valores del espesor de la capa límite (C_1 y C_2) calculados por el modelo y el obtenido experimentalmente (40 mg/g) para todas las temperaturas estudiadas.

Modelo de difusión externa

Los resultados cinéticos experimentales fueron ajustados al modelo de difusión externa graficando $\ln(C_t/C_0 - 1/(1+mK_L))$ versus t para las tres temperaturas (**Fig. 11**). Aunque el cálculo de β_L y S_s están fuera del alcance de esta investigación, en el **cuadro VIII** se resumen los coeficientes de determinación calculados por regresión lineal.

Este modelo no es del todo adecuado para expresar los casos estudiados. Como se observa en el **cuadro VIII**, la difusión externa no es determinante para el proceso de adsorción a 35 °C ($R^2 = 0.88$). Este resultado sugiere que una buena agitación de la mezcla contribuye al transporte de las moléculas del colorante cristal violeta hacia la superficie de la diatomita; mientras que, los valores de los coeficientes de determinación de 0.97 y 0.98 para las temperaturas de 30 y 40 °C, respectivamente, muestran la influencia del mecanismo de difusión externa. Esta situación puede eventualmente eliminarse con un mayor control sobre el sistema de agitación mecánico, de manera

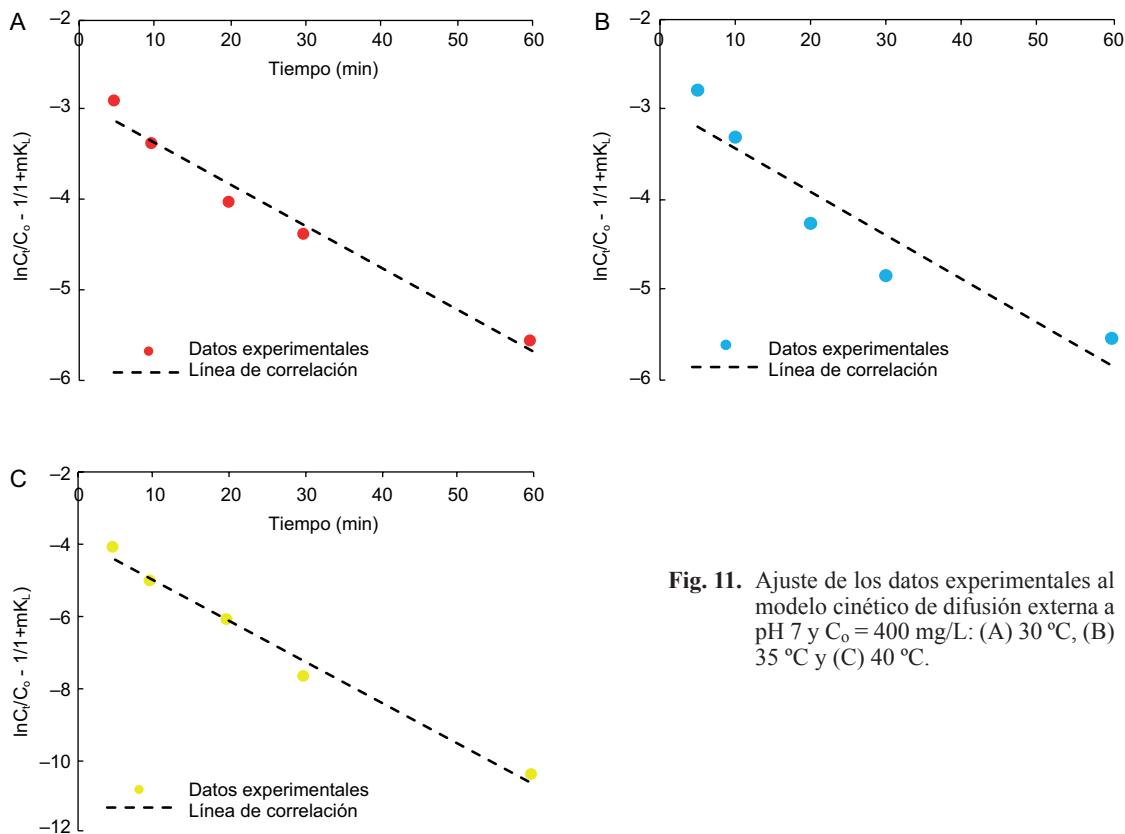


Fig. 11. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de difusión externa a pH 7 y $C_0 = 400$ mg/L: (A) 30 °C, (B) 35 °C y (C) 40 °C.

CUADRO VIII. PARÁMETROS CINÉTICOS DEL MODELO DE DIFUSIÓN EXTERNA.

T (°C)	Concentración inicial C_0 (mg/L)	Masa adsorbente/ volumen disolución m (mg/L)	Constante de Langmuir K_L (L/mg)	K^2
30	400	10000	0.32	0.97
35	400	10000	0.42	0.88
40	400	10000	0.45	0.98

que permita mejorar la dispersión de la diatomita en la disolución.

CONCLUSIONES

El estudio termodinámico y cinético de la remoción del colorante cristal violeta sobre diatomita cruda procedente del municipio de Chivatá (Boyacá-Colombia), permite formular las siguientes conclusiones:

- El ajuste de los datos experimentales a la ecuación termodinámica de van't Hoff sugiere que la adsorción del colorante cristal violeta sobre la diatomita, bajo las condiciones de concentración, pH y temperaturas evaluadas, es un proceso espontáneo endotérmico como lo indican los valores negativos del cambio de energía de Gibbs y positivos del cambio de entropía.
- Entre los modelos cinéticos evaluados el de pseudosegundo orden es el que se ajusta perfectamente a los resultados, con coeficientes de determinación iguales a la unidad, convirtiéndose en el modelo cinético determinante.
- El modelo de difusión intrapartícula con un ajuste aceptable de los resultados experimentales, confirma a través de los valores de sus constantes cinéticas, la adsorción instantánea del colorante cristal violeta los primeros minutos y la posterior remoción gradual.
- La remoción del colorante cristal violeta sobre diatomita cruda empleando la metodología del estudio por lote, es un proceso favorable bajo las condiciones evaluadas, con porcentajes de eliminación del 99% antes de los 20 minutos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este artículo agradecen la colaboración del Laboratorio de Química de la Universidad Autónoma del Caribe, el Laboratorio de Combustibles y Energía de la Universidad Nacional de Colombia y el Laboratorio de Biotecnología de Microalgas de la Universidad del Atlántico.

REFERENCIAS

Alkan S., Calışkan M., Irende İ. y Kul A. R. (2018). Adsorption equilibrium and thermodynamics of diatomite (Çaldırı Van) on some textile dyes. Journal of the Chemical Society of Pakistan 40 (3), 457-466.

- Al-Qodah Z., Lafi, W.K., Al-Anber Z., Al-Shannag M. y Harahsheh A. (2007). Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica. Desalination 217 (1-3), 212-224. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.03.003>
- Al-Shahrani S. (2020). Phenomena of removal of crystal violet from wastewater using Khulays natural bentonite. Journal of Chemistry 2020, 1-8. <https://doi.org/10.1155/2020/4607657>
- Belaïd K. D., Kacha S., Kameche M. y Derriche Z. (2013). Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. Journal of Environmental Chemical Engineering 1 (3), 496-503, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.05.003>
- Boyd G.E., Adamson A.W. y Myers L.S. (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. III. Performance of deep adsorbent beds under non-equilibrium conditions. Journal of the American Chemical Society 69, 2836-2848.
- Castellar-Ortega G. C., Cely-Bautista M. M., Cardozo-Arrieta B. M., Jaramillo-Colpas J. E., Moreno-Aldana L. C. y Valencia-Ríos J. S. (2022). Evaluation of diatomaceous earth in the removal of crystal violet dye in solution. Journal of Applied Research and Technology 20 (4), 387-398. <https://doi.org/10.22201/icat.24486736e.2022.20.4.1524>
- Danil de Namor A. F., El Gamouz A., Frangie S., Martínez V., Valiente L. y Webb, O. A. (2012). Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water. Journal of Hazardous Materials 241-242, 14-31. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.030>
- Erdem E., Çölgeçen G. y Donat R. (2005). The removal of textile dyes by diatomite earth. Journal of Colloid and Interface Science 282, 314-319. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.166>
- González-Chávez J. L., Chiken Soriano A., Martín Romero F. y Ceniceros-Gómez A. E. (2023). Elucidación del mecanismo de remoción de arsénico en disolución acuosa con residuos metalúrgicos. Revista Internacional de Contaminación Ambiental 39, 25-42. <https://doi.org/10.20937/RICA.54399>
- Ho Y. S. y McKay G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. Institution of Chemical Engineers 76, 183-191. <https://doi.org/10.1205/095758298529326>
- Hubbe M. A., Azizian S. y Douven S. (2019). Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review. BioResource 14 (3), 7582-7626. DOI:10.1537/biores.14.3.7582-7626
- Khelifa N., Basly J. P., Hamdi B. y Baudu M. (2016). Preparation of novel diatomite-based composites:

- Applications in organic effluents sorption, Desalination and Water Treatment 57 (27), 12443-12452. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1052994>
- Kokunešoski M., Šaponjić A., Stanković M., Majstorović J., Egelja A., Ilić S. y Matović B. (2016). Effect of boric acid on the porosity of clay and diatomite monoliths. Ceramics International 42 (5), 6383-6390. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.034>
- Kul A. R., Aldemir A. y Koyuncu H. (2021). An investigation of natural and modified diatomite performance for adsorption of Basic Blue 41: Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. Desalination and Water Treatment 229, 384-394. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27381>
- Lamastra F. R., Mori S., Cherubini V., Scarselli M. y Nanni F. (2017). A new green methodology for surface modification of diatomite filler in elastomers. Materials Chemistry and Physics 194, 253-260. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.050>
- Lima E., Hosseini-Bandegharaei A. and Anastopoulos I. (2019). Response to “Some remarks on a critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. Journal of Molecular Liquids 280, 298-300. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.160>
- Lima E., Sher F., Reza Saeb M., Abatal M. y Seliem M. K. (2021). Comments on “Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant, Journal of Molecular Liquids 322 (2021) 114980”. Journal of Molecular Liquids 334, 116542. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116542>
- Mahmoud H. R., Ibrahim S. M. y El-Molla S. A. (2016). Textile dye removal from aqueous solutions using cheap MgO nanomaterials: Adsorption kinetics, isotherm studies and thermodynamics. Advanced Powder Technology 27 (1), 223-231. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2015.12.006>
- Martinovic S., Vlahovic M., Boljanac T. y Pavlovic L. (2006). Preparation of filter aids based on diatomites. International Journal of Mineral Processing 80 (2-4), 255-260. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.05.006>
- McKay G. y Allen S. J. (1980). Surface mass transfer processes using peat as an adsorbent for dyestuffs. The Canadian Journal of Chemical Engineering 58 (4), 521-526.
- Murillo Y. S., Giraldo L. y Moreno J. C. (2011). Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-Vis. Revista Colombiana de Química 40 (1), 91-103.
- Ru-Ling T., Tran H. N. y Ruey-Shin J. (2022). Revisiting temperature effect on the kinetics of liquid-phase adsorption by the Elovich equation: A simple tool for checking data reliability. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 136, 104403. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104403>
- Sriram G., Kigga M., Uthappa U. T., Rego R. M., Thendral V., Kumeria T., Jung H. Y. y Kurkuri M. D. (2020). Naturally available diatomite and their surface modification for the removal of hazardous dye and metal ions: A review. Advances in Colloid and Interface Science, 282, 102198. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102198>
- Talaei Shoar F., Delavari H. y Poursalehi R. (2022). Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies for adsorptive removal of nickel ions by thermally modified diatomite from aqueous solution. Emergent Materials 5 (2), 401-412. <https://doi.org/10.1007/s42247-022-00380-0>
- Tian L., Zhang J., Shi H., Li N. y Ping Q. (2016). Adsorption of malachite green by diatomite: Equilibrium isotherms and kinetic studies. Journal of Dispersion Science and Technology 37, 1059-1066. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1080610>
- Yan S., Huo W., Yang J., Zhang X., Wang Q., Wang L., Pan Y. y Huang Y. (2018). Green synthesis and influence of calcined temperature on the formation of novel porous diatomite microspheres for efficient adsorption of dyes. Powder Technology 329, 260-269. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.01.090>
- Yuan P., Liu D., Tan D. Y., Liu K. K., Yu H. G., Zhong Y. H., Yuan A. H., Yu W. B. y He H. P. (2013). Surface silylation of mesoporous/macroporous diatomite (diatomaceous earth) and its function in Cu(II) adsorption: The effects of heating pretreatment. Microporous and Mesoporous Materials 170, 9-19. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.11.030>
- Wang J. y Guo X. (2022). Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. Chemosphere 309, 136732. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136732>
- Weber W.J. y Morris J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the Sanitary Engineering Division 82 (2), 31-59.