



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS**

**MODELACIÓN MATEMÁTICA Y ANALISIS DE UNA
COLUMNA DE ADSORCIÓN DE Cr (III)**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO
DE INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL**

PRESENTA:

EILEEN TERRAZAS RAMÍREZ

ASESORES: DR. IGNACIO ELIZALDE MARTÍNEZ

DR. ROMÁN RAMÍREZ LÓPEZ



Ciudad de México, octubre de 2021



Instituto Politécnico Nacional
"La Técnica al Servicio de la Patria"

Escuela Superior de Ingeniería
Química e Industrias Extractivas
Subdirección Académica
Departamento de Evaluación
y Seguimiento Académico

Folio
T-DEySA-034-21

85 Aniversario del Instituto Politécnico Nacional
70 Aniversario del CECyT 11 "Wilfrido Massieu"
60 Aniversario de la Escuela Superior de Física y Matemáticas
50 Aniversario del CECyT 12 "José Ma. Morelos" y del CECyT 13 "Ricardo Flores Magón"

Asunto
Autorización de tema

CDMX, 11 de junio de 2021

Pasante
Eileen Terrazas Ramírez
PRESENTE

Boleta
2011320616

Programa Académico
I.Q.I.

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza al **Ing. Román Ramírez López** y al **Dr. Ignacio Elizalde Martínez** sean asesores en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

"Modelación matemática y análisis de una columna de adsorción de Cr (III)"

- Resumen
- Introducción
- I. Generalidades
- II. Modelación de la columna de adsorción
- III. Resultados y discusión
- Conclusiones
- Recomendaciones
- Referencias
- Anexos

De acuerdo al artículo 28 del Reglamento de Titulación Profesional del Instituto Politécnico Nacional, el trabajo deberá ser concluido en un término no mayor de un año, a partir de esta fecha.

Dra. Laura Verónica Castro Sotelo
Presidenta de la Academia de
Fisicoquímica

Ing. Román Ramírez López
Director Interno

Ignacio Elizalde

Dr. Ignacio Elizalde Martínez
Director Externo

Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación
y Seguimiento Académico.

M. en C. Isaura García Maldonado
Subdirectora Académica

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar.
CRG/mlcp

Edificio 7, 1er nivel, Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Col. Zacatenco,
Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México,
Commutador 01 (55) 57296000 ext 55104 www.esiqie.ipn.mx; www.ipn.mx





EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
"La Técnica al Servicio de la Patria"

Escuela Superior de Ingeniería
Química e Industrias Extractivas
Subdirección Académica
Departamento de Evaluación
y Seguimiento Académico

Folio
T-DEySA-034-21

85 Aniversario del Instituto Politécnico Nacional
70 Aniversario del CECyT 11 "Wilfrido Massieu"
60 Aniversario de la Escuela Superior de Física y Matemáticas
50 Aniversario del CECyT 12 "José Ma. Morelos" y del CECyT 13 "Ricardo Flores Magón"

Asunto
Autorización de Impresión

CDMX, a 11 de agosto de 2021

Pasante
Eileen Terrazas Ramírez
PRESENTE

Boleta
2011320616

Programa Académico
I.Q.I.

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

"Modelación matemática y análisis de una columna de adsorción de Cr (III)"

encontramos que el citado trabajo escrito de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para **autorizar el examen profesional y proceder a su impresión** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente
JURADO

Ing. Román Ramírez López
Presidente

Ing. Itzel Gutiérrez González
Secretaria

Dra. María Elena Manriquez Ramírez
Vocal 1

Dra. Miriam Estrada Flores
Vocal 2

Dr. Ignacio Elizalde Martínez
Vocal 3

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar.
CRG/mlcp

Edificio 7, 1er piso, Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Col. Zacatenco,
Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México,
Conmutador 01 (55) 57296000 ext. 55104 www.esiqie.ipn.mx; www.ipn.mx





Folio
T-DEySA-034-21

Asunto
Cesión de derechos

85 Aniversario del Instituto Politécnico Nacional
70 Aniversario del CECyT 11 "Wifredo Massieu"
60 Aniversario de la Escuela Superior de Física y Matemáticas
50 Aniversario del CECyT 12 "José Ma. Morelos" y del CECyT 13 "Ricardo Flores Magón"

CDMX, 11 de agosto de 2021

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

la que suscribe: **Eileen Terrazas Ramírez** estudiante del Programa de: **Ingeniería Química Industrial** con número de Boleta: **2011320616**, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Tesis Individual** bajo la dirección de los profesores **Ing. Román Ramírez López y del Dr. Ignacio Elizalde Martínez** ceden los derechos del trabajo: **"Modelación matemática y análisis de una columna de adsorción de Cr (III)"** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico romanofskin2003@yahoo.com.mx, ielizaldem@ipn.mx y aurora_honemooon@hotmail.com Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Atentamente

7

Eileen Terrazas Ramírez

Nombre y Firma
De la estudiante

Dr. Román Ramírez López

Nombre y Firma
del director Interno

Dr. Ignacio Elizalde Martínez

Nombre y Firma
del director Externo





Terraz

17

Eileen Terrazas-Ramirez

Terrazas-Ramirez, 2021-Tesis IPN.pdf

Resumen de fuentes

2%

SIMILITUD GENERAL

- 1 sedici.unlp.edu.ar
INTERNET
- 2 documents.mx
INTERNET
- 3 ciencia.lasalle.edu.co
INTERNET
- 4 core.ac.uk
INTERNET
- 5 docplayer.es
INTERNET
- 6 www.revistascca.unam.mx
INTERNET

Se excluyeron los depósitos de búsqueda:

- Ninguno

Excluido del Informe de Similitud:

- Bibliografía
- Citas textuales
- Coincidencias menores (20 palabras o menos)

Se excluyeron las fuentes:

- Ninguno

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi tutor DR. IGNACIO ELIZALDE MARTÍNEZ, quien con sus conocimientos y apoyo me guio a través de cada una de las etapas de este proyecto para alcanzar los resultados que buscaba.

También quiero la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas y al Instituto Politécnico Nacional y también agradezco a los todos docentes que, con su sabiduría, conocimiento y apoyo, motivaron a desarrollarme como persona y profesional por brindarme todos los recursos y herramientas que fueron necesarios y que me permitieron desarrollarme y forjarme como una Ingeniera Química Industrial.

Por último, quiero agradecer a toda mi gran familia, por apoyarme aun cuando mis ánimos decaían, que siempre estuvieron ahí para darme palabras de apoyo y un abrazo reconfortante para renovar energías.

Muchas gracias a todos.

Índice

Índice de Figuras	V
Índice de tablas	VI
RESUMEN	VII
OBJETIVOS	1
Objetivo General	1
Objetivos Específicos.....	1
INTRODUCCIÓN	2
1. GENERALIDADES.....	5
1.1 Problemática del cromo en el medio ambiente.....	5
1.1.1 Efectos del cromo en el ambiente y en la salud humana	5
1.1.2 Fuentes de contaminación por cromo	6
1.1.3 Desechos de cromo en la industria de la curtiduría.....	7
1.2 Opciones para reducir la contaminación por Cromo	7
1.2.1 Tratamientos convencionales	8
1.2.2 Tratamientos alternativos o no convencionales	11
1.2.1 Producción más limpia	16
1.2.2 Procesos de remediación de aguas	17
1.2.3 Procesos de recuperación de cromo.....	18
1.3 Materiales adsorbentes de cromo	18
1.4 Procesos de sorción.....	19
1.4.1 Adsorción física	20
1.4.2 Adsorción química.....	20
1.4.3 Isotermas de adsorción	20
1.4.4 Isoterma de Langmuir	21
1.4.5 Columnas de adsorción	23
1.5. Ejemplos de algunos Proyectos que se han llevado a cabo en la investigación sobre remoción de cromo por adsorción.	26
1.5.1. Ejemplo 1 “Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico”	26

1.5.2.	Ejemplo 2 “Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano”	29
1.5.1.	Ejemplo 3 “Revisión del proceso de osmosis inversa aplicado a la descontaminación de un líquido residual de curtido”	30
2.	MODELACIÓN DE LA COLUMNA DE ADSORCIÓN.....	34
2.1	Flujo en medios porosos	34
2.2	Cinética de remoción de cromo	34
2.3	Balance de materia en la columna empacada.	35
2.4	Solución del modelo.....	43
2.4.1	Solución aproximada del modelo.....	44
2.5	Desarrollo de la solución en Matlab	45
2.6	Determinación de propiedades de transporte.....	48
2.7	Selección de datos de literatura.....	49
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	53
3.1	Resultados de los parámetros del modelo.....	53
3.2	Gráficas de J con los parámetros hallados	55
3.3	Determinación de las concentraciones adimensionales.....	57
3.4.	Determinación de la curva de ruptura para los datos experimentales.	59
	CONCLUSIONES	62
	RECOMENDACIONES	63
	REFERENCIAS.....	64
	ANEXO 1. PROGRAMA DE CÓMPUTO SOLUCIÓN APROXIMADA.....	69
	ANEXO 2. PROGRAMA DE CÓMPUTO SOLUCIÓN EXACTA.....	73

Índice de Figuras

Figura 1-1 Esquema de los tratamientos para la remoción del Cromo.....	8
Figura 1-2 Esquema de la planta piloto industrial para la eliminación conjunta de materia orgánica y nitrógeno.	13
Figura 1-3 Esquema de una planta de reactor UASB para tratamiento de aguas de curtiembre.....	14
Figura 1-4 Diferentes tipos de isothermas de adsorción	21
Figura 1-5 Frentes de adsorción dependientes de la isoterma de adsorción	23
Figura 1-6 Perfil de concentración del adsorativo a lo largo de lecho en diferentes instantes de tiempo.	25
Figura 1-7 Curva de ruptura.	26
Figura 1-8 Isoterma de Freundlinch para analizar el intercambio iónico de Cr (III), usando una resina IRA-900 ^{MR} (aniónica) (Pedraza, 2017)	28
Figura 1-9 Isoterma de Langmuir para analizar el intercambio iónico de Cr (III) y Cr (VI), usando una resina IRA-900MR (aniónica) (Pedraza, 2017)	29
Figura 1-10 Porcentaje del factor de conversión vs tiempo (Tomado de Hintermeyer y Tavani, 2015)	32
Figura 1-11 Paso aparente del Cromo (III) en función al Volumen permeado	32
Figura 2-1 Columna empacada de adsorción.....	36
Figura 2-2 Gráfica del argumento de la función J.	45
Figura 2-3 Curvas de ruptura para valores de $r^*=0.5$	47
Figura 2-4 Curvas de ruptura para valores de $r^*=1$, caso isoterma lineal.	47
Figura 2-5 Isoterma de adsorción del Cr^{+3} sobre gel de sílice.....	51
Figura 3-1 Perfiles de $J(r^* \zeta, \tau)$ como función de ζ y τ	56
Figura 3-2 Perfiles de $J(\zeta, r^* \tau)$ como función de ζ y τ	56
Figura 3-3 Perfiles de $\frac{C_{AS}}{C_{AS}^\infty}$ como función de ζ y τ	57
Figura 3-4 Perfiles de $\frac{C_{AS}}{C_{AS}^\infty}$ como función de ζ y τ	58
Figura 3-5 Perfiles de $\frac{C_{AS}}{C_{AS}^\infty}$ como función de ζ	59
Figura 3-6 Curva de ruptura para la información experimental utilizada.....	60

Índice de tablas

Tabla 1-1-1 Análisis físico y químico del agua residual de curtiembre (MADS 2015)	12
Tabla 1-1-2 Materiales biosorbentes usados para la adsorción de metales pesados.	15
Tabla 1-3 Diferentes adsorbentes utilizados en la remoción del cromo en aguas residuales.....	18
Tabla 2-1 Parámetros de la rutina de integración de Matlab	46
Tabla 2-2 Datos de literatura de la columna de adsorción de Cromo +3 (Serrano, 2004).	50
Tabla 2-3 Parámetros de la isoterma de Langmuir	50

RESUMEN

Se desarrolló detalladamente el modelo matemático para una columna de adsorción de Cr (III) utilizando para ello balances de materia, la isoterma de Langmuir y una cinética de segundo orden. El modelo matemático se resolvió de manera aproximada para explorar la utilidad de esa simplificación, y dado que el intervalo de condiciones para las cuales es válida dicha solución, es decir restringida, se desarrolló la solución rigurosa. Con la finalidad de obtener resultados confiables se utilizó el software Matlab en la resolución del modelo matemático. Para probar la utilidad del modelo se tomaron datos de literatura de un proceso de adsorción, en el cual se utilizó sílice como material adsorbente. Haciendo uso del modelo desarrollado se predijeron perfiles de concentración de Cr (III), tanto en la fase fluida como en la fase sólida a diferentes condiciones de operación. Con lo cual se pudo concluir que el modelo predice la forma correcta los perfiles de la curva de ruptura en la columna de adsorción de Cr (III).

OBJETIVOS

Objetivo General

Modelar matemáticamente una columna empacada con material adsorbente para la adsorción de cromo contenido de aguas de curtiduría, con la finalidad de obtener la curva de ruptura, lo cual permitirá determinar el tiempo de utilización de la columna en cuestión.

Objetivos Específicos

- I. Seleccionar datos de la literatura y parámetros de la isoterma de Langmuir, así como las condiciones de operación de una columna de adsorción.
- II. Escribir los balances de materia para el adsorbente y adsorbato en la columna empacada.
- III. Codificar el modelo de la columna de adsorción y resolverlo para determinar los perfiles de concentración como función del tiempo y longitud de la columna.
- IV. Obtener la curva de ruptura que permita determinar el tiempo de utilización del tiempo de la columna.

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial las Naciones Unidas han tratado de abordar la crisis de la insuficiencia por el abastecimiento del agua debido a la gran contaminación que han sufrido los mantos acuíferos provocado por los metales pesados o también llamados metaloides que se encuentran contenidos en el agua tales como el Cromo, el Plomo, el Mercurio, el Cadmio, el Níquel y el Zinc. Debido a esta contaminación, el agua disponible para consumo humano es cada vez más limitada.

Varias industrias usan agua en sus insumos y posteriormente, el agua residual es vertida a receptores ambientales en forma de emisiones contaminantes. Siguiendo las recomendaciones de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos o EPA por sus siglas en inglés (U.S. Environmental Protection Agency) se han fijado los límites permisibles en el agua de metales pesados. Con la finalidad de alcanzar esos límites en la actualidad se ha impulsado el empleo de diversos tratamientos convencionales y no convencionales o alternativos utilizados para la remoción de los metaloides, algunos de ellos son procesos complementarios en las remediaciones de aguas residuales.

En este estudio, el Cromo es el elemento para remover su presencia de aguas residuales. Este elemento se encuentra inmerso en la naturaleza tanto en las rocas, plantas y suelos, y en combinación con otros elementos logran formar diversos compuestos. Gracias a las propiedades que presenta el cromo y sus compuestos, éstos se emplean en un gran número de procesos industria, por ejemplo: en curtiduría, en elaboración de pigmentos textiles, de aleaciones, para catalizadores, agentes anticorrosivos, bactericidas, fungicidas, recubrimientos metálicos, electro galvanizados, entre otros. Motivo por el cual se logran encontrar partículas de cromo en las aguas residuales como desechos provenientes de los procesos industriales anteriormente mencionados. Incluso se ha propuesto sustituir el uso del Cr para evitar sus desechos, aunque la eficiencia de este es superior a sus sustituyentes.

La toxicidad del cromo depende en gran parte del estado de oxidación y concentración en la que se encuentra. El cromo hexavalente o Cr (VI) es la forma más tóxica en que este elemento se puede encontrar como contaminante, siendo clasificada por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC -International Agency for Research on Cancer-), como un elemento carcinógeno, el cual provoca severos daños en los seres vivos, desde pequeños síntomas molestos hasta la muerte, pasando tanto por enfermedades crónicas degenerativas como cancerígenas. Por otro lado, el cromo trivalente o Cr (III) en sí mismo es menos dañino que el hexavalente, e incluso ha sido empleado en pequeñas trazas por la industria ganadera para el metabolismo de los mamíferos. Es un

elemento que interviene en el metabolismo de la glucosa, el colesterol y los ácidos grasos, pero es importante dejar en claro que altas cantidades de Cr (III) también resultan ser altamente tóxicas, sobre todo si se encuentran bajo condiciones anóxicas, es decir cuando se encuentra en aguas de zonas marinas, aguas dulces o subterráneas donde se ha consumido el oxígeno disuelto, provocando que el cromo trivalente se transforme a cromo hexavalente por medio de la oxidación, generando así los daños ya referidos anteriormente.

El proceso de adsorción es un tratamiento de tipo fisicoquímico basado en la interacción de fluido-sólido por medio de fuerzas de Van der Waals, las cuales se pueden estudiar en diferentes configuraciones de los equipos como la operación batch y en columna de lecho empacado; con esos estudios es posible la optimización de las condiciones de reacción. De todo lo anterior, la modelación matemática de las columnas de adsorción ha sido poco estudiada y a detalle no existen estudios previos.

Un aspecto relevante a estudiar a partir de la modelación matemática de columnas empacadas de adsorción es el tiempo de utilización de dichas columnas, con la finalidad de tomar previsiones de operación y asegurar el tratamiento del efluente, así como describir apropiadamente el efecto de las variables de operación en el desempeño de la columna.

En esta contribución se ha propuesto el desarrollo detallado del modelo matemático de una columna de adsorción de cromo contenido en aguas residuales con concentraciones típicas de la industria de la curtiduría, únicamente atendiendo a la concentración de cromo, es decir, sin considerar otros contaminantes que pueden interferir en el proceso de adsorción.

En el Capítulo I se presentan las generalidades del problema de contaminación por cromo y los procesos de remediación de aguas contaminadas con este ion, destacando algunos aspectos básicos de la adsorción.

En el Capítulo II se desarrolla el modelo matemático de una columna de adsorción, paso a paso y se presentan los datos de la literatura para utilizar en el modelo, para este estudio.

El Capítulo III está desarrollado con los resultados obtenidos de la modelación matemática, así como también se presenta la predicción de la curva de ruptura, a diferentes condiciones de operación de la columna.

Finalmente se presentan las conclusiones del trabajo desarrollado; en dicha sección se destacan los beneficios del modelado de la columna de adsorción, así como algunos resultados relevantes con las condiciones de operación de literatura.

CAPITULO 1

1. GENERALIDADES

1.1 Problemática del cromo en el medio ambiente

El cromo tiene una amplia variedad de usos en diferentes industrias y se le considera uno de los materiales estratégicos en el mundo (Jacobs, 2005). Sin embargo, como varios metales que se usan en las industrias, debido a su volumen de utilización y potencial dañino, el cromo en su estado de oxidación (+6) está identificado como un agente causante de severas y mortales enfermedades. La principal fuente del Cr^{+6} es a través del agua contaminada en el subsuelo, el cual a través de la piel también se puede incorporar este metal en seres vivos (Jacobs, 2005).

En los siguientes párrafos se describen algunas de las características más relevantes del cromo como agente responsable de enfermedades, así como procesos de remediación de aguas contaminadas con Cr que permiten disminuir la concentración de este metal en las emisiones con la finalidad de contrarrestar sus efectos adversos en la salud.

1.1.1 Efectos del cromo en el ambiente y en la salud humana

El cromo se puede encontrar en la naturaleza estados de oxidación +2, +3 y +6. En el organismo humano está presente como oligoelemento con una valencia de +3 y en estas condiciones es insustituible para el metabolismo de la glucosa, colesterol y ácidos grasos, entre otros (Can, 1995; IRIS, 1998; Téllez et al. 2004). El estado de oxidación +6 es el más importante desde el punto de vista toxicológico, el cual está representado por cromatos, dicromatos y el ácido crómico (Eding et al., 1986).

La toxicidad del Cr^{+6} se debe a que los derivados de este ion penetran en el organismo con mayor facilidad que las otras especies de cromo por vía oral, respiratoria o dérmica. Una vez dentro del organismo, este elemento rápidamente se distribuye en él ya que se incorpora a los eritrocitos y se integra a otras células; se concentra en la médula ósea, en el hígado y riñones, así como pulmones y ganglios linfáticos, principalmente (EPA, 2010).

En el medio ambiente el cromo se presenta con sus diferentes números de oxidación +3 y +6 y como cromo metálico, siendo el segundo el más tóxico para la mayoría de los organismos, ya que pueden alterar el material genético de las especies y causarles cáncer. En los diferentes tipos de suelo se ha presentado una concentraciones que varían entre un rango de 0.02 a 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, cuando se llega a estas concentraciones tan elevadas nos encontramos con la problemática de la absorción del cromo por las plantas que

posteriormente pasan a los humanos mediante la ingestión de los alimentos (Cuberos et al., 2009).

Los valores permisibles de cromo total en el agua de consumo humano se han establecido por la Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos de América (EPA) en 0.1 mg/L. La Norma Oficial Mexicana NOM-071-ECOL-1994 establece que el límite máximo permisible en una descarga de agua residual es de 0.1 mg/L en promedio al día y de 0.2 mg/L como límite instantáneo permisible (INECC, 1995).

1.1.2 Fuentes de contaminación por cromo

Existen diversas fuentes de donde proviene el cromo. Entre ellas se encuentran la industria del revestimiento de metales, la industria de la curtiduría y la industria del tratamiento de madera, principalmente.

La industria de la curtiduría tiene como objetivo transformar las pieles en cueros para la fabricación de prendas de vestir como chamarras, pantalones, asientos de automóviles, materias primas para la industria del calzado, etc. En México existen talleres pequeños y grandes aglomerados dedicados a esta empresa. En el caso de los talleres artesanales, utilizan un modo de producción tradicional, es decir emplean poco la tecnología de vanguardia con la consecuente producción de contaminantes, entre ellos las emisiones de cromo hexavalente, lo cual ocasiona el deterioro del aire, agua y suelo en la región. La contaminación del agua por la industria de la curtiduría proviene del agua del remojo y lavado, restos de pelo, tintas, grasas y productos químicos tales como el sulfuro de cromo (Cr^{+3}), utilizados en distintas partes del proceso (García, 2008). Se estima que por cada tonelada de cuero crudo para producir 200 kg de cuero se requieren 50 m³ de agua. Los daños provocados al ambiente por emisiones que contienen cromo son irreversibles y cada vez se agudiza más el problema mexicano por ello. Esto aunado a la laxitud en la aplicación de las leyes en nuestro país ha contribuido al deterioro constante de la salud de los individuos y especies que habitan en la cercanía de los talleres de curtiduría. En México, en general, el empresariado solo busca su enriquecimiento personal a costa de la salud de la población, de los trabajadores y al deterioro del medio ambiente, y nada abona a la sustentabilidad (García, 2008).

Recientemente algunos esfuerzos se han concentrado en remediar la situación del desecho descontrolado de Cr por parte del gobierno y de los industriales, quienes en conjunto han acordado abatir la contaminación por cromo. Sin embargo, hoy en día estos acuerdos no han dado los resultados esperados, sobre todo por la falta de disciplina y organización de

los actores involucrados en esta industria. Otros factores son la ignorancia de los propios curtidores, ya que piensan que van a ser objeto de robo de sus secretos industriales y por eso no aceptan ayuda para mejorar sus procesos; asimismo la informalidad en esta actividad contribuye de manera importante al desecho de contaminantes sin regulación alguna (García, 2008).

1.1.3 Desechos de cromo en la industria de la curtiduría

La industria del curtido involucra las siguientes etapas (Mwinyihija, 2010):

- Remojado de la piel cruda para remover sales, insecticidas, sales como el cloruro de sodio, etc.
- Tratamiento con medio alcalino para permitir remover el pelo.
- Limpieza del cuero en un segundo nivel, por medio de ácidos orgánicos e inorgánicos y enzimas.
- Curtido. Adición de una solución de sal de cromo al cuero. Una parte importante de la sal queda sin reaccionar, desechándose hacia el ambiente, sobre todo en procesos tradicionales de curtido.

En cada una de las etapas anteriores se involucra agua, la cual al final del proceso, sale contaminada. En la última etapa de la curtición, el agua sale del proceso mezclada con cromo iónico, por lo cual su recuperación no es sencilla. Aunado a esto, en varios procesos artesanales de curtido, las aguas con cromo se juntan con las aguas de las otras etapas de la curtiembre, provocando que se mezclen los contaminantes, potencializando su daño al ser humano, así como también dificultando el tratamiento del agua residual con cromo, ya que las grasas y pelambre limitan la recuperación y eliminación del cromo de los efluentes.

1.2 Opciones para reducir la contaminación por Cromo

Existen diversas alternativas para disminuir la concentración de desechos por cromo total que pueden emplearse, la mayoría de ellas relacionadas con el post-tratamiento que buscan complementar los procesos para lograr obtener efluentes más puros, las cuales consisten en diversas técnicas, para tratar las aguas residuales de las industrias que contaminadas por cromo. A continuación, en la Figura 1-1, se presenta un esquema generalizado de los diferentes procesos que se han planteado con el fin de remover los metales pesados

incluyendo el cromo, con el fin de reducir su presencia como contaminante al medio ambiente.

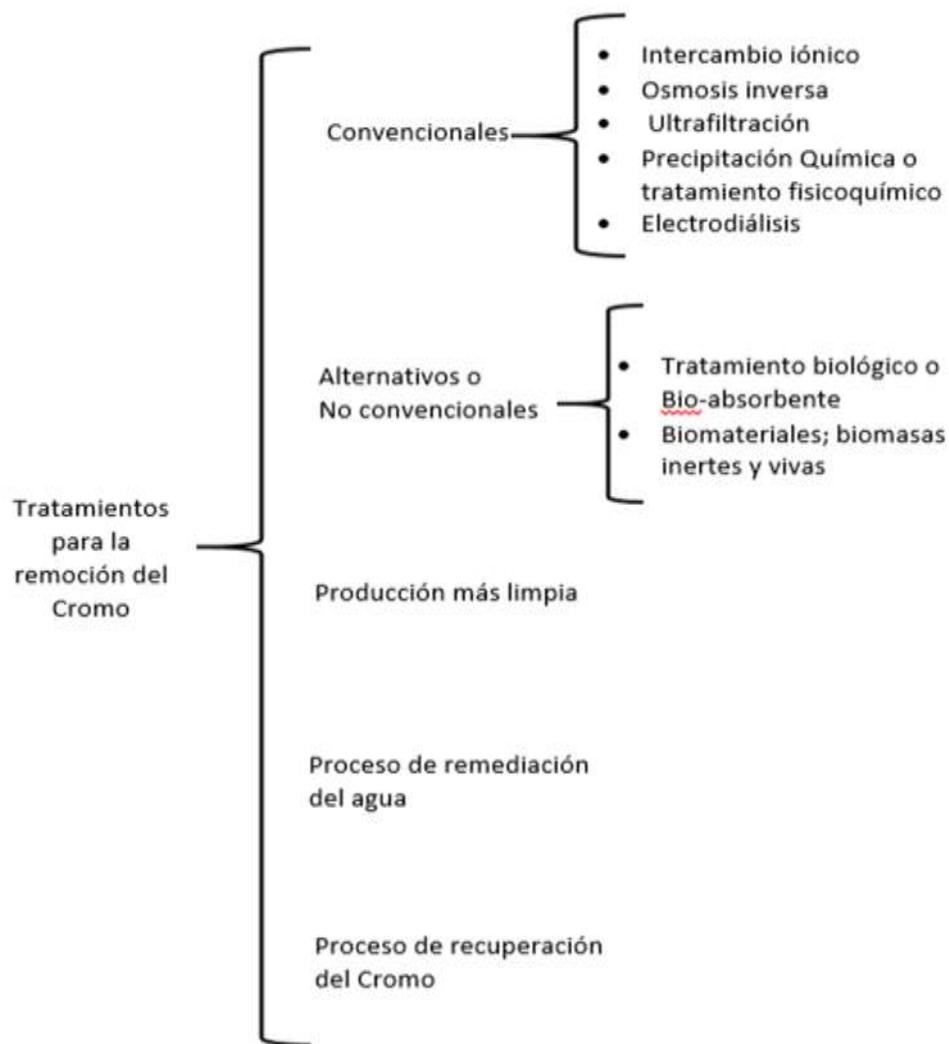


Figura 1-1 Esquema de los tratamientos para la remoción del Cromo.

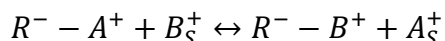
1.2.1 Tratamientos convencionales

- *Intercambio iónico*

El intercambio iónico se basa en una operación de separación a partir de la transferencia de materia fluido-sólido donde ocurre una reacción química en la que los iones móviles de un sólido son intercambiados por millones de igual carga de un

fluido. Ese proceso ocurre sobre un intercambiador catiónico o aniónico sólido por el ion hidrógeno (H^+), o el ion hidroxilo (OH^-), respectivamente.

Esta reacción se lleva a cabo cuando la estructura de cargas negativas cuenta con la capacidad de retener e intercambiar iones cargados positivamente, logrando así el intercambio de cationes como se muestra en el siguiente esquema de ecuación.



Donde

R^- representa el intercambio de cationes.

A^+ es catión que se intercambia del material sólido.

B_S^+ es el catión intercambiable que para de la solución al sólido, el cual se representa como monovalente, pero puede tener cualquier carga.

Es necesario destacar que la eficiencia de este proceso depende de factores como por un ion en particular, el pH del proceso, la concentración de iones, la temperatura, la difusión, así como la afinidad de la resina de intercambio. Es necesario mencionar que existen diferentes tipos de resina usadas a nivel industrial las cuales se clasifican de forma general por su forma, por su función y por sus propiedades.

Por lo general este tipo de intercambio iónico se lleva a cabo en el interior de una columna vertical a través de la cual fluye la disolución a tratar. Este tipo de procesos permite la regeneración de la columna devolviendo el estado de la resina iónica saturada a su estado inicial, empleando una disolución concentrada en el ion originalmente asociado a la resina. El buen funcionamiento de la columna en un nuevo ciclo depende de la regeneración de la resina, así como el tiempo de vida de la misma. (Grágeda Z.M., 2006)

- *Osmosis inversa*

Es un proceso que consiste en una tecnología de membrana que tiene como objetivo eliminar la salinidad del agua así como macropartículas de metales pesados a través de un proceso de difusión que facilita el paso de los gases disueltos y moléculas de bajo peso molecular y sin carga electrostática. Este proceso consiste en una desalación ya que es un fenómeno que se presenta de forma espontánea cuando dos soluciones solventes con diferentes concentraciones de soluto tienden a igualar

sus concentraciones hasta alcanzar el equilibrio mientras pasa por la membrana semipermeable, misma que de manera natural permite la circulación del solvente desde un punto de menor concentración a uno de mayor concentración. Basando en este principio, se ha desarrollado la osmosis inversa aplicando una presión externa superior a la presión osmótica del sistema para impedir e invertir el proceso natural de la ósmosis, forzando así el paso del soluto a través de la membrana y obtener de un solo lado una disolución con baja concentración salina. (AEDyR , 2020)

- *Ultrafiltración*

Al igual que el proceso mencionado con anterioridad consiste en una separación por membrana, permitiendo la separación mecánica de sólidos suspendidos o disueltos mediante un tamiz, forzando a pasar el agua por una membrana semipermeable utilizando una presión hidrostática además de que sus membranas cuentan con un intervalo de apertura de 0,04 y 0,1 μm . Cuentan con una alta productividad además de que las membranas generalmente son porosas y se clasifican en base al tamaño molecular que logran filtrar.

Este proceso se utiliza principalmente como pretratamiento de aguas superficiales, aguas subterráneas, agua salada de mar, efluentes ya tratados por métodos biológicos y como pre-tratamiento de aguas, que luego son enviadas a tratamiento con sistemas de desmineralización usando membranas, tales como ósmosis inversa e incluso nanofiltración. (Zarza, 2021).

- *Precipitación Química o Tratamientos fisicoquímicos*

Existen varias alternativas desde esta perspectiva. En estas alternativas se valen de las propiedades físicas y químicas de las especies contaminantes para eliminar, remover o retener dichas especies. Se incluye el uso de coagulantes, agentes de precipitación, columnas de adsorción de los iones, etc. Es uno de los tratamientos más habituales para retirar los contaminantes del agua comprende tres fases;

- ✓ La primera es la **coagulación**, proceso que se basa en añadir un electrolito el cual es habitualmente una sal de hierro o aluminio llamado de la misma forma coagulante, que libera iones con carga positiva, los cuales tienen la capacidad de atraer a las partículas coloidales y neutralizar su carga, o por

la formación de subproductos de poca solubilidad que son arrastrados con los coloides.

- ✓ La segunda es la **floculación** donde se unifican los coágulos en forma de grandes partículas, mismas a las que se les introduce un agente floculante (siendo estos polímeros o minerales caracterizados por ser macromoleculares, utilizados principalmente para trabajar con residuos acuosos y partículas en suspensión). Sometiendo esta mezcla a una agitación muy lenta, se asegura que la misma mezcla de reactivos no rompa con los flóculos formados.
- ✓ La tercera es la decantación, donde su objetivo primario es reducir los sólidos por acción de la gravedad y posteriormente la separación de fases mediante un filtrado.

Es necesario recalcar que este proceso se basa en la solubilidad de los diferentes tipos de iones en agua ya que su objetivo es retener la mayoría de los metales de las aguas residuales y algunas especies aniónicas como sulfatos y fluoruros. (Volke y Velasco, 2002).

- *Electrodiálisis*

Permite recuperar el cromo mediante su retención en electrodos por medio de la aplicación de diferencias de potencial. Los iones con carga positiva se adhieren al cátodo y los de carga negativa hacia en ánodo. En el caso del cromo, las especies +3 y +6 migran hacia el cátodo. Es necesario que el agua donde está contenido el cromo esté relativamente limpia de impurezas ya que de otra manera se ensucian los electrodos y no realizan el trabajo de retención de iones.

1.2.2 Tratamientos alternativos o no convencionales

- *Tratamiento biológico o bio-absorbentes*

Para la remoción del cromo en aguas se plantea el uso de la biorremediación microbiana en la que se busca sacar el mayor provecho de los microorganismos nativos y sus productos a través de la tolerancia microbiana que presentan dichos microorganismos a los metales contaminantes como el cromo, permitiendo regular los niveles intracelulares mediante

diferentes proceso de cultivo, los cuales se elaboran partiendo del conocimiento que se tiene del análisis físico químico del agua residual del curtiembre, como se muestra en la siguiente tabla. (Sharma et al. 2011, Fernández et al. 2018, Huang et al. 2018)

Tabla 1-1-1 Análisis físico y químico del agua residual de curtiembre (MADS 2015)

Análisis físico y químico del agua residual de curtiembre		
Parámetro	Resultado	VLMP*
Temperatura (°C)	20	< 40
PH	4.04	6 – 9
Salinidad (psu)	40.89	-
Cromo total (mg/L)	5021	1.5
Oxígeno disuelto (mg O ₂ /L)	4.15	-
*“Valor límite máximo permisible para vertimientos de aguas residuales no domésticas a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público, para fabricación de artículos de piel, curtido y adobo de pieles”		

Para el tratamiento biológico de las aguas residuales de curtidos se utilizan procesos aerobios y anaerobios.

En un estudio realizado por Méndez-Pampín y Garrido Fernández, ambos de la Universidad de Santiago de Compostela, Chile reportaron la “Contribución a la mejora del tratamiento biológico de aguas residuales de la industria de curtidos”.

Los procesos aerobios que más se utilizan son los sistemas con lodos activados en reactores batch operados por lotes. Para los sistemas con ausencia de aire, los reactores tipo *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) son los preferidos. Para un sistema aeróbico se estableció el diseño de una planta piloto esquematizada en la *Figura 1-2*. Este equipo está basado en un diseño reactor de un proceso aeróbico Szpyrkowicz, consistente en una unidad de desnitrificación de 0.55 m³, con agitación, y una unidad de lodos activados, con capacidad de 1.0 m³. El licor de mezcla se recirculó hacia la unidad de desnitrificación mediante una bomba peristáltica. (Szpyrkowicz et al. 1991)

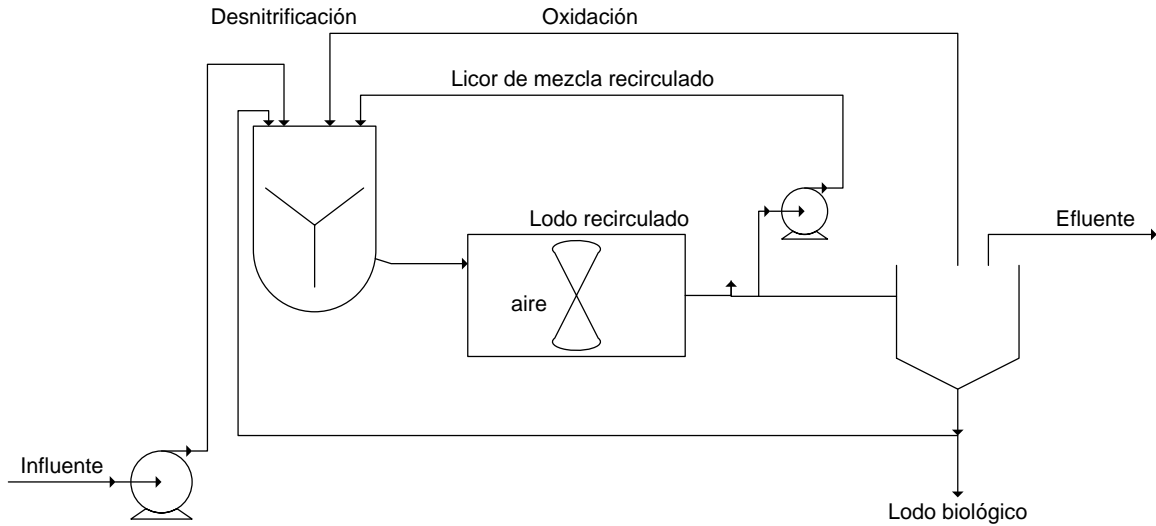


Figura 1-2 Esquema de la planta piloto industrial para la eliminación conjunta de materia orgánica y nitrógeno.

Mientras que un sistema de tratamiento sin aire es una adecuada alternativa a los tratamientos convencionales con presencia de aire, para la remoción de materia orgánica biodegradable de efluentes de la industria con una elevada concentración orgánica. Uno de los principales problemas en ese sistema es la alta sensibilidad de las bacterias anaerobias metanogénicas a los compuestos tóxicos.

Méndez-Pampín y Garrido-Fernández realizaron experimentos a escala industrial en un reactor UASB del inglés “Upflow Anaerobic Sludge Blanket” también conocido como “Reactor Anaerobio de Flujo Ascendente” de 5000 m³ esquematizada en la *Figura 1-3*, diseño basado en un reactor UASB, que trata aguas residuales de 176 curtiembres. Para mejorar los resultados el efluente se mezcló con una corriente de aguas municipales, diluyéndose las concentraciones de sulfato, lo cual permitió incrementar la eficiencia del proceso. (Wiegant et al. 1999)

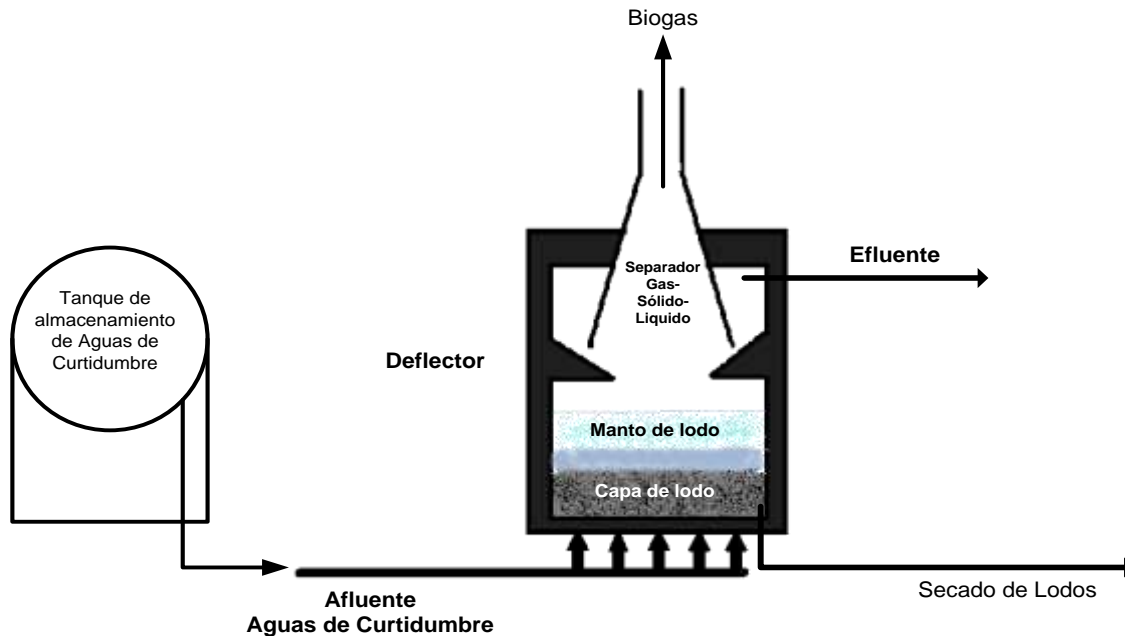


Figura 1-3 Esquema de una planta de reactor UASB para tratamiento de aguas de curtiembre.

Los resultados promedios del tratamiento aplicado presentaron una reducción de un 57% de Demanda Química de Oxígeno (DQO) y cerca de un 60% de remoción de sólidos en suspensión. La concentración en el efluente fue de 510 ± 85 mg DQO/L y 200 ± 50 mg SSV/L; debido a ello, fue necesario un tratamiento adicional posterior, donde SSV se entiende como Concentración de sólidos en suspensión volátiles en el ensayo (g/L). (Wiegant et al. 1999)

- *Biomateriales: biomasas inertes y vivas*

Consiste en un proceso fisicoquímico que busca principalmente la remoción de metales pesados, aplicando fenómenos de absorción y adsorción de moléculas o iones, pero que a diferencia de otros procesos usa como base sorbente diferentes materiales de origen biológico tales como: algas, hongos, bacterias, cáscaras de fruta, productos agrícolas y algún tipo de biopolímeros. A estos materiales se les trata mediante procesos fisicoquímicos de bajo costo para incrementar su capacidad de absorción para los procesos aplicables para la eliminación o recuperación de metales pesados disueltos en las aguas residuales.

Ya que este tipo de materiales se han convertido en una excelente opción por su bajo costo y su capacidad para adsorber iones metálicos, por lo cual se han realizado diversos estudios evaluando su potencial y con el fin de conseguir la mejor opción. En la Tabla 1-2 se registran algunos de los principales materiales usados en diferentes investigaciones (Candelaria Tejada-Tovar, 2015).

Tabla 1-1-2 Materiales biosorbentes usados para la adsorción de metales pesados.

Tipo de adsorbente	Biosorbente
Organismos Vivos	Penicillium Aspergillus Rizopus Paecilomyces
Biomاسas	“Cáscara de tamarindo Cáscara de naranja Cáscara y semilla de manzana Cebada (Hordecum vulgare)”
Biopolímeros	“Bentonita - Quitosano Quitosano Epiclorhidrinatrifosfato”
Carbones activados	“Carbón activado a partir de Escherichia coli y carbón activado a partir de Arthroba-cter viscous Carbón activado a partir de cáscara de naranja Carbón activado a partir de cáscara de coco”
Modificación Química	“Biomasa reticulada con glutaraldehído Biomasa reticulada con cloruro de calcio Biomasa modificada con ácido cítrico”
Otros materiales	“Arena Zeolita Cenizas volantes”

Sin embargo, a pesar de que tienen grandes ventajas desde el aspecto económico y de fácil adquisición, no dejan a un lado las desventajas que la acompañan como lo son su alta sensibilidad al pH, su rápida saturación y que solo pueden tratar con metales de baja concentración con los cuales forman complejos que impiden la precipitación de los metales, limitando la recuperación de estos, lo que hace la mayoría de este tipo de bio-adsorbentes o biomاسas vivas e inertes solo puedan ser ocupados de una vez. Además de generar por ello grandes cantidades de residuos, mismos que son ya inutilizables, en general.

Opciones alternativas

A pesar de la eficiencia de los procesos de remoción de cromo arriba citados, éstos requieren de cierta inversión periódica, y aparentemente el único incentivo es la reducción de la contaminación por cromo, el cual trae consigo el ahorro de materia prima. Esto se considera así ya que se tiene un enfoque de la industria de la curtiembre meramente económico y no económico-ambiental, de tal manera que los gastos relacionados con la remediación de los efluentes de las aguas se consideran más como una externalidad que como una internalidad. Por considerar que el medio ambiente es un sumidero de contaminación y que esta contaminación no provoca daños a terceros o si los provoca no son responsabilidad de quien los produjo, sino son un mal necesario, el cual conlleva todo proceso de producción (Economía ambiental) y crecimiento económico. Un enfoque que permite reducir no solo costos de producción sino emisiones al ambiente es la producción más limpia.

1.2.1 Producción más limpia

La producción más limpia es la aplicación continua de una estrategia ambiental preventiva integrada de los procesos, productos y servicios, para aumentar la eficiencia global y reducir los riesgos para los seres humanos y el medio que los rodea (Estrella y Suárez, 2013). En este enfoque, la producción o fabricación de un producto o servicio se aborda desde el inicio del propio proceso, considerando el ahorro y uso eficaz de materias primas y energía. Motivado por la búsqueda de la eliminación de elementos tóxicos (como en el caso del cromo hexavalente), buscando su reducción tanto en cantidad como en concentración de desechos y toxicidad de las emisiones. El desarrollo de todos los productos debe tener un enfoque de ciclo de vida del producto desde la extracción de la materia prima hasta la disposición de los residuos al final de la vida útil del producto. La producción más limpia es ante cualquier cosa una estimulación de nuevas ideas a través de la consultoría de una visita externa y requiere para su éxito de la participación de todos los actores del proceso de producción. Se debe de seguir la metodología descrita a continuación:

- I. Recolección de datos, donde es necesario conocer los flujos de materia y energía involucrados en el proceso del proceso de curtiduría, por ejemplo, los flujos de agua y sales que entra y que sale, el peso del cuero, etc.
- II. Reflexión: Se realiza una lluvia de ideas para analizar en qué parte del proceso se generan los residuos. En el caso de la industria de la curtiduría se tienen identificados los principales contaminantes que son las sales de cromo y el residuo del tratamiento de las pieles crudas.

- III. Generación de opciones: Se proponen acciones como buenas prácticas de operación, modificación de procesos, etc. En el caso de la industria de la curtiembre, se han propuesto acciones que van desde el cambio de las sales de cromo por otros agentes menos tóxicos, pero con similar poder curtiente, hasta la retención de grasas y pelambres y evitar su desecho en el agua emitida, evitar el mezclado de diferentes corrientes de proceso, etc.
- IV. Análisis de viabilidad. Esta etapa es determinante ya que permite evaluar la mejor opción económica, la cual es decisoria. En el caso de los estudios de curtiembre, en México no se han hecho este tipo de estudios por lo cual no hay antecedente de cuáles son las mejores opciones desde la perspectiva económica y ambiental.
- V. Implementación: En este paso se realiza la implementación efectiva de las acciones encaminadas a la producción más limpia.
- VI. Control y supervisión. Se debe de realizar un seguimiento de las acciones implementadas para retroalimentación por la Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONUDI).

El principal inconveniente de la producción más limpia es la falta de cultura mexicana ya que se exige un esfuerzo continuo, aunque los beneficios son tangibles desde el punto de vista económico y ambiental. Aun así, se han hecho esfuerzos por aplicar la Producción más Limpia a los procesos de curtiembre en la ciudad de León Guanajuato, México.

1.2.2 Procesos de remediación de aguas

La remediación de aguas se refiere a los procesos que tienen por objeto disminuir la concentración de contaminantes en el líquido por una serie de métodos. En el caso de la remediación del agua, ésta puede ser sometida tanto a procesos primarios, como secundarios y terciarios, dependiendo del uso que se le pretenda dar al agua tratada.

Ejemplos de remediación de aguas:

- Eliminación de fuentes de carbono
- Eliminación de sólidos
- Remoción de metales pesados
- Remoción de grasas y aceites
- Entre otros

Los procesos de remediación de aguas son las alternativas que mayormente se utilizan para reducir la concentración de contaminantes en efluentes, como en el caso de aguas contaminadas con cromo.

1.2.3 Procesos de recuperación de cromo

Los procesos de recuperación de cromo pueden tener distinta naturaleza, desde procesos químicos que consisten en hacer reaccionar el cromo iónico con un agente precipitante, así como procesos electroquímicos los cuales permiten recuperar el cromo en un electrodo en forma de una capa depositada sobre el mismo; y procesos fisicoquímicos como los de adsorción e intercambio iónico. Otros procesos son de tipo físico, como los basados en electrostática y biológicos, los cuales pueden emplear un microorganismo específico que atrapa los iones de Cr y los remueve del agua donde están originalmente, pero que se distinguen de los procesos anteriores porque en este último caso el cromo removido es recuperado en altos porcentajes.

Los procesos de adsorción de cromo se consideran de alta eficiencia y poco impacto al ambiente sobre todo si se utilizan adsorbentes que pueden ser reciclados, ya que una vez que se saturan pueden lavarse para recuperar el cromo retenido, con lo cual los materiales recuperan su capacidad inicial. Asimismo, pueden permitir la recuperación del Cr y eventualmente su reutilización, ya que generalmente el Cr sale limpio de estos procesos.

1.3 Materiales adsorbentes de cromo

Se ha reportado que el cromo puede adsorberse en una gran cantidad de materiales algunos de origen natural y otros de fabricación humana. Algunos de los materiales utilizados se reportan en la Tabla 1-3.

Tabla 1-3 Diferentes adsorbentes utilizados en la remoción del cromo en aguas residuales

Material adsorbente y aplicación	Autor y año
Zeolita poli-pirrol magnética natural. Cromo +6	Mthombeni y col. (2015).
Hidrotalcita calcinada. Cromo +3	López et al. (2011)
Partículas magnéticas de Fe ₃ O ₄ . Remoción de cromo +6	Zhang et al. (2014)
Lignina comercial. Remoción de cromo +3 y +6	Lalvani et al. (2010)
Carbón activado. Remoción de cromo +3 y +6	Lalvani et al. (2010)
Bohemita. Remoción de cromo +6	Granados y Jiménez. (2009)
Adsorción de cromo (+3 y +6) sobre quitosano.	Rojas et al. (2005)

A la fecha ningún material puede considerarse completamente efectivo en la remoción de cromo trivalente y hexavalente ya que en algunos casos la limitante es el costo del material. En otros casos la limitante es la incapacidad de regeneración de los materiales adsorbentes, los cuales al disponerse generan problemas de contaminación. También la eficiencia en la remoción juega un papel importante en la selección de los materiales para fines de eliminación de cromo por esta técnica, así como la disponibilidad de los materiales adsorbentes en cantidades requeridas. Es por ello que continúa la búsqueda de los adsorbentes que cumplan con requerimientos técnico-económicos que permitan la sustentabilidad de los procesos tanto ambientales como económicos. Estos últimos aspectos son los que marcan la pauta en el desarrollo e investigación de nuevos materiales adsorbentes.

1.4 Procesos de sorción

Cuando se ponen en contacto dos fluidos en la misma fase o en fase diferente, alguno o algunos de los componentes de ambos se transfieren entre sí, debido a las diferencias de concentraciones entre ambos, pasando del fluido con la mayor concentración al fluido con la menor concentración de dichos componentes. Este proceso se le conoce como una adsorción y ejemplo de ello es la adsorción del nitrógeno sobre sólidos para medir propiedades texturales, como lo son el carbón activado y sílice mesoestructurada tipo SBA-15.

En el caso de que un fluido se ponga en contacto con un sólido no poroso, los componentes del fluido tienden a concentrarse en la interfase sólido-fluido, ya que no pueden penetrar dentro del sólido. En algunos casos, un fluido se pone en contacto con un sólido poroso y entonces la adsorción ocurre en la superficie externa del sólido, pero también se adsorbe dentro de los poros del material. Para designar a este tipo de procesos se utiliza el término sorción, el cual involucra el proceso de adsorción en materiales porosos (Sing, 1985).

Los componentes que intervienen en el proceso de adsorción son:

- I. Adsorativo: es el componente en la fase fluida que se puede adsorber en el sólido.
- II. Adsorbato: es el componente que se encuentra adsorbido en la interface sólido-gas.
- III. Adsorbente: el sólido sobre el cual se adhiere el adsorbato.

1.4.1 Adsorción física

Cuando se pone en contacto un fluido con un sólido, los componentes del fluido se concentran en la superficie del sólido debido principalmente a las fuerzas de Van der Waals. Se crea una atracción entre las moléculas del fluido y la superficie del material sólido originando la acumulación de materia en la interfase. Esta adsorción es reversible, es decir, hay moléculas que por instantes se adsorben y luego se desorben ocupando los sitios de adsorción entonces otras moléculas que estaban en la fase gas. La entalpía de adsorción es relativamente baja, llegando hasta valores de 20-40 kJ/mol (Santiago, 2012). No se considera que haya un enlace entre el sólido y el fluido adsorbido. En casos donde la adsorción es de moléculas de momento dipolar alto sobre adsorbentes zeolíticos (fuerzas electrostáticas) el calor de adsorción puede llegar a ser de 100-130 kcal/mol.

1.4.2 Adsorción química

Cuando un fluido se pone en contacto con un sólido y éste lo adsorbe con gran fuerza ($\sim 100-500$ kJ/mol, valores positivos y negativos) no permitiendo su desorción, se considera que se ha formado un enlace entre el sólido y la unidad estructural del fluido; ha habido una reacción química (Santiago, 2012). Ejemplo de este último es el depósito de carbón sobre un catalizador de platino/alúmina durante el proceso de reformación de naftas.

1.4.3 Isotermas de adsorción

La utilidad de las isotermas de adsorción es debida a que permiten conocer para un sistema soluto-solvente específico, la separación que puede obtenerse y la sensibilidad de la misma adsorción con respecto a la concentración del adsorbtivo (Huerta, s.f.).

Al contacto con un sólido poroso, un gas a cierta temperatura disminuirá su presión ya que varias moléculas se adsorben en el sólido disminuyendo su concentración en la fase fluida. La relación, a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida y la concentración de equilibrio se le conoce como la isoterma de adsorción. Dependiendo de la forma de la isoterma, se clasifica en algunos de los seis tipos propuestos por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) (Sing, 1985).

Existen algunos modelos de los tipos de adsorción que se utilizan frecuentemente en los procesos convencionales, tales como el Modelo de Langmuir (1918), el modelo BET (1938), el modelo de Freundlinch (1909) o el modelo lineal (Hubbard, 2002).

Para estudiar el proceso de adsorción se han clasificado los diferentes tipos de isothermas observadas en favorables, lineales o desfavorables, dependiendo de la forma que tenga la relación gráfica entre la cantidad adsorbida contra la concentración en la fase fluida del adsorbivo.

En la Figura 1.3 se observan diferentes formas de isothermas de adsorción mencionadas con anterioridad.

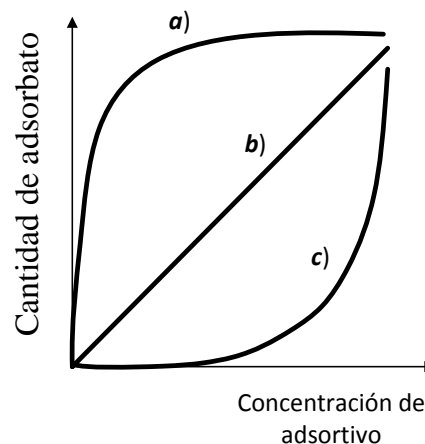


Figura 1-4 Diferentes tipos de isothermas de adsorción

La isoterma *a)* se considera una isoterma favorable y se observa que la concentración adsorbida siempre es mayor que la concentración en la fase fluida. Se asume que la dirección de la transferencia de masa es desde la fase fluida hacia el sólido (adsorción). En la isoterma *c)* la concentración en la fase fluida es siempre mayor que en la sólida lo cual se debe a la transferencia de masa desde la fase sólida hasta la fluida (desorción), por lo cual para propósitos de procesos de adsorción resulta inconveniente. La isoterma de *b)* es válida para regiones de baja concentración del soluto.

1.4.4 Isotherma de Langmuir

Dentro de las isothermas más comunes que se presentan en la adsorción de cromo en materiales porosos, la isoterma de Langmuir es la más encontrada. Esta isoterma fue derivada por medio de la teoría cinética de los gases en 1918 para describir la adsorción en

superficies sólidas planas del vidrio, mica y platino (Langmuir, 1918). Langmuir realizó algunas suposiciones en la derivación de su isoterma:

- a) Las superficies de adsorción tienen un número fijo de espacios elementales o sitios de adsorción.
- b) Cada espacio tiene la posibilidad de retener sólo un tipo de moléculas adsorbida.
- c) La superficie del sólido puede cubrirse a lo más con una monocapa.
- d) El proceso de adsorción es reversible.
- e) Las moléculas adsorbidas se mantienen en su sitio y no migran a sitios adyacentes.
- f) La entalpia de adsorción es la misma para todos los sitios y no depende de la superficie cubierta.
- g) No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.
- h) La probabilidad de que una molécula se adsorba en un sitio no está afectada por el recubrimiento adyacente (Iskandar y Selim, 1999).

El modelo obtenido para un solo tipo de molécula adsorbida en un sólido está dado por la siguiente expresión:

$$\theta = \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P}$$

Donde

θ es la fracción de recubrimiento del sólido por las moléculas adsorbidas;

K es la constante de equilibrio de adsorción;

P es la presión parcial del adsorativo.

Dado que en general las superficies son heterogéneas en lugar de homogéneas como supone Langmuir, se han presentado otros modelos de isotermas, dentro de las cuales destaca la de Freundlinch, cuya expresión está dada por (Rivas, Núñez, Longoria, González, 2014):

$$q = K_f * C^{1/n}$$

$$\log(q) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C)$$

donde

q es la cantidad removida por adsorción con respecto a unidad de peso de adsorbente

K_f es la constante que posee la capacidad de adsorción del material sólido

n es la constante relacionada con la intensidad de adsorción, y los valores que toma son mayores que 1, ubicándose generalmente entre 2 y 10.

C concentración del adsorbato.

1.4.5 Columnas de adsorción

Las columnas de adsorción de lecho fijo no trabajan bajo condiciones de equilibrio –como sucede en los sistemas batch a tiempos largos- debido a la alimentación continua de una disolución cuyos componentes se transfieren hacia el sólido adsorbente. Los procesos continuos son propiamente industriales y típicamente en el tratamiento de aguas residuales (Castellar, Cardozo, Suarez, Vega, 2013).

Dentro de los parámetros que tienen gran influencia en el desempeño de la columna la isoterma de adsorción tiene un papel relevante en el perfil de saturación, lo cual se muestra de forma esquemática en la Fig. 1-5.

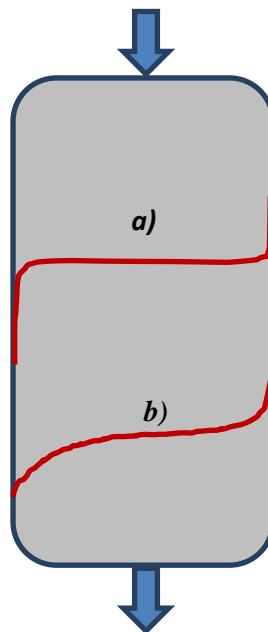


Figura 1-5 Frentes de adsorción dependientes de la isoterma de adsorción

Cuando la isoterma es favorable, se forma un frente casi plano, en forma de función escalón como se muestra en la Figura 1.5 *a*) lo cual describe un mejor aprovechamiento de la capacidad de adsorción del sólido poroso, aunque en la desorción el proceso sea difícil. Para el caso de una isoterma tipo lineal (Fig. 1.5 *b*), hay una desviación de la función escalón lo cual provoca el desaprovechamiento de parte de la columna de adsorción (Sanz de Juan, 2012).

Curva de ruptura: Desde el punto de vista de operación de una columna de adsorción de lecho fijo es por medio de la construcción de una relación gráfica (y analítica) entre la concentración a la salida del lecho del adsorbente en cuestión contra el tiempo.

Por ejemplo, al considerar la Figura 1.6 se obtienen las siguientes conclusiones. En la Fig. 1.6*a*) se observa el instante antes de que entre el líquido con el componente A en el lecho.

Una vez puesto en contacto el líquido con el adsorbente, el lecho comenzará a saturarse (Fig. 1.6 *b*). A medida que transcurre el tiempo, la parte del lecho que está expuesta en contacto directo con el fluido a la entrada de éste, así como en las cercanías se comenzará a saturar, y esta parte del lecho será ya inservible. El frente o *zona de transferencia de masa* (ZTM) se desplazará en el sentido del flujo (Fig. 1.6*c*).

Cuando el lecho se satura en un alto porcentaje, dependiendo del frente de saturación, a la salida de la columna comenzará a salir el líquido con el adsorbente cada vez en mayor concentración (Fig. 1.6*d*) debido a que no es retenido por el adsorbente. El perfil de concentración a la salida cambia rápidamente (líneas punteadas en la gráfica) debido al frente de saturación (punto de ruptura).

Tomando como referencia la Figura 1.6 y sus correspondientes gráficas, si se representa la concentración de salida para diferentes tiempos, se observa una relación, como la de la Figura 1.7, la cual se le conoce como curva de ruptura. El tiempo de ruptura se denota en el eje del tiempo con t_R ; el tiempo de saturación del lecho es t_f .

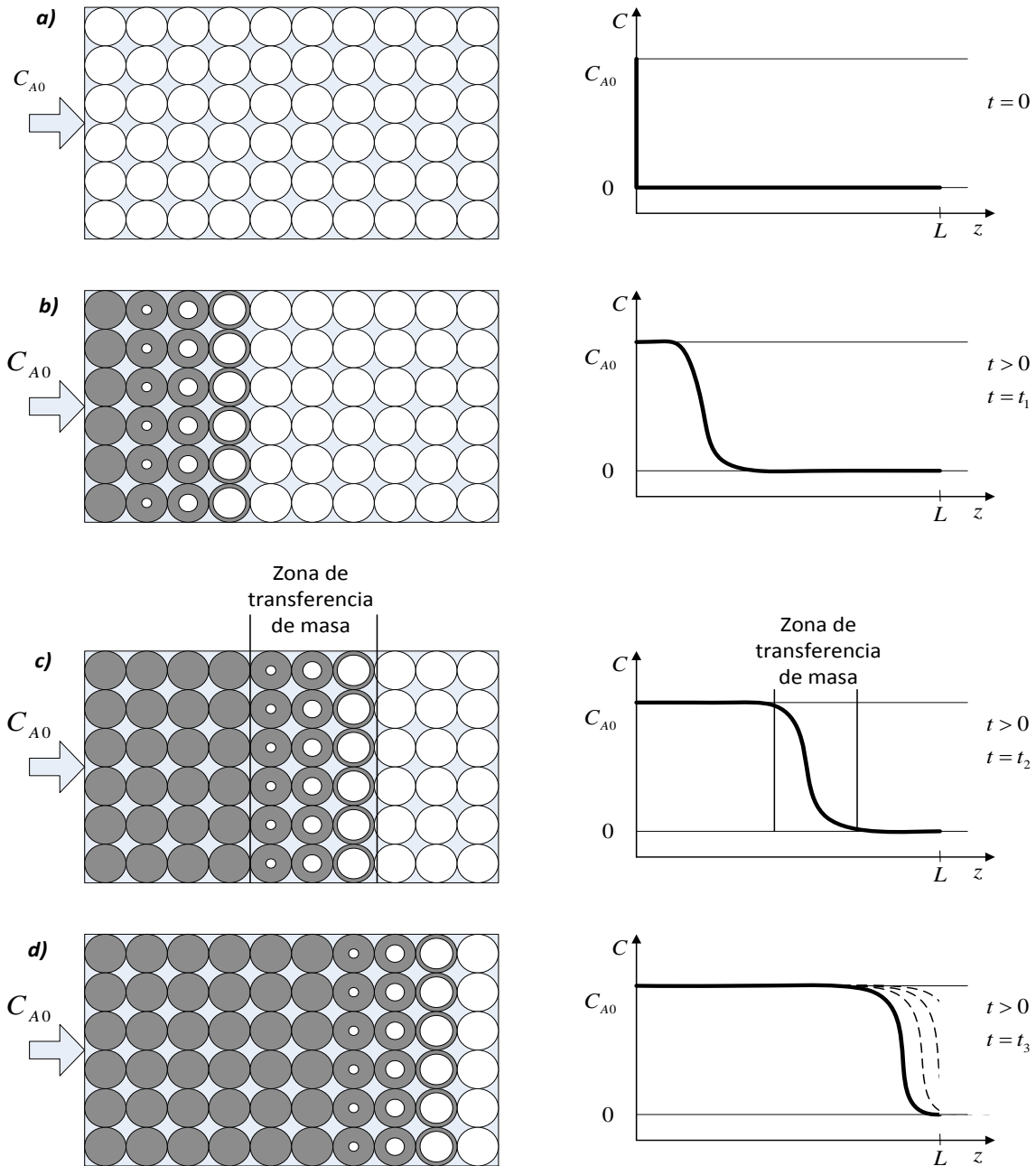


Figura 1-6 Perfil de concentración del adsorbente a lo largo de lecho en diferentes instantes de tiempo.

El valor $\frac{t_f - t_R}{V}$ se le denomina Δt y es el tiempo que tarda la zona de transferencia de masa en salir del lecho y V el volumen de la columna. Dicho tiempo depende tanto de la longitud de esta zona, como de su rapidez de avance a lo largo del lecho.

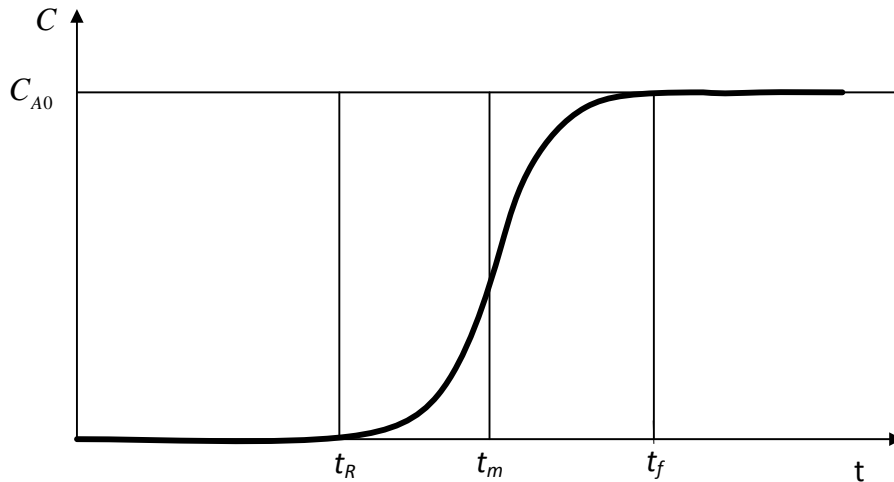


Figura 1-7 Curva de ruptura.

La longitud de la ZTM depende del tipo de isoterma, que en el caso de isothermas favorables permanece constante en longitud y en velocidad de desplazamiento, mientras que para isothermas desfavorables, a medida que la ZTM avanza por el lecho se incrementa su longitud. Otro factor que influye es la resistencia a la transferencia de masa, ya que cuanto mayor es esta resistencia, mayor es la longitud de la zona. Finalmente los efectos de dispersión axial juegan un papel importante ya que cuando aparece este fenómeno, se incrementa la ZTM (Sanz de Juan, 2012).

1.5. Ejemplos de algunos Proyectos que se han llevado a cabo en la investigación sobre remoción de cromo por adsorción.

1.5.1. Ejemplo 1 “Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico”

En una investigación realizada en colaboración por el Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, Universidad de Guanajuato, el Instituto de Ingeniería Ambiental, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, el cual abordó el uso de resinas poliméricas como intercambiadores iónicos usando resinas comerciales en equipos tipos batch: IRA-900 y Dowex Mac-3. Mientras que las resinas seleccionadas fueron IRA-900^{MR} (aniónica) acondicionada en agitación durante media hora con KOH a 0.1 N y Rhom&Haasy Dowex Mac-3MR (catiónica)

Dow Chemical Company, acondicionada igual por media hora con HCL a 0.1 N, seguidos de dos lavados en agua destiladas por quince minutos y un secado posterior a 100 °C.

Para lograra esquematizar la capacidad de intercambio iónico que se dio durante el tiempo de proceso se basaron en aplicar los modelos de la isoterma de Langmuir y Freundlinch, evaluando los puntos de los distintos puntos aplicados, tal y como se observa en las Figuras 1-8 y 1-9.

Para el modelo de Freundlinch propuesta como una ecuación empírica para describir los datos absorbentes heterogéneos, describiendo esta de la siguiente forma:

$$q_A = k_A C_e^{\frac{1}{n}}$$

La cual de forma lineal izada se expresa como:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } k_A + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e$$

Donde:

q_A Masa de adsorbato eliminada por masa del adsorbente $\left(\frac{\text{mg adsorbato}}{\text{g de adsorbente}}\right)$

C_A Concentración del adsorbato al equilibrio $\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$

k_A Parámetro de Freundlinch que contiene la capacidad de adsorción $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) \left(\frac{\text{L}}{\text{mg}}\right)^{\frac{1}{n}}$

$\frac{1}{n}$ Parámetro de Freundlinch de la intensidad de adsorción, sin unidades.

El ajuste se muestra ligeramente mayor que en el caso del modelo de Langmuir cuyos valores determinados son $k_A=2.3$ y $n= 4.5$. (Fig. 1-8)

Por otro lado, al ajustar con el modelo de Langmuir, con el cual se obtuvo también un buen ajuste de acuerdo a la ecuación lineal:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x} k C_e}$$

Donde

q_e es la concentración del adsorbato en el adsorbente

C_e la concentración en el líquido

$q_{\text{máx}}$ se define como la máxima capacidad de adsorción del adsorbente

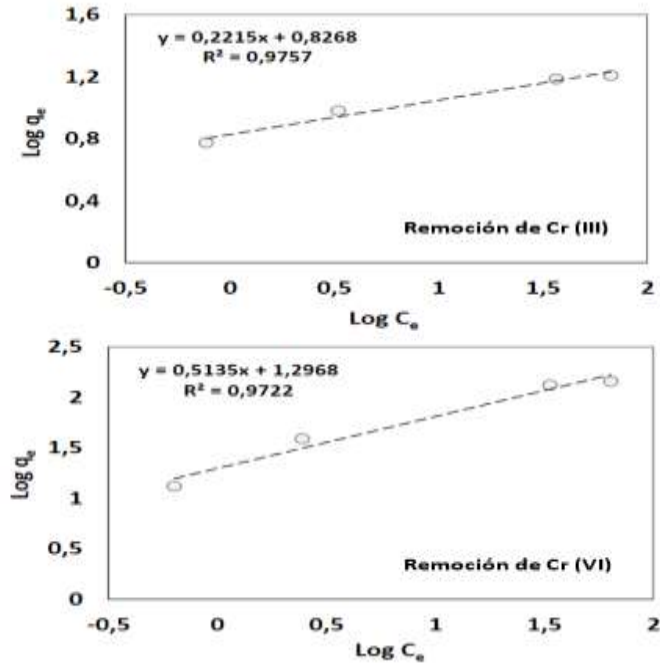


Figura 1-8 Isoterma de Freundlinch para analizar el intercambio iónico de Cr (III), usando una resina IRA-900^{MR} (aniónica) (Pedraza, 2017)

Para este modelo de Langmuir, adsorción usando la resina IRA-900^{MR} se obtuvieron valores en relación con el Cromo (III) son $q_{\text{máx}}=14.9\text{mg Cr(III) g}_{\text{resina}}^{-1}$, $K_L = 0.84 \text{ (L/g)}$ y $R_L = 0.96$. Mientras que los valores para el Cromo (VI) son $q_{\text{máx}}= 149.25\text{mg Cr(VI) g}_{\text{resina}}^{-1}$, K_L de $2.93 \times 10^{-4} \text{ (L/g)}$ y $R_L = 0.99$. (Fig. 1-9).

Ambas pruebas se realizaron en un tiempo total de 1 hora, con lo cual se concluyó que la relación del adsorbente-adsorbato, usando la resina-900^{MR} es recomendable para procesos continuos por su factibilidad para la regeneración de resinas y reutilización, sin embargo no se mencionó un porcentaje de eficiencia con relación a la remoción del Cromo como se muestra en la Fig. 1-9 (Pedraza Fonseca, 2017).

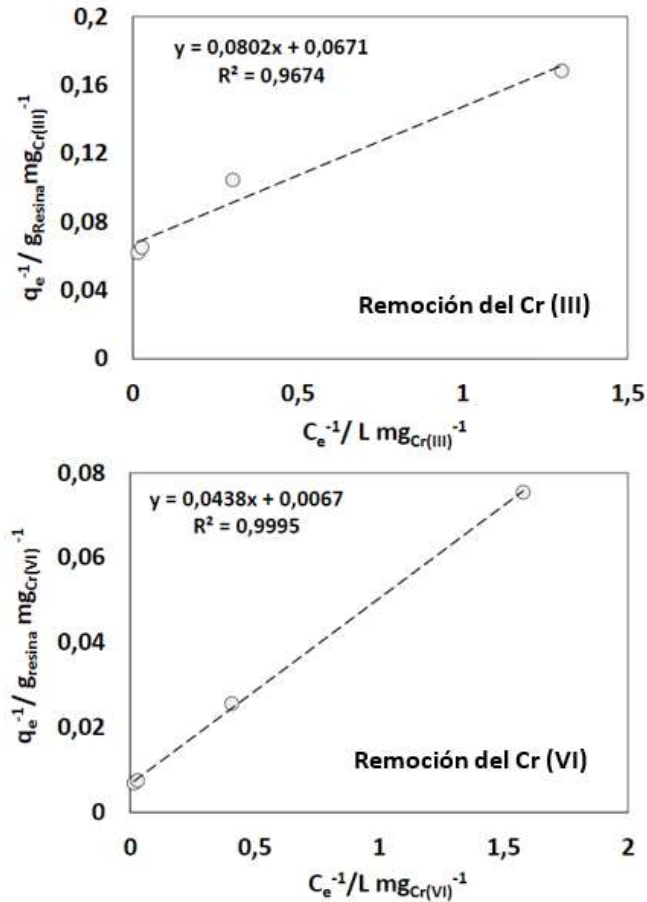


Figura 1-9 Isoterma de Langmuir para analizar el intercambio iónico de Cr (III) y Cr (VI), usando una resina IRA-900MR (aniónica) (Pedraza, 2017)

1.5.2. Ejemplo 2 “Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano”

Este proyecto fue desarrollado por el departamento de Ingeniería Ambiental del Instituto Tecnológico de Costa Rica a cargo de Villalobos-Morún. El objetivo de este proyecto fue estandarizar las membranas a base quitosano bajo diferentes concentraciones masa-masa (m/m) de quitosano y con variaciones del agente entrecruzante de las membranas (glutaraldelido), realizando pruebas físico-mecánicas, pruebas de espesor, de resistencia, y de tensión.

Esta alternativa de usar el quitosano para remover metales pesados es debido a su capacidad para interactuar con los mismos debido a la de absorción de amino-

azúcares de la quitina y quitosano que tienen sitios efectivos de enlaces con iones metálicos formando complejos estables de coordinación. Para comprobar su efectividad se usó agua desionizada evitando así la saturación de las membranas para usarlas exclusivamente en el punto correspondiente de la eliminación de los metales pesados.

Se llevaron a cabo ocho pruebas estándar bajo las mismas condiciones de temperatura y pH y posteriormente se corroboró el porcentaje de cromo removido por la membrana y comparar el rango absorbido, observado mejores resultados en los tipos de membranas entrecruzadas y las membranas sin entrecruzar. Sin embargo, se obtiene un resultado el cual no cumple con el objetivo de obtener una membrana con un porcentaje de remoción superior al 50%, por lo tanto, la rentabilidad en cuanto a producción de la misma no es suficiente, ya que el porcentaje de eficiencia que se obtuvo fue del 23.05%. Sumado a esto, el tipo de membrana de quitosano tiene un tiempo de vida muy corto, por lo que aún se considera una alternativa experimental pero ya no es rentable para un proceso a gran escala. (Morún, 2011)

1.5.1. Ejemplo 3 *“Revisión del proceso de osmosis inversa aplicado a la descontaminación de un líquido residual de curtido”*

Este proyecto fue desarrollado en la Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias de la Universidad Nacional de San Luis, Argentina en colaboración con el Centro Tecnológico de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CONICET), bajo el cargo de Hintermeyer, Blanca H., Tavani, Eduardo L. Este trabajo consistió en estudiar los aspectos relevantes del proceso de ósmosis inversa. La muestra a tratar se tomó de una unidad de curtiembre que trabaja con sulfato de cromo +36, 33% básico y como enmascarante, ácido fórmico. La eliminación de proteínas y grasas se realizó en un primer paso reteniendo ello con 3 mallas metálicas: N° 20 (840 p,m), N° 200 (74 p,m) y N° 325 (45 p,m).

Posterior a ello, se procedió a separar las partículas más pequeñas usando ultrafiltración con un dispositivo Pellicon Casette y $A_p = 1,5$ atm, usándose una membrana de polisulfona PTHK00005, de peso molecular 100000 Da. El proceso se llevó a cabo en un módulo Osmo-Econopure 19E- HR500, que posee 3 membranas semipermeables de poliamida, dispuestas de manera arrollada en espiral Osmo-192

HR dispuestas en serie, con un área activa total de 150 dm². Las variables de operación estudiadas fueron: alimentación, de 24 L del efluente líquido; 15 atm de presión transmembrana y temperatura ambiente de 20-30 °C. Con el fin de observar la capacidad que presentó la membrana para desalar el líquido residual de curtido, se definió en términos de los porcentajes de “factor de conversión” (Fc) y “Paso de sales” (Ps) con las ecuaciones que se muestran a continuación:

$$Fc = \frac{Vp}{Va} * 100$$

$$Ps = \frac{Cp}{Ca} * 100$$

Donde:

Fc es el factor de conversión adimensional

Vp es el volumen permeado en (L)

Va es el volumen a descontaminar en (L)

Ps es el Paso de las Sales adimensional

Cp es la concentración permeada en $\left(\frac{g}{L}\right)$

Ca es la concentración a descontaminar en $\left(\frac{g}{L}\right)$

En la Figuras 1-10 la línea de trazo discontinuo ilustra el desempeño observado en relación al desempeño ideal de la columna. Este porcentaje aparente del cromo permeado, resultó ser una cantidad muy baja a la esperada y esta fue disminuyendo conforme al paso del tiempo, llegando hasta la última etapa con un 0.19% del cromo como se muestra en la Fig. 1-11 presente en el agua tratada, con lo cual la eficiencia resulta inaceptable.

La disminución que se observó fue debido al ensuciamiento prematuro de la membrana semipermeable, lo que a grandes rasgos es considerado un tratamiento viable a futuro ya que logra tratar grandes cantidades de aguas residuales. A esto se le suma que la membrana se le puede dar un tratamiento para reutilizarla dando un tiempo de vida más largo para que pueda ser remplazado. (Hintermeyer & Tavani, 2015)

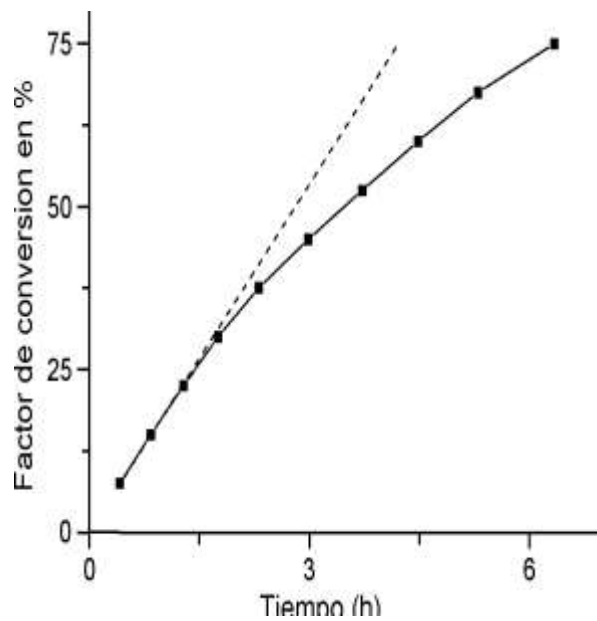


Figura 1-10 Porcentaje del factor de conversión vs tiempo (Tomado de Hintermeyer y Tavani, 2015)

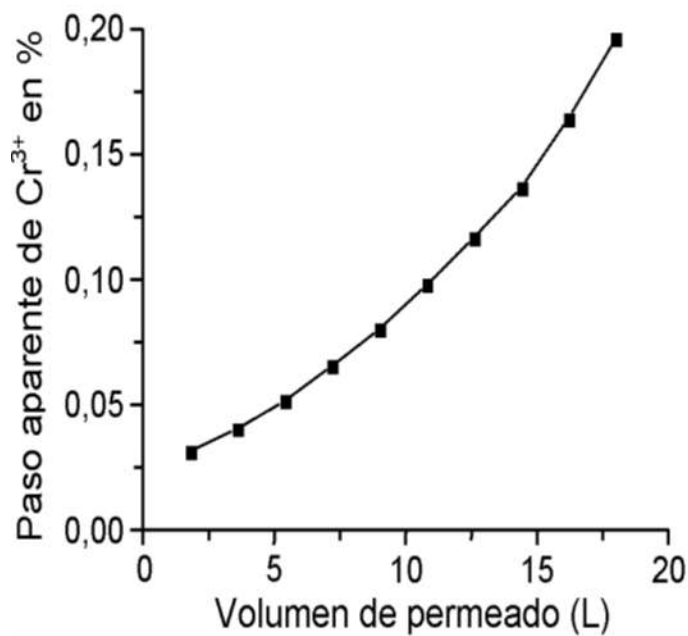


Figura 1-11 Paso aparente del Cromo (III) en función al Volumen permeado

CAPITULO 2

2. MODELACIÓN DE LA COLUMNA DE ADSORCIÓN

2.1 Flujo en medios porosos

Un medio poroso es un sólido o arreglo de sólidos con espacio suficiente dentro y alrededor de ellos que permite el paso del fluido.

El estudio de los sólidos porosos tiene aplicaciones en el flujo en medios porosos, en procesos de filtración, flujo de fluidos en reactores químicos, lechos empacados, intercambio iónico, etc.

El flujo en lechos de intercambio iónico ocurre por medio de una reacción química en la cual un ion de la solución sustituye a otro que se encuentra en la matriz sólida. Por ejemplo, en la remoción de iones Mg y Ca causantes de la dureza del agua.

En el caso de los procesos de adsorción, el efluente líquido se pone en contacto con el sólido inmovilizado y por medio de fuerzas de Van der Waals se “adhieren” los iones del adsorbtivo.

Las suposiciones asociadas al flujo en medios porosos son (Hernández, s.f):

- El medio poroso está saturado por el fluido
- La matriz sólida está en reposo durante el paso del fluido
- El fluido es incompresible

En este punto se debe aclarar que se trata de un fluido incompresible cuando los fluidos que se encuentran en movimiento bajo diferentes presiones, pero su densidad no cambia, haciendo que la compresibilidad del fluido sea insignificante o muy pequeña, por lo tanto, no se reduce su volumen con el tiempo.

2.2 Cinética de remoción de cromo

En varios estudios se ha modelado la cinética de adsorción de cromo siguiendo un modelo de ley de potencias, considerando de primer y segundo orden, aunque algunos trabajos incluyen otros modelos como de tipo Elovich y de difusión intrapartícula (Tejeda, Villabona, Marimón, 2014). Las expresiones cinéticas correspondientes para ley de potencias son:

- primer orden:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k t}) \quad (1.01)$$

- segundo orden:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.02)$$

- Elovich:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \log(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \log(t) \quad (1.03)$$

- difusión intrapartícula:

$$q_t = k\sqrt{t} \quad (1.04)$$

En donde:

q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio en unidades de $\left(\frac{mg}{g}\right)$

q_t es la capacidad de adsorción en un tiempo determinado en unidades de $\left(\frac{mg}{g}\right)$

k es la constante de pseudo primer orden de adsorción en unidades de (min^{-1})

k_2 es la constante de segundo orden de adsorción en unidades de $(\text{g}^{-1} \text{min}^{-1})$

t es el tiempo transcurrido en relación un q_t específico en unidades de (min)

β como constante de desorción relacionada con el alcance de la superficie en unidades de $\left(\frac{g}{mg}\right)$

α como la velocidad inicial de adsorción en unidades de $\left(\frac{mg}{g \cdot mg}\right)$

q_t como la energía de activación para la quimisorción en unidades de $\left(\frac{mg}{g}\right)$

2.3 Balance de materia en la columna empacada.

Se puede representar una columna empacada de adsorción, despreciando los efectos de borde, con el esquema mostrado en la Figura 2-1.

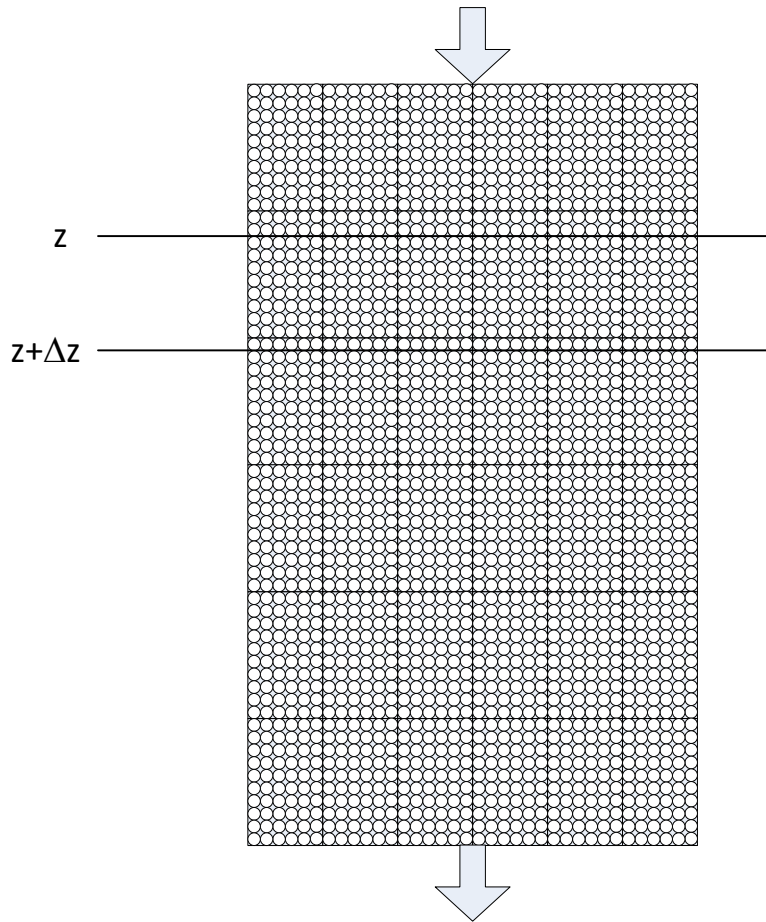


Figura 2-1 Columna empacada de adsorción

Para realizar el balance de materia se consideraron las siguientes suposiciones:

- I. Adsorbato diluido.
- II. Operación isotérmica.
- III. Caída de presión a lo largo del lecho despreciable.

El balance de materia para el adsorbato A, que se transporta desde la corriente del fluido hasta los sitios de adsorción del sólido adsorbente aplicado a un elemento de altura Δz se puede expresar de la siguiente manera (Hines y Maddox, 1985):

$$\begin{aligned}
 & \text{(Cantidad de soluto que entra al elemento de control)} \\
 & - \text{(Cantidad de soluto que sale del elemento de control)} \\
 & = \text{(Cantidad de soluto acumulado en el fluido)} \\
 & + \text{(Cantidad de adsorbato acumulado en el material adsorbente)}
 \end{aligned}$$

O bien en términos matemáticos:

$$\varepsilon \cdot D_{Aa} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z} - \varepsilon \cdot D_{Aa} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_z - \varepsilon \cdot [U_L \cdot C_A|_{z+\Delta z} - U_L \cdot C_A|_z] = \varepsilon \cdot \Delta z \cdot \frac{\partial C_A}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \cdot \Delta z \cdot \frac{\partial C_{As}}{\partial t} \quad (2.01)$$

Donde:

D_{Aa}	Coefficiente de dispersión axial efectivo del adsorbato A.
t	Variable tiempo.
U_L	Velocidad del fluido.
C_{As}	Concentración de soluto en el sólido.
C_A	Concentración del soluto en el efluente.
z	Variable utilizada para la coordenada longitudinal.
ε	Fracción de lecho vacío promedio.

Los términos del lado derecho de la ecuación representan la diferencia de soluto en la entrada y salida del elemento de control debido al flujo del líquido y a la dispersión axial; el primer término del lado derecho representa la acumulación del soluto en el elemento de control en el líquido y el segundo término representa el sumidero o término de “desaparición” debido al proceso de adsorción.

Para lograr una aproximación adecuada del balance de materia, utilizando la hipótesis del medio continuo, se procede a dividir toda la ecuación por $\varepsilon \cdot \Delta z$, considerando adicionalmente que la velocidad del fluido y el coeficiente de dispersión axial no dependen de Δz :

$$\varepsilon \cdot D_{Aa} \frac{\frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z} - \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_z}{\varepsilon \cdot \Delta z} - \varepsilon \cdot U_L \frac{C_A|_{z+\Delta z} - C_A|_z}{\varepsilon \cdot \Delta z} = \frac{\varepsilon \cdot \Delta z}{\varepsilon \cdot \Delta z} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon) \cdot \Delta z}{\varepsilon \cdot \Delta z} \cdot \frac{\partial C_{As}}{\partial t} \quad (2.02)$$

La expresión (2.02) reduce a:

$$D_{Aa} \frac{\frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z} - \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_z}{\Delta z} - U_L \frac{C_A|_{z+\Delta z} - C_A|_z}{\Delta z} = \frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial C_{As}}{\partial t} \quad (2.03)$$

Tomando el límite cuando Δz tiende a cero:

$$D_{Aa} \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{\frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z} - \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_z}{\Delta z} - U_L \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{C_A|_{z+\Delta z} - C_A|_z}{\Delta z} = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{\partial C_A}{\partial t} + \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial C_{As}}{\partial t} \quad (2.04)$$

Simplificando la expresión (2.04)

$$D_{Aa} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - U_L \frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial C_{As}}{\partial t} \quad (2.05)$$

En este trabajo se realiza la suposición de que el nivel de dispersión axial es despreciable ($D_{Aa} \rightarrow 0$), por lo cual se simplifica la ecuación anterior (2.05) a:

$$-U_L \frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial C_{As}}{\partial t} \quad (2.06)$$

La adsorción del cromo se puede modelar con una isoterma de Langmuir. El balance de materia del cromo en la columna se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{\partial C_{As}}{\partial t} = k_a \cdot C_A (Q' - C_{As}) - k_d \cdot C_{As} \quad (2.07)$$

Donde

k_a	Constante de adsorción
k_d	Constante de desorción
Q'	La capacidad máxima del adsorbente para retener cromo

La ecuación (2.07) puede escribirse de la siguiente manera:

$$\frac{\partial C_{As}}{\partial t} = k_a \cdot \left[C_A (Q' - C_{As}) - \frac{1}{K'} \cdot C_{As} \right] \quad (2.08)$$

Donde K' es la constante de equilibrio de adsorción.

Tomando en consideración la ecuación de Langmuir en términos apropiados, se tiene que dicha isoterma es:

$$C_{As}^{\infty} = \frac{Q \cdot K' C_{A0}}{1 + K' C_{A0}} \quad (2.09)$$

De donde al despejar Q' se tiene:

$$Q' = \frac{1 + K' C_{A0}}{K' C_{A0}} C_{As}^{\infty} \quad (2.10)$$

Despejando el recíproco de C_{As}^{∞} :

$$\frac{1}{C_{As}^{\infty}} = \frac{1 + K' C_{A0}}{K' C_{A0} Q'} \quad (2.11)$$

Dividiendo C_{As} por C_{As}^{∞} en la ecuación (2.08) usando la ecuación (2.11):

$$\frac{\partial(C_{As}/C_{As}^{\infty})}{\partial t} = k_a \cdot \frac{1+K'C_{A0}}{K'Q'C_{A0}} \left[C_A (Q' - C_{As}) - \frac{1}{K'} \cdot C_{As} \right] \quad (2.12)$$

Desarrollando:

$$\frac{\partial(C_{As}/C_{As}^{\infty})}{\partial t} = k_a \cdot \frac{1+K'C_{A0}}{K'} \left[\frac{C_A}{Q'C_{A0}} (Q' - C_{As}) - \frac{1}{Q'C_{A0}} \frac{1}{K'} \cdot C_{As} \right] \quad (2.13)$$

Simplificando en el corchete la expresión (2.13)

$$\frac{\partial(C_{As}/C_{As}^{\infty})}{\partial t} = k_a \cdot \frac{1+K'C_{A0}}{K'} \left[\frac{C_A}{C_{A0}} \left(1 - \frac{C_{As}}{Q'} \right) - \frac{1}{Q'C_{A0}} \frac{1}{K'} \cdot C_{As} \right] \quad (2.14)$$

De nueva cuenta, simplificando (2.14):

$$\frac{\partial(C_{As}/C_{As}^{\infty})}{\partial t} = k_a \cdot \frac{1+K'C_{A0}}{K'} \left[\frac{C_A}{C_{A0}} - \frac{C_{As}}{Q'} \frac{C_A}{C_{A0}} - \frac{1}{Q'C_{A0}} \frac{1}{K'} \cdot C_{As} \right] \quad (2.15)$$

Reemplazando Q' con la Ec. (2.10) en (2.15):

$$\frac{\partial(C_{As}/C_{As}^{\infty})}{\partial t} = k_a \cdot \frac{1+K'C_{A0}}{K'} \left[\frac{C_A}{C_{A0}} - \frac{K'C_{A0}}{(1+K'C_{A0})C_{As}^{\infty}} \frac{C_{As}C_A}{C_{A0}} - \frac{K'C_{A0}}{(1+K'C_{A0})C_{As}^{\infty}} \frac{1}{C_{A0}} \frac{1}{K'} \cdot C_{As} \right] \quad (2.16)$$

Simplificando los dos términos del corchete de (2.16):

$$\frac{\partial(C_{As}/C_{As}^{\infty})}{\partial t} = k_a \cdot \frac{1+K'C_{A0}}{K'} \left[\frac{C_A}{C_{A0}} - \frac{K'}{(1+K'C_{A0})C_{As}^{\infty}} C_{As}C_A - \frac{1}{(1+K'C_{A0})} \cdot \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} \right] \quad (2.17)$$

Finalmente, acomodando los dos términos del corchete de (2.17):

$$\frac{\partial(C_{As}/C_{As}^{\infty})}{\partial t} = k_a \cdot \frac{1+K'C_{A0}}{K'} \left[\frac{C_A}{C_{A0}} - \frac{1}{(1+K'C_{A0})} \cdot \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} - \frac{K'}{(1+K'C_{A0})} \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} C_A \right] \quad (2.18)$$

Tomando el primer término del desarrollo de lado derecho de (2.18):

$$-\frac{K'}{(1+K'C_{A0})} \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} C_A = -\frac{K'C_{A0}}{(1+K'C_{A0})} \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (2.19)$$

Descomponiendo el factor $\frac{K'C_{A0}}{1+K'C_{A0}}$ mediante división larga:

$$K'C_{A0} + 1 \left| \begin{array}{r} 1 \\ K'C_{A0} \\ -K'C_{A0} \quad -1 \\ \hline \phantom{-K'C_{A0}} \quad -1 \end{array} \right.$$

Entonces, el término $\frac{K' C_{A0}}{1+K' C_{A0}}$ se puede representar como:

$$\frac{K' C_{A0}}{1+K' C_{A0}} = 1 - \frac{1}{1+K' C_{A0}} \quad (2.20)$$

Por lo tanto, el término $-\frac{K'}{(1+K' C_{A0})} \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} C_A$ se escribe de forma análoga como:

$$-\frac{K' C_{A0}}{(1+K' C_{A0})} \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} \frac{C_A}{C_{A0}} = -\frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} \frac{C_A}{C_{A0}} \left(1 - \frac{1}{1+K' C_{A0}}\right) \quad (2.21)$$

O bien:

$$-\frac{K' C_{A0}}{(1+K' C_{A0})} \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} \frac{C_A}{C_{A0}} = -\frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} \frac{C_A}{C_{A0}} + \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} \frac{C_A}{C_{A0}} \frac{1}{1+K' C_{A0}} \quad (2.22)$$

Sustituyendo (2.22) en la ecuación (2.18):

$$\frac{\partial(C_{As}/C_{As}^{\infty})}{\partial t} = k_a \cdot \frac{1+K' C_{A0}}{K'} \left[\frac{C_A}{C_{A0}} - \frac{1}{(1+K' C_{A0})} \cdot \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} - \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} \frac{C_A}{C_{A0}} + \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} \frac{C_A}{C_{A0}} \frac{1}{1+K' C_{A0}} \right] \quad (2.23)$$

Agrupando términos en el corchete de (2.23):

$$\frac{\partial(C_{As}/C_{As}^{\infty})}{\partial t} = k_a \cdot \frac{1+K' C_{A0}}{K'} \left[\frac{C_A}{C_{A0}} - \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} \frac{C_A}{C_{A0}} - \frac{1}{(1+K' C_{A0})} \cdot \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} + \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} \frac{C_A}{C_{A0}} \frac{1}{1+K' C_{A0}} \right] \quad (2.24)$$

Finalmente, simplificando (2.24):

$$\frac{\partial(C_{As}/C_{As}^{\infty})}{\partial t} = k_a \cdot \frac{1+K' C_{A0}}{K'} \left[\frac{C_A}{C_{A0}} \left(1 - \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}}\right) - \frac{1}{(1+K' C_{A0})} \cdot \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} \left(1 - \frac{C_A}{C_{A0}}\right) \right] \quad (2.25)$$

Se realizan los siguientes cambios de variable para simplificar la expresión (2.25):

$$\Delta_a = k_a \cdot \frac{1+K' C_{A0}}{K'} \quad (2.26)$$

y

$$r^* = \frac{1}{1+K' C_{A0}} \quad (2.27)$$

Sustituyendo las definiciones de Δ_a y r^* en (2.25):

$$\frac{\partial(C_{As}/C_{As}^{\infty})}{\partial t} = \Delta_a \left[\frac{C_A}{C_{A0}} \left(1 - \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}}\right) - r^* \cdot \frac{C_{As}}{C_{As}^{\infty}} \left(1 - \frac{C_A}{C_{A0}}\right) \right] \quad (2.28)$$

Para adimensionalizar la expresión (2.25) se toman las siguientes variables:

$$\zeta = \frac{(1-\varepsilon) C_{As}^{\infty} \Delta_a}{\varepsilon U_L C_{A0}} Z \quad (2.29)$$

$$\tau = \Delta_a(t - z/U_L) \quad (2.30)$$

$$\bar{Q} = \frac{C_{As}}{C_{AS}^\infty} \quad (2.31)$$

$$\bar{X} = \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (2.32)$$

Usando la regla de la cadena, se calculan las derivadas respectivas:

$$\frac{\partial(C_{As}/C_{AS}^\infty)}{\partial t} = \frac{\partial \bar{Q}}{\partial t} = \frac{\partial \bar{Q}}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial t} \quad (2.33)$$

En donde:

$$\frac{\partial \tau}{\partial t} = \frac{\partial(\Delta_a(t-z/U_L))}{\partial \tau} = \Delta_a \quad (2.34)$$

Entonces:

$$\frac{\partial \bar{Q}}{\partial t} = \frac{\partial \bar{Q}}{\partial \tau} \Delta_a \quad (2.35)$$

Sustituyendo en la Ec. (2.25):

$$\frac{\partial \bar{Q}}{\partial \tau} \Delta_a = \Delta_a [\bar{X}(1 - \bar{Q}) - r^* \cdot \bar{Q}(1 - \bar{X})] \quad (2.36)$$

Simplificando:

$$\frac{\partial \bar{Q}}{\partial \tau} = \bar{X}(1 - \bar{Q}) - r^* \cdot \bar{Q}(1 - \bar{X}) \quad (2.37)$$

Si ahora se realiza un procedimiento similar para el balance de materia, re-arreglando la expresión (2.06):

$$-\frac{\varepsilon U_L}{1-\varepsilon} \frac{\partial C_A}{\partial z} - \frac{\varepsilon U_L}{1-\varepsilon} \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial C_{As}}{\partial t} \quad (2.38)$$

Considerando que el volumen del fluido en el lecho es relativamente pequeño comparado con el fluido que pasa a través de la columna, se tiene que:

$$-\frac{\varepsilon U_L}{1-\varepsilon} \frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{\partial C_{As}}{\partial t} \quad (2.39)$$

Dividiendo por C_{A0} la ecuación (2.39) se tiene:

$$-\frac{\varepsilon U_L}{1-\varepsilon} C_{A0} \frac{\partial(C_A/C_{A0})}{\partial z} = C_{AS}^\infty \frac{\partial(C_{As}/C_{AS}^\infty)}{\partial t} \quad (2.40)$$

Entonces, (2.40) se puede escribir como:

$$-\frac{\varepsilon U_L}{1-\varepsilon} C_{A0} \frac{\partial \bar{X}}{\partial z} = C_{AS}^{\infty} \frac{\partial \bar{Q}}{\partial t} \quad (2.41)$$

Introduciendo:

$$\frac{\partial \bar{X}}{\partial z} = \frac{\partial \bar{X}}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial z} \quad (2.42)$$

y

$$\frac{\partial \zeta}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \frac{(1-\varepsilon) C_{AS}^{\infty} \Delta_a}{\varepsilon U_L C_{A0}} Z = \frac{(1-\varepsilon) C_{AS}^{\infty} \Delta_a}{\varepsilon U_L C_{A0}} \quad (2.43)$$

Se obtiene en (2.41):

$$\frac{\partial \bar{X}}{\partial z} = \frac{(1-\varepsilon) C_{AS}^{\infty} \Delta_a}{\varepsilon U_L C_{A0}} \frac{\partial \bar{X}}{\partial \zeta} \quad (2.44)$$

Reemplazando $\frac{\partial \bar{X}}{\partial z}$ por $\frac{\partial \bar{X}}{\partial \zeta}$ en (2.43):

$$-\frac{\varepsilon U_L}{1-\varepsilon} C_{A0} \frac{(1-\varepsilon) C_{AS}^{\infty} \Delta_a}{\varepsilon U_L C_{A0}} \frac{\partial \bar{X}}{\partial \zeta} = C_{AS}^{\infty} \frac{\partial \bar{Q}}{\partial \tau} \Delta_a \quad (2.45)$$

Simplificando (2.44):

$$-C_{AS}^{\infty} \frac{\partial \bar{X}}{\partial \zeta} = C_{AS}^{\infty} \frac{\partial \bar{Q}}{\partial \tau} \quad (2.46)$$

O bien, se puede escribir (2.46) como sigue:

$$-\frac{\partial \bar{X}}{\partial \zeta} = \frac{\partial \bar{Q}}{\partial \tau} \quad (2.47)$$

Pero como se tiene definida $\frac{\partial \bar{Q}}{\partial \tau}$ en la ecuación (2.41), reemplazando en (2.47):

$$\frac{\partial \bar{X}}{\partial \zeta} = -\bar{X}(1 - \bar{Q}) + r^* \cdot \bar{Q}(1 - \bar{X}) \quad (2.48)$$

Entonces, se llega al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales para los balances:

$$\frac{\partial \bar{Q}}{\partial \tau} = \bar{X}(1 - \bar{Q}) - r^* \cdot \bar{Q}(1 - \bar{X}) \quad (2.49)$$

y

$$\frac{\partial \bar{X}}{\partial \zeta} = -\bar{X}(1 - \bar{Q}) + r^* \cdot \bar{Q}(1 - \bar{X}) \quad (2.50)$$

Se imponen las siguientes condiciones límite:

$$z = 0, C_A = C_{A0}$$

O bien, de forma normalizada:

$$\zeta = 0, \bar{X} = 1$$

También:

$$t - z/U_L = 0, C_{As} = 0$$

Que se puede escribir como:

$$\tau = 0, \bar{Q} = 0$$

Los balances de la especie adsorbida en el adsorbente así como el contenido en la fase líquida están representados por las expresiones (2.49) y (2.50), y sus respectivas condiciones límite. Se observa que se trata de un sistema de ecuaciones diferenciales parciales acoplado.

Para la resolución del sistema anterior, se pueden usar métodos numéricos o soluciones analíticas exactas. La principal dificultad es la forma de la solución.

2.4 Solución del modelo

Se recurre a la solución de similar ecuación dada por Vermeulen y Hiester (1952). Para la concentración en la fase fluida se tiene que (Tien, 1994):

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{\bar{J}(r^*\zeta, \tau)}{\bar{J}(r^*\zeta, \tau) + [1 - \bar{J}(\zeta, r^*\tau)]e^{(r^*-1)(\tau-\zeta)}} \quad (2.51)$$

Mientras que para el depósito en el sólido la solución tiene la siguiente forma:

$$\frac{C_{As}}{C_{As}^\infty} = \frac{1 - \bar{J}(\tau, r^*\zeta)}{\bar{J}(r^*\zeta, \tau) + [1 - \bar{J}(\zeta, r^*\tau)]e^{(r^*-1)(\tau-\zeta)}} \quad (2.52)$$

$\bar{J}(r^*\zeta, \tau)$ es la función definida por la siguiente expresión:

$$\bar{J}(x, y) = 1 - \int_0^x e^{-x-t} I_0(\sqrt{4yt}) dt \quad (2.53)$$

Y la función I_0 en la función de Bessel modificada o la función con argumento imaginario y está relacionada con la función de Thomas -1944- ($\phi(x, y)$) de la siguiente manera:

$$\bar{J}(x, y) = 1 - e^{-x-t} \phi(x, y) \quad (2.54)$$

La forma de $e^{-x-t}I_0(\sqrt{4yt})$ se presenta en la Figura 2-2.

Como se observa en dicha ilustración, cerca del origen de “x” e “y” la función presenta grandes variaciones con decaimiento exponencial, por lo cual es necesario que su integración se lleve a cabo con herramientas y algoritmos muy eficientes.

2.4.1 Solución aproximada del modelo

Algunas aproximaciones para el cálculo de $\bar{J}(x, y)$ se han reportado en la literatura.

Para valores $(x * y) > 36$, se tiene la solución (Thomas, 1944):

$$\bar{J}(x, y) = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf}(\sqrt{y} - \sqrt{x}) + \frac{e^{-(\sqrt{y}-\sqrt{x})}}{\sqrt{\pi}(\sqrt{y}-\sqrt{x})} \right] \quad (2.55)$$

La solución es válida con una aproximación dentro del 1% de error. Para valores de $(x * y) > 3600$ el último término se puede ignorar aproximando por la función \bar{J} únicamente por la función error (Vermeulen y Hiester, 1952):

$$\bar{J}(x, y) = \frac{1}{2} [1 + \operatorname{erf}(\sqrt{y} - \sqrt{x})] \quad (2.56)$$

Donde:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi \quad (2.57)$$

A pesar de las soluciones provistas, éstas están restringidas a ciertos intervalos de las variables independientes, por lo cual se requiere de una solución general, con la robustez necesaria, ya que en los problemas de adsorción se deben de contemplar los intervalos completos de las variables, los cuales en varios casos requieren del cálculo de J en valores de $(x * y) < 36$.

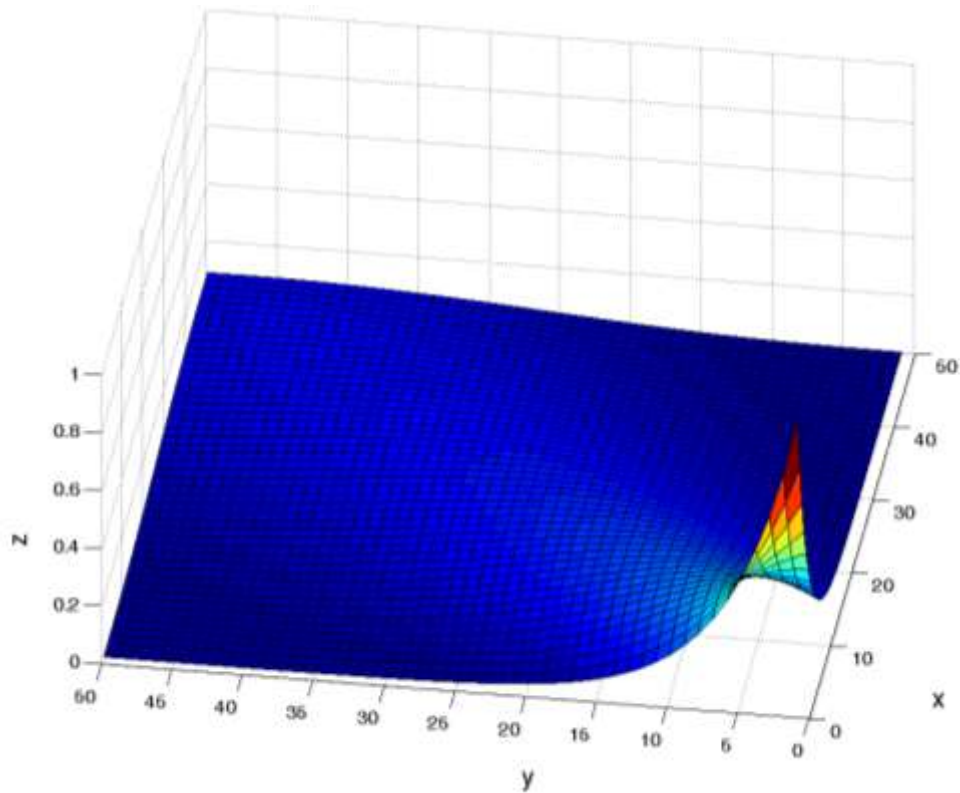


Figura 2-2 Gráfica del argumento de la función J.

2.5 Desarrollo de la solución en Matlab

Para una solución rigurosa del modelo se realizó su programación en el software Matlab, ya que es un programa computacional de fácil manejo y que se puede acoplar a los requerimientos que se desean estudiar; además de que es un programa usado ampliamente en la ingeniería para la solución de ecuaciones complejas. MATLAB es un software fácil de utilizar, puesto que las aplicaciones de este lenguaje computacional son intuitivas, además de contar con una vasta ayuda. Matlab posee ventajas sobre otros, ya que permite manejar arreglos robustos de números y variables, y permite la resolución de problemas numéricos complejos, como para la solución de sistemas de ecuaciones lineales y no lineales, y la representación de los resultados por medio de gráficas en 2D y 3D; además es un software diseñado para realizar tareas científicas de alto nivel y complejidad variable de ingeniería y tecnología avanzadas.

Dentro de las opciones que ofrece Matlab, hay diversas rutinas de cálculo muy poderosas para realizar la integración numérica, como son (Matlab Help, 2010):

- *quad*
- *quadl*
- *quadgk*

Se seleccionó la rutina “*quadgk*” para el cálculo de \bar{J} debido a las siguientes características:

La función *quadgk* permite aproximar la integral de una función escalar *fun* entre los intervalos $[a, b]$ usando la cuadratura adaptativa de alto orden y tolerancia al error por defecto (preestablecida). La función $f(x)$ debe aceptar como argumento un vector y retorna asimismo un vector.

La función *quadgk* tiene la siguiente estructura general:

$[q, errbnd]= quadgk(fun,a,b,param1,val1,param2,val2,...)$

Donde:

- *q* es el valor de la integral
- *errbnd* es el error
- *param1, param2, param3*, etc. Son parámetros opcionales que permiten un mejor control del cálculo, entre ellos (Tabla 2-1):

Tabla 2-1 Parámetros de la rutina de integración de Matlab

Función	Descripción
‘AbsTol’	Tolerancia de error absoluto El valor por defecto es 1e-10
‘RelTol’	Tolerancia relativa del error
‘Waypoints’	Vector de coordenadas de puntos de referencia.
‘MaxIntervalCount’	Máximo número de intervalos permitidos. El valor por defecto es 650.

La función *quadgk* puede ser utilizada preferentemente para altas exactitudes e integrandos oscilatorios. Soporta intervalos infinitos y puede manejar singularidades moderadas en los extremos. Soporta también integración de contorno a lo largo de los intervalos lineales de la ruta de integración.

Para utilizar apropiadamente la subrutina *quadgk* se escribió un programa en un script de Matlab y se obtuvieron los resultados para $\bar{Q}(x, y)$ mostrados en las siguientes figuras. En la Fig. 2.3 se observan las gráficas correspondientes a $r^*=0.5$, valores de ζ desde 2-20 y de tiempo de 0-30 min.

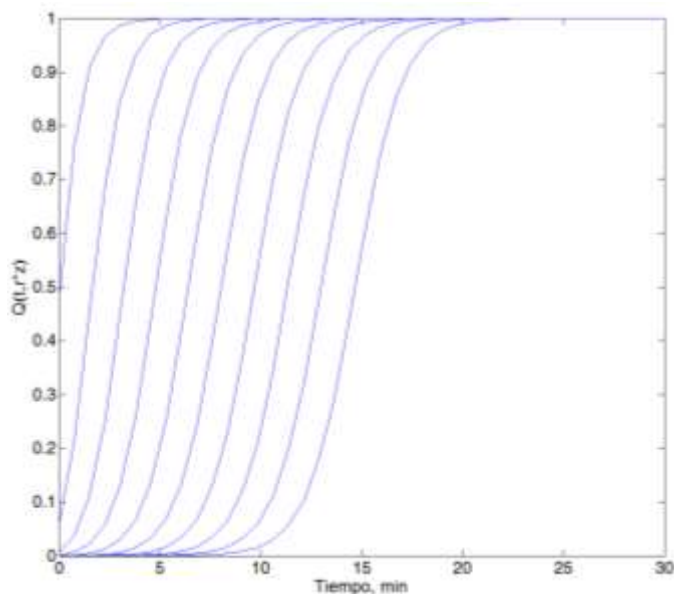


Figura 2-3 Curvas de ruptura para valores de $r^=0.5$.*

Para el caso de la isoterma lineal ($r^*=1$), manteniendo los intervalos de tiempo y ζ se obtuvo el gráfico de la Figura 2-4:

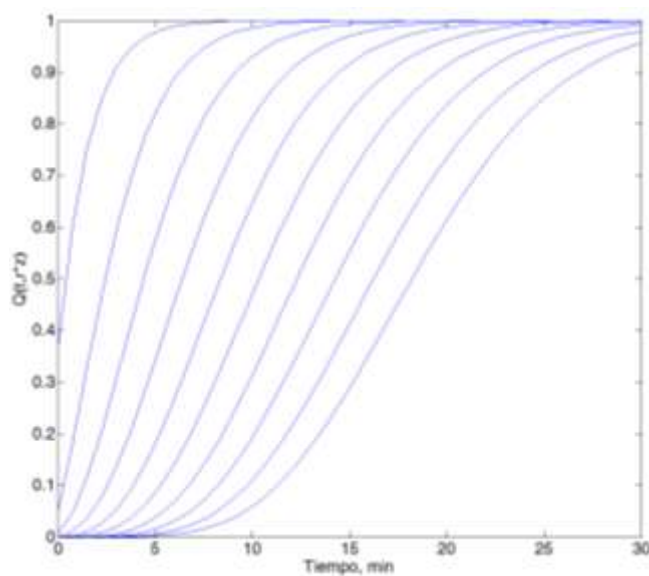


Figura 2-4 Curvas de ruptura para valores de $r^=1$, caso isoterma lineal.*

Con esto se valida el uso de Matlab para calcular \bar{J} y se tiene disponible la herramienta de simulación de la curva de ruptura.

2.6 Determinación de propiedades de transporte

Las ecuaciones del balance de materia requieren de ciertos parámetros y en algunos casos de cálculos de propiedades. Se utilizaron algunas correlaciones reportadas en la literatura (Fuentes y col., s.f.).

El coeficiente global de transferencia de masa se puede relacionar con los coeficientes individuales o resistencias a la transferencia de masa: del lado del fluido y del lado del sólido. Para ello se utiliza la siguiente expresión:

$$\frac{1}{k_f \cdot a_p} = \frac{1}{k_f' \cdot a_p} + \frac{m}{k_s \cdot a_p \cdot \rho_a} \quad (2.58)$$

Donde:

$k_f' \cdot a_p$	Coeficiente de transferencia por unidad de área interfacial del lado del fluido
$k_s \cdot a_p$	Coeficiente de transferencia por unidad de área interfacial del lado del sólido
m	Pendiente de la recta que aproxima el equilibrio.

Se utiliza la correlación de Wilke y Hougen para determinar $k_f \cdot a_p$:

$$k_f' \cdot a_p = 2.62 \sqrt{\frac{D_f \cdot F / A_T}{d_p^3}} \quad (2.59)$$

Donde

d_p	Diámetro de la partícula adsorbente.
D_f	Coeficiente de difusión del soluto en fase líquida.
F	Flujo volumétrico de la solución

Para determinar D_f se puede utilizar la ecuación de Nernst-Haskell, la cual es válida para la difusión de un soluto a dilución infinita:

$$D_f = \frac{R \cdot T}{F \alpha^2} \frac{\frac{1}{n_+} + \frac{1}{n_-}}{\frac{1}{\lambda_0^+} + \frac{1}{\lambda_0^-}} \quad (2.60)$$

F_a	Constante de Faraday, 96 488 C/gmol.
n_+	Valor absoluto de la carga de catión.
n_-	Valor absoluto de la carga del anión.
R	Constante de los gases, $8.314 \frac{J}{gmol-K}$.
T	Temperatura absoluta.
λ_0^+	Conductividad iónica del catión a dilución infinita, $m^2/\Omega - gmol$.
λ_0^-	Conductividad iónica del anión a dilución infinita, $m^2/\Omega - gmol$.

Por otro lado, $k_s \cdot a_p$ se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$k_s \cdot a_p = 60 \frac{D_s}{a_p^2} \quad (2.61)$$

D_s	Coefficiente efectivo de difusión del adsorbato en el sólido (se toma en cuenta la tortuosidad de la partícula así como la porosidad de la misma y la naturaleza de las especies).
-------	--

Para el modelo aquí planteado se asumió que la principal resistencia a la transferencia de masa la ofrece el líquido (Fuentes y col., s.f.), por lo cual la Ec. (2.53) se simplifica de la siguiente manera:

$$\frac{1}{k_f \cdot a_p} = \frac{1}{k_{f'} \cdot a_p} \quad (2.62)$$

Se codificó el conjunto de ecuaciones para determinar las propiedades y de la solución de los balances de materia para el adsorativo y adsorbente. Se escribió un programa en Matlab para resolver el modelo completo y calcular las curvas de ruptura.

2.7 Selección de datos de literatura

Los datos de operación, del equipo de adsorción (altura y diámetro), del adsorbente (textuales) y de la solución se obtuvieron de literatura (Serrano, 2004) y se reportan en la Tabla 2. 2

Tabla 2-2 Datos de literatura de la columna de adsorción de Cromo +3 (Serrano, 2004).

Parámetro	Valor
Densidad del adsorbente (ρ_{ads})	0.67 g/cm^3
Diámetro de la partícula (d_p)	4.4 mm
Longitud del pellet (L_p)	15 mm
Fracción de espacios vacíos en el lecho (ε)	0.36
Viscosidad de la solución (μ)	0.9 cP
Densidad de la solución (ρ)	0.997 g/cm^3
Carga del catión, (n_+)	3
Carga del anión, (n_-)	2
Conductividad del catión, (λ_+^0)	0.0067 m^2/Ω_{gmol}
Carga del anión, (λ_-^0)	0.0080 m^2/Ω_{gmol}
Temperatura de operación	298.15 K
Tiempo de operación	70 min
Flujo volumétrico de la solución	0.030 l/min
Diámetro del lecho	4 cm
Altura de la columna	78 cm
Concentración inicial de cromo en la solución	1563 ppm de Cr^{+3}

Los datos de la isoterma de adsorción (tipo Langmuir) se tomaron de la misma fuente, y se reportan en la Tabla 2-3.

Tabla 2-3 Parámetros de la isoterma de Langmuir

Parámetro	Valor
Constante de equilibrio de adsorción (K)	0.0023 $L_{solución}/mg_{adsorbato}$
Capacidad máxima de retención (Q')	10.679 $mg_{adsorbato}/g_{adsorbente}$

La isoterma de adsorción está representada en la Figura 2-5 y se calculó con los datos reportados en la Tabla 2-3.

Los datos del adsorbente corresponden con los de un gel de sílice modificada. Como ya se especificó en la introducción, este tipo de isoterma llamada favorable resulta conveniente para los procesos de adsorción, ya que a bajas concentraciones en la fase fluida se obtienen altos valores de solido adsorbido en la sílice, como se muestra abajo.

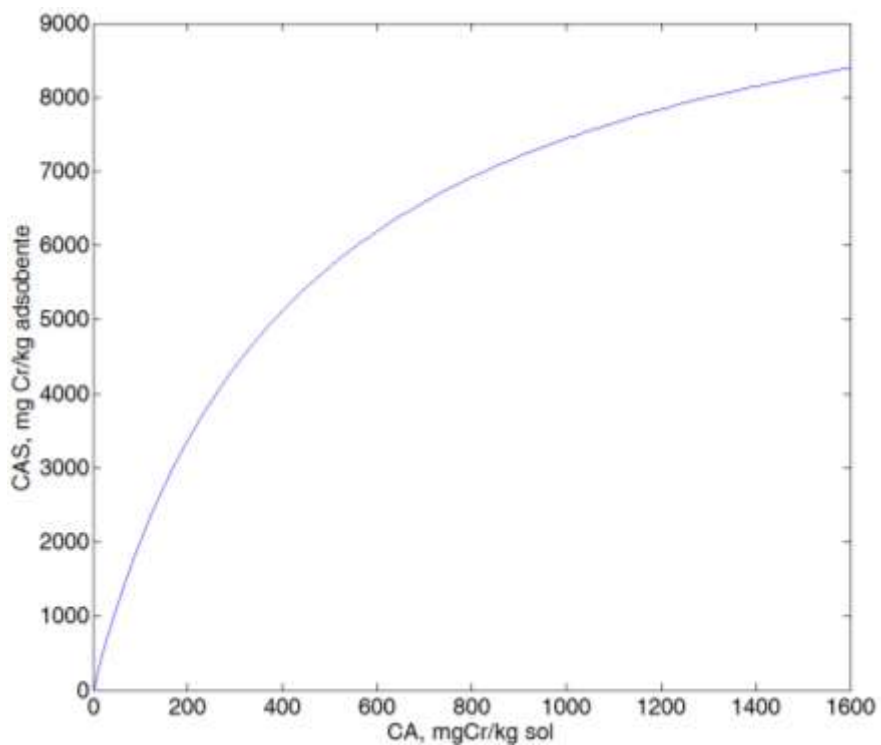


Figura 2-5 Isoterma de adsorción del Cr^{+3} sobre gel de sílice.

CAPITULO 3

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los cálculos y resultados detallados del modelo de la columna de adsorción, así como la discusión de los mismos resultados hallados.

3.1 Resultados de los parámetros del modelo

Abajo se muestra la determinación de los parámetros, de la siguiente manera:

Valor del factor r^* (adimensional):

$$r^* = \frac{1}{1 + K'C_{A0}} = \frac{1}{1 + 0.0023 \frac{L \text{ solución}}{mg \text{ adsorbato}} \cdot 1563 \text{ mg ads/Lsol de Cr} + 3}$$

$$= \frac{1}{1 + 3.5949} = 0.2176$$

Como se observa, dado que r^* es menor que la unidad, los frentes de utilización de la columna son más verticales con respecto a valores de r^* unitarios o mayores que 1, lo cual confirma que para esta simulación la adsorbato es afín al adsorbente, o se lleva a cabo una adsorción positiva.

Cálculo de la velocidad media del fluido a lo largo de la columna:

$$U_L = \frac{0.030 \frac{1}{\text{min}}}{\frac{\pi}{4} * (4 \text{ cm})^2} = \frac{0.000030 \frac{\text{m}^3}{\text{min}}}{0.0004\pi * \text{m}^2} = 0.0239 \frac{\text{m}}{\text{min}} = 3.9833 \times 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Lo cual es una velocidad de flujo típica de las columnas experimentales de adsorción.

Determinación de la difusividad en la partícula:

$$D_f = \frac{8.314 \frac{\text{Pa m}^3}{\text{gmol K}} \cdot 298.15 \text{ K}}{(96 \ 488 \frac{\text{C}}{\text{gmol}})^2} \cdot \frac{\frac{1}{0.0067 \text{ m}^2/\Omega\text{-gmol}} + \frac{1}{0.0080 \text{ m}^2/\Omega\text{-gmol}}}{\frac{1}{3} + \frac{1}{2}} = 8.0903 \times 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

El valor de la difusividad del fluido en la partícula presenta un valor en el intervalo reportado para fluidos y medios porosos utilizados en columnas de adsorción de una gama de aplicaciones, incluyendo la adsorción del cromo.

Cálculo del coeficiente de transporte de masa:

$$k'_f \cdot a_p = 2.62 \sqrt{\frac{8.0903 \times 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot 5 \times 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} / 0.0004\pi \cdot \text{m}^2}{(0.0044 \text{ m})^3}} = 0.0051 \text{ s}^{-1}$$

Dicho valor es típico de procesos de transporte fluido-partícula –el valor característico es 0.005 s⁻¹.

Factor Δ_a :

$$\begin{aligned} \Delta_a &= 0.0051 \text{ s}^{-1} \cdot \frac{1 + 3.5949}{0.0023 \text{ L solución} / \text{mg adsorbato}} \\ &= 10.1887 \text{ mg adsorbato} / \text{L solución} - \text{s} \end{aligned}$$

Inversión de las variables adimensionales

Con la finalidad de reportar los resultados en términos de las variables físicas, se procede a invertir las variables adimensionales a dimensionales.

Despeje de z:

$$z = \frac{\varepsilon \cdot U_L C_{A0}}{(1 - \varepsilon) C_{AS}^\infty \Delta_a} \zeta$$

Sustituyendo valores:

$$\begin{aligned} z &= \frac{\left(0.36 \frac{\text{m}^3_{\text{vacío}}}{\text{m}^3_{\text{total}}}\right) \left(3.9833 \times 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}}\right) \left(1563 \frac{\text{mg soluto}}{\text{L solución}}\right)}{\left(1 - 0.36 \frac{\text{m}^3_{\text{vacío}}}{\text{m}^3_{\text{total}}}\right) \left(10.679 \frac{\text{mg adsorbato}}{\text{g adsorbente}}\right) \left(10.1887 \frac{\text{mg adsorbato}}{\text{L solución} - \text{s}}\right)} \zeta \\ z &= \frac{(0.36)(3.9833 \times 10^{-4})(1563) \text{ m}}{(1 - 0.36) \left(10.679 \frac{\text{mg adsorbato}}{\text{g adsorbente}}\right) (10.1887)} \zeta \end{aligned}$$

Con ζ en $\frac{\text{mg adsorbato}}{\text{g adsorbente}}$

por lo tanto:

$$z = 0.0032 \zeta$$

z en metros

Despeje de t:

$$t - z/U_L = \frac{1}{\Delta_a} \tau$$

$$t - z/U_L = \frac{1}{10.1887 \frac{mg \text{ adsorbato}}{L \text{ solución-s}}} \tau$$

Con τ en $\frac{mg \text{ adsorbato}}{L \text{ solución}}$

$$t - \frac{z}{U_L} = 0.0981 \tau$$

t en segundos, z en metros y U_L en m/s

Para $z=L=0.78$ m,

$$\frac{L}{U_L} = \frac{0.78 \text{ m}}{3.9833 \times 10^{-4} \frac{m}{s}} = 1958.2 \text{ s} = 32.64 \text{ min}$$

$$t = 0.0981 \tau + 1958.2$$

3.2 Gráficas de J con los parámetros hallados

Utilizando el valor de r^* se determinaron las gráficas para $\bar{J}(r^*\zeta, \tau)$, $\bar{J}(\zeta, r^*\tau)$ y $\bar{J}(\tau, r^*\zeta)$.

Se utilizaron los siguientes intervalos para las variables:

$$\zeta \in [0,20]$$

$$\tau \in [0,20]$$

En la Figura 3-1 se observa el perfil de $\bar{J}(r^*\zeta, \tau)$. Se puede notar que para valores relativamente grandes de τ y valores pequeños de ζ la función tiende a cero; sin embargo, con valores altos de ambas variables independientes $J \rightarrow 1$.

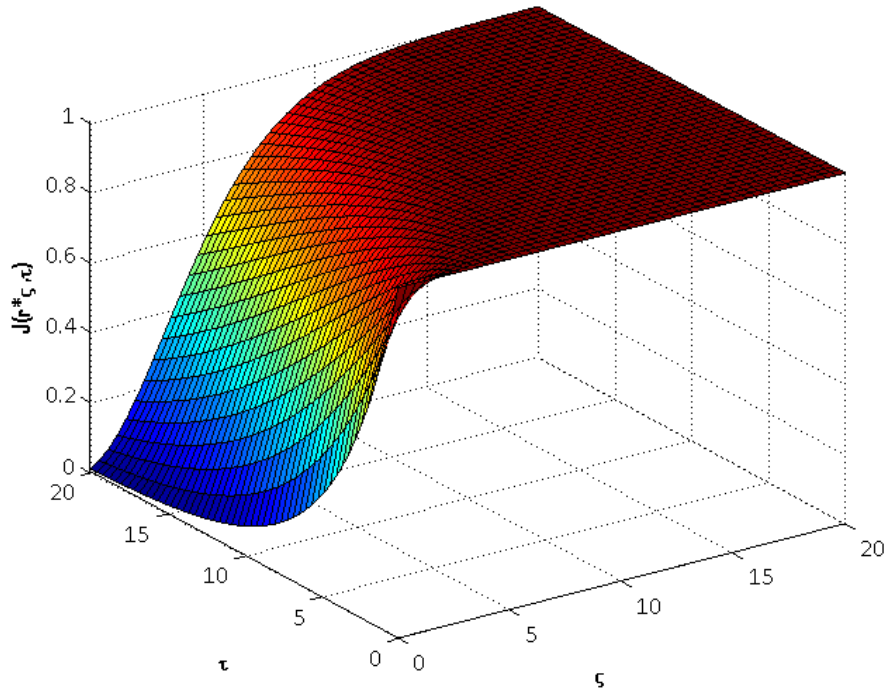


Figura 3-1 Perfiles de $J(r^* \zeta, \tau)$ como función de ζ y τ .

Respecto a la función Figura 3-2 se observa el perfil de $\bar{J}(\zeta, r^* \tau)$ y que su valor máximo de nuevo es la unidad pero se alcanza para valores de τ cercanos a cero. Para valores relativamente grandes de τ , sigue siendo pequeño el valor de J aunque mayor que cero, manteniendo el valor de ζ alto.

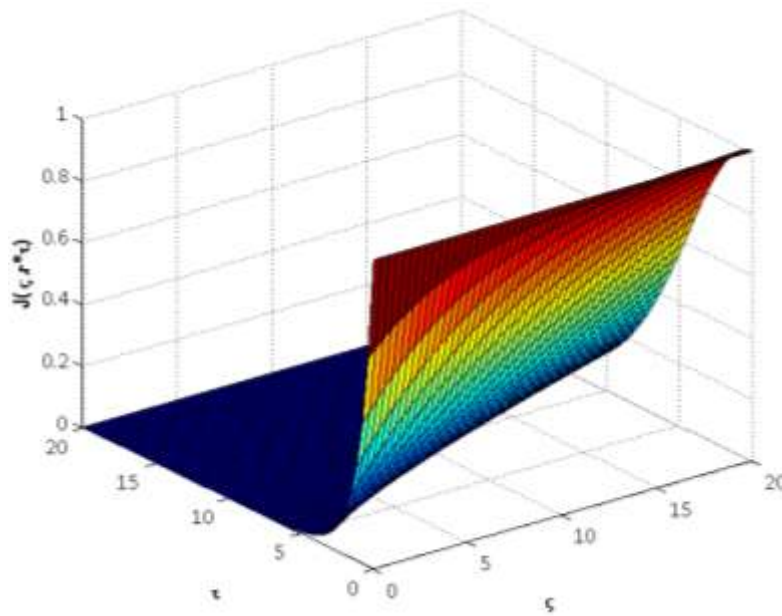


Figura 3-2 Perfiles de $J(\zeta, r^* \tau)$ como función de ζ y τ .

3.3 Determinación de las concentraciones adimensionales

Se obtuvieron las gráficas de $\frac{C_A}{C_{A0}}$ y $\frac{C_{AS}}{C_{AS}^\infty}$ para los valores de $\bar{J}(r^*\zeta, \tau)$, $\bar{J}(\zeta, r^*\tau)$ y $\bar{J}(\tau, r^*\zeta)$ e intervalos de variables dados en la sección anterior.

En la Figura 3.3 se muestran los perfiles adimensionales de la concentración en la fase fluida como función de las variables tiempo y distancia también adimensionales. Se observa que para valores altos de τ y valores de ζ menores que 10, el valor $\frac{C_A}{C_{A0}}$ permanece cercano a cero, mientras que un valor de 1 ocurre en (0,0) lo cual es lógico ya que a la entrada de la columna, la concentración de adsorbato es la más alta posible. Es necesario recalcar que esta concentración está normalizada con respecto a la de entrada, por ello es ese resultado numérico calculado.

En esta gráfica se pueden observar las curvas de ruptura para varios valores de τ , siendo los tiempos más cortos para longitudes de columna más pequeñas.

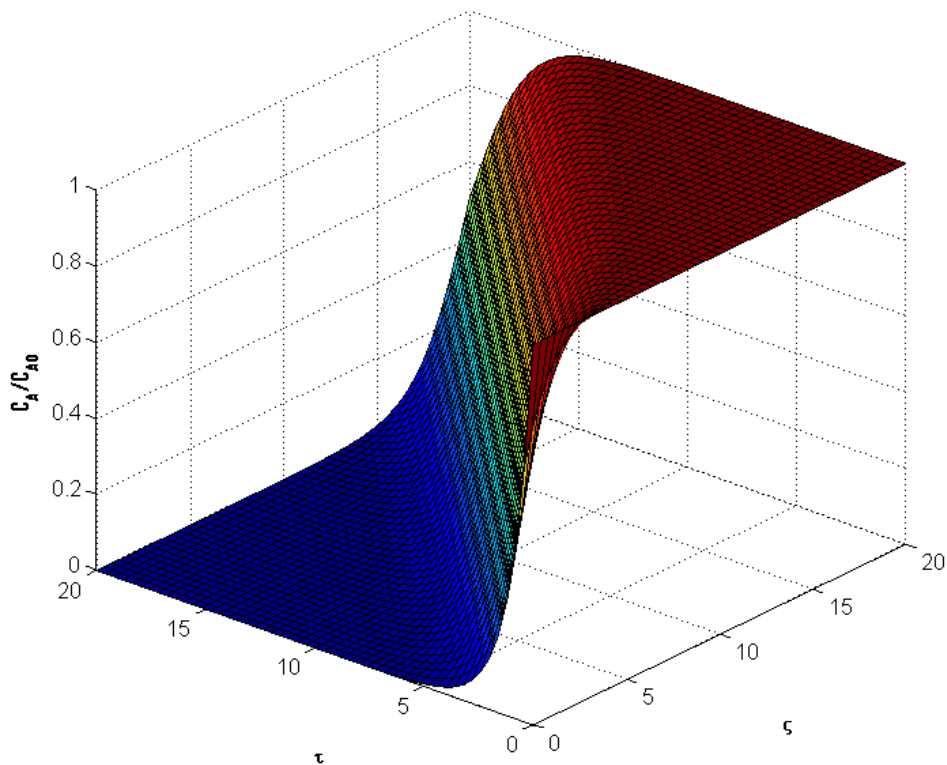


Figura 3-3 Perfiles de C_A/C_{A0} como función de ζ y τ .

Los perfiles de $\frac{C_{AS}}{C_{AS}^{\infty}}$ como función de las variables adimensionales se muestran en la Figura 3-4.

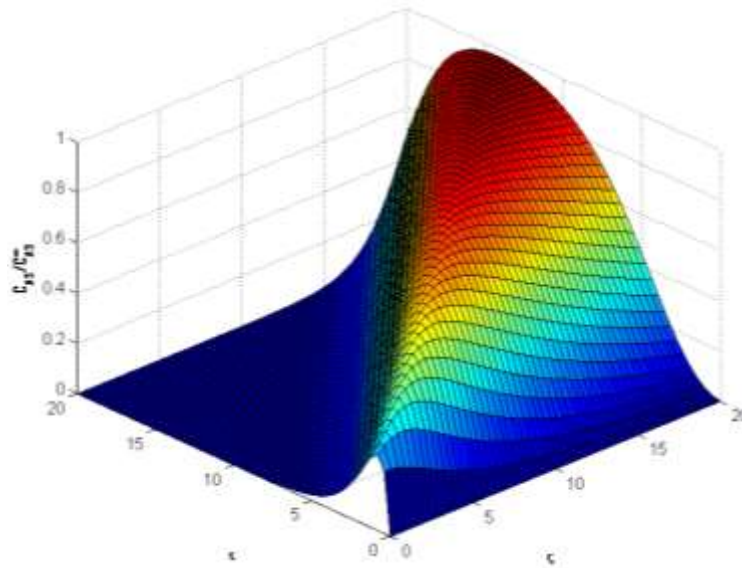


Figura 3-4 Perfiles de $\left(\frac{C_{AS}}{C_{AS}^{\infty}}\right)$ como función de ζ y τ .

Se observa un máximo en la concentración en el adsorbato a lo largo de diferentes combinaciones de las variables independientes, llegando a su máximo valor para valores de la distancia dimensional máxima y tiempos adimensionales menores que 20. Se observa que alrededor de 14τ con $\zeta = 20$ se alcanza el máximo de adsorción, y después de esto la concentración en el adsorbato disminuye.

Finalmente, en la Figura 3-5 se muestra la evaluación de la concentración adimensional en el adsorbente como función de ζ a $\tau = 20$. Los perfiles desarrollados permiten corroborar de manera cuantitativa que para longitudes de columna altas, manteniendo τ constante, se mejora la retención del adsorbato.

Una vez validados los comportamientos para las variables tiempo y distancia adimensionales, en la adsorción del Cr en la columna para la cual se cuenta con parámetros seleccionados, se procede a calcular la curva de ruptura con las variables descritas en la Tabla 2-2.

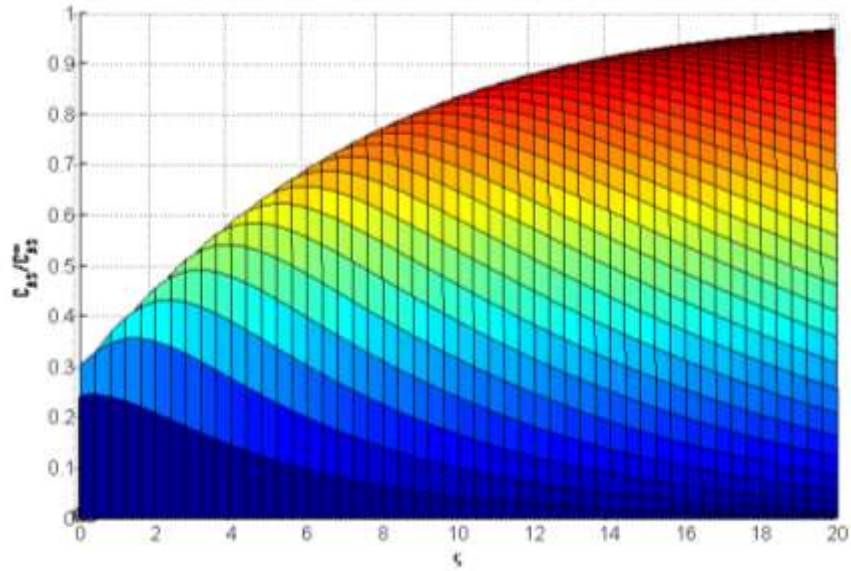


Figura 3-5 Perfiles de $\left(\frac{C_{AS}}{C_{A0}}\right)$ como función de ζ .

3.4. Determinación de la curva de ruptura para los datos experimentales.

Utilizando un tiempo de 70 minutos de operación y la longitud de 78 cm, se calculó la curva de ruptura, la cual se muestra en la Figura 3-6.

Utilizando la gráfica y el criterio que el tiempo de ruptura ocurre cuando la concentración de salida es 0.05 de la de entrada, es decir $\frac{C_A}{C_{A0}} = 0.05$ se obtuvo un valor de longitud de 48.41 cm.

Lo anterior significa que operando 70 minutos, si la columna fuera de 48.41 cm, a partir del instante siguiente la columna se saturaría debiendo reemplazarse manteniendo la información utilizada en este modelo.

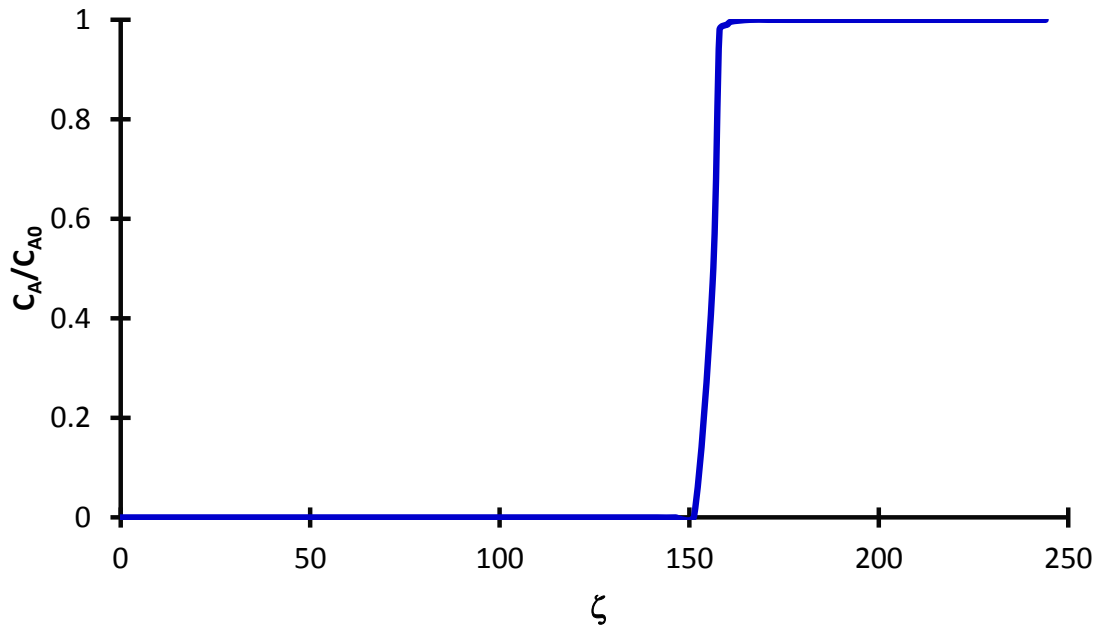


Figura 3-6 Curva de ruptura para la información experimental utilizada.

Se puede observar que el modelo predice una curva de ruptura casi del tipo función escalón, lo cual significa que funciona de manera muy eficiente el dispositivo, lo cual está relacionado con los siguientes factores:

- i. Alta capacidad de adsorción por el adsorbente
- ii. Adsorción positiva
- iii. Condiciones de operación adecuadas

Asimismo, se observa que prácticamente no hay oscilación de los perfiles, lo cual está relacionado con la solución numérica altamente eficiente desarrollada e implementada en el software Matlab.

Con este modelo desarrollado detalladamente, uno de los primeros en su tipo, es posible realizar simulaciones a otras condiciones y con otros parámetros. Sin embargo, no se realizan más predicciones dado que se prefiere disponer de datos experimentales suficientes para que con base en ello en un futuro se realice la modelación inversa o estimación de parámetros críticos, tales como los coeficientes de transferencia de masa fluido-partícula e intrapartícula los cuales pueden ser restrictivos. Con esos nuevos parámetros y datos independientes sería posible dimensionar preliminarmente columnas de adsorción de cromo, e incluso realizar optimización de algunas variables.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo matemático de una columna de adsorción mediante la aplicación de balances de materia para una columna que permita retener especies de Cr +3 utilizando sílica gel como adsorbente. Se realizaron las suposiciones realistas que permitieran simplificar el modelo de tal manera que el problema matemático pueda adaptarse a una solución previamente establecida, con la finalidad de contar con la solución analítica.

Para aplicar el modelo, hubo necesidad de calcular varias propiedades del fluido con base en datos de la literatura. Las propiedades calculadas, los parámetros y el balance de materia se codificaron en Matlab para resolver el modelo matemático. Se realizaron simulaciones para mostrar la consistencia del modelo matemático, cuyas predicciones resultaron adecuadas, particularmente se predice una adsorción positiva del Cr +3 para el sistema simulado.

Finalmente, el modelo se aplicó a la predicción de la curva de ruptura de un caso particular de columna de adsorción de Cr. El criterio fijado para considerar el tiempo de ruptura fue para una concentración de salida de $\frac{C_A}{C_{A0}} = 0.05$. Se predice que para una columna de 48.4 cm, a los 70 minutos de operación la columna pierde todos sus sitios de adsorción, o lo que es equivalente, se satura el lecho, por lo cual, a partir de ese instante, ya no se alcanzan las especificaciones deseadas a la salida en términos de concentración de Cr +3.

Más aún, se observó que, dado el tipo de perfil de la curva de ruptura, casi de manera instantánea la columna se satura, por lo cual se vuelve inutilizable a partir del tiempo de 70 minutos, y en caso de requerir seguir removiendo cromo, se debe reemplazar el adsorbente por uno nuevo del mismo tipo.

RECOMENDACIONES

El modelo matemático se podría utilizar para aplicaciones experimentales siempre y cuando se cuente con las propiedades, las cuales no varían mucho para otros sistemas, pero lo que sí cambia es la cinética de adsorción.

Por lo anterior, para aplicar el modelo para un caso experimental, es necesario determinar los parámetros particulares de la cinética de adsorción y de la isoterma de Langmuir, inherentes al tipo de material y realizar posteriormente algunos ajustes del modelo, principalmente relacionados con el transporte de materia fluido-partícula y la difusividad intrapartícula.

REFERENCIAS

- AEDyR. (2020). Asociación Española de Desalación y Reutilización. Autor.
<https://aedyr.com/que-es-osmosis-inversa/>
- Basic Information about Chromium in Drinking Water.
<http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/chromium.cfm>
- Brunauer, S., Emmett, P., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Amer Chem Soc* 60 (2), 309-319
- Can, J. (1995). Nasal cancer in leather workers: an occupational disease. *J Cancer Res Clinic Oncol*, 121, 1-6.
- Castellar G, Cardozo B, Suarez J, Vega J (2013) Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. *Prospect* 11 (1) 66-75
- Centro Mexicano para la Producción más Limpia. Instituto Politécnico Nacional. Acceso desde: <http://www.pml.org.ni/index.php/produccion-limpia>
- Contreras, E.M., Ferro, M., Zaritzky, N. (2009). Remoción de cromo hexavalente mediante barros activados: modelado matemático. Acceso desde:
http://www.conicet.gov.ar/new_scp/detalle.php?keywords=&id=29378&congresos=yes&detalles=yes&congr_id=967490
- Cuberos, E., Rodríguez, A., Prieto, E. (2009). Niveles de cromo y alteraciones de salud en una población expuesta a las actividades de curtiembres en Bogotá, Colombia. *Rev Salud Pública* 11 (2): 278-289.
- Eding, C., Kling, H., Flodin, U. (1986). Cancer mortality leather tanners. *Br J Ind Med* 43, 494-496.
- Estrella, M., Suárez, A. (2013). Desarrollo sustentable. Un nuevo mañana. México, D.F.: Gpo Edit Patria.
- Evaluación de las tecnologías de tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con Cromo <https://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3153/1/54347-1.pdf>

- Freundlinch, H. (1909). Kapillarebenie. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig. En I.K. Iskandar, H. Magdi Selim (editors) (1999). Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone USA: CRC Press, pag. 39
- Fuentes, J., Castillo, R., Baricelli, P., Lujano, E., Bolivar, C. (s.f.). Determinación del tiempo de ruptura para la remoción de iones cromo trivalente empleando SiO₂ modificado en columnas de lecho fijo. Acceso desde: <http://www.ingenieroambiental.com/4014/castillo.pdf>
- García, E. (2008). Economía ecológica frente a economía industrial. El caso de la industria de la curtiduría en México. Nueva época 21 (56) 55-71
- Grágeda Z.M., G. Z. (2006). Desarrollos actuales en tratamientos de riles por métodos electroquímicos.
- Granados, F., Jiménez, J. (2009). Chromium (VI) adsorption bohemite. J Hazar Mat 162, 1178-1184.
- Hernández G, (s.f.) Flujo de un fluido a través de un medio poroso. Curso de modelación matemática UNAM. Acceso desde http://mmc2.geofisica.unam.mx/cursos/mmst/InfoNotasDelCurso/5_Cap-FlujoDeFluidoEnMPoroso.pdf
- Hines, A., Maddox, R. (1985). Mass transfer: fundamentals and application. New York: Prentice-Hall.
- Hintermeyer, B. H., & Tavani, E. L. (2015). Revisión del proceso de osmosis inversa aplicado a la descontaminación de un líquido residual de curtido. 3ras Jornadas ITE - 2015 - Facultad de Ingeniería - UNLP. Argentina., San Luis.
- Hubbard, T. (2002). Encyclopedia of Surface and colloid science. Vol 1. Switzerland: Marcel Dekker AG.
- Huerta, S. (s.f.). Adsorción. [Presentación en power point]. UAM-Iztapalapa. Acceso desde: <http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/sho/Adsorcion.pdf>
- Instituto Nacional de Ecología (1995) NORMA Oficial Mexicana NOM-071-ECOL-1994, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de productos

químicos

inorgánicos.

<http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/gacetas/228/71.html>

Iskandar, I., Magdi, H. Selim (editors) (1999). Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone USA: CRC.

Jacobs J.A. (2005) Chromium (VI) handbook. Portland: Ringgold Inc.

Lalvani, S., Hubner, A., Wiltowski, T. (2010). Chromium adsorption by lignin. Energy Sources, 22(1) 45-46.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of gas, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. , 1918, 40 (9), pp 1361–1403.

López, B., Rivera, R., Iturbide, J., Olguín, T. (2011). Adsorption of basic chromium sulfate used in the tannery industries by calcined hydrotalcite. J Mex Chem Soc. 55 (3) 137-141

MADS (2015). Resolución 0631 de 2015. Parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a los cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Diario oficial de Colombia.18 de abril de 2015.

Matlab® Versión 7.10.0.499 (R2010a). The MathWorks, Inc. US

Morún, W. V. (junio de 2011). Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano. (I. T. Ingeniería Ambiental, Ed.) Instituto Tecnológico de Costa, Cartago.

Mthombenia, N., Onyango, M., Aoyic, O. (2015). Adsorption of hexavalent chromium onto magnetic natural zeolite-polymer composite. J Taiwan Ins Chem Eng. 50, 242-251.

Mwinyihija, M. (2010). Ecotoxicological diagnosis in the tanning industry (1st ed.). De: Springer Verlag.

ONUDI Manual de Producción más Limpia. Introducción a la>z producción más limpia. Vol 1.1-29. Acceso desde: http://www.unido.org/fileadmin/import/71360_1Textbook.pdf

Pedraza Fonseca, D. S. (2017). Intercambio iónico para la eliminación de contaminantes metálicos. jóvenes en la ciencia, Revista de Divulgación Científica, 3(2), 591 al 595.

Obtenido de
<https://www.jovenesenlaciencia.ugto.mx/index.php/jovenesenlaciencia/article/view/1842/1346>

- Rivas, Carlos F, Núñez, Oswaldo, Longoria, Francisco, & González, Lucy. (2014). Isoterma de Langmuir y Freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO₃. *Saber*, 26(1), 43-49. Recuperado en 01 de enero de 2017, de http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1315-01622014000100008&lng=es&tlng=es
- Rojas, G., Silva, J., Flores, J., Rodríguez, A., Ly, M., Maldonado, H. (2005). Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan. *Separation Purification Technol.* 44 (1) 31-36.
- Santiago, C. (2012). La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. CEEOP. Acceso desde: <http://es.scribd.com/doc/86917380/FISISORCION-NITROGENO#fullscreen>
- Sanz de Juan, A. (2012). Diseño de ciclos PSA para la captura de CO₂ de gases de combustión con adsorbentes comerciales. [Tesis doctoral no publicada]. Dpto Ing Quím. Universidad complutense de Madrid. Madrid, España. Acceso desde: <http://eprints.ucm.es/22632/1/T34160.pdf>
- Serrano, I.Y. (2004). Diseño y simulación de columnas de adsorción de cromo de aguas tratadas de tenerías utilizando adsorbentes desarrollados en países iberoamericanos. (Tesis de licenciatura no publicada). Centro de Investigación en catálisis, Bucaramanga Colombia.
- Sing, K., Everett, D., Haul, R., Moscou, L., Pierotti, R., Rouquerol, J., Siemieniowska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems. IUPAC. *Pure Appl Chem* 57 (4) 603-619.
- Szpyrkowicz L., Rigoni-Stern S. and Zilio-Grandi F. (1991). Nitrification and denitrification of tannery wastewaters. *Water Research*, 11(25), 1351-1356.
- Tejada-Tovar, A (2014-2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18(34), 109-123. Recuperado el 27 de septiembre de 2021

- Tejeda C, Villabona A, Marimón W. (2014) Biosorción de cromo (VI) en agua usando material lignocelulósico modificado. *Rev Educ Ing* 9 (17) 86-97
- Téllez, J. Carbajal, R.M., Gaitán, A.M. (2004). Aspectos toxicológicos relacionados con la utilización del cromo en el proceso productivo de curtiembres. *Rev Facultad Medicina Univ Nal Colombia*, 52(1) 50-61.
- Thomas, H. C. (1944). *J. Am. Chem. soc.*, 66, 1664 *Annals N.Y. Acad. Sei.*, 49, 161 (1948)
- Tien C (1994) Adsorption calculations and modeling. Butterworth-Heinemann, New York.
- Toxicological review of trivalent chromium. In support of summary information of the integrated risk information system (IRIS), EPA. August, 1998.
- Vermeulen, T., Hiester, N. (1952). Ion-exchange chromatography of trace components. *Ind Eng Chem* 44 (3) 636-651
- Volke, T., Velasco, J. (2002). *Tecnologías para remediación de suelos contaminados*. México: INE-SEMARNAT. Acceso desde: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/download/372.pdf>
- Wiegant W.M., Kalker T.J.J., Sontakke V.N. and Zwaag R.R. (1999) Full scale experience with tannery water management: an integrated approach. *Water Science Technology*, 39(5), 169-176.
- Zarza, L. F. (15 de septiembre de 2021). Agua. Obtenido de Definición de Ultrafiltración (UF): <https://www.iagua.es/respuestas/que-es-ultrafiltracion>
- Zhang, W., Deng, M., Sun, C., Wang, S. (2014). Ultrasound-enhanced adsorption of chromium (VI) on Fe₃O₄ magnetic particles. *Ind Eng Chem Res.* 53, 333–339

ANEXO 1. PROGRAMA DE CÓMPUTO SOLUCIÓN APROXIMADA

```
function RuptuCurv()  
%%Propósito: simular la curva de ruptura  
%% Datos  
% Constantes  
%Constante de los gases  
R=8.314;  
%J mol/K  
%Constante de Faraday  
Fa=96488;  
% C/mol  
  
%% Datos de operación  
%Temperatura absoluta de operación de la columna  
T=298.15;      %K  
  
%Tiempo de operación  
top=3000;      %min  
top=top*60;    %Tiempo de operación, s  
  
%velocidad del fluido  
UL=1.67; %2.8   %cm/min  
UL=UL/100/60; %velocidad del fluido, m/s  
  
%% Datos de la columna  
%Altura del lecho  
LL=48.5;      %cm  
LL=LL/100;    %Transformado a metros, m  
  
%Diámetro del lecho  
Dc=8;         % cm  
Dc=Dc/100;    %Diámetro del lecho, m  
  
%% Relleno de la columna  
%diámetro de partícula en m  
dp=4.4/1000; %mm-->m  
  
%Longitud del pellet  
Lp=15/1000;   %metros  
  
%Fracción vacía del lecho  
eps=0.36;     %Adimensional  
  
%% Datos del material adsorbente, iosterma de Langmuir  
%Para isoterma de Langmuir  
%Constante  
KK=0.0023;    %L/ sol/mg adsorbato;  
%Carga  
QQ=10.679;    %mg adsorbato/g adsorbente  
%Densidad del adsorbente
```

```

roa=670;          %, kg/m3

%% Datos del fluido
%viscosidad de la solución
mus=0.9;          %, cP

%Densidad de la solución
ros=997;          %kg/m3
%Carga del catión
nmas=3;           %adimensional
%Carga del anión
nmenos=2;         %adimensional

%Conductividad del catión
lmas=0.0067;      %, m2/ohmio-mol
%Conductividad del anión
lmenos=0.008;     %, m2/ohmio-mol

Ds=1;             %XXXXXXXXXXXXX Coeficiente efectivo de difusión del adsorbato
en el sólido

%Concentración inicial del cromo en la solución
Y0=1132;          %, ppm

%% CALCULOS
%Determina el flujo del líquido
F=AT*UL;          %m^3/s

%área de la columna
AT=pi*Dc^2/4;     % m^2

%Coeficiente de difusión del cromo
Df=f2(R,T,Fa,nmas,nmenos,lmas,lmenos); %m^2/s

%Coeficiente de transferencia de masa volumétrica del lado del líquido
kfap=f1(Df,F,AT,dp); %s^-1

%Cálculo de la constante global de transporte de masa
%Se considera que la mayor resistencia está del lado del líquido
KMfap=kfap;       %s^-1

%Dimensiones de las matrices
%Dirección z, longitud
nz=200;
%dirección tiempo, t
mt=200;

%División de la longitud total en segmentos.
z=linspace(0,LL,nz);
%División del tiempo total en segmentos
t=linspace(0,top,mt);

%Obtención de la concentración en el sólido en equilibrio con la
%concentración inicial del cromo en el fluido

```

```

XT=QQ*KK.*Y0./(1+KK.*Y0)*1000; %ppm

%Transformación de la variable distancia a adimensional
zeta=KMfap/(eps*UL).*z;
%Tranformación de la variable tiempo a adimensional
taut=KMfap*Y0/(roa*XT).* (t-z./UL);

%Resolución de las ecuaciones diferenciales:
%dy/dz=-y+y*
%dx/dt=y-y*
%Con las condiciones:
% a z=0, y=1 para toda t
% a t=0, x=0 para toda z

%% Llama la función, usando toda la información necesaria
[xx,yy]=resol(1,0,nz,mt,zeta,taut, KK,QQ,Y0,XT);

%Se guardan los resultados en una hoja de excel
xlswrite('resulting.xls', yy,'Hojal')

%Se obtienen las dimensiones de las matrices de y=yy y de x=xx
[mm nn]=size(yy);
%Se copia la última columna, que corresponde con la concentración de
cromo
%en la fase fluida a la salida de la columna a diferentes tiempos: CURVA
DE RUPTURA
z=yy(2:mm,nn);

%Se copia la última columna, que corresponde con la concentración de
cromo
%en la fase sólida a la salida de la columna a diferentes tiempos: CURVA
DE RUPTURA
[mm nn]=size(xx);
z2=xx(2:mm,nn);

%Se grafica tanto la curva de ruptura como xx vs t
%y vs t
plot(t./60,z)
%x vs t
plot(t./60,z2*XT)

%Termina el programa
Fin=10;

function [x,y]=resol(y0,x0,n,m,etat,taut,K,Q,Y0,XT)
%solución del sistema de ecuaciones diferenciales
x=zeros(m+1,n+1);
y=zeros(m+1,n+1);

%Determinación de delta-zeta
deltaeta=etat(m)/m;
%Determinación de delta-tau
deltatau=taut(m)/n;

%Asignación de valores iniciales

```

```

x(1,:)=x0;
y(:,1)=y0;

%Inicio del ciclo anidado
for i=1:m
    for j=1:n
        %Cálculo de concentraciones de equilibrio
        yast=x(i,j)/(K*(1000*Q-x(i,j)*XT))*XT*1000/Y0

        x(i,j+1)=x(i,j)+deltatau*(y(i,j)-yast);
        y(i+1,j+1)=y(i,j)-deltaeta*(y(i,j)-yast);
    end
end

function [kfap]=f1(Df,F,AT,dp)
%Coeficiente de transferencia de masa en la fase fluida.
kfap=2.62*sqrt(Df*F/AT)/sqrt(dp^3);

function [Df1]=f2(R,T,Fa,nmas,nmenos,lmas,lmenos)
%Coeficiente de difusión en la fase lúuida, m2/s
Df1=R*T/(Fa)^2*(1/nmas+1/nmenos)/(1/lmas+1/lmenos);

function [ksap1]=f3(Ds,dp)
%Coeficiente de transferencia de masa de la fase sólida
ksap1=60*Ds/dp^2;

function [KMfap1]=f4(kfap,ksap1,roa,m)
%Coeficiente de transferencia de masa global
KMfap1=1/kfap+m/(ksap1*roa);

```

ANEXO 2. PROGRAMA DE CÓMPUTO SOLUCIÓN EXACTA

```
function dimensionlessCA
clc
rast=0.2176;
x=linspace(0,244,51);
%x=rast*zeta;
y=linspace(0,381,51);

for i=1:51
    for j=1:51
        %[jp,errbnd]
        [jp1(i,j) err]=
quadgk(@(t) integ(t,rast.*x(i),y(j)),0,rast.*x(i), 'RelTol',1e-8);
        [jp2(i,j) err]=
quadgk(@(t) integ(t,x(i),rast.*y(j)),0,x(i), 'RelTol',1e-8);

        [jp3(i,j) err]=
quadgk(@(t) integ(t,y(j),rast.*x(i)),0,rast.*y(j), 'RelTol',1e-8);
        [jp4(i,j) err]=
quadgk(@(t) integ(t,x(i),rast.*y(j)),0,x(i), 'RelTol',1e-8);

        J(i,j)=1-jp1(i,j);    %1-jp(i,j);
        J1(i,j)=1-jp2(i,j);
        fact1=exp((rast-1).*(y(j)-x(i)));
        fact2=(1-J1(i,j))*fact1;
        den(i,j)=J(i,j)+fact2;
        caA(i,j)=J(i,j)/den(i,j);

        J3(i,j)=1-jp2(i,j);
        J4(i,j)=1-jp2(i,j);
        fact2=exp((rast-1).*(y(j)-x(i)));
        den1(i,j)=J(i,j)+fact2*(1-J1(i,j));
        caS(i,j)=(1-J3(i,j))/den1(i,j);

    end
end
[xx yy]=meshgrid(x,y);
%t=x;
%dJ=fun(t,x,y);

%

surf(xx,yy,J);
xlabel('J(r*\varsigma ,\tau)')
ylabel('\tau')

surf(xx,yy,J1);
xlabel('J( \varsigma ,r*\tau)')
ylabel('\tau')
```

```
surf(xx,yy,J4);
xlabel('J(\tau ,r*\varsigma)')
ylabel('\tau')
```

```
surf(xx,yy,caA);
xlabel('C_A/C_A_0')
ylabel('\tau')
```

```
surf(xx,yy,caS);
xlabel('C_A_S/C_A_S^\infty')
ylabel('\tau')
%surf(xx,yy,caS);
% surf(xx,yy,dJ);
```

```
axu=10;
```

```
function J=integ(t,xi,y)
arg=sqrt(4.*y.*t);
I0=besseli(0,arg);
%J=exp(-xi-t);
J=exp(-y-t);
J=J.*I0;
```

```
function dJ=fun(t,xi,y)
```

```
arg=(4.*y.*t).^(1/2);
I0=besseli(0,arg);
J=exp(-xi-t);
dJ=J.*I0;
```