

**DISEÑO Y SIMULACIÓN DE COLUMNAS DE ADSORCIÓN DE CROMO
DE AGUAS TRATADAS DE TENERIAS UTILIZANDO ADSORBENTES
DESARROLLADOS EN PAÍSES IBEROAMERICANOS**

INA YADITH SERRANO LASTRE

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
BUCARAMANGA
2004**

**DISEÑO Y SIMULACIÓN DE COLUMNAS DE ADSORCIÓN DE CROMO
DE AGUAS TRATADAS DE TENERIAS UTILIZANDO ADSORBENTES
DESARROLLADOS EN PAÍSES IBEROAMERICANOS**

INA YADITH SERRANO LASTRE

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar al título de Ingeniera Química**

Directora

Ph. D. SONIA A. GIRALDO

Profesora Titular: Escuela de Ingeniería Química

Codirector

Ph. D. ARISTOBULO CENTENO

Profesor Titular: Escuela de Ingeniería

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
BUCARAMANGA
2004**

DEDICATORIA

A Dios, luz de mi vida, amigo incondicional e inspiración eterna.

A mis padres, Dino e Hilda, gracias por creer en mí y ser mi apoyo. Este triunfo es de ustedes.

A mi hermana Licha, te quiero mucho.

A mi abuela Aidee. Por su amor y sus consejos. Te adoro abue.

A mis familiares, por todo, mil gracias...

A mis amigos, los del alma, ellos siempre tendrán un lugar en mi corazón y en mis oraciones. Gracias por compartir conmigo tantos momentos inolvidables. Han sido y serán mi segunda familia, los quiero mucho.

INA

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa su agradecimiento a:

Profesores SONIA GIRALDO y ARISTOBULO CENTENO, quienes dirigieron de manera oportuna y correcta el presente trabajo.

Al Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo, CYTED, por el financiamiento de la pasantía desarrollada durante la elaboración del presente trabajo de grado, en el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad de Carabobo (Venezuela).

Al personal del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad de Carabobo, por la colaboración prestada en la pasantía realizada en noviembre y diciembre de 2003.

A los grupos de investigación que participaron en el proyecto V.6 de CYTED (Desarrollo de Adsorbentes para la remoción de metales pesados en efluentes industriales), por la colaboración en el suministro de los datos necesarios para la elaboración del presente trabajo.

Ing. Franklin Meza, por su asesoramiento en el manejo de la herramienta de programación Visual Basic 6.0.

A la Universidad Industrial de Santander, especialmente a la Escuela de Ingeniería Química, por formarme integralmente como persona y profesional.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. GENERALIDADES	3
1.1 EFECTOS DEL CROMO EN EL AMBIENTE	3
1.2 FUENTES DE CONTAMINACIÓN POR CROMO	5
1.2.1 Fabricación de aceros inoxidables	5
1.2.2 Galvanotecnia	5
1.2.3 Industria textil	5
1.2.4 Industria del curtido	6
1.2.5 Otras fuentes	6
1.3 CONTAMINACIÓN POR CROMO EN EL PROCESO DE CURTICIÓN	6
1.4 ALTERNATIVAS PARA DISMINUIR LA CONTAMINACIÓN EN EL PROCESO DE CURTICION	8
1.4.1 Sustitución del Cromo por Otros Curtientes.	8
1.4.2 Adaptación del Proceso de Curtido	8
1.4.3 Reciclaje del Cromo Contenido en los Baños Agotados	9
1.4.4 Procesos de Precipitación-Dilución	9
1.5 DESARROLLO DE MATERIALES ADSORBENTES PARA LA REMOCIÓN DE CROMO DE LAS AGUAS TRATADAS DE TENERIAS	10
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	15
2.1 GENERALIDADES	15
2.2 TIPOS DE ADSORCION	17
2.2.1 Adsorción física	17
2.2.2 Adsorción química	17

2.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	17
2.3.1 Isoterma de Freundlich	19
2.3.2 Isoterma de Langmuir	19
2.4 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN EN UN LECHO FIJO	20
2.5 MODELOS MATEMÁTICOS PARA EL DISEÑO DE UNIDADES DE ADSORCIÓN DE LECHO FIJO	29
2.5.1 Modelos matemáticos empíricos	29
2.5.1.1 Modelo BDST	29
2.5.1.2 Modelo de Wolborska	30
2.5.2 Modelos matemáticos teóricos	31
2.5.2.1 Modelo LUB - Equilibrio	31
2.5.2.2 Modelo de Michaels	34
3. DESARROLLO DE UN SOFTWARE PARA EL DISEÑO Y SIMULACIÓN DE TORRES DE ADSORCIÓN	44
3.1 SELECCIÓN DEL MODELO	44
3.2 DESARROLLO DEL SOFTWARE	46
3.3 VALIDACIÓN DEL SOFTWARE	49
3.3.1 Validación del software utilizando Gel de Sílice modificada como adsorbente	49
3.3.2 Evaluación del software con otros materiales adsorbentes	55
3.4 CONSIDERACIONES DE DISEÑO	60
4. DISEÑO DE UN SISTEMA PARA LA REMOCIÓN DE CROMO DEL AGUA TRATADA DE UNA TENERÍA Y LA POSTERIOR REACTIVACIÓN DEL ADSORBENTE	63
4.1 SELECCIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE	63
4.2 CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA	65
4.2.1 Diseño de la columna de adsorción	65
4.2.2 Descripción general del proceso	69
4.2.3 Diseño de tanques y sistema de bombeo	71

5. CONCLUSIONES	77
6. RECOMENDACIONES	79
BIBLIOGRAFIA	80
ANEXOS	

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Isotermas de adsorción	18
Figura 2. Proceso de adsorción en un lecho fijo	20
Figura 3. Columna de adsorción	23
Figura 4. Curva de ruptura idealizada	32
Figura 5. Curva de ruptura	35
Figura 6. Zona de adsorción en una columna en contracorriente	39
Figura 7. Primera parte del Algoritmo del programa SIMACROM	47
Figura 8. Segunda parte del Algoritmo del programa SIMACROM	48
Figura 9. Tercera parte del Algoritmo del programa SIMACROM	49
Comparación entre las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente mediante el programa para la columna 1	52
Figura 10. Comparación entre las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente mediante el programa para la columna 2	53
Figura 11. Curva de ruptura para el APG (Venezuela)	58
Figura 12. Curva de ruptura para la arcilla activada (Venezuela)	58
Figura 13. Curva de ruptura para la zeolita NaX (Brasil)	59
Figura 14. Curva de ruptura obtenida para el diseño con APG	67
Figura 15. Esquema general de las columnas de adsorción	68
Figura 16. Vista en planta del sistema de tratamiento	70

INDICE DE TABLAS

	Pág.	
Tabla 1.	Materiales adsorbentes desarrollados en países iberoamericanos dentro del proyecto CYTED V.6	11
Tabla 2.	Características de la solución y del adsorbente ingresadas al programa	50
Tabla 3.	Condiciones de operación de la columna 1	51
Tabla 4.	Resultados obtenidos para la columna 1	51
Tabla 5.	Comparación con los resultados obtenidos experimentalmente para la columna 1	52
Tabla 6.	Condiciones de operación de la columna 2	53
Tabla 7.	Resultados obtenidos para la columna 2	53
Tabla 8.	Comparación con los resultados obtenidos experimentalmente para la columna 2.	54
Tabla 9.	Parámetros de la Isotherma de Langmuir para cada adsorbente	56
Tabla 10.	Propiedades físicas de los adsorbentes	57
Tabla 11.	Altura obtenida con cada material	57
Tabla 12.	Condiciones de operación para el diseño de la columna de adsorción con APG	66
Tabla 13.	Columna diseñada para la operación con APG	67
Tabla 14.	Especificaciones de las columnas empacadas	69
Tabla 15.	Volumen de las soluciones involucradas en el sistema	71
Tabla 16.	Especificaciones de los tanques de almacenamiento	72
Tabla 17.	Características del sistema de bombeo	74
Tabla 18.	Características de la bomba seleccionada para el sistema	75

INDICE DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A Método de diferencias finitas	84
Anexo B Ingreso de datos al programa SIMACROM para la validación en la columna 1	87

TITULO*: DISEÑO Y SIMULACIÓN DE COLUMNAS DE ADSORCIÓN DE CROMO DE AGUAS TRATADAS DE TENERÍAS UTILIZANDO ADSORBENTES DESARROLLADOS EN PAÍSES IBEROAMERICANOS.

AUTOR:

INA YADITH SERRANO LASTRE**

PALABRAS CLAVE: Columnas, Adsorción, Cromo, Diseño, Simulación.

RESUMEN:

En este trabajo se desarrolló un software para el diseño y simulación de columnas de adsorción de cromo, para ser empleado utilizando adsorbentes desarrollados por grupos de investigación iberoamericanos, dentro de un programa de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, CYTED. Se partió del problema ambiental ocasionado por efluentes generados por las tenerías, los cuales a pesar de tener tratamientos previos para la eliminación del cromo, generan contaminación al ser vertidos a cuerpos de agua, sin cumplir la normatividad vigente al respecto.

Se escogió el modelo matemático de diseño de columnas de adsorción desarrollado por Michaels. Para la simulación del proceso, se simplificó el balance de masa en una unidad de lecho fijo y se resolvió por diferencias finitas para obtener la curva de ruptura característica de la operación de la columna. Se realizaron validaciones del software y se compararon los datos, altura de la columna y curva de ruptura tomados a escala laboratorio con los resultados obtenidos mediante el software, y se obtuvieron resultados satisfactorios ya que existe concordancia entre dichos parámetros.

Se realizó un diseño preliminar de un sistema para la eliminación del cromo de un efluente real proveniente de tratamientos previos que aseguran que el contaminante principal es el cromo. El adsorbente seleccionado para el diseño es el Aminopropilgel, desarrollado en Venezuela. En el diseño se tienen en cuenta tres etapas: Adsorción de cromo, Desorción de cromo y Regeneración del material adsorbente. Se tomaron para realizar el diseño, los datos de la concentración de cromo en el efluente y el caudal generado por una empresa curtiembre de gran producción.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Aristóbulo Centeno Hurtado

TITLE*: DESIGN AND SIMULATION OF COLUMNS OF ADSORPTION OF CHROMIUM OF TREATED WATERS OF TANNERIES USING DEVELOPED ADSORBENTS IN IBERO-AMERICAN COUNTRIES

AUTHOR:

INA YADITH SERRANO LASTRE**

KEY WORDS: Columns, Adsorption, Chromium, Design, Simulation.

SUMMARY:

Software was developed for the design and simulation of columns of chromium adsorption; to be employed adsorbents developed by some Ibero-American investigation groups, part of a program of Science and Technology for the Development, CYTED. It was initiated for the environmental problem caused by the wastes, generated by the tanneries, those which have previous treatments for the elimination of the chromium; they generate contamination to be poured to bodies of water, without completing the effective normativity in this respect.

The mathematical model was chosen for the design of the columns of adsorption, developed by Michaels. For the simulation of the process, the balance of mass in an unit of fixed bed was simplified and solved for finite differences to obtain the breakthrough curve characteristic of the operation of the column. It was carried out some validations of the software and data were compared, height of the column and the breakthrough curve were taken to a laboratory scale with the results obtained from the software, and satisfactory results were obtained because of the concordance among these parameters.

It was carried out a preliminary design of a system for the chromium elimination of a real waste, coming from previous treatments assuring that the main pollutant is the chromium. The adsorbent selected for the design is the Aminopropilgel, developed in Venezuela. In the design it has kept in mind three stages: chromium adsorption, chromium desorption and regeneration of the adsorbent material. To carry out the design, it was taken the data of the chromium concentration in the waste and the flow generated by a tannery of great production.

* Degree project

** Faculty of Physicochemical Engineerings, School of Chemical Engineering, Aristóbulo Centeno Hurtado

INTRODUCCIÓN

El contenido de metales pesados, como el cromo, en aguas residuales industriales es considerado un serio problema ambiental debido a sus efectos tóxicos. En particular la presencia de cromo tiene efectos nocivos importantes sobre los seres vivos, es bioacumulable y afecta las funciones biológicas, principalmente el crecimiento.

Entre las principales fuentes de contaminación por cromo se encuentra la industria de la tenería. El curtido de pieles genera diferentes tipos de residuos, para los cuales las empresas de curtiembres disponen de técnicas que permiten el manejo de los mismos, desafortunadamente al final del proceso, permanecen en el agua tratada cantidades apreciables de cromo que son desechadas y que afectan el medio ambiente. Sin embargo, los procesos de adsorción de cromo se han convertido en una opción viable por los beneficios económicos que representa la recuperación del metal y la inmediata utilización del agua tratada.

Con el propósito de contribuir en la solución de este problema ambiental, grupos de investigación iberoamericanos, han desarrollado adsorbentes para la remoción de cromo con base en sílice, arcillas, zeolitas y carbón activado, dentro del proyecto V.6 del programa Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), con los cuales ha sido posible remover cantidades apreciables de cromo en columnas a escala laboratorio. El propósito es poder implementar procesos de eliminación del cromo a escala industrial utilizando estos adsorbentes en columnas de adsorción. Por lo tanto, el diseño adecuado de las columnas, constituye la siguiente etapa en el desarrollo de estos

procesos, etapa en la cual el Centro de Investigaciones en Catálisis, CICAT, ha contribuido al desarrollo del proyecto V.6.

Durante el desarrollo del presente trabajo se realizó una pasantía en el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad de Carabobo, en Valencia (Venezuela), para reconocer un programa que simula el proceso de adsorción de cromo, utilizando Gel de sílice modificada (Aminopropilgel, APG) como material adsorbente, y evaluar una herramienta para el diseño de columnas de adsorción, previamente elaborada en el Centro de Investigaciones en Catálisis de la UIS, con el propósito de posteriormente crear una herramienta para el diseño y simulación de columnas de adsorción.

El presente documento consta de cuatro capítulos. En el primero se hace una breve descripción sobre la contaminación por cromo en el proceso de curtición de pieles, se detallan algunas alternativas para la eliminación del cromo de las aguas residuales del proceso de curtido y se mencionan los materiales base con los que han trabajado los grupos de investigación iberoamericanos para desarrollar adsorbentes dentro del proyecto CYTED V.6 (Desarrollo de adsorbentes para la remoción de metales pesados en efluentes industriales). En el segundo capítulo se describen los fundamentos teóricos del proceso de adsorción; en el tercer capítulo se detalla el desarrollo del software que permite diseñar y simular columnas para adsorción de iones metálicos, el cual se validó con datos experimentales para la remoción de Cr^{3+} . En el cuarto capítulo se realiza el diseño, en forma preliminar, de un sistema que incluye tres etapas: adsorción de cromo utilizando Aminopropilgel (APG) como adsorbente, recuperación del metal y reactivación del adsorbente.

1. GENERALIDADES

1.1 EFECTOS DEL CROMO EN EL AMBIENTE

Las descargas de aguas residuales industriales contaminadas con cromo a los cuerpos de agua, constituyen un problema de contaminación severo sobre el cual los organismos de protección ambiental han enfocado sus investigaciones en los últimos años, debido a los efectos negativos en la vida acuática y a la disminución del empleo del agua para consumo humano, fines agrícolas e industriales.

En los sistemas acuáticos, la toxicidad de los compuestos solubles del cromo, varía según la temperatura, dureza y acidez del agua y según las especies de organismos que hay. En el caso de las aguas subterráneas, su contaminación es más problemática y persistente porque su autodepuración es lenta debido a que no presenta corrientes que le confieran una adecuada aireación. Esto se agrava cuando es la única fuente de abastecimiento de agua para una población [1].

Para el ser humano el cromo trivalente es un elemento importante para el desarrollo normal del organismo, es esencial en el metabolismo de lípidos y potencia la actividad de la insulina a nivel celular, interviniendo en el metabolismo de la glucosa. La deficiencia de este elemento en el organismo inhibe la utilización de glucosa como fuente energética, por lo tanto, ocasiona pérdida de peso, pérdida energética, daños en los nervios y desorden cerebral; además afecta el sistema inmunológico, causa fatiga, estrés, enfermedades cardíacas y diabetes. Sin embargo a concentraciones altas presenta un efecto tóxico como es la sensibilidad dérmica y daños en el sistema respiratorio [1,2].

Los compuestos de Cr(VI) se reportan como los más peligrosos, sin embargo teniendo en cuenta que las formas de cromo de baja valencia son fácilmente oxidadas, los compuestos de Cr(III) pueden llegar a ser peligrosos ya que bajo ciertas condiciones del medio, como la presencia de óxidos de manganeso o aumentos de temperatura se oxidan pasando a Cr(VI). Los efectos del cromo sobre la salud humana se originan en la facilidad de penetración del Cr(VI) a través de membranas biológicas. Los compuestos de cromo pueden penetrar en el organismo por exposición crónica llegando a dañar los ojos, provocando conjuntivitis, lagrimeo y dolor [3]. El ácido crómico y sus sales tienen una acción corrosiva para la piel y las membranas mucosas, afectando la piel de las manos, las fosas nasales; pueden provocar llagas en las piernas y úlceras en los dedos. Sobre el sistema respiratorio, las sales de cromo producen rinitis, laringitis, bronquitis, hemorragia nasal, fibrosis pulmonar y hasta cáncer en el pulmón [1].

Dada la toxicidad del cromo, principalmente en su forma hexavalente, las organizaciones mundiales de salud ocupacional y protección del ambiente, han limitado su presencia en aguas de consumo humano, de uso agrícola y pecuario y en los vertimientos industriales.

La EPA (Environmental Protection Agency, USA) regula las emanaciones de cromo y sus compuestos bajo el Acta de Agua Limpia (CWA). Este organismo aconseja una concentración máxima permisible de 0.1 ppm de cromo total en los efluentes industriales que se desechan al ambiente [3].

El NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) recomienda un límite de exposición de $500\mu\text{g}/\text{m}^3$ de cromo(0), cromo(II) y cromo(III) para un individuo que trabaje 40 horas a la semana [2].

En Colombia el decreto 1594 del 26 de junio de 1984, sobre usos de agua y residuos líquidos, especifica las concentraciones de cromo así: en aguas de consumo humano y doméstico, máximo 0.05 mg/L de Cr(VI); en aguas de uso agrícola y pecuario, máximo 0.1 mg/L de Cr(VI); para la preservación de la fauna y flora, en cualquier tipo de agua, 0.01 mg/L y en vertimientos de aguas de desecho industrial, máximo 0.5 mg/L de Cr (VI) [2].

1.2 FUENTES DE CONTAMINACIÓN POR CROMO

Más de la mitad de la producción total de cromo se destina a productos metálicos y una tercera parte es empleada en la producción de materiales refractarios [4]. A continuación se enumeran los principales procesos que generan vertimientos contaminados con cromo.

1.2.1 Fabricación de Aceros Inoxidables: La capacidad de los aceros inoxidables de resistir a la corrosión depende de la presencia del cromo. Este metal además forma parte de otras aleaciones, en combinación con el hierro, el níquel y el cobalto [3,4].

1.2.2 Galvanotecnia: El cromo es depositado electroquímicamente en una fina capa sobre una base generalmente metálica, en lo que se conoce como "Cromado". Esta capa de cromo proporciona resistencia a la corrosión y un acabado duro y atractivo [4].

1.2.3. Industria textil: El cromo se utiliza en el teñido de lana. El tejido se colorea en forma directa con un tinte soluble y luego se trata con dicromato de sodio, que se combina con el tinte y forma una laca de cromo en las fibras. El cromo refuerza la presencia de un color en la seda y el nylon y la lana [4].

1.2.4. Industria del Curtido: El cromo se utiliza como agente de curtido en forma de sales, ayudando a estabilizar el colágeno de la piel, de manera que se obtiene un producto final, el cuero, estable y duradero. El proceso de curtido mineral al cromo es el más usado, por su bajo costo, la excelente calidad del cuero y por exigir menores tiempos de proceso [4,5].

1.2.5. Otras fuentes: El cromo además se utiliza en la fabricación de compuestos químicos como oxidantes y catalizadores; en la fabricación de cintas de casete y de ordenador, fungicidas, fertilizantes y detergentes; como colorante de vidrios y como pigmento en el grabado. En medicina, algunos compuestos de cromo se utilizan como astringentes y antisépticos [3,4].

1.3 CONTAMINACIÓN POR CROMO EN EL PROCESO DE CURTICIÓN

El proceso productivo del cuero consiste en convertir pieles obtenidas del desuello de animales muertos, en cueros y pieles para su uso directo por el hombre o como materia prima para la fabricación de artículos finales diversos [4]. Las operaciones y procesos para la producción de cuero se agrupan en cinco etapas: etapa de curado, etapa de ribera, etapa de precurtición, etapa de curtido y etapa de acabado [4,6].

En la etapa de curtido se estabiliza el colágeno de la piel mediante agentes curtientes vegetales o minerales, siendo estos últimos los más utilizados. Normalmente se utilizan las sales de cromo, aluminio, circonio, silicio, titanio, etc., siendo las sales de cromo las más utilizadas [4,7]. En este proceso los grupos hidroxilo de los complejos metálicos se unen a la sustancia piel y su estabilidad es muy grande a determinado pH. En el caso del cromo se empieza con complejos de sulfato de cromo aniónicos estables a los álcalis e inactivos en la curtición. Dichos complejos se descomponen y se tornan catiónicos, adquiriendo actividad curtiente [8].

El principal mecanismo químico del curtido al cromo es la unión coordinada de cadenas laterales carboxiladas del colágeno, con los complejos de cromo formados. Las sales de cromo se hidrolizan en solución acuosa. El ácido que se libera en la hidrólisis de estas sales hace que las soluciones acuosas empleadas en la curtición muestren siempre reacción ácida, como se observa en la siguiente reacción [4]:



En la actualidad el curtido al cromo se realiza casi por completo mediante el proceso de un solo baño, basado en la reacción entre el cuero y una sal de cromo trivalente como el sulfato básico de cromo. Las pieles se introducen en las sustancias de curtido en un estado “piquelado” con un máximo valor de pH de 3, lo cual le confiere una moderada afinidad entre la cal curtiente y la proteína del cuero, permitiendo su penetración. Luego de una penetración adecuada y de la absorción inicial de una parte de la sal de cromo, el pH se eleva provocando alteraciones y produciendo una reacción entre las sales de cromo y la proteína [4].

En algunos casos es necesario realizar un proceso de recurtido, por razones de calidad en el cuero; las sustancias que se usan son sales minerales diferentes al cromo y curtientes sintéticos como los sintanos [5,7]. El curtido al cromo debe acompañarse de procesos adicionales de teñido y engrasado, sus principales ventajas son la gran velocidad del sistema, su bajo costo, la obtención de un cuero de color claro y de alta conservación [6]. Sin embargo, el proceso se lleva a cabo generalmente fuera del equilibrio químico y la fijación del cromo a la piel es muy baja, solo la cuarta parte del cromo adicionado queda realmente fijo en las fibras y el resto se elimina en la descargas [4].

En la industria de curtiembre, el primer factor de riesgo ambiental lo constituye las sales de cromo en los efluentes, ya que de acuerdo a la confrontación con las normas nacionales e internacionales vigentes, los valores se encuentran muy por encima de los niveles máximos permitidos. Por lo general, al principio del proceso se utilizan soluciones con concentraciones de 20 g Cr(III)/L, obteniéndose al final de esta etapa efluentes con cantidades de aproximadamente 4000 mg Cr (III)/L [7]. El 80% del contenido de cromo en los efluentes proviene de la etapa de curtido y el otro 20% en el escurrido de las pieles ya curtidas [5].

1.4 ALTERNATIVAS PARA DISMINUIR LA CONTAMINACIÓN EN EL PROCESO DE CURTICIÓN

La industria del cuero y las entidades ambientales han realizado estudios en búsqueda de una alternativa de sustitución del cromo como curtiente, pero aún no se ha encontrado una formulación que ofrezca la versatilidad de este. A continuación se enumeran algunas formas potenciales para tratar el problema del cromo en los efluentes líquidos.

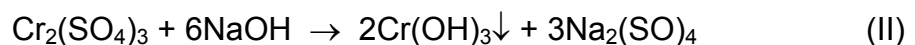
1.4.1 Sustitución del Cromo por otros Curtientes. Esta sería la alternativa más radical y efectiva, pero no aparece como opción posible en un futuro próximo, ya que ninguno de los productos comerciales conocidos permite obtener cueros con las características concedidas por el cromo [3].

1.4.2 Adaptación del Proceso de Curtido. Consiste en realizar el proceso de curtición a condiciones especiales de temperatura y pH, que permitan un aprovechamiento del cromo mayor que en el proceso convencional. Esta alternativa permitiría aumentar la fijación del cromo en el cuero y reducir el contenido del mismo en los efluentes. Sin embargo, la implantación de este

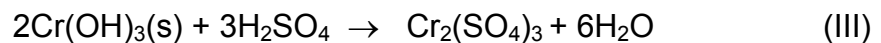
sistema denominado de alto agotamiento, exige cambios en los equipos de producción así como controles de proceso que resultan difíciles de implementar por las curtiembres menos tecnificadas [3,6].

1.4.3 Reciclaje del Cromo Contenido en los Baños Agotados. Consiste en recircular los baños de curtición como baño de piquelado o curtiente, disminuyendo en un 15% el consumo de la sal curtiente de cromo. Este sistema es el más simple, porque solamente se necesita un tanque para los baños, un tanque para los baños limpios que se utilizan en la curtición de la próxima producción y un proceso de filtración para separar las fibras del cuero y la grasa natural. Esta técnica es utilizada en muchas curtiembres de cueros ovinos. Un sistema de recirculación efectivo, requiere de un control de laboratorio muy estricto [6].

1.4.4 Procesos de Precipitación-Dilución. El cromo contenido en los baños agotados se encuentra en su forma trivalente, éste es fácilmente precipitado como hidróxido de cromo a pH entre 6–12 utilizando químicos alcalinos, tales como hidróxidos de sodio. En la precipitación tiene lugar la siguiente reacción:



Posteriormente, se redisuelve el precipitado con ácido sulfúrico, para regenerar la sal de cromo curtiente a partir del precipitado obtenido. En la disolución tiene lugar la siguiente reacción:



El precipitado se filtra y las aguas son enviadas a tratamiento; durante el filtrado, las aguas pueden arrastrar cierta cantidad de cromo, por lo que se requiere un tratamiento adicional para reducir la concentración de Cr^{3+} a los

niveles exigidos por las normas vigentes, generalmente $< 1\text{mg Cr/L}$. La tecnología de precipitación/dilución es una tecnología bien establecida, sin embargo, desde el punto de vista ambiental, es necesario el tratamiento secundario de las descargas, para lo cual las emergentes tecnologías de intercambio iónico y/o adsorción están llamadas a ser empleadas como alternativa para el tratamiento final de los efluentes [9].

Paralelo a estas alternativas se han desarrollado otras tales como: procesos de ósmosis inversa, electrodiálisis, fotocátalisis, Destrucción empobrecida de los lodos de tenerías, flotación espumosa, evaporación, así como otros procesos empleados a baja escala o en etapas de desarrollo experimental, tales como, ultrafiltración con membrana activada, coagulación química y extracción por solventes [9].

1.5 DESARROLLO DE MATERIALES ADSORBENTES PARA LA REMOCIÓN DE CROMO DE LAS AGUAS TRATADAS DE TENERIAS

Debido a la presencia de cromo en el agua residual tratada del proceso de curtición, grupos de investigación iberoamericanos han trabajado con columnas de adsorción a escala laboratorio empleando materiales autóctonos como sílice, zeolitas, arcillas y carbón activado, los cuales fueron previamente caracterizados y adecuados con diferentes tratamientos, dentro del proyecto V.6 CYTED [5,7,8]. Estos grupos de investigación han obtenido resultados favorables a escala laboratorio con los materiales desarrollados, encontrándose selectividad para la remoción de los iones Cr^{3+} . En la Tabla 1 se presentan los materiales adsorbentes con los que se han realizado experimentos a escala laboratorio en cada país.

Tabla 1. Materiales adsorbentes desarrollados en países iberoamericanos dentro del proyecto CYTED V.6

País	GRUPO De INVESTIGACIÓN	Adsorbente
Argentina	Centro Tecnológico de Recursos Minerales y Cerámica, CETMIC	Arcillas naturales y activadas
Brasil	Depto. de Ing. Química, Universidad estatal de Maringá	Zeolitas sintéticas modificadas
Chile	Depto. de Fisicoquímica, U. de Concepción	Zeolitas naturales y Carbón activado
Cuba	Laboratorio de Ing. de Zeolitas, U. de la Habana	Zeolitas naturales modificadas
España	Depto. de Ing. de Procesos Catalíticos. Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC.	Monolitos con base en Zeolitas
México	Área de Química aplicada. Universidad Autónoma Metropolitana	Zeolitas naturales y tratadas
Perú	Sección química del departamento de Ciencias de la Universidad Católica	Carbón activado, arcillas activadas
Portugal	Depto. de Química. U. Nova de Lisboa	Carbón activado y Zeolitas naturales
Venezuela	Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), U. de Carabobo	Carbón activado con superficie modificada Gel de sílice con superficie modificada

Hasta el momento, los mejores resultados se han encontrado con los siguientes adsorbentes:

- Gel de sílice modificado, Aminopropilgel (APG), desarrollado en Venezuela, en el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad de Carabobo.

- Zeolitas, Hevoinita, Clinoptilolita y Modernita, naturales y tratadas, desarrolladas en la Universidad Autónoma Metropolitana de México.
- Zeolita Na-X para intercambio iónico, desarrollada en Brasil, en el Depto. de Ingeniería química de la Universidad de Maringá.
- Arcillas activadas, desarrolladas en Argentina en el Centro Tecnológico de Recursos Minerales y Cerámica, CETMIC.

En Colombia se han realizado algunos estudios a nivel laboratorio para obtener materiales adsorbentes aptos para la remoción del cromo en las aguas residuales. En la universidad de Antioquia, se emplearon cenizas volantes, subproducto de los hornos de combustión del carbón, a partir de las cuales se sintetizaron zeolitas que posteriormente fueron sometidas a tratamientos químicos, con el propósito de emplearlas en la eliminación del cromo en aguas residuales. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios con el uso de la zeolita tratada, con la cual se logró disminuir la concentración de cromo de 1850 ppm a 0.008 ppm de cromo, cumpliendo así con las exigencias ambientales [10,11]. También en esta universidad se ha empleado Bentonita, arcilla natural de aspecto terroso, fino y granular, constituido por un grupo de minerales cristalinos y cantidades menores de partículas no cristalinas. Esta arcilla fue empleada en su forma natural y luego de tratamientos químicos (tratamiento ácido). Con la bentonita natural fue posible pasar de una concentración del agua de curtiembre de 1850 ppm a 25 ppm de cromo; con la bentonita químicamente tratada no se encontraron resultados favorables para la eliminación del cromo debido a los cambios estructurales que sufre el material durante el tratamiento ácido [12].

En la Universidad Industrial de Santander, se realizaron estudios con el alga parda *Sargassum* sp, los cuales arrojaron resultados satisfactorios, ya que el porcentaje de adsorción de cromo se mantuvo por encima del 80% para el intervalo de concentraciones iniciales de cromo (III) tratadas (20-400 ppm), lo

cual confirmó la aplicabilidad del proceso de adsorción con *Sargassum* sp para la recuperación de Cr(III), a partir de efluentes con altos o bajos contenidos de este metal [4]. En el centro de investigación en Catálisis de la UIS, se está realizando un estudio para utilizar Caolín de Oiba para la obtención de un adsorbente que pueda ser empleado en la separación de iones metálicos de las aguas industriales. El objetivo es desarrollar un adsorbente con base en un material autóctono, con el cual posiblemente pueda ofrecerse una solución ambiental para las descargas de efluentes contaminados con iones metálicos.

Nuestra región cuenta con arcillas en Barrancabermeja, Charalá, Gambita, Girón, Guaca, Floridablanca, Lebrija, Málaga, Oiba, Piedecuesta, Rionegro, Símiti y Socorro [13,14], las cuales pueden ser estudiadas para su posible uso como adsorbentes de iones cromo.

Regeneración y/o disposición final de los adsorbentes. El empleo de adsorbentes para la remoción del cromo de las aguas tratadas de tenerías, requiere además del estudio acerca de la factibilidad de remoción de cromo por el material, un análisis acerca de la regeneración del mismo.

Los diferentes grupos de investigación integrantes del proyecto V.6 CYTED, además de desarrollar los adsorbentes, han investigado también acerca de los métodos que podrían emplearse para la regeneración de los materiales utilizados, así como la disposición final del material después de su empleo, con el propósito de evitar posibles daños ambientales que se causarían si estos materiales se desechan sin algún tipo de tratamiento.

En el CETMIC de Argentina, por ejemplo, se ha probado la regeneración de arcillas activadas mediante la utilización de HCl. Se ha encontrado que dependiendo de las concentraciones del ácido y de las condiciones

operativas se alcanza un porcentaje de desorción entre el 17 y el 92%. Otra alternativa planteada por el grupo de investigación argentino es la calcinación del material con cromo a 1400°C en atmósfera de Nitrógeno, luego de este procedimiento se observó que las especies de cromo permanecen en el material bajo la forma de óxidos mixtos; en este procedimiento es necesario tomar precauciones para impedir que el cromo pueda volatilizarse y se convierta nuevamente en contaminante [5].

En el Depto. de Ciencias de la U. Católica del Perú, plantean la desorción del carbón activado con soluciones altamente ácidas, experimentalmente encontraron que con este procedimiento se podría alcanzar la desorción de aproximadamente el 80% del cromo [7,8].

En el Depto. de Fisicoquímica de la Universidad de Concepción en Chile y en depto. de Ingeniería química de la U. de Maringá en Brasil, han encontrado que la mejor forma de recuperar el cromo de la zeolita N_aX es mediante el empleo de una solución de NaCl, con esto se han alcanzado porcentajes de desorción de aproximadamente 85% [7].

En la U. Metropolitana de México, han intentado regenerar las zeolitas utilizadas (Modernita y Erionita) con soluciones de HCl 1 y 2N, pero se han obtenido resultados deficientes, por lo que consideran que lo mejor es ceramizar o vitrificar las zeolitas residuales [7].

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

2.1 GENERALIDADES

El proceso de adsorción es una operación que se fundamenta en la transferencia de masa entre una fase sólida y una fase fluida (líquida o gaseosa), y que permite separar selectivamente de una solución uno o varios compuestos de interés. La sustancia que se concentra en la superficie se define como el adsorbato, y el material sobre el cual este se acumula se define como el adsorbente [15].

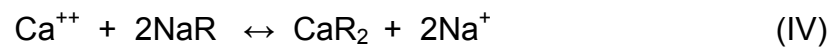
Los adsorbentes son sólidos porosos naturales o sintéticos de estructura amorfa o microcristalina. Los utilizados a gran escala incluyen el carbón activado, la alúmina activada, el gel de sílice, arcillas activadas, adsorbentes poliméricos sintéticos, sílica gel y mallas moleculares [16]. En muchos casos el adsorbente puede regenerarse con el fin de obtener el adsorbato en forma concentrada o prácticamente pura [17].

La adsorción y el intercambio iónico comparten tantos rasgos comunes con respecto a la aplicación en procesos por cargas y tratamientos en lecho fijo que pueden agruparse juntos como sorción para un tratamiento unificado [16,17].

Las operaciones de intercambio iónico son básicamente reacciones químicas de sustitución entre un electrolito en solución y un electrolito insoluble con el cual se pone en contacto la solución [16]. En el intercambio iónico, iones del fluido reemplazan iones distintos de la misma carga que están presentes inicialmente en el sólido. La mayoría de los intercambiadores de iones usados a gran escala se basan en resinas sintéticas, bien preformadas y

después sometidas a una reacción química, o formadas a partir de monómeros activos (ácidos olefínicos, aminas o fenoles). Los primeros intercambiadores de iones fueron las zeolitas naturales, y tanto las zeolitas naturales como las sintéticas se siguen utilizando hoy [17].

Un ejemplo común del intercambio catiónico es la conocida reacción para el ablandamiento del agua:



En donde R representa el sitio de intercambio de la zeolita. La reacción es reversible, y después de la saturación de la zeolita se puede regenerar poniéndola en contacto con una solución salina [17].

Los procesos de intercambio iónico son particularmente adecuados para la eliminación de impurezas del agua por varias razones: La mayoría de los materiales de intercambio iónico poseen una alta capacidad para los iones que se encuentran en bajas concentraciones, son estables y se regeneran fácilmente, los efectos de la temperatura son en su mayoría insignificantes, y el proceso es excelente tanto para grandes como pequeñas instalaciones, por ejemplo, desde purificadores de agua para el hogar hasta grandes instalaciones de servicios [16].

Para las operaciones de adsorción e intercambio iónico, las columnas de lecho fijo constituyen el tipo de equipo más utilizado. En estos equipos se hace pasar la solución contaminada con adsorbato a velocidad constante a través del lecho. Las principales ventajas de estos sistemas son [16]:

- Trabajan eficientemente a concentraciones bajas de contaminante
- Son flexibles frente a variaciones de caudal y concentración

- Moderadas necesidades de espacio
- Facilidad de automatización, posibilidad de regenerar el adsorbente y recuperar sustancias retenidas cuando ello resulte de interés económico.

2.2 TIPOS DE ADSORCIÓN

La adsorción puede ser de dos tipos, química o física. La principal diferencia entre la adsorción física y la de tipo químico es la naturaleza del enlace que se forma entre la molécula adsorbida y la superficie adsorbente [18].

2.2.1 Adsorción física. Se presenta cuando el adsorbato se adhiere a la superficie mediante fuerzas de Van der Waals; la naturaleza de las fuerzas de adsorción física es tal que se acumularán capas múltiples de adsorbato sobre la superficie del adsorbente [18].

2.2.2 Adsorción química. Se caracteriza por una compartición de electrones entre el adsorbente y adsorbato que da por resultado la liberación de una cantidad de calor que es de la misma magnitud que el calor de reacción. A causa de la compartición de electrones con la superficie, los materiales químicamente adsorbidos se restringen a la formación de una monocapa [18].

2.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

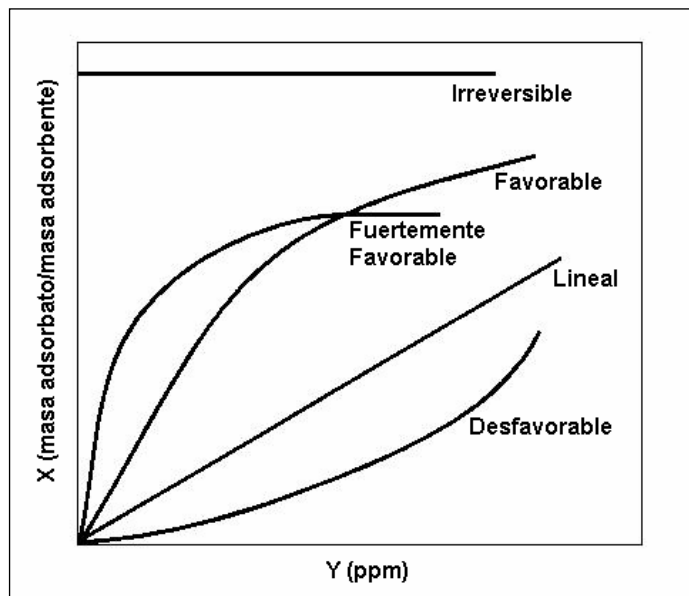
Para los sistemas en los cuales existe sólo un soluto transferible (sistemas monovariantes), se puede medir la relación de equilibrio entre la concentración de adsorbato en la fase fluida y la concentración de adsorbato en la fase sólida a una temperatura determinada y la correlación de estas concentraciones se denomina *isoterma de adsorción*. Cuando esta curva se construye para sistemas sólido – líquido, la concentración del fluido se

expresa habitualmente en unidades de masa, tales como partes por millón (ppm), mientras que la concentración de adsorbato sobre el sólido se expresa como masa de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente original como se muestra en la Figura 1 [15,19].

Las *isotermas de adsorción* que son convexas hacia el eje de concentración de la solución se denominan favorables, debido a que puede obtenerse una concentración relativamente elevada de adsorbato en el adsorbente para una baja concentración de adsorbato en el fluido [15].

Muchos modelos y teorías se han desarrollado para explicar el mecanismo de adsorción y para proveer ecuaciones de las curvas de equilibrio. Entre las isotermas empleadas para ajustar los datos experimentales de adsorción se tienen la *Isoterma de Freundlich* y la *Isoterma de Langmuir*.

Figura 1. Isotermas de adsorción



Tomado de Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. Autores: McCABE, W.; SMITH, J. y HARRIOT, P.

2.3.1 Isotherma de Freundlich. Esta isoterma con frecuencia es conocida como la ecuación clásica; está limitada para un rango pequeño de concentraciones y en particular para soluciones diluidas. Se puede representar con la ecuación (1) [18].

$$X = b \cdot (Y^*)^{1/n} \quad (1)$$

En donde, b y n son constantes para el sistema adsorbato adsorbente, con $n > 1$, X corresponde a la masa de adsorbato adsorbido por masa de adsorbente [masa adsorbato/ masa adsorbente], Y^* es la concentración de adsorbato en la fase de fluido en equilibrio con la concentración media de adsorbato sobre la superficie del sólido [masa de adsorbato / volumen de fluido],

2.3.2 Isotherma de Langmuir. La expresión desarrollada por Langmuir para la adsorción de adsorbatos puros en capas unimoleculares ha sido considerada como la ecuación simple de mayor importancia en el campo de la adsorción. La ecuación de Langmuir se ha considerado como el modelo que mejor ajusta los datos de equilibrio que corresponden a isothermas favorables [20,21]. Esta ecuación se caracteriza por una aproximación de la capacidad de adsorción límite como la formación de una monocapa completa sobre la superficie del adsorbente, aproximación que corresponde a la quimisorción. Langmuir expresa que el peso de adsorbato sobre la superficie del sólido se determina mediante la ecuación (2) [18].

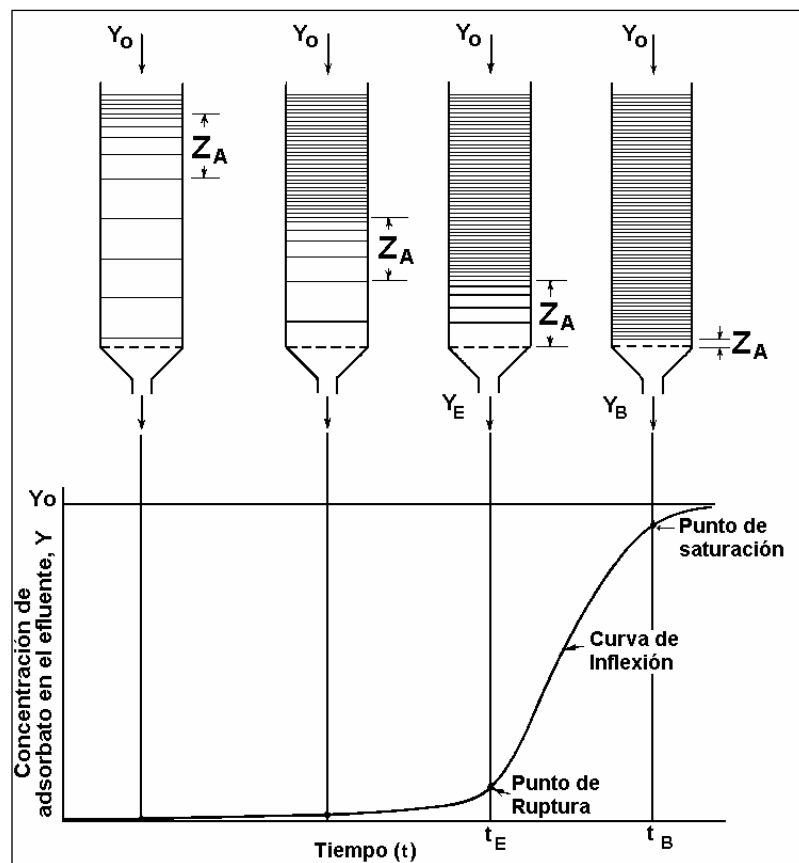
$$X = \frac{Q \cdot K \cdot Y^*}{1 + K \cdot Y^*} \quad (2)$$

En donde, Q corresponde al peso del adsorbato para la cobertura de monocapa completa [masa de adsorbato/ masa de sólido] y K es la constante de adsorción [volumen de fluido/ masa de adsorbato].

2.4 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN EN UN LECHO FIJO

Las operaciones de adsorción en columnas de lecho fijo consisten en hacer fluir una solución contaminada con adsorbato a velocidad constante a través del lecho, tal como se esquematiza en la Figura 2. En estas operaciones a medida que avanza el tiempo el adsorbato se va acumulando en el lecho de adsorción y por lo tanto el proceso presenta un estado no estacionario [16].

Figura 2. Proceso de Adsorción en un lecho fijo



Tomado de Operaciones de transferencia de masa. Autor: TREYBAL, Robert.

Como se esquematiza en la Figura 2, al pasar el fluido con el adsorbato por la columna en forma descendente, la capa superior de adsorbente se satura y el fenómeno de transferencia de masa de adsorbato desde la solución hacia el adsorbente se hace de una manera efectiva en una zona relativamente estrecha llamada *zona de adsorción*, Z_A , en la cual los cambios de concentración se hacen significativos. A medida que transcurre el tiempo la *zona de adsorción* se desplaza a través del lecho como una onda que avanza hacia la parte inferior del mismo a velocidad constante generalmente más lenta que la velocidad del fluido. Después de un tiempo la parte inferior de la *zona de adsorción* alcanza el fondo del lecho y la concentración de adsorbato en el efluente comienza a cambiar abruptamente. En este momento, se dice que se ha alcanzado el *punto de ruptura*, a partir de este punto la concentración de adsorbato en el efluente de salida aumenta con rapidez, al pasar la *zona de adsorción* a través del fondo del lecho, hasta alcanzar aproximadamente el mismo valor de la entrada del lecho. Si se correlaciona la concentración del efluente en función del tiempo de operación se obtiene una curva denominada *curva de ruptura* [16].

El comportamiento de los adsorbedores de lecho fijo se basa en la construcción de las *curvas de ruptura*, ya que a partir de éstas es posible obtener una descripción de la velocidad de transferencia de masa del adsorbato al adsorbente; estas curvas son función de las dimensiones del adsorbedor, de las condiciones de operación, y de las concentraciones de equilibrio del adsorbato en las dos fases [15,16].

Si la altura de la *zona de adsorción* es pequeña con relación a la longitud del lecho, la pendiente de la *curva de ruptura* entre los puntos t_E y t_B será pronunciada y se utilizará la mayor parte de la capacidad del sólido hasta el *punto de ruptura*. Cuando la zona de adsorción es similar a la longitud del

lecho, la curva será extendida y se utiliza menos de la mitad de capacidad del lecho [15].

Generalmente, un lecho fijo se opera hasta el *punto de ruptura*, el cual decrece al aumentar el tamaño de partícula del adsorbente, al incrementar el flujo del fluido a través del lecho y al aumentar el contenido inicial de adsorbato en la alimentación. En muchas ocasiones el fluido se pasa continuamente a través del lecho hasta que el sólido se satura, en ese momento se desvía entonces el flujo hacia un segundo lecho hasta que el adsorbente saturado del primer lecho es sustituido o regenerado [16].

La adsorción en lechos empacados se puede modelar utilizando el balance de masa para describir el transporte de adsorbato A, desde el fluido en movimiento hasta las partículas de adsorbente fijas. En un elemento diferencial del lecho fijo, ΔZ , como el de la Figura 3, el adsorbato se transporta a través del elemento diferencial mediante difusión y flujo en el seno del sistema y se acumula en las partículas del adsorbente, como se muestra en el balance de adsorbato de la ecuación (3) [18].

$$\varepsilon \cdot A_T \left[-D_{Aa} \cdot \frac{\partial Y}{\partial Z} + Y \cdot U_L \right]_Z - \varepsilon \cdot A_T \left[-D_{Aa} \cdot \frac{\partial Y}{\partial Z} + Y \cdot U_L \right]_{Z+\Delta Z} = A_T \cdot \varepsilon \left[\Delta Z \frac{\partial Y}{\partial t} \right] + A_T \left[\rho_a \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \right] \quad (3)$$

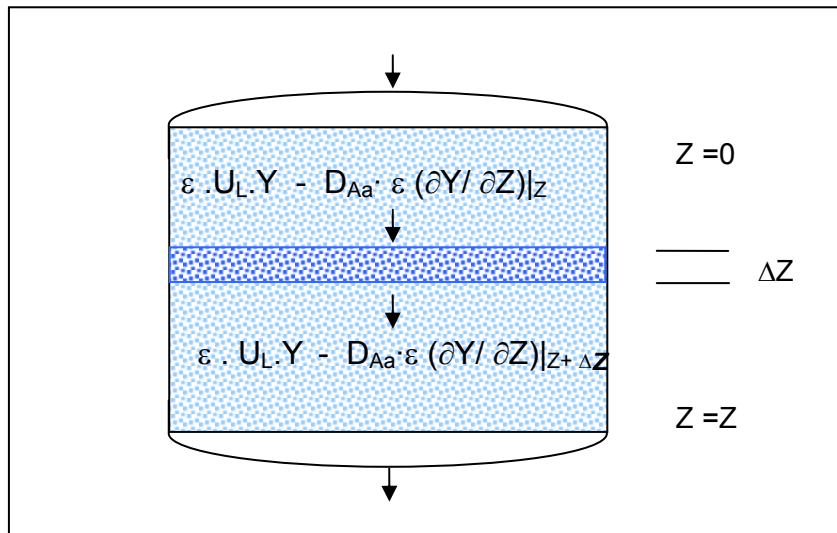
En donde, D_{Aa} es el coeficiente de dispersión axial efectivo de A, Z es la longitud del lecho, ρ_a es la densidad del adsorbente, U_L es la velocidad media del fluido, Y es la concentración de adsorbato en el efluente, A_T es el área transversal del lecho y ε es la fracción de vacío.

Si se divide la ecuación (3) entre $\varepsilon \cdot A_T \cdot \Delta Z$, se considera que el coeficiente de dispersión axial y la velocidad media son constantes y se aplica un proceso

de límite para ΔZ , se obtiene la ecuación de balance simplificada como se muestra en la ecuación (4).

$$D_{Aa} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial Z^2} - U_L \cdot \frac{\partial Y}{\partial Z} = \frac{\partial Y}{\partial t} + \frac{\rho_a}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \quad (4)$$

Figura 3. Columna de adsorción



Si se supone que la concentración de adsorbato en el fluido es diluida, se considera que la operación es casi isotérmica y por lo tanto se elimina la necesidad de resolver el balance de energía en la columna. Además si se supone una caída de presión pequeña en el lecho y un perfil de velocidades de flujo pistón se elimina la necesidad de resolver la ecuación de cantidad de movimiento [18].

Para describir el proceso se requieren tres ecuaciones: el balance de adsorbato, la relación de equilibrio entre la fase sólida y la fase fluida o isoterma de adsorción y por último la ecuación que describe la cinética del proceso.

Para representar el equilibrio entre la concentración de soluto en la fase líquida y en la fase sólida a cualquier distancia del lecho se utiliza la Isoterma de Langmuir, cuya expresión está descrita en la ecuación (2). A partir de datos experimentales, se ha comprobado que en el caso de la adsorción de cromo, esta isoterma ajusta en forma adecuada los datos experimentales de equilibrio adsorbato-adsorbente, ya que se obtiene una adsorción de tipo químico en la cual se rompen y se forman enlaces en la superficie del adsorbente [21,22].

La variación en el contenido de adsorbato en el adsorbente se puede expresar en términos de la velocidad de adsorción. La ecuación cinética para este caso se expresa mediante la ecuación (5) [18]:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{K_f \cdot a_p}{\rho_a} \cdot (Y - Y^*) \quad (5)$$

En donde, $K_f a_p$ es el coeficiente de transferencia de masa global [tiempo^{-1}]. Para las operaciones en columnas de lecho empacado, este coeficiente, está conformado por dos resistencias a la transferencia de masa, la primera es la que ofrece el fluido y la segunda es la que se le atribuye al sólido y se puede determinar mediante la ecuación (6) [16].

$$\frac{1}{K_f a_p} = \frac{1}{k_f a_p} + \frac{m}{k_s a_p \cdot \rho_a} \quad (6)$$

En donde, $k_f a_p$ es el coeficiente de transferencia de masa en la fase fluida [tiempo^{-1}], $k_s a_p$ es el coeficiente de transferencia de masa en la fase sólida [tiempo^{-1}], m es la pendiente promedio de la línea de equilibrio [masa adsorbente/volumen solución].

El coeficiente de transferencia de masa en la fase fluida, puede ser determinado por medio de correlaciones empíricas como la propuesta por Wilke y Hougen [23], para un contacto líquido - sólido donde la fracción de espacios vacíos es aproximadamente 0,4; la expresión se muestra en la ecuación (7).

$$k_f a_p = 2,62 \cdot \left[\frac{(D_f \cdot F / A_T)^{0,5}}{d_p^{1,5}} \right] \quad (7)$$

En donde, d_p es el diámetro de partícula y D_f es el coeficiente de difusión en la fase líquida, el cual puede calcularse utilizando la ecuación de Nernst-Haskell, para la difusión de una sal simple en dilución infinita, la cual se muestra a continuación [24].

$$D_f = \frac{R \cdot T}{(F_a)^2} \cdot \frac{\left(\frac{1}{n_+} + \frac{1}{n_-} \right)}{\left(\frac{1}{\lambda_o^+} + \frac{1}{\lambda_o^-} \right)} \quad (8)$$

En donde, R es la constante de los gases ideales (8,315 J/ mol. K), F_a es la constante de Faraday (96,488 C/ mol), T es la temperatura absoluta (K), n_+ es el valor absoluto de la carga del catión (adimensional), n_- es el valor absoluto de la carga del anión (adimensional), λ_o^+ es la conductividad iónica límite del catión a dilución infinita ($m^2 / \Omega \cdot mol$), λ_o^- es la conductividad iónica límite del anión a dilución infinita ($m^2 / \Omega \cdot mol$), D_f es el coeficiente de difusión en la fase líquida (m^2 / s).

El coeficiente de transferencia de masa de la fase sólida se calcula con la ecuación (9) [24]:

$$k_s a_p = \frac{60D_s}{d_p^2} \quad (9)$$

En donde, D_s es el coeficiente efectivo de difusión del adsorbato en el sólido, este depende de la porosidad de las partículas, de la tortuosidad y de la naturaleza de las especies que se difunden, por lo tanto este debe ser determinado para cada sistema adsorbato-adsorbente [25].

Las ecuaciones, (4) y (5) pueden resolverse simultáneamente con el propósito de encontrar la variación en la concentración de adsorbato en el efluente con respecto al tiempo (*curva de ruptura*) para la columna. Sin embargo, para resolver estas ecuaciones se requiere del conocimiento del coeficiente de dispersión axial.

Para simplificar el modelo y obtener la resolución matemática del balance de masa presentado en la ecuación (4), se considera que la transferencia de masa es infinitamente rápida y que la operación de la columna depende únicamente de las condiciones de equilibrio. A bajos regímenes de flujo, el término de dispersión axial es importante y tiene que ser considerado junto con el término del flujo en el seno del sistema. Para regímenes de flujo más altos, por lo general este término se puede considerar despreciable. Por lo tanto si se considera que hay ausencia de dispersión axial, el balance de adsorbato se expresa con la ecuación (10) [18].

$$\left(\varepsilon \cdot U_L \cdot \frac{\partial Y}{\partial Z} \right) + \varepsilon \cdot \left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right) + \rho_a \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial t} \right) = 0 \quad (10)$$

Mediante la revisión bibliográfica realizada en este estudio [16,18], se encontró que el segundo término del lado izquierdo de la ecuación (10), presenta valores pequeños con relación a los otros términos del balance y

por lo tanto se desprecia en el momento de resolver la ecuación. De este modo el balance de masa para el lecho empacado se expresa mediante la ecuación (11):

$$\left(\varepsilon \cdot U_L \cdot \frac{\partial Y}{\partial Z} \right) + \rho_a \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial t} \right) = 0 \quad (11)$$

La ecuación de velocidad de adsorción o ecuación cinética y el balance de adsorbato se pueden simplificar rescribiéndolas en términos de variables adimensionales. Esto se hace con la finalidad de definir nuevas variables independientes, que agrupen en un solo término a los parámetros de la ecuación que permanezcan constantes con el tiempo y la longitud que son las variables independientes del sistema [17,18]. Estas nuevas variables son el parámetro adimensional de longitud (η) y el parámetro adimensional de tiempo (τ). Las nuevas variables adimensionales se representan por medio de las ecuaciones (12) y (13).

$$\eta = \frac{K_f a_p \cdot Z}{\varepsilon \cdot U_L} \quad (12)$$

$$\tau = \frac{K_f a_p \cdot Y_0}{\rho_a \cdot X_T} \cdot \left(t - \frac{Z}{U_L} \right) \quad (13)$$

En donde, Y_0 es la concentración inicial de adsorbato en la solución y X_T es la concentración del adsorbente en equilibrio con la solución contaminada.

Para seguir con la simplificación del modelo, se definen los parámetros adimensionales de concentración y y x con las ecuaciones (14) y (15) respectivamente.

$$y = \frac{Y}{Y_0} \quad (14)$$

$$x = \frac{X}{X_T} \quad (15)$$

Podemos expresar las ecuaciones (5) y (11) en términos de las nuevas variables de la siguiente forma:

$$\frac{\partial y}{\partial \eta} = -y + x \quad (16)$$

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = y - x \quad (17)$$

Para el caso en que la concentración del influente es constante a la entrada y la concentración inicial de soluto en lecho es cero, las condiciones límites son:

$$Y = Y_0 \quad \text{en} \quad Z = 0$$

$$y = 1 \quad \text{en} \quad \eta = 0 \quad \text{para toda } \tau$$

$$X = 0 \quad \text{en} \quad (t - Z/U_L)$$

$$x = 0 \quad \text{en} \quad \tau = 0 \quad \text{para toda } \eta$$

De las deducciones realizadas se obtiene el conjunto de ecuaciones que representan un modelo isotérmico de adsorción en columnas de lecho empacado, ecuaciones (16) y (17). La solución de este modelo por un método matemático apropiado, permite obtener la *curva de ruptura* para las condiciones de operación de la columna. El comportamiento que sigue esta

curva bajo los parámetros del modelo, está influenciado principalmente por la acción de los mecanismos de equilibrio entre las fases sólido - fluido y los mecanismos cinéticos.

2.5 MODELOS MATEMÁTICOS PARA EL DISEÑO DE UNIDADES DE ADSORCIÓN DE LECHO FIJO

Para seleccionar el modelo matemático que mejor describe el proceso de adsorción de Cr^{+3} en columnas de lecho fijo, es necesario escoger entre los diferentes modelos tanto teóricos como empíricos que se han desarrollado al respecto.

2.5.1 Modelos matemáticos empíricos. La modelación matemática tiene como objeto fundamental hacer la descripción cuantitativa con base en leyes y principios generales aplicados a las unidades de interés, con el fin de obtener los modelos que describen el comportamiento individual de las mismas. Para construir un modelo matemático que represente el proceso bajo estudio se hace uso de los principios físicos y químicos que rigen al proceso así como de otras relaciones no fundamentales basadas en la experimentación para obtener las ecuaciones que representan el proceso [20].

2.5.1.1 Modelo BDST. El modelo conocido como BDST (Bed Depth – Service Time) desarrollado por Hutchins (1973), ha sido usado para el análisis de los datos obtenidos de pruebas realizadas en columnas de adsorción [20], y está descrito mediante la ecuación (18).

$$t_B = \left(\frac{N}{U_L \cdot Y_O} \right) \cdot Z - \left(\frac{1}{k \cdot Y_O} \right) \cdot \text{Ln} \left(\frac{Y_O}{Y_B} - 1 \right) \quad (18)$$

En donde, t_B corresponde al tiempo de servicio (tiempo de ruptura), k es la constante de velocidad de adsorción [volumen solución/ masa adsorbato.tiempo], Y_B es la Concentración de soluto en el efluente en el punto de ruptura, N es la capacidad de adsorción del lecho [masa adsorbato/ volumen de solución].

La capacidad de adsorción del lecho, N , y la constante de velocidad, k , pueden ser evaluadas a partir de la pendiente y el intersepto de una gráfica de t_B en función de Z , la cual tiende a una línea recta.

En la aplicación de este modelo no se toman en cuenta la transferencia de masa intraparticular y la resistencia de película externa, de tal forma que el adsorbato se adhiere sobre la superficie del adsorbente directamente, además se supone que la *zona de adsorción* se mueve a velocidad constante a lo largo de la columna y por lo tanto la capacidad de adsorción del lecho (N) permanece constante [20].

Para el modelo BDST, se requiere la información experimental que revele la variación del tiempo de ruptura para columnas de diferentes alturas, manteniendo constantes la velocidad del flujo y la concentración inicial del sistema. Este modelo, a pesar de ser ampliamente utilizado en la obtención de los tiempos de ruptura para columnas de lecho fijo no se tomará en cuenta en este estudio debido a que no se cuenta con la información necesaria que requiere este modelo.

2.5.1.2 Modelo de Wolborska. Este modelo describe una relación para la distribución de la concentración en el lecho adsorbente para la región de baja concentración de la *curva de ruptura* y está expresada por la ecuación (19) [20,26].

$$\ln\left(\frac{Y}{Y_0}\right) = \left(\frac{\beta \cdot Y_0}{N}\right) \cdot t - \left(\frac{\beta}{U_L}\right) \cdot Z \quad (19)$$

En donde, β es el coeficiente cinético de transferencia de masa externo [tiempo⁻¹]. N y β se determinan a partir de la pendiente y el intersepto de la gráfica de $\ln(Y/Y_0)$ en función del tiempo t a una altura de lecho y velocidad del fluido conocidas. En la región de baja concentración se asume que la transferencia de masa es dominada por la difusión de película externa.

Este modelo puede ser aplicable a procesos de adsorción en lecho fijo siempre y cuando su comportamiento se ajuste a la tendencia de ese modelo. Basado en los resultados experimentales obtenidos con el material desarrollado en Venezuela para la remoción de cromo (Gel de sílice modificado, APG), se observó una sensible desviación respecto a la tendencia exigida por este modelo (línea recta), por lo cual se descarta para el presente estudio.

2.5.2 Modelos matemáticos teóricos

2.5.2.1 Modelo LUB - Equilibrio. Uno de los modelos matemáticos teóricos que es ampliamente utilizado para el diseño de lechos adsorbentes es el método longitud de lecho sin utilizar (LUB) / Equilibrio.

En este caso se considera que la transferencia de masa es infinitamente rápida y el adsorbedor de lecho empacado se visualiza como compuesto por dos secciones, la sección de equilibrio o saturada, Z_s , y la sección LUB (longitud del lecho no usada) [15,16].

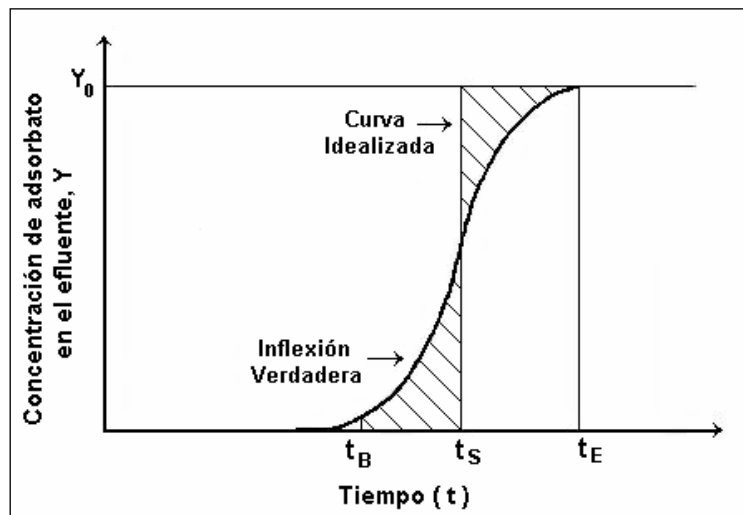
Este método permite realizar un escalamiento de torres de adsorción de lecho fijo, tomando como base la *curva de ruptura* que se obtiene bajo

condiciones experimentales específicas, y la *isoterma de adsorción* [15]. Las principales suposiciones en las que se basa este modelo son [18,27]:

- La retención del componente adsorbible en los espacios vacíos del adsorbente, es pequeña comparada con la carga de adsorbato de equilibrio.
- El régimen de flujo, temperatura y concentración de alimentación son constantes.
- La temperatura, composición y velocidad no varían en la dirección radial.
- La zona de transferencia de masa es estable.

Al considerar la transferencia de masa infinitamente rápida, la *curva de ruptura* tendría la forma idealizada que se muestra en la Figura 4; la curva idealizada se localizaría en el tiempo en el cual las áreas sombreadas son iguales [16].

Figura 4. Curva de ruptura idealizada



Tomado de Operaciones de transferencia de masa. Autor: TREYBAL, Roberth.

En el punto de ruptura, la longitud total del lecho se toma como la suma de LUB y la longitud de lecho en equilibrio con la corriente de alimentación, ésta se calcula con la ecuación (20).

$$Z = LUB + Z_s \quad (20)$$

Si se considera U , como la velocidad de avance del plano de adsorción, a cualquier tiempo, la longitud de lecho saturada se determina con la ecuación (21).

$$Z_s = U \cdot t \quad (21)$$

En el tiempo de ruptura, t_B , la longitud del lecho saturado se calcula con la ecuación (22).

$$Z_s = U \cdot t_B \quad (22)$$

En el tiempo para el cual se considera la transferencia de masa infinitamente rápida, t_s , la altura de la torre se determina por la ecuación (23).

$$Z = U \cdot t_s \quad (23)$$

A partir de las ecuaciones (20), (22) y (23) se calcula LUB, ecuación (24).

$$LUB = Z - Z_s = Z \frac{(t_s - t_B)}{t_s} \quad (24)$$

El balance de adsorbato para la unidad de adsorción de lecho fijo, se muestra en la ecuación (25).

$$U_L \cdot (Y_0 - Y_0^*) \cdot t_{Dis} = Z_S \cdot \rho_a \cdot (X_T - X_0) \quad (25)$$

En donde, X_0 es la concentración inicial de adsorbato en el adsorbente, Y_0^* es la concentración en equilibrio con X_0 y t_{Dis} es el tiempo requerido para la operación de la columna. Generalmente el adsorbente se encuentra libre de adsorbato al comenzar el proceso de adsorción, por lo tanto X_0 y Y_0^* se consideran cero [16].

El fundamento del escalamiento de torres de adsorción empleando este método, reside en que la cantidad de sólido no utilizado, o longitud de lecho sin utilizar (LUB), no varía con la longitud total del lecho si se mantienen constantes entre el experimento y el diseño: la velocidad media del fluido, U_L y la concentración de adsorbato en la alimentación [15,16].

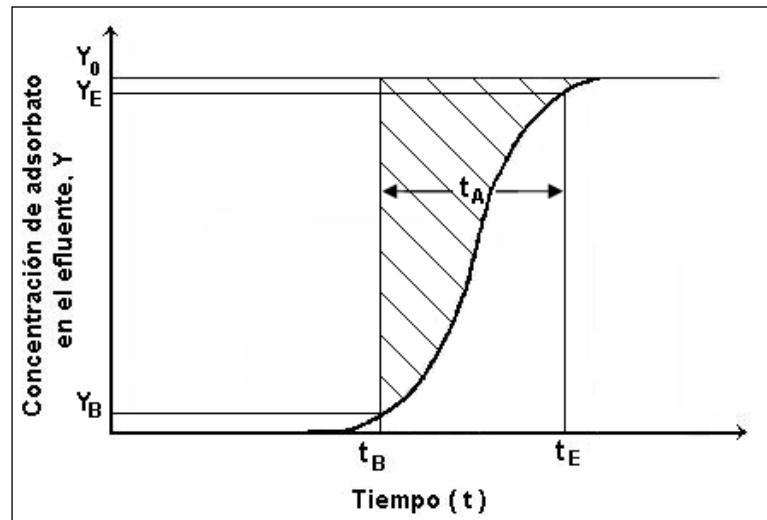
Como desventaja en este método se tiene que es deducido haciendo la consideración que la operación de adsorción se hace bajo condiciones estacionarias, mientras que en la realidad este proceso es de carácter no estacionario; además presenta restricciones para el diseño, por lo tanto no se considera adecuado para el diseño de las columnas de adsorción en el presente estudio.

2.5.2.2 Modelo de Michaels. En este modelo se considera la formación de la *zona de adsorción*, Z_A , que se establece en el lecho durante la operación y está limitado a los casos en los cuales la *isoterma de adsorción* es favorable y la operación es aproximadamente isotérmica [16]. El requisito que la *isoterma de adsorción* sea favorable, conduce a una transferencia de masa rápida y a unas *curvas de ruptura* en forma de ese (S) [16,28].

En la *zona de adsorción* las condiciones permanecen estables con el tiempo, excepto en el periodo inicial donde se establece. En esta zona la

concentración de adsorbato en el efluente, Y , aumenta del 5 al 95% de la concentración inicial [15,28], estos valores corresponden a Y_B y Y_E respectivamente en la *curva de ruptura* que se muestra en la Figura 5.

Figura 5. Curva de ruptura



Tomado de Simplified Method of Interpreting Kinetic Data in Fixed-Bed Ion Exchange. Autor: MICHAELS, A.S.

En este caso, el tiempo correspondiente a Y_B es el tiempo de ruptura, t_B ; y el tiempo correspondiente a Y_E es el tiempo de saturación del lecho, t_E . Después que se establece la *zona de adsorción* se requiere un tiempo, t_A , para mover su propia altura en forma descendente por la columna a condiciones de estado estable [16,28], este tiempo se determina mediante la ecuación (26).

$$t_A = \frac{V_A}{F} \quad (26)$$

En donde, V_A es el volumen de solución necesario para que la *zona de adsorción* recorra completamente el lecho.

El tiempo requerido por la *zona de adsorción* para establecerse en el inicio del lecho y luego recorrerlo completamente, t_E , corresponde al tiempo de saturación total y se calcula con la ecuación (27).

$$t_E = \frac{V_E}{F} \quad (27)$$

En donde, V_E es el volumen de solución contaminada necesario para saturar el lecho.

La *zona de adsorción* desciende a través del lecho a velocidad constante, U_A , excepto en el periodo de tiempo en el cual la zona se establece, t_F , esta velocidad se determina por la ecuación (28).

$$U_A = \frac{Z}{t_E - t_F} \quad (28)$$

La altura de la *zona de adsorción*, Z_A , se calcula con la ecuación (29).

$$Z_A = U_A \cdot t_A = Z \cdot \left(\frac{t_A}{t_E - t_F} \right) \quad (29)$$

El tiempo requerido para el establecimiento de la *zona de adsorción*, t_F , se determina como función de la fracción de adsorbente en la *zona de adsorción* que todavía posee capacidad para retener adsorbato, f . Esta fracción se determina por la ecuación (30).

$$f = \frac{Q_Z}{Q_{Z_{Máx}}} \quad (30)$$

En donde, Q_Z es la suma de la cantidad de adsorbato retenida por el adsorbente desde el punto de ruptura hasta el punto de saturación, $Q_{Z_{Máx}}$ es la máxima cantidad de adsorbato que se podría retener en la *zona de adsorción*.

$$Q_Z = \int_{V_B}^{V_E} (Y_0 - Y) \cdot dV \quad (31)$$

$$Q_{Z_{Máx}} = Y_0 \cdot V_A \quad (32)$$

Si $f = 0$, el adsorbente en la *zona de adsorción* está básicamente saturado y el tiempo de formación de la *zona de adsorción* en la parte superior del lecho, θ_F , será prácticamente el mismo que el tiempo requerido por la zona para viajar una distancia igual a su propia altura, después que el estado estable ha sido alcanzado. Por otra parte si $f = 1.0$, de forma que el adsorbente en la *zona de adsorción* esté prácticamente libre de adsorbato, el tiempo de formación de la zona será muy corto, prácticamente cero. En muchos casos, las curvas con forma de *ese* (S) son simétricas y $f = 0.5$. Una relación que permite estimar el tiempo de formación de la *zona de adsorción* teniendo en cuenta las condiciones límites, es la ecuación (33) [29].

$$t_F = (1 - f) \cdot t_A \quad (33)$$

Con base en lo anterior, se calcula la altura de la *zona de adsorción* con la ecuación (34).

$$Z_A = Z \cdot \frac{t_A}{t_E - (1 - f) \cdot t_A} \quad (34)$$

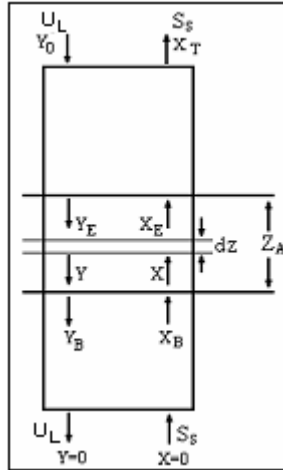
A partir del modelo descrito anteriormente, y el tratamiento idealizado de la adsorción como un proceso de extracción en contracorriente, es posible establecer una analogía entre la *zona de adsorción* calculada mediante el tratamiento del adsorbedor como lecho fijo, y la calculada por el tratamiento del adsorbedor como una unidad de extracción en contracorriente.

Si las condiciones a través de la *zona de adsorción* en un lecho fijo son equivalentes a aquellas que existen en estado estable en una unidad de extracción en contracorriente, es posible aplicar directamente la teoría de extracción a este caso. Un análisis simplificado de las condiciones existentes en una unidad ideal de adsorción en contracorriente está basado en las siguientes suposiciones [16,29]:

- Las condiciones de flujo y concentración en las fases sólida y líquida son uniformes y constantes a través de la sección transversal del lecho.
- Los coeficientes de transferencia de masa son constantes para cada condición específica de flujo y son independientes de la concentración.

Considerando una columna en la cual la solución contaminada se pasa en forma descendente en contracorriente con el sólido adsorbente, las velocidades relativas del adsorbente y la solución deben ser ajustadas de tal manera que el líquido que deja el fondo de la columna esté esencialmente libre de adsorbato y el sólido que abandona la columna esté saturado con adsorbato. Este proceso evidentemente requiere de una columna con longitud infinita, por lo tanto, como aproximación, se considera que en la mitad de la columna es donde ocurre la mayoría de la transferencia de masa, y donde se localiza la *zona de adsorción* [16]. Una representación de lo anterior se aprecia en la Figura 6.

Figura 6. Zona de adsorción en una columna en contracorriente



Tomado de Operaciones de transferencia de masa. Autor: TREYBAL, Roberth.

El balance de adsorbato en esta unidad de adsorción se expresa mediante la ecuación (35).

$$U_L \cdot (Y_0 - 0) = S_S \cdot (X_T - 0) \quad (35)$$

En donde, S_S es el flujo másico de sólido por unidad de área.

Considerando en la columna, una sección con longitud dZ , (ver figura 6), la velocidad de adsorción por unidad de área, $U_L \cdot dY$, se obtiene de forma aproximada utilizando un coeficiente volumétrico global de transferencia de masa, $K_f a_p$ [16,28]. La ecuación (36) define la velocidad de adsorción.

$$U_L \cdot dY = K_f a_p \cdot (Y - Y^*) \cdot dZ \quad (36)$$

En los procesos de extracción en contracorriente se define el número de unidades de transferencia de masa, N_{TOG} , mediante la ecuación (37). Para este caso, estas unidades se relacionan directamente con la altura de la

zona de adsorción, Z_A , e inversamente con la altura de cada unidad de transferencia de masa H_{ToG} .

$$N_{TOG} = \int_{Y_B}^{Y_E} \frac{dY}{Y - Y^*} = \int_{0.05Y_0}^{0.95Y_0} \frac{dY}{Y - Y^*} = \frac{Z_A}{H_{ToG}} \quad (37)$$

Combinando las ecuaciones (36) y (37) se obtiene la altura de cada unidad de transferencia de masa, H_{ToG} , ecuación (38), y la altura de la zona de adsorción, ecuación (39).

$$H_{ToG} = \frac{U_L}{K_f a_P} \quad (38)$$

$$Z_A = N_{ToG} H_{ToG} \quad (39)$$

Para emplear este método es necesario conocer el coeficiente global de transferencia de masa, el cual regula la rapidez con la cual se alcanza el equilibrio, controla el tiempo que se necesita para la transferencia de masa y por lo tanto el tamaño de la columna está muy relacionado con él [15]. Preferiblemente se emplean coeficientes volumétricos ya que el principal propósito del diseño consiste por lo general en determinar el volumen total del adsorbedor [15].

Los coeficientes globales de transferencia de masa pueden ser determinados por correlaciones empíricas, como función principalmente del flujo, de las características del adsorbente y de los coeficientes de difusión del adsorbato en la fase sólida y fluida [17].

Michaels [28], propone utilizar un coeficiente de transferencia de masa determinado experimentalmente, basándose en el concepto de la *zona de adsorción*; suponiendo que la difusión en la fase fluida es la que controla el proceso de transferencia de masa, el valor del coeficiente para cada experimento, se determina combinando las ecuaciones (38) y (39).

$$k_f a_p = \frac{N_{ToG} \cdot U_L}{Z_A} \quad (40)$$

El valor N_{ToG} puede calcularse por integración numérica con la ecuación (37), y es independiente para cada concentración inicial de adsorbato. El valor de Z_A se calcula con la Ecuación (34), por lo tanto es necesario determinar los tiempos de ruptura y saturación total del lecho para cada experimento. Entonces, es necesario realizar experimentos a diferentes concentraciones y velocidades del fluido, U_L , con el propósito de obtener una correlación del coeficiente en función de la velocidad del fluido, como la que se muestra en la ecuación (41), que pueda ser empleada en intervalos amplios de concentración y flujo, con el propósito de emplearla en el diseño de torres de adsorción a mayor escala.

$$k_f a_p = r \cdot f(U_L) = r \cdot U_L^b \quad (41)$$

Aunque el autor del modelo toma como aproximación que la transferencia de masa controlante es la de la fase fluida, considerar también la influencia de la transferencia de masa en la fase sólida, como se muestra en la ecuación (6) complementa este modelo para el diseño de columnas de adsorción.

De acuerdo con el modelo planteado por Michaels, se definen unos nuevos parámetros y variables para realizar el diseño de columnas de adsorción. El

grado de saturación del lecho, GS, se establece en el punto de ruptura por medio de la ecuación (42).

$$GS = \frac{Z - f \cdot Z_A}{Z} \quad (42)$$

La fracción de adsorbente que puede retener adsorbato en la zona de adsorción, f , puede ser calculada suponiendo que para cualquier Z menor que Z_A , el valor de H_{ToG} permanece constante al cambiar las concentraciones. Entonces, la relación entre Z y Z_A es la que se muestra en la ecuación (43).

$$\frac{Z|_Y}{Z_A} = \frac{V - V_B}{V_A} = \frac{\int_{Y_B}^Y \frac{dY}{Y - Y^*}}{\int_{Y_B}^{Y_E} \frac{dY}{Y - Y^*}} \quad (43)$$

La fracción de adsorbente que puede retener adsorbato en la zona de adsorción, f , puede ser calculada con la ecuación (44).

$$f = \int_0^{1.0} \left(1 - \frac{Y}{Y_0}\right) \cdot d \frac{V - V_B}{V_A} \quad (44)$$

La masa de adsorbato retenida por el adsorbente por unidad de área transversal de la columna hasta el punto de ruptura, W_{Rupt} , se calcula con la ecuación (45).

$$W_{Rupt} = \frac{W_{Ads}}{A_T} \cdot GS \cdot X_T \quad (45)$$

En donde, W_{Ads} es la masa del adsorbente.

El flujo másico de adsorbato alimentado por unidad de área transversal, G_{SP} , se determina por la ecuación (46).

$$G_{SP} = U_L \cdot Y_0 \quad (46)$$

Una relación que permite calcular el tiempo de ruptura, t_B de la torre según las características de la columna, es la que se muestra en la ecuación (47).

$$t_B = \frac{W_{Rupt}}{G_{SP}} \quad (47)$$

A partir de las ecuaciones descritas en este modelo, es posible obtener una secuencia de cálculo que permita realizar el diseño de columnas de adsorción dependiendo de las condiciones de operación.

3. DESARROLLO DE UN SOFTWARE PARA EL DISEÑO Y SIMULACIÓN DE COLUMNAS DE ADSORCIÓN

3.1 SELECCIÓN DEL MODELO

Con base en los fundamentos teóricos planteados en el apartado 2, se escogió el modelo propuesto por Michaels como el adecuado para el diseño de columnas de adsorción. Mediante el desarrollo de este método es posible calcular la altura del lecho de adsorción para las condiciones de operación que se requieran.

Para la simulación del proceso se resuelven simultáneamente las ecuaciones (16) y (17), derivadas del balance de adsorbato en un elemento diferencial de la columna. Mediante esta solución es posible obtener la *curva de ruptura* característica para la columna diseñada. El nivel de precisión que se puede obtener depende fundamentalmente de la precisión de los datos que permiten calcular los parámetros característicos del sistema, entre los que se encuentran los coeficientes de difusión y de transferencia de adsorbato en la fase fluida y en la fase sólida, y los parámetros de la ecuación de equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente. El método numérico que se utiliza para la solución del sistema de ecuaciones es el que se basa en diferencias finitas [20], y permite, por medio de aproximaciones sucesivas obtener la variación de la concentración del efluente de la torre de adsorción en función del tiempo de operación de la misma (*Curva de ruptura*). El método de diferencias finitas se describe en el anexo A.

La caída de presión, ΔP , es un factor importante en el diseño de columnas de lecho fijo, puede ser calculada basándose en la correlación de Leva [17],

por medio de la ecuación (48), la cual es válida en todo régimen de flujo para un líquido incompresible que atraviesa el lecho.

$$\Delta P = \frac{2 \cdot f_m \cdot F^2 \cdot \rho \cdot Z \cdot (1 - \varepsilon)^{3-n}}{D_{PP} \cdot A_T^2 \cdot \Phi_S^{3-n} \cdot \varepsilon^3} \quad (48)$$

En donde, Re' es el número de Reynolds modificado, n es un exponente, función del número de Reynolds modificado; D_{PP} es el diámetro promedio de la partícula, definido como el diámetro de una esfera del mismo volumen de la partícula; Φ_S es el factor de forma del sólido, definido como el cociente del área de una esfera equivalente al volumen de la partícula dividido por la superficie real de la misma, f_m es el factor de fricción, función de Re' .

El número de Reynolds modificado, Re' , se calcula mediante la ecuación (49).

$$Re' = \frac{D_{PP} \cdot U_L \cdot \rho}{\mu} \quad (49)$$

En donde, μ : corresponde a la viscosidad de la solución.

Los parámetros f_m y n deben ser calculados a partir de correlaciones en función del número de Reynolds modificado [17].

El factor de forma, Φ_S , se define como el cociente del área de una esfera equivalente al volumen de la partícula dividido por la superficie real de la misma, es un parámetro adimensional. Para partículas esféricas $\Phi_S = 1$; en el caso de que el adsorbente sea un pellet cilíndrico, se puede calcular con la ecuación (50).

$$\Phi_s = \frac{4.\pi.R^2}{\pi.d_p.L + 2.\pi.\frac{d_p^2}{4}} \quad (50)$$

En donde, R es el radio de una esfera equivalente, L es la Longitud del pellet.

Para otras formas de partícula, el factor de forma puede calcularse fácilmente o encontrarse en tablas en la literatura [16].

3.2 DESARROLLO DEL SOFTWARE

Se escogió como ambiente de programación la herramienta Visual Basic 6.0 para la elaboración de un software que permite dimensionalizar columnas de adsorción y al mismo tiempo realizar la simulación del proceso. Internamente también se hace el cálculo de la caída de presión en la columna.

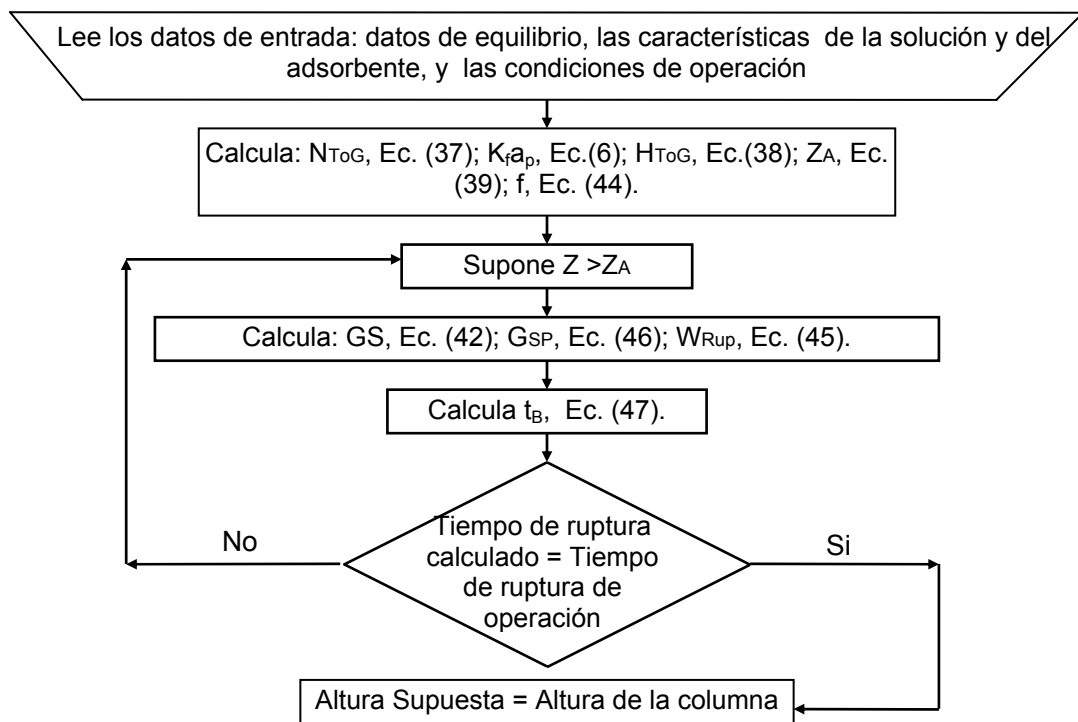
Los datos necesarios para ejecutar el *software* son:

- Datos de equilibrio del adsorbente. Puede ingresarse la tabla de datos de equilibrio o los parámetros K y Q del modelo de la isoterma de Langmuir.
- Características del adsorbente: densidad aparente del lecho, ρ_{ads} ; diámetro de partícula, d_p ; longitud de la partícula, L (cuando el adsorbente es un *pellet* cilíndrico); fracción de vacío del lecho, ε ; coeficiente de difusión de la fase sólida, D_s . En el caso en que la partícula sea de forma irregular el programa pide el ingreso del factor de forma.
- Características de la solución a tratar: densidad, ρ ; viscosidad, μ ; valor absoluto de la carga del catión y el anión, n_+ y n_- respectivamente; conductividad iónica límite del catión a dilución infinita, λ_o^+ ; conductividad iónica límite del anión a dilución infinita, λ_o^- .

- Condiciones de operación: concentración inicial de la solución, Y_0 ; flujo volumétrico de alimento, F ; diámetro del lecho, D ; tiempo de operación (corresponde al tiempo de ruptura), t_B ; temperatura absoluta, T .

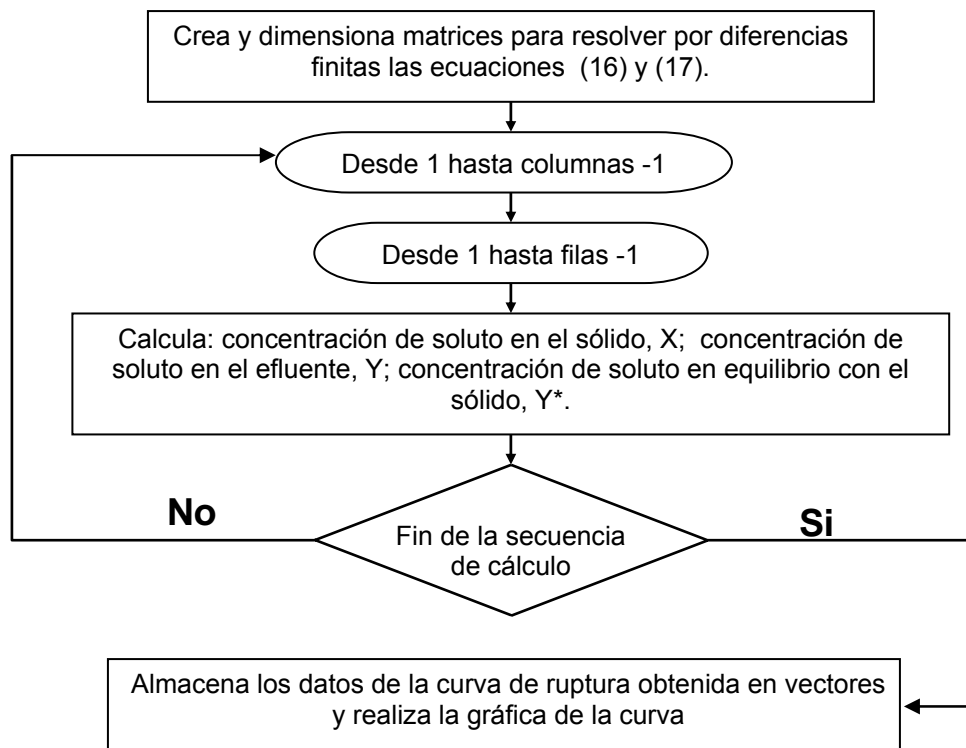
Al software se le dio el nombre de SIMACROM. El algoritmo que ejecuta el programa se divide en tres partes fundamentales. En la primera de ellas (ver Figura 7), se realiza el cálculo de la altura de la columna, para las condiciones de operación requeridas, mediante el método escogido (Método de Michaels).

Figura 7. Primera parte del Algoritmo del programa SIMACROM



Con el dato de altura, se tiene la columna especificada y se realiza entonces la simulación del proceso, la cual consiste en la obtención de la *curva de ruptura*. La secuencia de cálculo de esta sección se muestra en la Figura 8.

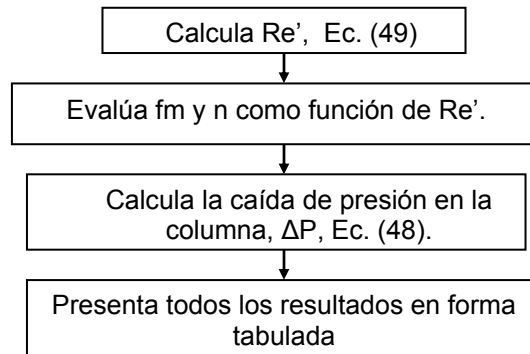
Figura 8. Segunda parte del Algoritmo del programa SIMACROM



El objetivo de esta parte de cálculo del software es ofrecer al usuario la posibilidad de observar el comportamiento de la concentración de la solución en el efluente a lo largo del tiempo de operación de la columna y determinar el tiempo necesario para la saturación total del adsorbente. Además, es una herramienta gráfica que representa el comportamiento de la transferencia de masa dentro de la columna, si la pendiente de la curva es pronunciada, la transferencia de masa es rápida, y se obtiene un adecuado aprovechamiento del lecho, caso contrario ocurre si la pendiente de la curva es extendida. Por lo tanto la herramienta puede guiar al usuario en la elección del mejor diseño al variar las condiciones de operación o las propiedades del material adsorbente.

La tercera parte de cálculo del software consiste en el cálculo de la caída de presión en la columna diseñada, mediante el procedimiento que se muestra en la Figura 9.

Figura 9. Tercera parte del Algoritmo del programa SIMACROM



3.3 VALIDACIÓN DEL SOFTWARE

El objetivo general para el desarrollo del software consistía en obtener una herramienta que pudiera ser utilizada para el diseño y simulación de columnas de adsorción empleando los materiales adsorbentes desarrollados por los grupos de investigación que pertenecen al proyecto V.6 (Desarrollo de adsorbentes para la remoción de metales pesados en efluentes industriales) del programa de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, CYTED. Sin embargo, el software puede ser utilizado para el diseño de columnas de adsorción empleando cualquier adsorbente, siempre y cuando se conozcan las características de equilibrio adsorbato – adsorbente, las características de la solución y del adsorbente.

3.3.1 Validación del software utilizando Gel de Sílice modificada como adsorbente. En este caso se validó el programa utilizando datos experimentales suministrados por el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad de Carabobo (C.I.Q), correspondientes a las pruebas

realizadas en una Unidad de Remoción de Cromo a escala laboratorio [21,29].

Para la validación, se ingresaron al programa las condiciones de operación de dos columnas utilizadas en el laboratorio, con el propósito de corroborar la concordancia entre los datos calculados y los experimentales, principalmente los datos de altura de la columna y tiempo de operación.

Al programa se ingresaron, los parámetros característicos de la ecuación de Langmuir para el sistema Gel de sílice modificada (APG) – Cromo(III) para el material en forma de pellets cilíndricos ($K = 0,0023$ L solución / mg adsorbato y $Q = 10,679$ mg adsorbato/g adsorbente) y las características de la solución y el adsorbente que se detallan en la Tabla 2.

Tabla 2. Características de la solución y del adsorbente ingresadas al programa

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Densidad adsorbente, ρ_{ads}	0,67g/cm ³	Densidad solución, ρ	0,997g/cm ³
Diám. del pellet, d_p	4,4 mm	Carga del catión, n_+	3
Longitud del pellet, L	15 mm	Carga del anión, n_-	2
Fracción de vacío, ϵ	0,36	Conductividad del catión, λ_+^0	0,0067 (m ² /Ω.mol)
Viscosidad solución, μ	0,9 cp	Conductividad del anión, λ_-^0	0,008 (m ² /Ω.mol)

Para la validación se toma como aproximación para los cálculos que la transferencia de masa que predomina es la de la fase fluida.

Las condiciones de operación que se ingresaron al programa se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de operación de la columna 1.

Parámetro	Valor
Temperatura	298,15 K
Tiempo de operación	70 min
Flujo volumétrico de solución, F	0,030 l/min
Diámetro del lecho, D	4 cm
Conc. inicial, Y_0	1563 ppm de Cr^{3+} en agua

Al ejecutar el programa, se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados obtenidos para la columna 1.

PARÁMETRO	VALOR
Altura, Z	66,15 cm
Zona de adsorción, Z_A	39,81 cm
Velocidad del fluido, U_L	2,38 cm / min
Número de Reynolds, Re'	3,34
Caída de presión, ΔP	11,65 Pa

El programa predice también la *curva de ruptura* para la columna diseñada, estos datos se muestran en forma gráfica, como se muestra en la Figura 10 y en forma tabulada como se detalla en el Anexo B.

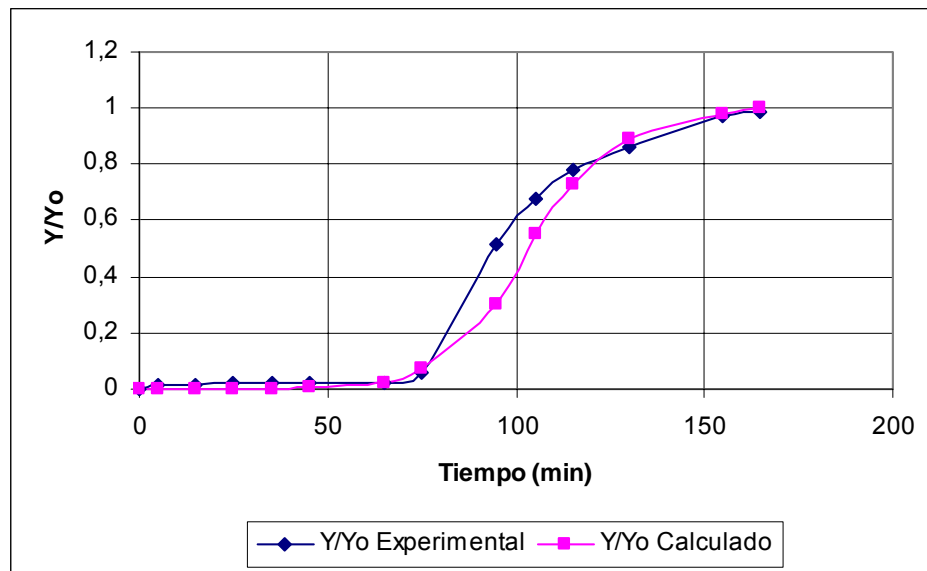
Al analizar la relación de concentraciones Y/Y_0 de la *curva de ruptura* de la tabla o de la gráfica es necesario ubicar el tiempo correspondiente a la relación $Y/Y_0 = 0,05$ y tomar este valor como el tiempo de ruptura calculado (tiempo de operación).

Los resultados obtenidos con el programa fueron comparados con datos de laboratorio, como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Comparación con los resultados obtenidos experimentalmente para la columna 1.

PARÁMETRO	EXPERIMENTAL	CALCULADO	DESVIACIÓN
Altura de la columna	70 cm	66,15 cm	5,5 %
Tiempo de operación	70 min	71 min	1,42 %

Figura 10. Comparación entre las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente y mediante el programa para la columna 1.



El programa también se validó para el sistema APG-Cromo para una segunda columna con las condiciones de operación que se muestran en la Tabla 6, las características de la solución y el adsorbente corresponden a las mostradas en la Tabla 1.

Los resultados obtenidos con estas condiciones se muestran en la Tabla 7. La *curva de ruptura* para esta columna se muestra en la Figura 11.

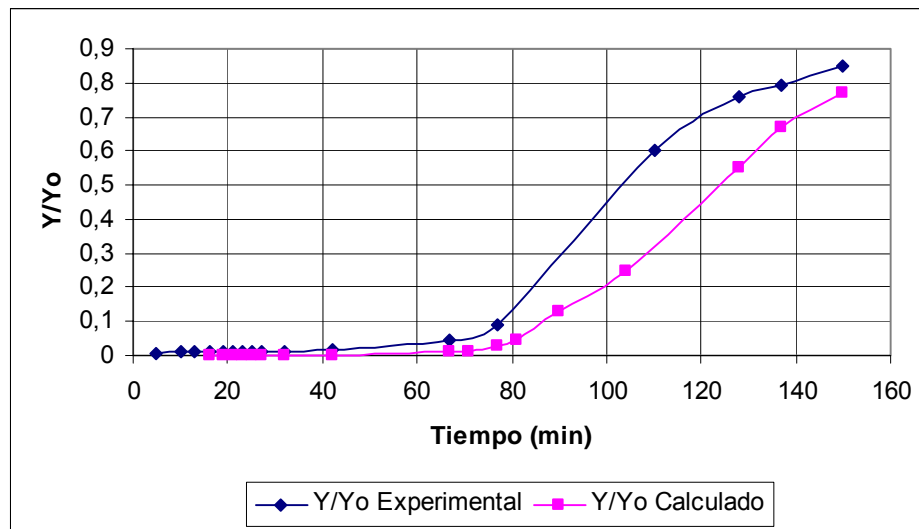
Tabla 6. Condiciones de operación de la columna 2

Parámetro	Valor
Temperatura	298,15 K
Tiempo de operación	80 min
Flujo volumétrico de solución, F	0,084 l/min
Diámetro del lecho, D	8 cm
Conc. inicial, Y_0	1132 ppm de Cr^{3+} en agua

Tabla 7. Resultados obtenidos para la columna 2.

PARÁMETRO	VALOR
Altura, Z	48,5 cm
Zona de adsorción, Z_A	37,84 cm
Velocidad del fluido, U_L	1,67 cm / min
Número de Reynolds, Re'	2,33
Caída de presión, ΔP	5,91 Pa

Figura 11. Comparación entre las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente y mediante el programa para la columna 2



Al comparar los resultados obtenidos con datos de laboratorio se presentan las desviaciones que se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Comparación con los resultados obtenidos experimentalmente para la columna 2.

PARÁMETRO	EXPERIMENTAL	CALCULADO	DESVIACIÓN
Altura de la columna	55,7 cm	48,5 cm	12,92 %
Tiempo de operación	80 min	82,5 min	3,12 %

Al analizar los resultados obtenidos en las dos corridas descritas anteriormente se puede verificar que los resultados arrojados por el programa están de acuerdo con lo esperado, ya que se observa que el tiempo de ruptura presenta una relación inversa con la velocidad del flujo y la concentración inicial de la alimentación.

La desviación de los resultados obtenidos está relacionada con el cálculo del coeficiente global de transferencia de masa, el cual implica la existencia de un coeficiente para la fase fluida y para la fase sólida. Sin embargo, debido a la falta del dato de el coeficiente efectivo de difusión de la fase sólida para el sistema adsorbato-adsorbente en este caso de estudio, se esta considerando como predominante la transferencia de masa de la fase fluida.

Otro factor que está relacionado con las desviaciones son las suposiciones empleadas en la simplificación del balance de adsorbato en un elemento diferencial de la columna, debido a que en estas simplificaciones se tiene en cuenta que el régimen de flujo debe ser alto para despreciar el término de la ecuación relacionado con el coeficiente de dispersión axial, y en las validaciones realizadas el régimen de flujo es laminar.

Otra fuente de error se atribuye al cálculo del coeficiente de difusión de la solución de sulfato básico de cromo. La correlación utilizada considera la presencia sólo de dos iones en solución en este caso Cr^{3+} y SO_4^{2-} , y en realidad el sulfato básico de cromo introduce iones OH^- al medio acuoso y el agua si no es desionizada introduce a la solución iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , lo que provoca que la conductancia equivalente a dilución infinita del sistema sea afectada y por lo tanto la difusividad de los iones en solución disminuya, esto causa una disminución de la velocidad de transferencia de masa en las condiciones reales por lo que las curvas experimentales exhiben pendientes mucho menores que las de las curvas calculadas. Además no se puede descartar la posibilidad que los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , también se adsorban en la superficie del adsorbente.

En el Anexo B. se muestran los pasos para el ingreso de los datos al programa y los resultados obtenidos para la validación del mismo con APG como material adsorbente para las condiciones de operación que se detallan en la Tabla 2.

3.3.2 Evaluación del software con otros materiales adsorbentes. Los grupos de investigación pertenecientes al proyecto V.6 CYTED han desarrollado materiales adsorbentes, con los cuales ha sido posible remover el cromo con eficiencia de las aguas tratadas de tenerías. Entre estos materiales se encuentran la arcilla activada desarrollada en el CETMIC, en Argentina, el Gel de sílice modificado (Aminopropilgel, APG) desarrollado en el CIQ de la universidad de Carabobo en Venezuela y la zeolita para el intercambio iónico desarrollada en la Universidad de Maringá en Brasil [5,7,8]. Estos grupos de investigación han hecho ensayos con columnas a escala laboratorio (1 cm de diámetro y 10 cm de altura), y con valores bajos de flujo ($1,4 \cdot 10^{-3}$ litros/min o menos). Al ejecutar el programa con las condiciones de laboratorio propuestas por estos grupos, se encontró una

desviación mucho mayor a la resultante con APG desarrollado en Venezuela, debido a los bajos regimenes de flujo que manejan estas columnas, los cuales se alejan de las consideraciones que se involucran en los modelos.

Por tal motivo se procedió a plantear para estos materiales un procedimiento de comparación a las condiciones de laboratorio trabajadas en el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad de Carabobo (Venezuela) para los tres materiales y así plantear un parámetro de eficiencia relacionado con la altura de la torre y el tiempo de operación. Los datos que se mantienen fijos son las condiciones de operación, las cuales se tomaron iguales a las que se detallan en la Tabla 3.

Para cada uno de los materiales se definieron las condiciones de equilibrio adsorbato–adsorbente mediante los parámetros de la isoterma de Langmuir, los cuales se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros de la Isoterma de Langmuir para cada adsorbente

Material	Parámetro (K) Isoterma de Langmuir L SOLUCIÓN / MG ADSORBATO	Parámetro (Q) Isoterma de Langmuir MG ADSORBATO/ G ADSORBENTE
APG (Venezuela)	0,0023	10,679
Arcilla activada (Argentina)	0,0489	38,626
Zeolita de Intercambio (Brasil)	0,1331	68,091

En la Tabla 10 se presentan las características de los adsorbentes.

Tabla 10. Propiedades físicas de los adsorbentes

Material	Diámetro de partícula (MM)	Densidad adsorbente (G/CM³)	Fracción de vacío
APG (Venezuela)	4,4	0,67595	0,3665
Arcilla activada (Argentina)	1	0,563	0,4
Zeolita de Intercambio (Brasil)	0,18	0,440	0,5

Al ejecutar el software para el cálculo de la altura de la columna a las condiciones de operación mostradas en la Tabla 3 con cada material, se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Altura obtenida con cada material

Material	Altura (cm)	Zona de adsorción, Z_A (cm)	Caída de presión (Pa)
APG (Venezuela)	66,15	39,81	11,65
Arcilla activada (Argentina)	13,59	2,84	54,75
Zeolita de Intercambio (Brasil)	8,86	1,21	392

Al analizar estos resultados se observa que a las condiciones experimentales planteadas, para obtener iguales porcentaje de remoción de cromo durante el mismo tiempo de operación (70 min) para los tres adsorbentes, se requeriría una columna de menor altura al emplear la zeolita de intercambio, Na-X, elaborada en Brasil y una de mayor altura con el material de Venezuela. Estos valores son una aproximación que puede ser verificada por medio de la respectiva experimentación.

Las curvas de ruptura característica para cada material adsorbente, a las condiciones de operación de la Tabla 3 se muestran en las Figuras 12 a 14.

Figura 12. Curva de Ruptura para el APG (Venezuela)

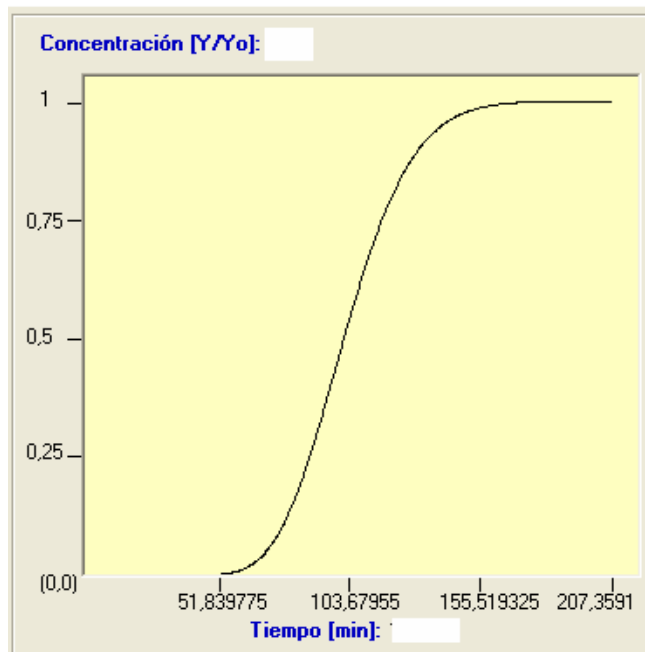


Figura 13. Curva de ruptura para la Arcilla activada (Argentina)

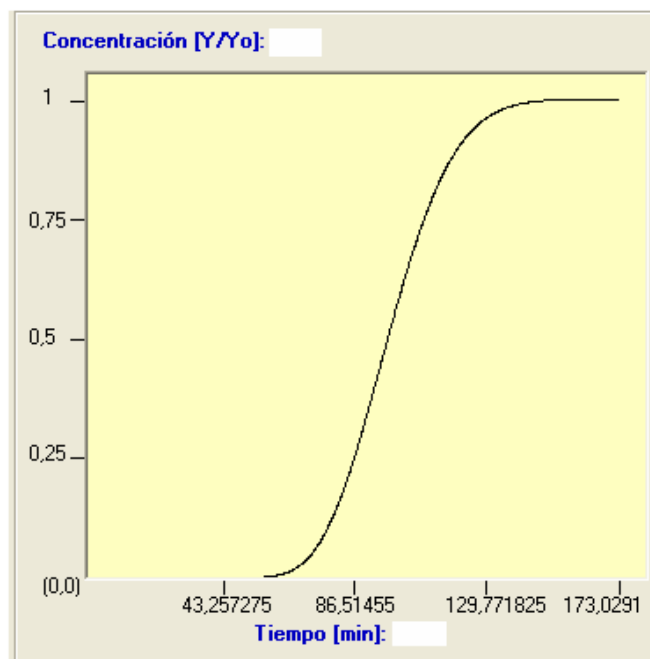
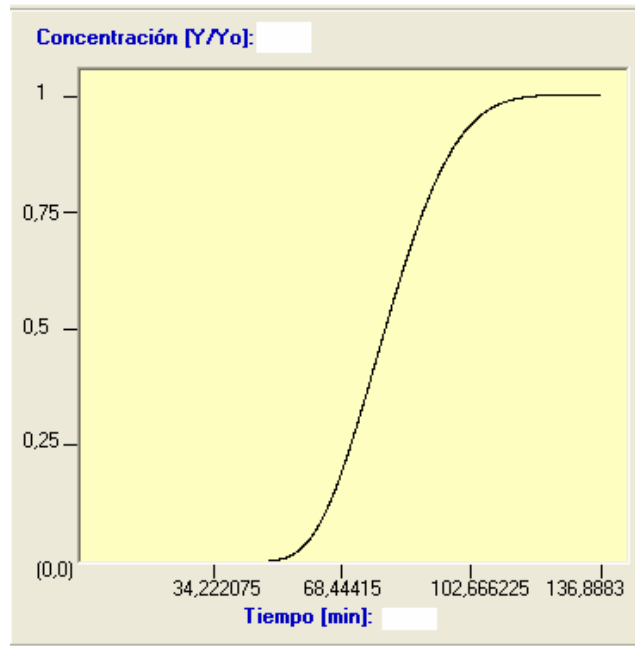


Figura 14. Curva de ruptura para la Zeolita NaX (Brasil)



Si se detallan las curvas anteriores, se observa que la obtenida para el material APG, es más extendida en comparación con las curvas de la Zeolita NaX y de la arcilla activada, para las condiciones de operación planteadas. Esto se debe a que la relación de alturas (Altura de la columna/ Altura de la zona de adsorción) es menor para este material, lo cual indica que con el APG se obtiene una transferencia de masa más lenta con relación a los otros dos adsorbentes, y por lo tanto no se aprovecha la capacidad total del adsorbente para dichas condiciones.

El empleo de materiales peletizados como el APG es un caso particular, ya que para su constitución requieren del uso de aglutinantes como una arcilla inerte a la adsorción del cromo; Es necesario tener en cuenta que la presencia de esta sustancia reduce la capacidad de adsorción, en el caso del APG hasta en un 56,8% en relación al material en polvo [21]. Sin embargo, el uso de pellets puede ser conveniente para la operación en columnas debido

a que el adsorbente en polvo puede causar obstrucción del flujo por apelmazamiento.

Paralelo al cálculo de la altura se analizó la caída de presión en las columnas, y se encontró que el material APG de Venezuela presenta la menor caída de presión. Esto se puede explicar por el tamaño de la partícula (4.4 mm) el cual es mayor al de los otros adsorbentes y al analizar la correlación para el cálculo de la caída de presión, ecuación (48), se verifica la relación inversa que tiene el diámetro de partícula con esta magnitud.

Con este análisis se pretende plantear las consideraciones que se deben tener al momento de realizar un diseño adecuado para una columna de adsorción. Por ejemplo al emplear el adsorbente APG se tiene una capacidad de adsorción reducida pero una mayor facilidad de manejo a costa de su mayor tamaño de partícula y una menor caída de presión.

3.4 CONSIDERACIONES DE DISEÑO

En esta sección se plantean las consideraciones limitantes de este estudio si se pretende evaluar el software para el diseño de columnas de adsorción a una escala mayor a la de las validaciones hechas.

Una consideración a tener en cuenta para el diseño de las columnas de adsorción es el régimen de flujo (Número de Reynolds) que asegure una operación adecuada. Dicha operación se puede definir como aquella que garantiza una transferencia de masa rápida y un mayor aprovechamiento de la capacidad del adsorbente del lecho. De la información obtenida en la literatura relacionada con la transferencia de masa, se encontró que aquellas columnas que presentan una curva de ruptura de pendiente pronunciada, manifiestan una transferencia de masa rápida y una relación de alturas

(Altura de la columna/Altura de Zona de adsorción) elevada. También se encontró que la transferencia de masa está influenciada tanto por la transferencia en la fase fluida como en la fase sólida, como se observó en la ecuación (6), en la cual se observa que independientemente de cual de los coeficientes sea mayor, el de la fase sólida o el de la fase fluida, el coeficiente global (K_{faP}) incluye en su resultado la ocurrencia de ambos mecanismos.

Para encontrar el régimen de flujo adecuado para el diseño de las columnas se realizaron simulaciones consecutivas tomando como material adsorbente el Aminopropilgel (APG). Inicialmente se escogió un valor de flujo y una concentración inicial de adsorbato en la solución, se variaron los valores del diámetro de la columna y por lo tanto el régimen de flujo, para observar la variación en la pendiente de las curvas de ruptura obtenidas. Este procedimiento se realizó, primero tomando en cuenta que la transferencia de masa que predomina es la de la fase fluida, luego que la que predomina es la de la fase sólida y posteriormente que ambas resistencias tenían el mismo orden de magnitud, con el propósito de evaluar en forma global la influencia de la variación del régimen de flujo. Al analizar todas las simulaciones se encontró que independiente a cual transferencia de masa predomine, si se opera la columna con un régimen de flujo turbulento la pendiente de la curva es más pronunciada, en comparación con la obtenida en régimen laminar y de transición. De igual forma, los valores de la relación de alturas (Altura de la columna/Altura de Zona de adsorción), para régimen turbulento también fueron mayores, con lo que se obtiene una transferencia de masa rápida y un mejor aprovechamiento del lecho, lo cual según lo expuesto en la literatura es lo conveniente para la operación.

Posteriormente, se evaluaron las diferencias en las pendientes de las curvas de ruptura obtenidas al operar la columna para un régimen de flujo turbulento

($Re \geq 100$) y se observó que a medida que el valor del número de Reynolds aumenta, el cambio en la pendiente se hace menos significativo.

Del análisis anterior se puede concluir que operar la columna con un régimen de flujo turbulento es adecuado. Sin embargo, operarla con un Reynolds mayor a 100 no tendría una incidencia considerable en el aprovechamiento del lecho y presentaría además como desventaja un aumento en la caída de presión en la columna.

Además si se considera que el régimen de flujo para el diseño debe ser turbulento, se cumple la consideración tenida en cuenta en la simplificación del balance de adsorbato, en la que se desprecia el término de dispersión axial.

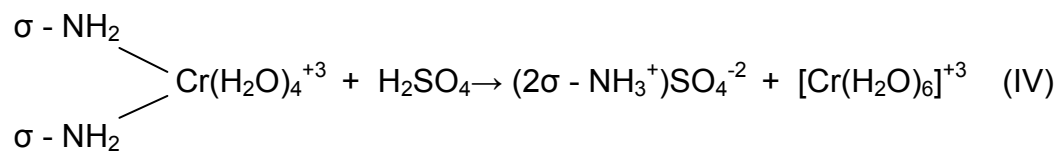
Por lo tanto, para el diseño de columnas de adsorción a una escala mayor a la laboratorio, se recomienda que el valor máximo del Reynolds sea 100; con esta velocidad de flujo, se obtiene una transferencia de masa rápida y mejor empleo del lecho. Sin embargo el usuario puede decidir si esta recomendación le conviene, ya que en base a los resultados que obtenga con la simulación se pueden escoger las condiciones adecuadas para el diseño, teniendo en cuenta las características del adsorbente.

4. DISEÑO DE UN SISTEMA PARA LA REMOCIÓN DE CROMO DEL AGUA TRATADA DE UNA TENERÍA Y LA POSTERIOR REACTIVACIÓN DEL ADSORBENTE

4.1 SELECCIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE

Para diseñar y simular una columna adecuada para el tratamiento de las aguas residuales de una tenería, se seleccionó como material adsorbente el gel de sílice modificado (APG) en forma de pellets; material elaborado en el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad de Carabobo (Venezuela). La selección se basó entre otras cosas, a que para este material se disponen de los datos de equilibrio en un intervalo mayor de concentración, esto en comparación con los datos de la Zeolita Na-X desarrollada en Brasil y la arcilla activada desarrollada en Argentina [5,8]. Por otro lado este material ha sido caracterizado de forma más completa que los demás y se conocen las condiciones para la desorción del material y su reactivación, lo cual permite diseñar un sistema completo. Además, operar las columnas con materiales peletizados ofrece ventajas como una menor caída de presión y facilidad en el manejo de sólidos ya que no se presenta apelmazamiento luego de la operación.

El cromo contenido en el APG después de la operación puede desorberse empleando H_2SO_4 (ácido sulfúrico) 0.05 M, de acuerdo a la siguiente reacción [21]:



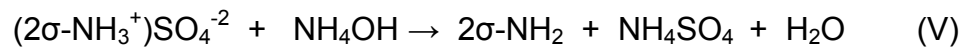
Para obtener eficiencia en la desorción, experimentalmente se encontró que el tiempo de contacto entre el ácido sulfúrico y el adsorbente con cromo debe ser 3 horas cuando la solución inicial que se hace fluir a través del lecho para la adsorción tiene una concentración cercana a 1700 ppm de cromo en agua [21].

El volumen de ácido sulfúrico que debe emplearse durante la desorción de cromo del material, V_A , se calcula con la ecuación (51).

$$V_A = \frac{W_{Rupt} \cdot A_T}{Y_{Rec}} \quad (51)$$

En donde: Y_{Rec} : Concentración a la cual se desea recuperar el adsorbato [masa de adsorbato/ volumen de solución].

El APG puede reactivarse mediante tratamiento con NH_4OH (Hidróxido de amonio) 0.1 M con el propósito de reestablecer los grupos amino, la reacción que tiene lugar es la siguiente:



Experimentalmente se determinó que para reactivar el material es necesario que la solución de NH_4OH y el material estén en contacto por 5 horas cuando la solución inicial que se hace fluir a través del lecho para la adsorción tiene una concentración cercana a 1700 ppm de cromo en agua. El volumen de hidróxido de amonio necesario para la reactivación del material, V_N , se calcula con la ecuación (52) [21].

$$V_N = W_{ads} \cdot R_n \quad (52)$$

En donde: R_n es la relación de volumen de NH_4OH a masa de APG (0.007 Litros de solución de NH_4OH 0.1M /g APG).

En estudios experimentales se determinó que el APG en forma de pellets puede ser regenerado tres veces, luego de estas la pérdida de capacidad de adsorción del material es apreciable y se observa la persistencia de un leve color verde sobre la superficie de los pellets que indica la presencia de cromo anclado irreversiblemente sobre estos.

4.2 CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA

Para realizar el diseño se tiene en cuenta que la solución contaminada, es la que proviene de etapas previas en las cuales, se han eliminado los residuos sólidos, la mayor cantidad de la carga orgánica y demás contaminantes, pero que contiene el cromo que no pudo ser reutilizado en el proceso o eliminado por métodos fisicoquímicos, con el propósito que el agua a descontaminar contenga esencialmente cromo y no se presenten interferencias que afecten el funcionamiento de la columna. Esta consideración debe ser verificada mediante análisis de laboratorio.

Para el realizar el diseño del proceso, se tomaron los datos de flujo y concentración de cromo del efluente de vertimiento de una empresa con una producción aproximada de 10000 pieles/mes, la cual genera un promedio diario de vertimiento de 2 horas a flujo promedio de 138 litros/minuto, a concentración de 1850 ppm de cromo en agua [4,12].

4.2.1 Diseño de la columna de adsorción. Para el cálculo de las dimensiones de la columna de adsorción, al software se ingresaron las condiciones de diseño que se describen en la tabla 12. El flujo volumétrico de

solución a descontaminar y el tiempo de operación corresponden al flujo y al tiempo de vertimiento del efluente de la empresa respectivamente.

Tabla 12. Condiciones de operación para el diseño de la columna de adsorción con APG

PARAMETRO	VALOR
Flujo, F	138 litros/min
Concentración, Y_0	1850 ppm
Temperatura, T	298,15 K
Tiempo de operación	120 min

Para el cálculo del diámetro de la columna adecuado, se tomó en cuenta la velocidad máxima de flujo, mencionada en el apartado 3 de este trabajo, a la cual se obtiene una curva de ruptura favorable para el proceso y no se presenta caída de presión elevada. Según las características del material y de la solución, para obtener una velocidad de flujo que garantice el reynolds máximo de 100, debe emplearse una columna de 50 cm de diámetro.

Al software se ingresaron los parámetros característicos de la ecuación de Langmuir para el sistema APG (peletizado) – Cromo ($K = 0.0023$ L solución / mg adsorbato y $Q = 10.679$ mg adsorbato/g adsorbente) y las características de la solución y del adsorbente que se muestran en la Tabla 1. Debido a que no se tiene el coeficiente de difusión en la fase sólida para este sistema adsorbato – adsorbente, se aproxima el valor de la resistencia global de transferencia de masa al de la fase fluida.

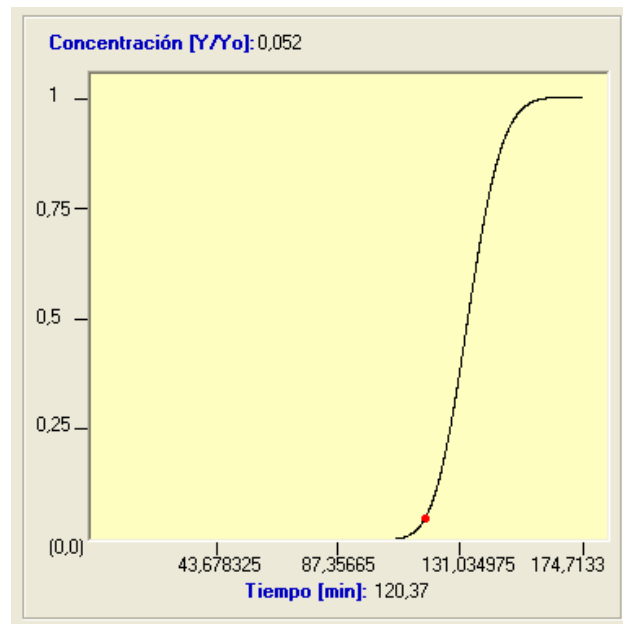
Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Columna diseñada para la operación con APG

PARÁMETRO	VALOR
Altura de lecho empacado, Z	2826 cm
Zona de adsorción, Z_A	204 cm
Diámetro, D	50 cm
Masa de APG	3677,1369 Kg
Número de Reynolds, Re'	100
Caída de presión, ΔP	51352,46 Pa

La curva de ruptura obtenida para esta columna se muestra en la Figura 15, claramente se observa que la transferencia de masa es rápida debido a la elevada pendiente de la curva, lo cual favorece el proceso, debido a que se logra una mejor utilización del lecho [15]. Además se observa que si se opera más allá del punto de ruptura ($Y/Y_0 = 0.05$), la concentración del efluente de salida aumenta rápidamente y que el lecho se satura completamente si se opera a las condiciones de flujo y concentración de la Tabla 13, en un tiempo de 160 minutos aproximadamente.

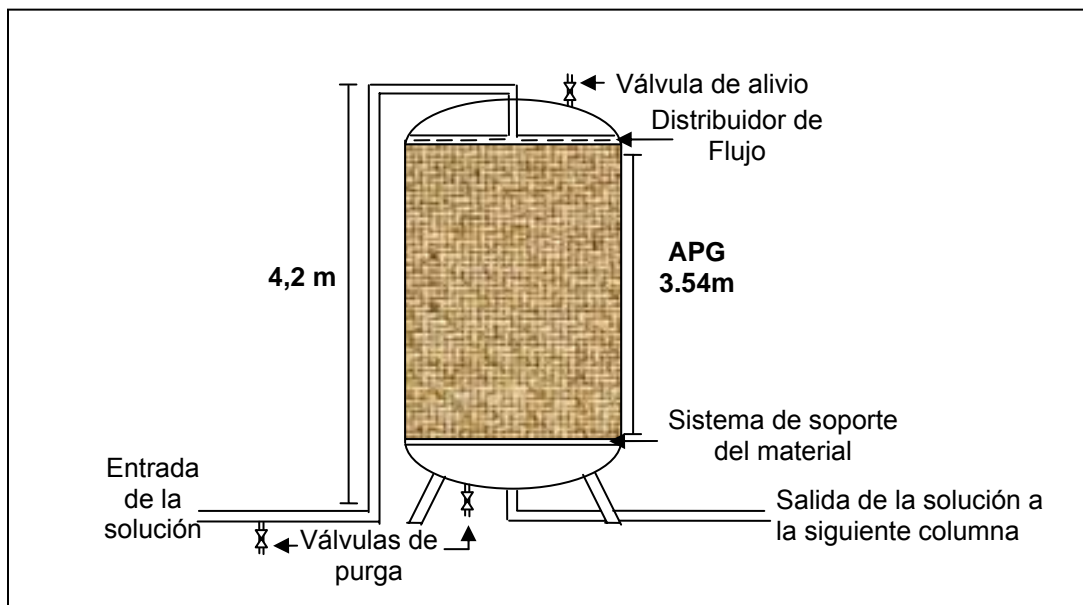
Figura 15. Curva de ruptura obtenida para las condiciones de operación



Debido a la diferencia entre la altura de lecho empacado en la columna y el diámetro de la misma, la columna puede ser dividida en varias columnas de menor longitud e igual diámetro que operen en serie. En este caso se dividió el lecho empacado en 8 columnas, con el propósito de que la altura de las mismas sea adecuada para una fácil construcción, carga del adsorbente e instalación en la empresa.

Un esquema de la entrada y salida del fluido en una de las columnas y la disposición del relleno se muestra en la Figura 16. Es usual que en este tipo de columnas se disponga de un soporte para el lecho constituido por una serie de capas enrejados que impiden el paso de las partículas a través de ellas. Además, en los sistemas sólido-líquido se recomienda incorporar un distribuidor de flujo, consistente en una sola entrada a la columna que enlaza con varias tuberías formando ramas, normalmente perforadas a lo largo de su longitud, para conseguir flujos iguales por área transversal de lecho para alcanzar el máximo de utilización del adsorbente.

Figura 16. Esquema general de una de las columnas de adsorción



El material de construcción para las columnas debe ser acero inoxidable debido a la corrosión que generan las sustancias involucradas en el proceso. Cada columna tiene las especificaciones que se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Especificaciones de las columnas empacadas.

PARÁMETRO	VALOR
Altura total	4,2 m
Altura empacada con APG	3.54 m
Diámetro de la columna	0.5 m

4.2.2 Descripción general del proceso. En la Figura 17 se muestra la vista en planta del sistema propuesto en el presente trabajo, para la adsorción de cromo utilizando APG como material adsorbente, la recuperación del cromo en la etapa de desorción y la reactivación del material adsorbente. Se considera que el agua residual contaminada con cromo durante la actividad diaria de la empresa, debe conservarse almacenada en un tanque antes de iniciar la remoción del metal en el proceso de adsorción.

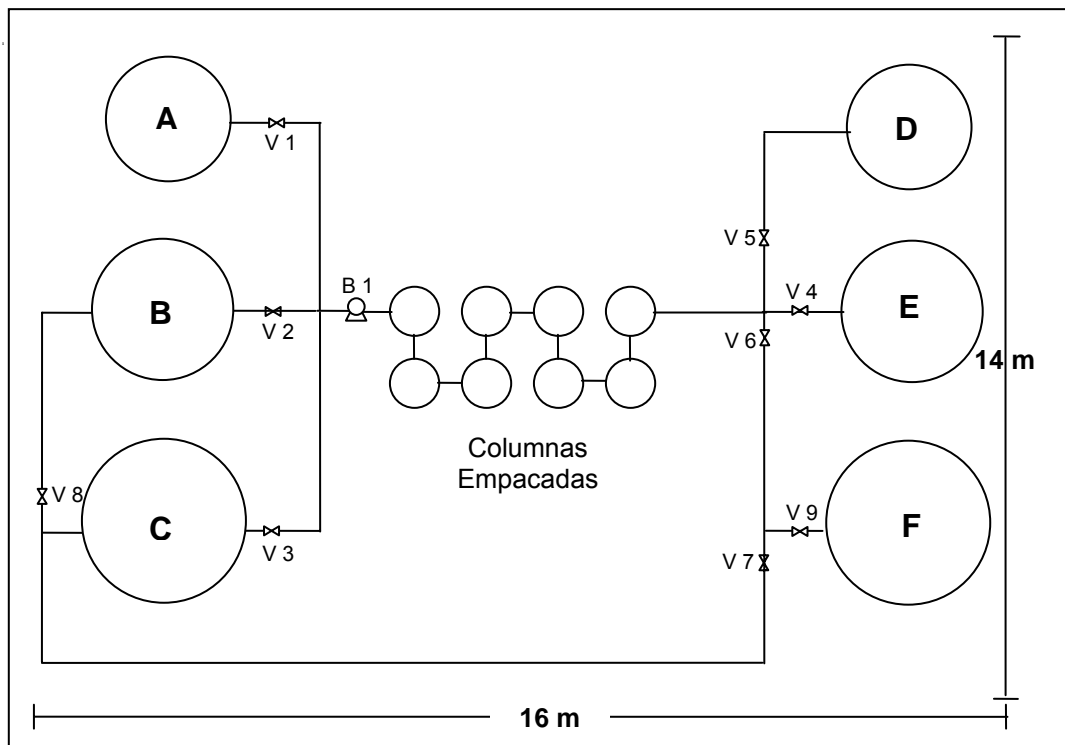
La solución contaminada con cromo debe bombearse desde el fondo del tanque de almacenamiento **A**, pasar por el sistema de columnas y descargarse en la parte superior del tanque **D**. Para esto deben estar abiertas las válvulas V1 y V5 solamente. Esta agua puede ser reutilizada por la empresa o puede desecharse directamente.

La solución para la desorción del cromo del APG (H_2SO_4 0.05M), debe bombearse desde el fondo del tanque **B**, pasar por el sistema de columnas y recircularse nuevamente al tanque, por la parte superior del mismo, para lo cual es necesario mantener abiertas las válvulas V2, V6, V7 y V8. Este proceso se lleva a cabo durante 3 horas, periodo de tiempo que debe estar

en contacto el APG y la solución de regeneración. Después de éste tiempo la solución final que contiene sulfato de cromo debe ser descargada en la parte superior del tanque **E**, para lo cual es necesario cerrar las válvulas V6, V7 y V8 y abrir la válvula V4. Esta solución posteriormente se incorpora al proceso productivo de curtición, para lo cual es necesario realizar un procedimiento adicional en el cual se concentre el sulfato de cromo, ya que en la solución se encuentra diluido.

La solución para la regeneración (NH_4OH 0.1M) debe bombearse desde el fondo del tanque **C**, pasar por el sistema de columnas y recircularse nuevamente al tanque, por la parte superior del mismo, manteniendo abiertas las válvulas V3, V6 y V7. Este proceso debe llevarse a cabo por 5 horas, tiempo necesario de contacto entre la solución y el APG, después de éste la solución con NH_4OH agotado debe descargarse en la parte superior del tanque **F**, para lo cual es necesario cerrar la válvula V7 y abrir la V9.

Figura 17. Vista en planta del sistema de tratamiento



Las soluciones de ácido sulfúrico y de hidróxido de amonio se bombean al mismo flujo volumétrico que el agua en el proceso inicial de adsorción (138 litros/min). Después de cada etapa del proceso es necesario eliminar la solución que permanece almacenada en el fondo de las columnas, y en las tuberías por medio de las válvulas de purga con el propósito de evitar la mezcla de sustancias.

4.2.3 Diseño de tanques y sistema de bombeo. Para las condiciones de operación de la columna que se detallan en la Tabla 12, se obtiene que la masa total de cromo removida en la operación corresponde a 30.64 Kg. Experimentalmente se determinó que el cromo se desorbe del APG a una concentración inferior a la concentración inicial de adsorbato en la solución que se hace fluir a través del lecho para la adsorción, para este caso se tomará $Y_{Rec} = 1500$ ppm. De las ecuaciones (51) y (52) se obtuvieron los volúmenes de ácido sulfúrico 0.05M y de hidróxido de amonio 0.1M necesarios para la desorción del cromo y la reactivación del APG respectivamente. En la tabla 15 se detallan estos valores.

Tabla 15. Volumen de las soluciones involucradas en el sistema

ETAPA	SOLUCIÓN	VOLUMEN (LITROS)
Adsorción de Cromo	Agua contaminada con 1850 ppm de cromo	16560
Desorción del APG	Ácido sulfúrico 0.05M	20424
Reactivación del APG	Hidróxido de Amonio 0.1 M	25740

Para instalar en la empresa el sistema de tratamiento que se muestra en la Figura 18 es necesario tener una disposición de 224 m². El sistema necesita de 6 tanques, éstos están sobrediseñados un 10%, como factor de seguridad. Las especificaciones se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Especificaciones de los tanques de almacenamiento

TANQUE	VOLUMEN (m³)	DIÁMETRO (m)	ALTURA (m)
A, D	18.22	2.6	2.6
B, E	22.47	3.1	3.1
C, F	28.3	3.3	3.3

Para la construcción de los tanques de almacenamiento es necesario realizar un estudio detallado acerca de los materiales con los cuales se puedan elaborar estos tanques debido a su gran magnitud, debido a que los tanques comerciales para el almacenamiento de estas sustancias no se encuentran disponibles para almacenar el volumen de las soluciones que se involucran en el sistema propuesto.

Debido a la corrosión que generan las sustancias involucradas en el proceso descrito anteriormente, se recomienda que la tubería esté elaborada en acero inoxidable. Para la totalidad del sistema se requieren aproximadamente 90 metros de tubería, la cual se encuentra disponible en el mercado con un diámetro de 2 in. El sistema tiene 9 válvulas, las cuales para este caso se consideran tipo globo. Las especificaciones de la bomba para el proceso se detallan a continuación.

Para calcular la potencia requerida por la bomba B1 es necesario plantear un balance de cantidad de movimiento. La bomba B1 debe ser diseñada para que el líquido se tome desde los tanques de alimentación, pase por el sistema de columnas y posteriormente recircule el líquido al tanque.

Para calcular las características de la bomba, se toma en cuenta el sistema de tubería que va desde el fondo del tanque B, atraviesa el sistema de columnas y recircula el líquido nuevamente al tanque por la parte superior del mismo. Se tomó este sistema debido a que es el que contiene una mayor longitud de tubería y mayor cantidad de accesorios (codos, válvulas), con el

propósito de garantizar que la bomba cumpla con los requerimientos del diseño. El balance de energía mecánica para el sistema se muestra en la ecuación (53).

$$\frac{P_2 - P_1}{\rho} + (h_2 - h_1) \cdot g + \frac{1}{2}(V_2^2 - V_1^2) + \frac{\Delta P}{\rho} + f_B \cdot \left(\frac{L}{D_t}\right) \cdot \frac{V_2^2}{2} + \sum_i \left(e_v \cdot \frac{V_2^2}{2}\right) - W = 0 \quad (53)$$

En donde, el penúltimo término de la ecuación (53) corresponde a las pérdidas de energía en los accesorios, e_v es el coeficiente de pérdidas de energía (para válvulas de globo abiertas es 6 y para codos de 90° estándar es 0.9); g es la aceleración de la gravedad; W es el trabajo de la bomba por unidad de masa; ΔP es la caída de presión en el lecho; P_1 es la presión sobre el tanque B y P_2 es la presión a la salida de la tubería que lleva el líquido nuevamente hasta el tanque. Las dos presiones corresponden a la presión atmosférica, por lo tanto la diferencia es cero; h_1 es el nivel del líquido en el tanque y h_2 es la altura a la cual se vierte nuevamente el líquido sobre este, por lo tanto la diferencia de niveles ($h_2 - h_1$) es cero; V_1 es la velocidad lineal de descenso en el líquido en el tanque, aproximadamente cero, y V_2 es la velocidad del fluido en la tubería; L es la longitud de tubería, D_t es el diámetro de la tubería y f_B es el factor de fricción de tubería recta el cual se encuentra correlacionado en el diagrama de Moody en función del número de Reynolds, el cual se calcula con la ecuación (54).

$$Re = \frac{V_2 \cdot D_t \cdot \rho}{\mu} \quad (54)$$

Para obtener la potencia de la bomba es necesario multiplicar el trabajo por unidad de masa por el flujo másico de solución, L_s , como se muestra en la ecuación (55)

$$Potencia = W \cdot L_s \quad (55)$$

La cabeza total de la bomba, H, se calcula despejando de la ecuación (56).

$$Potencia = H \cdot F \cdot \rho \cdot g \quad (56)$$

En el sistema se emplean además de la solución a descontaminar, soluciones diluidas de ácido sulfúrico e hidróxido de amonio. Para el cálculo de la caída de presión en la columna y para hallar las especificaciones de las bombas, en este caso se toma como aproximación que las propiedades de estas sustancias, densidad y viscosidad son aproximadamente las mismas de la solución a descontaminar (agua con cromo). El sistema tiene las características que se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. Características del sistema de bombeo

PARÁMETRO	VALOR
Cálculo de la potencia de la bomba	
Longitud de la tubería (m)	68
Diámetro de la tubería (m)	0,0508
Número de Codos	40
Número de Válvulas	4
Velocidad del fluido en la tubería, V_2 , (m/s)	1,14
Caída de presión en el lecho, Pa	51352,46
Flujo másico (Kg/s)	2.2931
Potencia (Vatios)	350
Cálculo de la cabeza total, H	
Flujo volumétrico (m^3/s)	0.0023
H, (metros)	15.57

De acuerdo a las características del sistema planteado y con los cálculos anteriores, se encontró que para el sistema de bombeo se requiere una bomba con las características que se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Características de la bomba seleccionada para el sistema

Tipo	Bomba Centrífuga
Material	Plásticos de alta resistencia (NORIT)
Diámetro de succión y descarga	1-1/4"
Voltaje	115/230 Voltios
Potencia	3/4 HP
Eficiencia	60%

Según la curva característica de la bomba seleccionada, la eficiencia correspondiente para la operación es de 60%, y la cabeza neta de succión positiva (NPSH) es de 8 pies.

En esta parte del trabajo, se planteó de forma preliminar un sistema de tratamiento para la remoción de cromo utilizando como material adsorbente el APG, el cual debe ser complementado con el estudio económico correspondiente y un estudio ambiental profundo que involucre el manejo adecuado de los residuos líquidos generados durante la operación.

La importancia del sistema planteado radica en la recuperación del cromo del agua residual, ingresando nuevamente como solución de sulfato de cromo al proceso. Además la reactivación del material después de la desorción es una alternativa favorable para la economía general del proceso.

La evaluación económica de procesos de este tipo sería un aporte importante para la posible comercialización de los materiales desarrollados en este campo por los grupos de investigación involucrados en el proyecto

CYTED V.6 (Desarrollo de adsorbentes para la remoción de metales pesados en efluentes industriales), ya que hasta ahora solo se han evaluado como potenciales para la remoción del cromo de las aguas tratadas de tenerías como solución al problema ambiental que estas empresas generan.

5. CONCLUSIONES

Se desarrolló un software para el diseño y simulación de torres de adsorción, el cual se constituye en una herramienta práctica que puede ser empleada en el diseño de columnas de adsorción para remover el cromo trivalente de las industrias de tenerías. Este software también puede ser empleado en otras empresas para el diseño de columnas de adsorción para descontaminar aguas residuales, siempre y cuando se conozcan los parámetros relacionados con el sistema adsorbato-adsorbente, como la isoterma de equilibrio, las características de la solución y del adsorbente.

Mediante este software se pueden obtener resultados aproximados para el diseño de sistemas de adsorción de cromo en aguas tratadas de tenerías, evitando el montaje de sistemas a escala piloto, los cuales incurren en gastos y requieren condiciones similares a las utilizadas luego en la operación industrial, entre ellas el régimen de flujo.

En las validaciones realizadas, se comprobó que el software genera curvas de ruptura de comportamiento similar a las obtenidas experimentalmente. Las desviaciones que se presentaron se atribuyen especialmente a la aproximación relacionada con el coeficiente de transferencia de masa global, ya que debido a que no se conocen los datos del coeficiente de difusión en la fase sólida para los materiales tenidos en cuenta en este trabajo, se aproximó este coeficiente al de la fase fluida.

Para el diseño del sistema de tratamiento de agua residual de una curtiembre, propuesto en este trabajo, se tuvo en cuenta que la variable principal es la altura del lecho necesaria para tratar el caudal de fluido a una concentración determinada, este resultado, el cálculo de la caída de presión

y la curva de ruptura son los principales aportes del software para el diseño. Además se planteó una configuración de tanques de almacenamiento, líneas de conducción y un sistema de bombeo, necesarios para el adecuado desarrollo de la operación la cual incluye, además de la adsorción de cromo etapas como la recuperación del cromo y la reactivación del material adsorbente. Se tiene para este diseño facilidades para la operación, consecuencia de no requerir complejos sistemas de control, fácil manejo de las sustancias involucradas en el sistema, tales como el ácido sulfúrico y el hidróxido de amonio en bajas concentraciones, simplicidad en el sistema de bombeo y configuración de la tubería.

6. RECOMENDACIONES

Determinar experimentalmente los coeficientes de difusión tanto para la fase líquida como para la fase sólida, así como el coeficiente de dispersión axial, de tal manera que se puedan emplear los modelos en forma completa y así comprobar la importancia de estos fenómenos en la transferencia de masa.

Emplear para la solución de las ecuaciones diferenciales un método diferente de cálculo al empleado en el presente proyecto, con el propósito de verificar si se obtiene mayor precisión.

Evaluar el software con otros sistemas de equilibrio adsorbente-adsorbato, con el fin de comprobar la versatilidad del mismo.

Evaluar para el proceso propuesto, la contaminación que puede generarse debido al empleo del ácido sulfúrico y el hidróxido de amonio.

Evaluar el aspecto económico relacionado con el montaje y operación del proceso propuesto en este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

[1] **DIAZ, G. y LA VERDE, G.** Evaluación del potencial de un material mesoporoso (MCM-41) para la adsorción de iones cromo trivalente y hexavalente en solución acuosa. Valencia 2002. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad de Carabobo. Facultad de Ingeniería.

[2] **SANTOYO, Claudia.** Propuesta para disminuir las concentraciones de cromo, DBO y DQO en los vertimientos de la industria del cuero, con poblaciones microbianas aisladas de sus efluentes. Bucaramanga, 2002. Trabajo de Grado (Especialista en microbiología Industrial). UIS. Facultad de Ciencias.

[3] **GARCÍA, Alexander.** Síntesis y caracterización de un material mesoporoso para la adsorción de iones Cr(III) y Cr(VI) en medio acuoso. Valencia 2001. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad de Carabobo. Facultad de Ingeniería.

[4] **GARCIA, S. e HIGUERA, O.** Reducción del cromo contenido en efluentes líquidos de la industria del cuero, mediante un proceso Adsorción-Desorción con algas marinas. Bucaramanga 2000. Trabajo de Grado (Ingeniera Metalúrgica). UIS. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas.

[5] Desarrollo de adsorbentes para la remoción de metales pesados en efluentes industriales. Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, CYTED, Subprograma V, proyecto V.6. Informe primera reunión de seguimiento, 1999.

[6] PINTO, Jorge. Evaluación de los procesos en la industria de curtiembres y factibilidad de optimización para la reducción de contaminantes en vertimientos líquidos. Bucaramanga, 2002. Tesis de Grado (Especialista en Química Ambiental). UIS. Facultad de Ciencias.

[7] Desarrollo de adsorbentes para la remoción de metales pesados en efluentes industriales. Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, CYTED, Subprograma V, proyecto V.6. Informe quinta reunión de seguimiento, 2003.

[8] Desarrollo de adsorbentes para la remoción de metales pesados en efluentes industriales. Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, CYTED, Subprograma V, proyecto V.6. Informe cuarta reunión de seguimiento, 2001.

[9]. LOPEZ, F.; BARICELLI, P.; LUJANO, E y BOLIVAR, C. Recuperación de Cromo Presente en Aguas de Tenerías. Catalizadores y Adsorbentes para la protección ambiental en la región Iberoamericana. Primera edición. Madrid: Ediciones CYTED, 1998, Pág. 189-193.

[10] GIL, E.; SALDARRIAGA, C y OCAMPO, A. Uso de Cenizas Volantes en la Eliminación de Cr(III) de Aguas Residuales. Catalizadores y Adsorbentes para la protección ambiental en la región Iberoamericana. Primera edición. Madrid: Ediciones CYTED, 1998, Pág. 201-206

[11] GIL, E. y SALDARRIAGA, C. Uso de Cenizas Volantes en la Eliminación de Cr(III) de Aguas Residuales. Revista colombiana de química, 27, 89 (1998). Revista Colombiana de Química, 27, 89 (1998).

[12]. ECHAVARRÍA, A., MORENO, M., RAMIREZ, C., TAMAYO, C y SALDARRIAGA, C. Uso de Bentonita en aguas residuales de curtiembres para la remoción de Cr (III). Revista Colombiana de Química, 27, 83 (1998).

[13] **NÚÑEZ, A.** Recursos minerales de Colombia. Publicación especial Ingeominas, No 1, 1987.

[14] **MUTIS, V.** Recursos minerales de Colombia. Publicación especial Ingeominas, No 13, 1993.

[15] **McCABE, W.; SMITH, J. y HARRIOT, P.** Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. Sexta edición. España: Editorial Mc Graw Hill, 2002. Pág. 877-913.

[16] **TREYBALL, R.** Operaciones de Transferencia de Masa. Segunda edición. México: Mc Graw Hill, 1988, Pág. 625-713.

[17] **PERRY, J.** Manual del Ingeniero Químico. Séptima edición. Mc Graw Hill. Pág.16-1 - 16-37.

[18] **MADDOX, R y HINES, A.** Transferencia de masa, fundamentos y aplicaciones. Primera edición en español. México: Prentice Hall Hispanoamericana, 1987, Pág.481-521.

[19] **BARROS, M.A.; ARROYO, P.A.** Métodos de Adsorción. Problemas ambientales con soluciones catalíticas. Primera edición. Madrid: Ediciones CYTED, 2001, Pág. 76-79.

[20] **CASTILLO, Rafael.** Desarrollo de un programa para la simulación del proceso de Remoción de Cromo(III) en columnas de adsorción de lecho fijo. Valencia, 2001. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad de Carabobo. Facultad de Ingeniería.

[21] ESTEVEZ, Zayda y OCHOA, Miguel. Diseño de un proceso de tratamiento para remoción de metales pesados en aguas residuales. Valencia 1996. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad de Carabobo. Facultad de Ingeniería.

[22] GARDZI, Paula y ALVAREZ, Cricelis. Estudio de la potencialidad del material silícico INT-MM-1 tal cual y modificado superficialmente para la adsorción de iones $Cr^{(iii)}$ y (vi) en medio acuoso. Valencia 2003. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad de Carabobo. Facultad de Ingeniería.

[23] PERRY, J. Manual del Ingeniero Químico. Sexta edición. Mc Graw Hill. Pág. 5-59 - 5-61, 16-1 - 16-37.

[24] SHERWOOD, T.; PIGFORD, R. y WILKE, CH. Mass Transfer. Estados Unidos: Editorial Mc Graw Hill, 1975. Pág. 35, 580.

[25] GEANKOPLIS, C.J. Procesos de transporte y operaciones unitarias. Tercera edición. México: Editorial CECSA, 1998. Pág. 459.

[26] WOLBORSKA, A. Chemical Engineering Journal. 73, 527 (1999).

[27] COLLINS, J.J. Chemical Engineering Progress Symposium Service. 63(74), 31(1967).

[28] MICHAELS, A.S. Industrial Chemical Engineering. 44, 1922 (1952).

[29] CALDERÓN, Carlos y SUPERLANO, Francisco. Construcción de una unidad piloto para la remoción y recuperación de cromo (III) presente en aguas residuales. Valencia 2000. Tesis de grado (Ingeniero Químico). Universidad de Carabobo. Facultad de Ingeniería.

ANEXO A. METODO DE DIFERENCIAS FINITAS

Procedimiento explícito o también llamado método de las características. Se usa para realizar la integración numérica del sistema de ecuaciones diferenciales parciales parabólicas que describe el balance de masa para el caso de estudio, en el que se tienen ecuaciones complejas de velocidad y equilibrio. En este caso se utiliza para un sistema en condiciones isotérmicas y velocidades adimensionales. Este método consiste en la aproximación por diferencia finita a la solución del sistema de ecuaciones. El fundamento de este método puede ser explicado a partir de una función $f = f(x, y)$, los valores de f para los puntos (x, y) y $(x + \Delta x, y + \Delta y)$ están relacionados por la expansión de Taylor de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 f(x + \Delta x, y + \Delta y) &= f(x, y) + \left(\Delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x} + \Delta y \cdot \frac{\partial}{\partial y} \right) f(x, y) \\
 &+ \frac{1}{2!} \cdot \left(\Delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x} + \Delta y \cdot \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 f(x, y) + \dots + \frac{1}{(n-1)!} \cdot \left(\Delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x} + \Delta y \cdot \frac{\partial}{\partial y} \right)^{n-1} f(x, y) \\
 &+ R_n
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

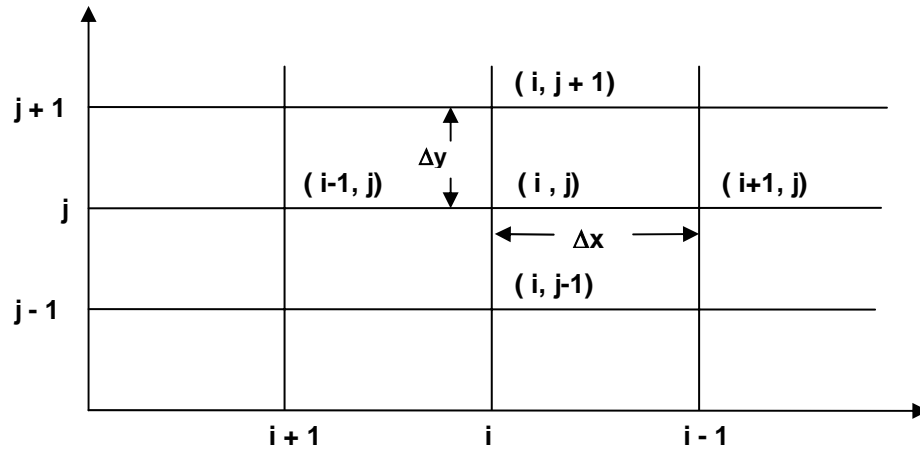
Donde el término residuo está dado por:

$$R_n = \frac{1}{n!} \cdot \left(\Delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x} + \Delta y \cdot \frac{\partial}{\partial y} \right)^n f(x + \varepsilon \cdot \Delta x, y + \varepsilon \cdot \Delta y) \tag{A.2}$$

$$0 < \varepsilon < 1$$

Los puntos en el espacio $(i \cdot \Delta X, j \cdot \Delta Y)$, son también llamados malla de puntos que están alrededor del punto vecino (i, j) como se muestra en la figura 1.

Figura 1. Malla de puntos



Los valores de $f_{i+1, j}$, $f_{i-1, j}$ alrededor del valor central $f_{i, j}$ se obtiene por la expresión de la serie de Taylor con las siguientes ecuaciones:

$$f(i-1, j) = f(i, j) - \Delta x \cdot \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{(\Delta x)^3}{3!} \cdot \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + \frac{(\Delta x)^4}{4!} \cdot \frac{\partial^4 f}{\partial x^4} \quad (\text{A.3})$$

$$f(i+1, j) = f(i, j) + \Delta x \cdot \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{(\Delta x)^3}{3!} \cdot \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + \frac{(\Delta x)^4}{4!} \cdot \frac{\partial^4 f}{\partial x^4} \quad (\text{A.4})$$

De la simplificación de las dos ecuaciones, y por adición o sustracción de una de otra se llega a las siguientes expresiones:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f_{i+1, j} - f_{i, j}}{\Delta x} + 0(\Delta x) \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f_{i-1, j} - f_{i, j}}{\Delta x} + 0(\Delta x) \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f_{i-1,j} - 2 \cdot f_{i,j} + f_{i+1,j}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (\text{A.7})$$

Las ecuaciones A.5, A.6 y A.7 son conocidas como diferencias finitas hacia delante, hacia atrás y central respectivamente.

Para el modelo planteado sólo se puede aplicar la ecuación 5, es decir, la diferencia finita hacia delante. La diferencia finita hacia atrás y la central no son aplicables en este caso, ya que, el valor de la función que se conoce es el inicial y no el final y para estos dos últimos procedimientos se requiere conocer este último valor.

El método de diferencias finitas permite resolver el sistema de ecuaciones en forma sencilla porque reduce el sistema de ecuaciones diferenciales a ecuaciones algebraicas, por lo tanto para cada nuevo punto de las funciones x e y que se evalúa sólo se aplica un cálculo sencillo. Este método presenta la limitación que se deben acotar los máximos incrementos que pueden tomar las variables independientes, para así garantizar la convergencia de las variables dependientes y por lo tanto lograr una exactitud aceptable.

Para obtener la curva de ruptura a partir del balance de adsorbato en la columna, es necesario aplicar el método de diferencia finita hacia delante teniendo presentes las condiciones de borde conocidas. Las ecuaciones (16) y (17) se transforman en las siguientes expresiones [20]:

$$x_{(i,j+1)} = x_{(i,j)} + \Delta \tau \cdot (y_{(i,j)} - x_{(i,j)}) \quad (\text{A.8})$$

$$y_{(i+1,j)} = y_{(i,j)} - \Delta \eta \cdot (y_{(i,j)} - x_{(i,j)}) \quad (\text{A.9})$$

**ANEXO B. INGRESO DE DATOS AL PROGRAMA PARA LA VALIDACIÓN
EN LA COLUMNA 1**

Figura B1. Pantalla de ingreso al programa



Figura B2. Ingreso de las condiciones de operación

The screenshot shows the SIMACROM software interface. The window title is "SIMACROM" and the menu bar contains "Archivo" and "Ayuda". The main area has three tabs: "Condiciones de operación", "Parámetros", and "Resultados". The "Condiciones de operación" tab is selected and contains a "Diseño" section with the following parameters and values:

Parámetro	Valor
Flujo volumétrico de la solución [litros/min]:	0.030
Diámetro de la columna [cm]:	4
Concentración de la solución [ppm]:	1563
Tiempo de operación [min]:	70
Temperatura [K]:	298.15
%Adsorbato en el punto de ruptura	5
%Adsorbato en el punto de saturación	95

At the bottom of the window, there are four buttons: "Cerrar", "Imprimir Resultados", "Imprimir Curva ruptura", and "Activar Solver".

Figura B3. Ingreso de los datos de equilibrio

The image shows a software window titled "SIMACROM" with a menu bar containing "Archivo" and "Ayuda". The window is divided into three tabs: "Condiciones de operación", "Parámetros", and "Resultados". The "Parámetros" tab is active and contains the following elements:

- Datos de Equilibrio**: A section on the left with sub-sections for "Características del adsorbente" and "Características de la solución".
- Model Selection**: Two radio buttons, "Tabla de datos" (unselected) and "isoterma de Langmuir" (selected).
- Ecuación**: A box containing the Langmuir equation:
$$X = \frac{KQY}{1 + KY}$$
- Parameter Inputs**:
 - "Parámetro K [L solución/mg adsorbato]:" with a text box containing "0.0023".
 - "Parámetro Q [mg adsorbato/g adsorbente]:" with a text box containing "10.679".

At the bottom of the window, there are four buttons: "Cerrar", "Imprimir Resultados", "Imprimir Curva ruptura", and "Activar Solver".

Figura B4. Ingreso de las características del adsorbente

The image shows a software window titled 'SIMACROM' with a menu bar containing 'Archivo' and 'Ayuda'. The main interface is divided into three tabs: 'Condiciones de operación', 'Parámetros', and 'Resultados'. The 'Parámetros' tab is active and contains the following fields:

- Adsorbente**
 - Tipo de Material:
 - Forma del material:
 - Esferas
 - Pellets Cilíndricos
 - Otro
 - Diámetro (mm):
 - Altura de la partícula (mm):
 - Densidad del lecho seco [g/cm3]:
 - Fración de vacío [E]:
 - Conc. Inicial de adsorbato en el sólido [mg adsorbato/g adsorbente]:
 - % Expansión por saturación:
 - Coeficiente de difusión del adsorbato en la partícula [cm²/min]:

At the bottom of the window, there are four buttons: 'Cerrar', 'Imprimir Resultados', 'Imprimir Curva ruptura', and 'Activar Solver'.

Figura B5. Ingreso de las características de la solución

The image shows a software window titled 'SIMACROM' with a menu bar containing 'Archivo' and 'Ayuda'. The window is divided into three tabs: 'Condiciones de operación', 'Parámetros', and 'Resultados'. The 'Parámetros' tab is active and contains a section for 'Solución' with the following input fields:

Parámetro	Valor
Densidad de la solución [g/cm ³]:	0.997
Viscosidad de la solución [cp]:	0.9
Carga del catión []:	2
Carga del anión []:	3
Conductividad iónica del catión [m ² /(ohm.mol)]:	0.0067
Conductividad iónica del anión [m ² /(ohm.mol)]:	0.008

At the bottom of the window, there are four buttons: 'Cerrar', 'Imprimir Resultados', 'Imprimir Curva ruptura', and 'Activar Solver'.

Figura B6. Resultados obtenidos

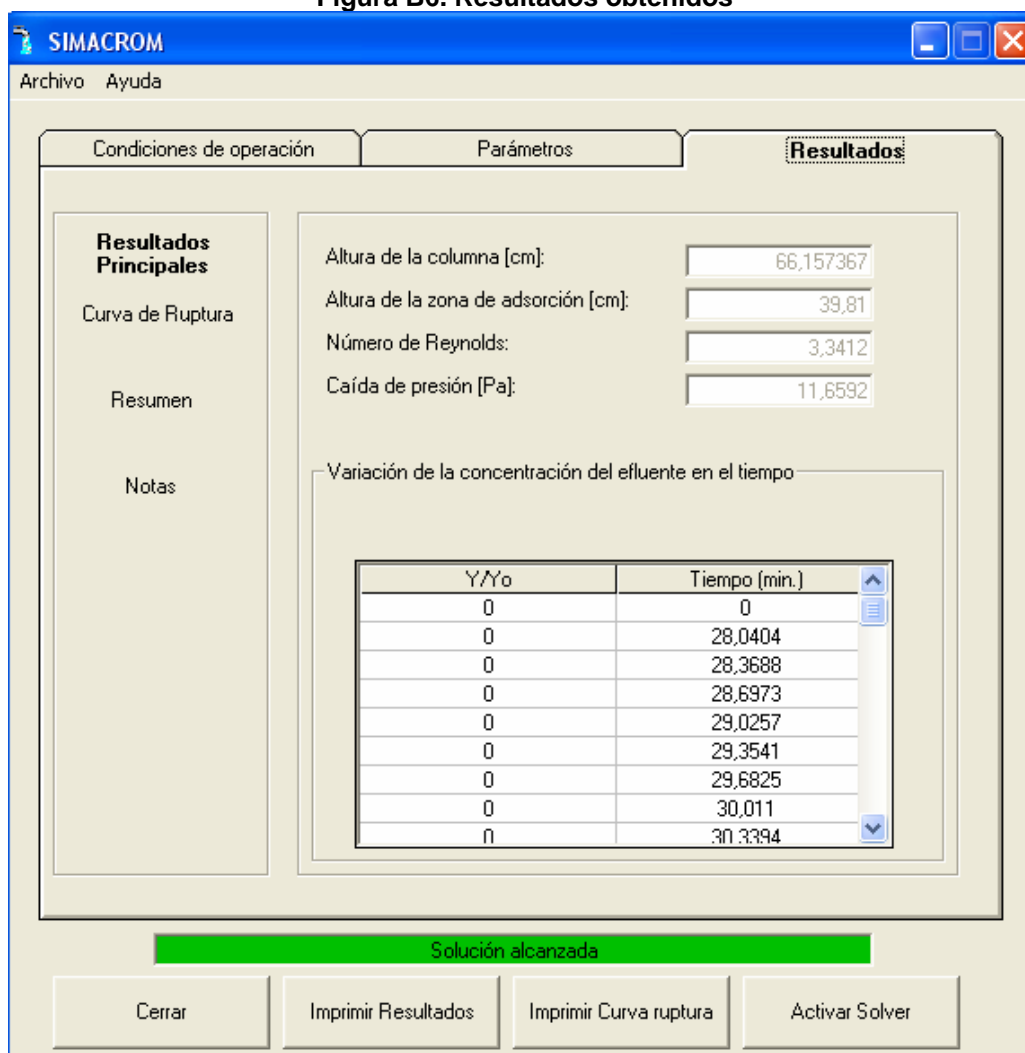


Figura B7. Curva de ruptura obtenida

