



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

***Diseño de un sistema de adsorción
en carbón activado para la
eliminación de cromo hexavalente
en disolución acuosa.***

MEMORIA PRESENTADA POR:

Héctor Bañón Juares

GRADO DE INGENIERIA QUIMICA

Agradecimientos.

Me gustaría agradecer brevemente en este espacio a todas las personas que hoy me han ayudado a llegar hasta aquí.

A mis profesores, que han dedicado su tiempo y sus mejores esfuerzos para brindarnos las herramientas necesarias para aprender y ampliar nuestro conocimiento. A mis familiares que me han respaldado anímicamente y por supuesto económicamente en este camino que para mí no ha sido para nada fácil, especialmente a mis padres. A mis amigos y compañeros de clase, con los cuales hemos formado un grupo que casi podría definirse como familia, y con los cuales he compartido y disfrutado sin lugar a dudas algunos de los momentos más buenos de esta etapa de mi vida, y también otros no tan buenos en los cuales nos hemos apoyado casi sin condicionantes.

Resumen.

En este trabajo se va a hablar de la adsorción del carbón activo para la eliminación de metales pesados y en concreto de cromo hexavalente, que está presente en aguas residuales, tenemos que tener en cuenta de que los procesos de adsorción suelen ser muy comunes en la depuración de aguas, sobre todo como parte del tratamiento global.

Se ha trabajado con carbón activo siendo uno de los mejores adsorbentes con los que se trabaja para este tipo de operación unitaria, por la alta superficie específica y el volumen de poros específico. Para ello en este trabajo se propone caracterizar experimentalmente y modelar una columna empacada de carbón activo granular, para la eliminación del contaminante comentado.

Para ello se va a obtener un equilibrio y una cinética ya que sin estos dos nos sería imposible poder realizar el proyecto. Emplearemos los modelos matemáticos para el equilibrio (Freundlich y Langmuir) y los modelados cinéticos diferentes con el fin de hallar el óptimo (teniendo en cuenta la transferencia de materia interna, y teniendo en cuenta ambas, tanto interna como externa). Una vez se obtengan los parámetros necesarios se procederá al modelado, simulación y diseño de la columna, el objetivo principal, de este trabajo ingenieril.

Indice:

1. Introducción.

- 1.1-Acerca de la especiación y toxicidad de los metales pesados
 - 1.1.1-El cromo
 - 1.1.2- Usos del Cromo en la industria
 - 1.1.3-Contaminación del agua por cromo
- 1.2.-Exposición y efectos de la acumulación de Cromo en diferentes organismos.
- 1.3.-La adsorción (definición y conceptos básicos)
- 1.4.-El adsorbente. El Carbono activo.

2. Definición del objetivo y estrategia a seguir para su consecución.

3. Formulación del problema a resolver.

4. Interacción adsorbente-adsorbato.

- 4.1 Equilibrio de adsorción.
- 4.2 Cinética de adsorción.
 - 4.2.1 Modelos cinéticos.
- 4.3.3.Nuestra cinética en particular.
- 4.3.3.Nuestra cinética en particular.

5. Columna de adsorción.

- 5.1. Modelado matemático.
- 5.2.Cálculo del coeficiente de transferencia de materia externa por correlaciones.
- 5.3. Verificación del modelo con resultados experimentales.

6. Selección de la longitud de columna idónea, resolución del problema.

7. Instalación hidráulica.

8. Estimación económica.

9. Bibliografía.

10. ANEXO (I). Ficha Internacional de seguridad química (CrO₃)

1.Introducción.

En el siguiente trabajo se va a tratar de diseñar, dimensionar y modelar un equipo que lleve a cabo un proceso complejo como es la eliminación de Cr (VI) de aguas residuales industriales, y que a la vez que puede resultar muy importante y de mucha utilidad, por varios motivos que se irán desgranando y viendo a la vez que se va introduciendo la materia y se va contextualizando el proceso y el objetivo en cuestión.

En primer lugar, es importante conocer la materia en cuestión que vamos a tratar, particularmente el Cromo, como un metal pesado, con sus características, como se origina este residuo, y cuáles pueden ser sus efectos en la salud de diversos organismos, que como podremos ver pueden llegar a ser muy perjudiciales según diversos artículos, de ahí que en la legislación se establezca un valor de concentración límite muy bajo de este compuesto para que las aguas que lo contengan puedan ser vertidas.

Es muy importante hablar del proceso físico de la adsorción, pues es el fenómeno que queremos utilizar para conseguir dicha eliminación del Cromo, que sería nuestro adsorbato, del agua residual. Y para ello también es clave elegir un adsorbente adecuado que será el carbono activo, del cual también hablaré.

Una parte crucial también es el equipo, pues al final es aquello que queremos diseñar y que llevará a cabo el objetivo de la eliminación del Cromo (VI), y el diseño de este será determinante en la consecución del objetivo. Por tanto hablaremos del equipo en cuestión, que será una torre de adsorción, y de cómo se lleva a cabo el diseño y parametrización de esta.

1.1-Acerca de la especiación y toxicidad de los metales pesados.^[1]

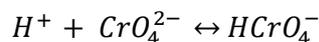
Los metales pesados, en concreto Hg, Pb, Cd, Cr y As no son particularmente tóxicos como elementos libres condensados, salvo el vapor de mercurio que sí resulta altamente tóxico. Sin embargo, todos ellos son peligrosos cuando se encuentran en forma de cationes, y la mayoría son muy tóxicos cuando están enlazados a cadenas cortas de átomos de carbono. El mecanismo bioquímico de la acción tóxica suele surgir de la fuerte afinidad de los cationes hacia los iones de las cadenas de carbono. En consecuencia, los grupos sulfhídricos, -SH, que se encuentran habitualmente en las enzimas que controlan la velocidad de las reacciones metabólicas críticas en el cuerpo humano, se unen con facilidad a los cationes de los metales pesados ingeridos, o a las moléculas que contienen dichos metales.

Debido a que el enlace metal-azufre resultante afecta a toda la enzima, esta no puede actuar con normalidad; como consecuencia de ello, la salud humana se ve perjudicada, a veces incluso de manera fatal.

1.1.1-El cromo.^[1]

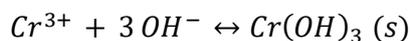
Al centrarnos más en el elemento entorno al cual girará este trabajo, vemos que el cromo normalmente se encuentra en forma de iones inorgánicos. Sus estados de oxidación más comunes son +3 y +6, es decir, Cr(III) y Cr(VI), conocidos como trivalente y hexavalente, respectivamente.

En condiciones oxidantes, es decir, aeróbicas, el cromo se encuentra en el estado VI, habitualmente como ion cromato, CrO_4^{2-} , aunque en condiciones incluso ligeramente ácidas este oxianión se protona para dar $HCrO_4^-$.



Los oxianiones de cromo(VI) son altamente solubles en agua. Los dos iones de Cr(VI) mencionados anteriormente son amarillos y le dan un matiz amarillento al agua incluso a niveles de cromo tan bajos como 1 ppm.

En condiciones reductoras, es decir, anaeróbicas, el cromo se encuentra en el estado III. En disoluciones acuosas, en este estado está en forma de ion +3, es decir, Cr^{3+} . Sin embargo, la solubilidad acuosa de este ion no es alta y el Cr(III) a menudo precipita como hidróxido, $Cr(OH)_3$, en condiciones alcalinas y neutras, o incluso un poco ácidas:



En consecuencia, que el cromo se encuentre como ion disuelto en agua o como precipitado depende de si el ambiente acuoso es oxidante o reductor. La diferencia es importante, puesto que el Cr(VI) hexavalente es tóxico y un presunto carcinógeno, mientras que el Cr(III) trivalente es mucho menos tóxico e incluso actúa como un micronutriente. El ion cromato penetra fácilmente en las células, supuestamente debido a su similitud estructural con el ion sulfato, SO_4^{2-} . Dentro de la célula, el cromo puede oxidar las bases del ADN y el ARN. Debido a que el cromo hexavalente es más tóxico, más soluble y más móvil que el cromo trivalente, se considera que supone un mayor riesgo para la salud.

1.1.2- Usos del Cromo en la industria^[1]

El cromo se utiliza ampliamente para el galvanizado, la protección contra la corrosión y el curtido del cuero. En el curtido, el Cr(III) se enlaza a las proteínas de la piel de los animales para formar cuero resistente al agua, al calor y a las bacterias.

Los baños ácidos agotados del decapado de acero inoxidable son disoluciones muy complejas debido al alto contenido de metales y ácidos (HNO_3 y HF), por lo que constituyen un grave problema medioambiental. Existen tratamientos comerciales para la recuperación del ácido (libre o complejo) que se basan en técnicas de retardo ácido, extracción con disolventes, evaporación o membranas. En estos procesos el contenido metálico es precipitado y tratado como un residuo.

En el proceso de decapado de acero inoxidable, el baño ácido debe ser retirado cuando se alcanzan concentraciones metálicas de, aproximadamente, un 5 %. Este baño debe ser reemplazado por ácido fresco, dando lugar a un residuo de composición muy compleja. Que podríamos resumir en la siguiente tabla.

Componente	Composición (g/l)
Fe	35-45
Cr	8-11
Ni	3-6
Mo	1
HNO ₃	120-140
HF	20-30
NO ₃ ⁻ total	130-150
F ⁻ total	60-80

Figura 1. Composición de las aguas residuales del decapado industrial.

Este hecho representa un gasto importante de materia prima para la industria. De difícil tratamiento, por sus características, además de problema, porque debe ser tratado por los métodos comentados anteriormente para no llegar a generar un grave problema medioambiental. Últimamente se han desarrollado por investigadores de diversas universidades, métodos más novedosos para la separación selectiva de hierro y cromo de las lejías agotadas del decapado de acero inoxidable, el cual mediante una precipitación selectiva inducida por fluoruro libre se consigue separar el níquel del resto de metales presentes en un baño ácido nítrico/fluorhídrico agotado del decapado de acero inoxidable. Esta precipitación se consigue a condiciones de operación de pH 4, temperatura de 65°C y con un 15 % de KF en la corriente de álcali encargada de mantener el pH. La corriente líquida contiene más del 99 % del níquel inicial mientras que el sólido está formado por pentafluoruros de hierro y cromo con, únicamente, trazas de nitrógeno. ^[2]

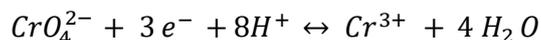
1.1.3-Contaminación del agua por cromo. ^[1]

Como consecuencia de las emisiones industriales, el cromo es un contaminante del agua muy común, sobre todo de las aguas subterráneas por debajo de áreas con fábricas de revestimientos metálicos. También es el segundo contaminante más abundante del agua subterránea que se encuentra por debajo de vertederos con residuos peligrosos. El NMC del cromo total en el agua potable de los EEUU es de 100 ppm, y algunas cifras de otros países y organizaciones, sobre el cromo y otros metales pesados:

Metal	Nivel máximo de contaminante según la EPA (ppm)	Concentración máxima aceptable en el Canadá (ppm)	Directrices de la Organización Mundial de la Salud (ppm)
As	10	10	10
Cd	5	5	3
Cr	100	50	50
Hg (inorgánico)	2	1	6
Pb	15	10	10

Figura 2. Cifras de contaminantes presentes en el mundo [1]

La mayor parte de los metales pesados disueltos se puede eliminar del agua residual simplemente incrementando el pH, puesto que los hidróxidos son insolubles. Sin embargo, el Cr(VI) no precipita a ningún pH, puesto que no se encuentra como catión sino como oxianión en el agua. Sin embargo, debido a su baja solubilidad y, en consecuencia, a la poca movilidad del Cr(III), la manera habitual o más tradicional de extraer el cromo(VI) del agua es utilizar primero un agente reductor para convertir el Cr(VI) en Cr(III):



Los agentes reductores comúnmente empleados para esta conversión son el SO₂ gaseoso o una disolución de sulfito sódico, Na₂SO₃.

Además, una práctica común en la purificación de agua residual contaminada con Cr es la reducción del Cr(VI) a Cr(III) mediante la adición de hierro en forma de Fe(II), y añadiendo a continuación una base para precipitar el Cr(III). Otra aplicación de esta técnica es la colocación de hierro elemental en finos granos dentro de pozos permeables subterráneos situados en medio del flujo de las aguas subterráneas contaminadas. El hierro reduce el cromo, y entonces, ya como Fe³⁺, forma un compuesto insoluble de Fe(III)-Cr(III). Este proceso de reducción puede suceder de manera espontánea en suelos con, por ejemplo, Fe²⁺ o carbono orgánico como agente reductor.

El cromo hexavalente es bastante móvil, puesto que no queda fuertemente absorbido por muchos tipos de suelo. Sin embargo, se puede reducir a la forma trivalente, menos móvil, por medio de las sustancias húmicas en suelos ricos en materia orgánica.

Otra fuente potencial y significativa de cromo en el medio ambiente deriva de su presencia en el arseniato de cobre cromado (ACC), el conservante de madera ampliamente utilizado. El ACC es una mezcla acuosa de óxidos metálicos con el que se trata la madera mediante un proceso de impregnación al vacío. La cantidad de ACC que se inyecta dentro de la madera es de casi el 10% de la masa de esta. El cromo utilizado en dicha aplicación es originalmente hexavalente. Sin embargo, durante el período de fijación, que dura varias semanas después del tratamiento., casi todo el Cr(VI) se reduce a Cr(III) por reacción con el carbono de la madera. Este proceso genera complejos insolubles que se lixivian lentamente de la madera tratada durante su vida útil, puesto que como mínimo el cobre y el cromo están enlazados a la madera. El lixiviado de metales pesados en la madera se hace muy lentamente unos meses después del tratamiento, con una mayor pérdida de cobre y arsénico que se cromo.

Uno de los usos del ACC es el de proteger las estructuras de madera que están destinadas a la utilización en ambientes acuáticos, como los muelles residenciales. Por motivos ambientales y de salud, el ACC ha sustituido ampliamente a los componentes orgánicos como la creosota y el pentaclorofenol en este tipo de aplicaciones. No obstante, con el tiempo no solo se lixivian el cromo de las estructuras hacia el agua, sino que también lo hacen el arsénico y el cobre.

Algunas cifras de producciones globales de metales pesados (entre ellos el Cr), así como sus emisiones al medio ambiente (aguas) a nivel mundial, derivadas por las actividades industriales que hemos comentado serían las siguientes;

Tabla 17.8. Producción primaria de los metales y emisiones globales hacia el suelo (10^3 t/año).

Metal	Producción en		Emisiones globales al suelo en 1980
	1930	1985	
Cd	1,3	19	22
Cr	560	9 940	896
Cu	1 611	8 114	954
Hg	3,8	6,8	8,3
Ni	22	778	325
Pb	1 696	3 077	796
Zn	1 394	6 024	1 372

Fuente: J. O. Nriagu (1988). A silent epidemic of environmental poisoning? *Environmental Pollution* 50:139-161.

Figura 3. Emisiones al medio de metales pesados.

1.2.-Exposición y efectos de la acumulación de Cromo en diferentes organismos.

- **Humanos.**^[3]

Aunque los niveles de cromo en agua y en aire son bajos, las personas pueden respirar aire, tomar agua o comer alimentos que contienen cromo o absorberlo a través del contacto de la piel con este elemento o sus compuestos. Para la población general, la ruta más probable de exposición al cromo III es el consumo de alimentos contaminados, pues los alimentos ácidos en contacto con latas o utensilios de cocina de acero inoxidable pueden contener niveles de cromo más altos, debido al escape de este material desde el acero inoxidable. Por otra parte, la exposición al cromo VI es frecuente en los ambientes de trabajo en los que se usa este compuesto: industria de cuero, industria textil, industria petrolera e industria de platinado entre otras.

Metabolismo del cromo en el cuerpo.^[3]

La absorción de cromo se hace fundamentalmente por tres vías: oral, respiratoria y dérmica. Al entrar en el organismo es distribuido a la médula ósea, pulmones, ganglios linfáticos, bazo, riñón e hígado. El compuesto que más fácilmente se absorbe es el

cromo VI, ya que es tomado por los eritrocitos e integrado a otras células por el sistema transportador de sulfatos. Como ya se dijo, el cromo VI se reduce en cromo III intracelularmente en las mitocondrias y el núcleo, reductores intracelulares lo degradan

en el citoplasma. La reducción intracelular genera intermediarios reactivos como cromo V, cromo IV y cromo III, así como radicales libres hidroxilo y oxígeno; estas formas reactivas del cromo son susceptibles de alterar el ADN. Se elimina por vía renal el

60% , en menor grado por heces (vía biliar), cabello, uñas, leche y sudor. En la orina encontramos fundamentalmente cromo III formando un complejo con el glutatión, pues el cromo VI es reducido en gran parte a cromo III (ATSDR, 2006; Cuberos, Rodríguez & Prieto, 2009; EPA, 1998).

Efectos sobre la salud^[3]

Los efectos adversos del cromo para la salud dependen, especialmente, del grado de valencia de este elemento en el momento de la exposición y de la solubilidad del compuesto. Las únicas formas de importancia en toxicología son el cromo VI y el cromo III. Una exposición de corta duración al cromo III puede causar irritación mecánica en los ojos y en el tracto respiratorio. Si se presenta inhalación se presenta tos.

El cromo (VI) es un peligro para la salud de los humanos, sobre todo para la gente que trabaja en la industria del acero y textil. La gente que fuma tabaco también puede tener un alto grado de exposición a este elemento. El cromo (VI) es conocido porque causa

varios efectos sobre la salud: cuando se encuentra como compuesto en los productos de la piel, puede causar reacciones alérgicas, por ejemplo, erupciones cutáneas; después de ser respirado el cromo (VI) puede causar irritación de la nariz y sangrado de ésta. Otros problemas de salud que son causado por el cromo (VI) son: erupciones cutáneas, malestar de estómago y úlceras, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, alteración del material genético, cáncer de pulmón y muerte (Emsley, 2001; Wright, 2003). Normalmente, el cromo produce dermatitis, por lo general, debido a una exposición en el ambiente ocupacional, siendo la industria del cemento una de las principales fuentes (Hansen, Rydin, Menné & Duus,

2002) De igual forma, la inhalación de vapor con compuestos de cromo (VI) puede ocasionar irritación del sistema respiratorio, daños en los pulmones y síntomas de tipo asmático (Bright, Burge , O'Hickey, Gannon, Robertson & Boran, 1997). La ingesta de sales de cromo (VI) puede ocasionar lesiones graves o, incluso, la muerte. Asimismo, el cromo en forma de polvo puede ocasionar llagas en la piel (Williams, 1997). Los compuestos de cromo (VI) pueden ocasionar quemaduras en los ojos. Se estima que del 1 al 3% de la población general presenta alergia al cromo (Thyssen & Menné, 2010). El cromo hexavalente posee dos características que explican el grado de toxicidad. La

primera de ellas, las membranas celulares son permeables al cromo VI, pero no al cromo III y en la segunda característica el cromo VI se reduce a cromo III en el interior de las células, tanto de las mitocondrias como en el núcleo (Gil Tocados, 2003; Oflaherty, Kerger, Hays & Pasteunbach, 2001).

La literatura reporta que los compuestos de cromoVI y níquel producen cáncer (Cole, Rodu, 2005; Holmes, Wise & Wise, J.P., 2008; Iaia, Bartoli, Calzoni, Comba, De Santis, Dini, Ercolanelli, Farina, Pirastu, Seniori Costantini & Valiani, 2002; Iaia, Bartoli, Calzoni, Comba, De Santis , Dini, Farina, Valiani & Pirastu, 2006; Montanaro, Ceppi, Demers, Puntoni & Bonassi, 1997; Sorahan, Burges, Hamilton & Harrington,

Los compuestos de cromo y níquel están clasificados en el grupo 1 de elementos carcinógenos, de acuerdo con la Agencia Internacional para la Investigación sobre

el Cáncer (IARC). Los compuestos de cromo VI, compuestos de níquel y vapores de soldadura, se deben considerar carcinógenos potenciales según lo establecido en la Norma 29 CFR 1910.1200 de la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA). Asimismo, OSHA ha determinado, basada en la mejor evidencia posible, el nivel permisible de exposición al cromo VI en 5 microgramos de Cr VI por metro cúbico de aire en un promedio de 8 horas de trabajo (Occupational Safety and Health Administration) (OSHA, 2006).

Evaluación de la exposición^[3]

Sangre y orina son usados comúnmente para el monitoreo biológico de los trabajadores expuestos al cromo (Franchini & Mutti, 1988; Mutti, Lucertini, Valcavi,

Neri, Fornari & Alinovi, 1985) y son, por tanto, las pruebas gold standard para la evaluación de la exposición. Otras técnicas para el monitoreo son la evaluación de la concentración de cromo en el aliento condensado y la evaluación de cromo en los eritrocitos, que permite evaluar los biomarcadores inflamatorios y se puede utilizar para investigar el tejido de algunos órganos como los pulmones en trabajadores expuestos al cromo (Caglieri, Goldoni, Acampa, Andreoli, Vettori, Corradi, Apostoli & Mutti, 2006).

El cromo en orina y cromo en plasma son los biomarcadores ideales de una exposición reciente, mientras el cromo en eritrocitos puede representar una fracción del cromo VI, el cual alcanza el flujo sanguíneo en una forma no reducida y por esto depende de la

dosis inhalada en el aire representada por el cromo condensado en aliento exhalado. El cromo medido en eritrocitos puede contribuir significativamente al biomonitoreo tradicional dando información específica en el órgano objetivo e integrando el conocimiento con la toxicokinética del cromo (Goldoni, Caglieri, De Palma, Acampa, Gergelova, Corradi & Apostoli, 2010).

Medidas de seguridad^[3]

-Para la piel se recomienda el uso de guantes protectores y si hay contacto, lavar la piel con agua.

-Se recomienda utilizar gafas de seguridad, en caso de contacto, enjuagar con agua durante varios minutos. Si la persona es usuaria de lentes de contacto, se deben retirar los lentes y recurrir a control ocular.

-Se recomienda protección respiratoria y en caso de inhalación respirar aire limpio y reposo.

- **Plantas (Trigo).**^[4]

Existen artículos de investigación extensos y completos, como al que hago referencia en este apartado en el que se estudian los efectos de la acumulación de cromo en la concentración

graduada de ciertas actividades metabólicas de vegetales. Cosa relevante, ya que si bien el Cromo afecta a los humanos como hemos visto anteriormente, cabe pensar que puede también afectar a las cosechas que pueden captar el cromo del agua que toman del suelo.

En este artículo en concreto se habla del trigo (*Triticum aestivum* L. cv. HD 2204), el cual se analiza bajo condiciones de invernadero controladas, y se obtuvieron datos reveladores.

Las bajas concentraciones de suministro de Cr (VI) indujeron clorosis intervenal en las hojas jóvenes que se convirtió en necrosis en etapas posteriores de crecimiento. El suministro de cromo afectó severamente la clorofila y la actividad de Hill del organismo. La actividad de la catalasa en hojas jóvenes se vio afectada por un aumento en el suministro de Cr (VI) de 0,05 a 1,0 mM. La concentración de nitrógeno proteico disminuyó y la de los azúcares reductores aumentó. La acumulación de cromo fue mayor en tallos seguido de hojas en niveles más altos pero a niveles bajos de suministro de Cr (VI), la acumulación fue mayor en la raqueta en comparación con el tallo. En respuesta al suministro de cromo, el rendimiento de grano se vio gravemente afectado e incluso no se observó formación de semilla a 1,0 mM Cr (VI). En vista de las conclusiones anteriores, se concluyó que el cromo Cr (VI) es inhibidor del metabolismo y un factor contribuyente en la fitotoxicidad del trigo.

- **Otros animales (Peces).**^[5]

De manera análoga al estudio de los efectos en otros organismos que ya hemos comentado, existen multitud de estudios interesantes también sobre el efecto que la contaminación del agua por Cr (VI) puede tener sobre otros animales, si se vierte a aguas naturales que son el hábitad de estos animales. En concreto encontramos uno con estudios sobre mortalidad en peces "carpines dorados" que estudia variables interesantes como la temperatura y la concentración de metal.

En cuanto a la toxicidad, se ven evidencias en los resultados. La toxicidad del dicromato potásico (forma en la que utilizan el Cr(VI) aumenta con la dosis, tal y como muestran sus datos obtenidos, donde se refleja mortalidad de los ejemplares frente al tiempo, para diferentes concentraciones

(ppm).

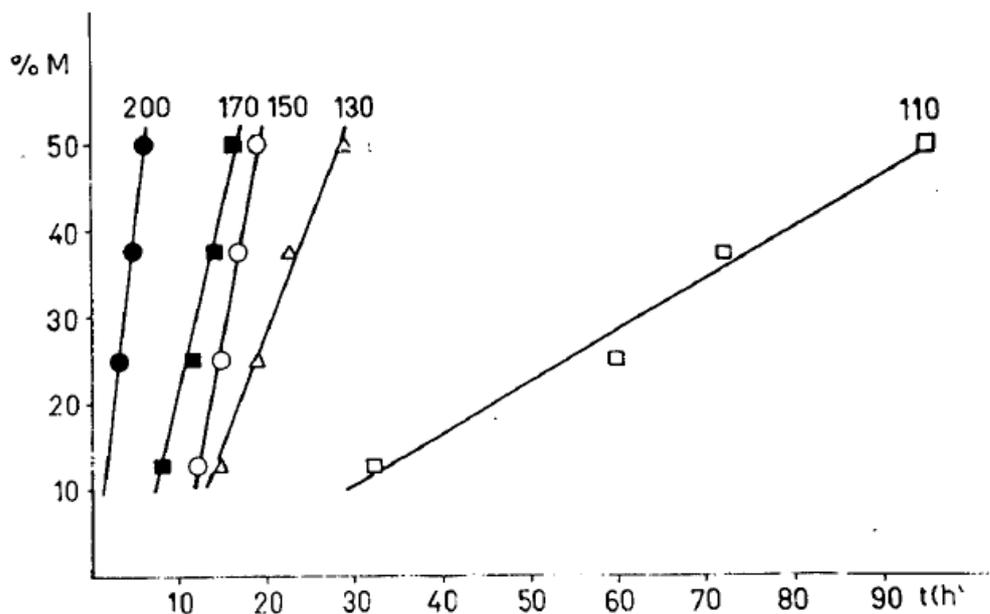


Figura 4. Resultados de toxicidad del cromo en peces.

Y también revelan que un incremento de temperatura provoca un aumento de la toxicidad del dicromato potásico como puede observarse.

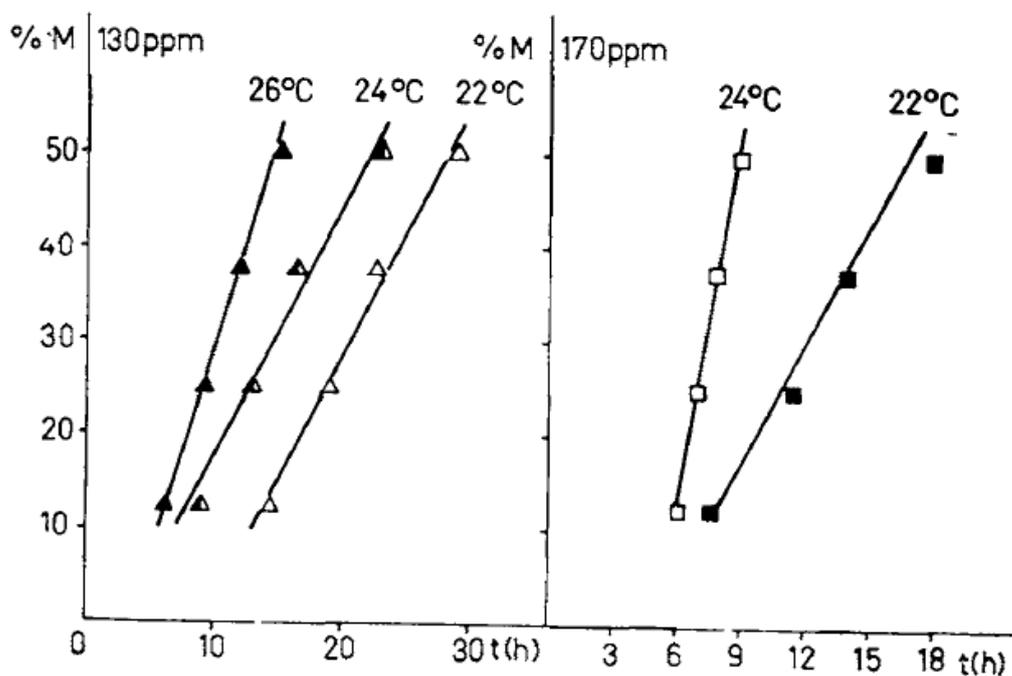


Figura 5. Resultados de toxicidad del cromo en peces.

En cuanto a los niveles de cromo en las branquias de los peces, que se relacionaba con la mortalidad, la concentración de cromo en las branquias de los animales control presentó una media \pm desviación estandar de 54,81 \pm 16,96 micro g/g peso seco.

Todos los grupos tratados acumularon significativamente cromo en sus branquias en relación a los animales control.

Por tanto se cómo conclusión se puede ver que no existen diferencias notables de acumulación en las branquias de los grupos tratados con distintas dosis a una misma temperatura, en los que en cambio la mortalidad difiere considerablemente; por tanto, no puede afirmarse que a las dosis estudiadas exista una relación entre niveles de cromo en branquias y grado de toxicidad.

1.3.- La adsorción (definición y conceptos básicos)^[6]

La adsorción es un proceso de transferencia de fase ampliamente utilizado en la práctica para eliminar las sustancias de las fases fluidas (gases o líquidos). También se puede observar como proceso natural en diferentes compartimentos ambientales. La definición más general describe la adsorción como un enriquecimiento de especies químicas de una fase fluida sobre la superficie de un líquido o un sólido. En el tratamiento del agua, se ha demostrado que la adsorción es un proceso de eliminación eficaz para una multiplicidad de solutos. En este caso, las moléculas o iones se extraen de la solución acuosa por adsorción sobre superficies sólidas. Las superficies sólidas se caracterizan por sitios activos ricos en energía que son capaces de interactuar con solutos en la fase acuosa adyacente debido a sus propiedades electrónicas y espaciales específicas. Típicamente, los sitios activos tienen energías diferentes, o en otras palabras la superficie es energéticamente heterogénea. El material sólido que proporciona la superficie para la adsorción se denomina adsorbente; Las especies que serán adsorbidas se denominan adsorbato. Al cambiar las propiedades de la fase líquida (por ejemplo concentración, temperatura, pH), las especies adsorbidas pueden liberarse de la superficie y transferirse de nuevo a la fase líquida. Este proceso inverso se conoce como desorción. Puesto que la adsorción es un proceso superficial, el área superficial es un parámetro clave de adsorbentes. Los adsorbentes de ingeniería son típicamente materiales altamente porosos con áreas superficiales en el intervalo entre 10^2 y 10^3 m² / g. Su porosidad permite la realización de tales superficies grandes como superficies internas constituidas por las paredes de los poros. Por el contrario, la superficie externa es típicamente inferior a 1 m² / g y, por tanto, de menor importancia. Como ejemplo, la superficie externa de carbón activado en polvo con una partícula de 0,6 g / cm³ y un radio de partícula de 0,02 mm es sólo 0,25 m² / g

Parametrización y cuantificación del proceso.^[6]

De acuerdo con el carácter del proceso de adsorción como un proceso de superficie, sería razonable expresar la absorción de adsorbato por la concentración de superficie de adsorción superficial, Γ (en mol / m²), que es el cociente de la cantidad adsorbida, n_a y la superficie adsorbente (Área).

$$\Gamma = \frac{n_a}{A}$$

Sin embargo, dado que el área superficial, A , no puede determinarse tan exactamente como la masa adsorbida, en la práctica la cantidad adsorbida se relaciona con la masa, q , se usa típicamente en lugar de la concentración superficial.

$$q = \frac{n_a}{m_A}$$

Donde m_A es la masa adsorbente. La cantidad adsorbida por adsorbente en masa se refiere también a carga de adsorbente o simplemente carga.

En vista de la aplicación práctica de la adsorción, es importante estudiar las dependencias de la cantidad adsorbida sobre los parámetros característicos del proceso y describir estas dependencias sobre una base teórica. La teoría de adsorción orientada a la práctica consta de tres elementos principales: el equilibrio de adsorción, la cinética de adsorción y la dinámica de adsorción. El equilibrio de adsorción describe la dependencia de la cantidad adsorbida sobre la concentración de adsorbato y la temperatura.

$$q = f(c, T)$$

Por razones de simplicidad, la relación de equilibrio se considera típicamente a temperatura constante y se expresa en forma de la isoterma de adsorción

$$q = f(c) \quad T = \text{constant}$$

La cinética de adsorción describe la dependencia temporal del proceso de adsorción, lo que significa el aumento de la carga con el tiempo o, alternativamente, la disminución de la concentración de la fase líquida con el tiempo

$$q = f(t), \quad c = f(t)$$

La velocidad de adsorción se determina típicamente mediante procesos de transferencia de masa lenta desde el líquido a la fase sólida. La adsorción dentro de los adsorbentes de lecho fijo de uso frecuente no es sólo un proceso dependiente del tiempo, sino también un proceso dependiente del espacio. La dependencia del tiempo (t) y del espacio (z) se denomina dinámica de adsorción o dinámica de columnas.

$$q = f(t, z), \quad c = f(t, z)$$

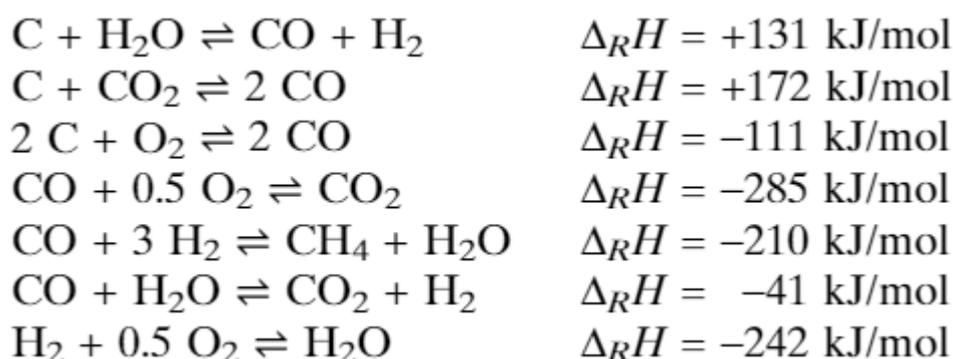
El equilibrio de adsorción es la base de todos los modelos de adsorción. El conocimiento sobre el equilibrio de adsorción es una condición previa para la aplicación de modelos de adsorción tanto cinéticos como dinámicos. Para predecir la dinámica de la adsorción es necesaria la información sobre el equilibrio de la adsorción así como sobre la adsorción cinética. Estos principios generales de la teoría de la adsorción no sólo son válidos para la adsorción de un solo soluto sino también para la adsorción multisoluta que se caracteriza por la competencia de los adsorbatos para los sitios de adsorción disponibles y, en particular en los adsorbentes de lecho fijo, mediante procesos de desplazamiento. La predicción del comportamiento de adsorción multisoluta a partir de datos de un solo soluto es un reto adicional en el modelado de adsorción orientado a la práctica.

1.4.-El adsorbente. El Carbon activado.^{[6][7]}

Las propiedades de adsorción de los materiales de absorción de carbon (por ejemplo, carbón de leña, carbón vegetal) se conocen desde hace milenios, pero sólo desde el comienzo del siglo XX se ha mejorado este material mediante procesos especiales de activación. Los carbones activados pueden producirse a partir de diferentes materias primas que contienen carbono y por diferentes procesos de activación. Las materias primas más comunes son la madera, el carbón de leña, la turba, el lignito y el coque de lignito, el carbón duro y el coque, el carbón bituminoso, el coque de petróleo así como los materiales residuales, tales como cáscaras de coco, aserrín o residuos plásticos. Como madera, serrín, turba o conchas de coco, es necesario un proceso de carbonización preliminar para transformar las estructuras de celulosa en material acarbonado. Tales estructuras de celulosa contienen una serie de grupos funcionales que contienen oxígeno e hidrógeno, que pueden ser eliminados por deshidratación de químicos. La deshidratación se lleva a cabo típicamente a temperaturas elevadas en condiciones sub-pirólíticas y conduce a una destrucción de las estructuras de celulosa con el resultado de que se deja el esqueleto de carbono. Este proceso, conocido como activación química, combina procesos de carbonización y activación. Los químicos típicos deshidratantes son cloruro de zinc y ácido fosfórico. Después de enfriar el producto, el agente de activación tiene que ser extraído. Dado que la extracción no es a menudo completa, los residuos de los productos químicos de activación permanecen en el carbón activado y pueden ser eliminados durante la aplicación. Esto es particularmente crítico para el tratamiento del agua potable. Además, la aplicación de productos químicos en el proceso de activación requiere un reciclado costoso, y los productos de activación química son típicamente polvos con bajas densidades y bajo contenido de microporos. Por estas razones, la mayoría de los carbones activados utilizados en el tratamiento del agua potable se producen mediante un proceso alternativo denominado activación física, térmica o por gas.

En la activación de gas, los materiales carbonizados como carbones o coques se utilizan como materias primas. Estos materiales ricos en carbono ya tienen una cierta porosidad. Para la activación, la materia prima se pone en contacto con un gas de activación (vapor, dióxido de carbono, aire) a temperaturas elevadas (800 °C a 1.000 °C). Durante la activación, el gas de activación reacciona con el carbono sólido para formar productos gaseosos. De este modo, los poros cerrados se abren y los poros existentes se agrandan. Las reacciones causan a pérdida de masa del material sólido. Dado que el desarrollo del sistema de poros y el área de superficie están correlacionados con la combustión, debe encontrarse un óptimo para la extensión de la activación. Este óptimo depende del material y está a menudo en un intervalo de 40% a 50% de combustión. Los grados más altos de combustión conducen a una disminución del área de superficie de niebla porque no se abren más poros nuevos, pero las paredes de poro existentes se queman.

Las principales ecuaciones de reacción para los procesos químicos durante la activación del gas junto con las entalpías de reacción relacionadas se dan a continuación. Las reacciones de activación son las mismas que en el proceso carbochemical de gasificación del carbón para la producción de gas de síntesis, pero en contraste con él, la gasificación no es completa. Un signo positivo de la entalpía de reacción indica un proceso endotérmico, mientras que un signo negativo indica un proceso exotérmico .



Los productos de activación de gas se producen principalmente en forma granulada. Se pueden obtener diferentes tamaños de partículas por pulido y tamizado. Los carbones activados se aplican en dos formas diferentes, como carbón activado granular (GAC) con tamaños de partícula en el intervalo de 0,5 a 4 mm y carbón activado en polvo (PAC, por sus siglas en inglés) con tamaños de partícula $<40\mu\text{m}$. Los diferentes tamaños de partícula están relacionados con las diferentes técnicas de aplicación: reactores de suspensión para la aplicación de PAC y fijado de adsorbentes de lecho fijo para GAC. Los carbones activados muestran una amplia variedad de superficies internas que varían de unos cientos m^2/g a más de mil m^2/g , dependiendo de la materia prima y del proceso de activación utilizados. El carbón activado para el tratamiento del agua no debe tener poros que sean demasiado finos de modo que las moléculas más grandes también se les permita entrar en el sistema de poros y adsorberse sobre la superficie interna. Las áreas de superficie interna de carbones activados aplicadas para el tratamiento de agua están típicamente en el intervalo de 800-1.000 m^2/g . La estructura de carbono activado consiste en cristalitas con una estructura de grafito fuertemente perturbada.

En grafito, los átomos de carbono se encuentran en capas y están conectados por enlaces covalentes (hibridación sp^2). El grafito posee un sistema de electrones π -localizados que es capaz de interactuar con estructuras aromáticas en las moléculas de adsorbato. Los cristalitas de grafito en carbón activado están aleatoriamente situados e interconectados por enlaces cruzados de carbono. Los microporos están formados por los huecos entre las cristalitas y por lo tanto son típicamente de forma irregular. Con frecuencia, se encuentran poros con forma de hendidura.

Los carbones activados son capaces de adsorber una multiplicidad de sustancias orgánicas principalmente por interacciones intermoleculares débiles (fuerzas de van der Waals), en particular fuerzas de dispersión, así como iones inorgánicos como es el caso de este trabajo. Estas fuerzas de atracción se pueden superponer mediante interacciones π - π en el caso de adsorbatos aromáticos o por interacciones electrostáticas entre grupos de óxidos superficiales y adsorbidos iónicos. Su alta capacidad de adsorción hace que los carbones activados se adsorben preferentemente en todos los procesos de tratamiento de agua donde deben eliminarse las impurezas orgánicas o inorgánicas. Además de los contaminantes traza (micropolutantes), la materia orgánica natural (NOM) también puede ser eliminado eficientemente por el carbono activado.

En lo que sigue, se enumeran algunas tendencias generales en la adsorción de carbón activado.

- La adsorción aumenta con el aumento de la superficie interna (volumen de poros) del adsorbente.
- La adsorción aumenta conforme aumenta el tamaño de la molécula de los adsorbatos, siempre y cuando la exclusión de tamaño no impida que las moléculas de adsorbato entren en el sistema de poros.
- La adsorbilidad de las sustancias orgánicas sobre el carbón activado aumenta con la polaridad de descolado (solubilidad, hidrofiliidad) del adsorbato.
- Los compuestos aromáticos están mejor adsorbidos que los compuestos alifáticos de tamaño comparable.
- Los iones orgánicos (por ejemplo, fenolatos o aminas protonadas) no se adsorben asintomáticamente como los compuestos neutrales correspondientes (dependencia del pH de la adsorción de ácidos débiles y bases).
- En sistemas multicomponentes, se produce una adsorción competitiva, lo que resulta en una adsorción disminuida de un compuesto considerado en comparación con su adsorción de un solo soluto.
- Los iones inorgánicos (por ejemplo, iones metálicos) pueden ser adsorbidos por interacciones con los grupos funcionales de la superficie adsorbente pero en un grado mucho menor que las sustancias orgánicas, que son adsorbidas por fuerzas de dispersión e interacciones hidrofóbicas.

El carbón activado cargado normalmente se regenera mediante procesos térmicos. En la mayoría de los casos, el carbón activado se reactiva análogamente al proceso de activación de gas. La reactivación provoca una pérdida de masa debido a la combustión. El PAC no puede ser reaccionado y por lo tanto se utiliza como un adsorbente unidireccional y tiene que ser quemado o depositado después de la aplicación.

Por concretar más nuestro carbón activo con el que sacaremos nuestros datos de equilibrio y cinéticos para nuestro modelo matemático, a partir del artículo de investigación[8] del cual hablaremos más en detalle a continuación del que sacaré los datos cinéticos es el FNAC-700-1.5, un carbón con unas características interesantes, como por ejemplo un área superficial de 2636 m²/g y un volumen de poros de 1.53 cm³/g. Este carbón según especifican los investigadores, se obtiene a partir de la cáscara de nuez, con una activación química a base de H₃PO₄.

En un artículo previo al que utilizaremos para nuestro trabajo, los investigadores detallan mucho más exhaustivamente como se ha fabricado el carbón, y sus características en detalle como el tamaño de partícula, la materia prima, el tamaño de poros, su distribución, etc.[7]

2. Definición del objetivo y estrategia a seguir para su consecución.

Como hemos esbozado brevemente en la introducción, el problema que tiene que ser capaz de resolver el equipo que queremos diseñar es el de eliminar o reducir prácticamente a 0 la concentración de un compuesto peligroso para la salud como es el Cr^{6+} , de un agua residual procedente de una industria, o al menos reducir por debajo del límite permitido por la legislación.

Para diseñar este equipo es fundamental poder llegar a un modelado matemático del sistema que con ayuda de un software matemático nos ayude a simular la evolución con el tiempo que tendrá el fluido que queremos tratar, sobretodo su concentración, que es sobre todo el parámetro en el que estamos interesados, pero para hallar este modelo matemático y simular, que no es simple, necesitamos obtener el valor de ciertos parámetros que definen la interacción del adsorbente con el adsorbato.

Para ello seguiremos los siguientes pasos;

- Definición y estudio del problema a resolver.
- Estudio del equilibrio de adsorción (obtención de las constantes de equilibrio).
- Estudio de la cinética de adsorción (obtención de las constantes de transferencia de materia interna y externa).
- Modelado de la columna de adsorción, validación del modelo matemático con los ensayos realizados, y simulado de una columna que resuelva en problema tipo. (Previa recalculación de la constante de transferencia de materia externa)

3. Formulación del problema a resolver.

En una planta donde se realizan decapados de acero inoxidable se producen aguas residuales ácidas, resultantes de los baños que se emplean para este proceso, como deshechos.

Dichas aguas residuales son un gran problema para la planta ya que con una concentración de cromo como la que hemos visto que pueden llegar a adquirir de 8 g/L, además de otros metales, no pueden ser vertidas sin más ni tampoco reutilizadas.

Por ello nuestro problema a resolver será el de diseñar un equipo que sea capaz de solucionar este problema, reducir la concentración de cromo del volumen de baños residuales generados por la industria, para su implementación en una planta.

El cuadro resumen de las condiciones de operación será el siguiente;

Concentración de entrada	8 g/L
Caudal de líquido a tratar	0.5 m³/min

Concentración máxima de salida [19]	0.1 mg/L
-------------------------------------	----------

4. Interacción adsorbente-adsorbato^[6]

Antes de modelar matemáticamente el proceso de adsorción que se llevará a cabo, con el objetivo final que ya hemos explicado de modelar y validar una columna de adsorción que solucione el problema planteado. Es primordial conocer las características de la interacción que existe entre el Cr^{6+} , que queremos eliminar del medio, y el carbón activo que cumplirá dicha función, el FNAC-700-1.5, características que estudiamos en el equilibrio y en la cinética de adsorción.

4.1 Equilibrio de adsorción.^[6]

Si tomamos un determinado volumen de líquido muestra, a una concentración determinada, con una cantidad de adsorbente significativa, a una temperatura determinada e invariable y dejáramos el sistema un tiempo indefinido, tendríamos que la concentración de la muestra habría bajado, lógicamente, porque el adsorbente habría tomado adsorbato y habría adquirido una determinada q , que se denomina q_{eq} , carga en equilibrio, con una determinada C_e , concentración de equilibrio que quedaría en el líquido. Y se denominan de equilibrio porque el sistema llega a tal punto que el adsorbente no es capaz de retener más adsorbato en las condiciones en las que se encuentra el sistema, y por tanto, por mucho tiempo que dejemos evolucionar el sistema, la carga q no aumentará del valor de q_{eq} .

Dicho valor será necesario para poder caracterizar la capacidad de adsorción del Cr^{6+} que tendrá nuestro carbón activo.

Cada estado de equilibrio de adsorción se define de forma única por las variables de concentración de adsorbato en la fase líquida (C), la carga del adsorbente en la fase sólida (q) y la temperatura (T). Siendo;

$$q_{eq} = f(C_{eq}, T).$$

Para calcular el equilibrio, trabajaremos con isotermas con lo que implica que la temperatura va a ser constante. Es por ello que ahora dejará de ser una variable, T .

$$q_{eq} = f(C_{eq}).$$

Esto se debe a que la dependencia de la cantidad absorbida en la concentración de equilibrio se determina experimentalmente a temperatura constante, y los datos medidos se describen posteriormente mediante una ecuación de isoterma apropiada. En estas ecuaciones existen parámetros propios de cada uno de los modelos matemáticos siendo Freundlich y Langmuir las expresiones de isotermas más ampliamente utilizados.

Cabe destacar además, que al ser experimentos tipo batch, el balance se puede ver fácilmente que la expresión para q_{eq} queda de forma;

$$q_{eq} = \frac{V_L}{m_A} [C_0 - C_{eq}]$$

Siendo V_L es el volumen de la solución, m_A la masa total de adsorbente y C_0 la concentración inicial de solución.

Esta ecuación no solo es cierta en el equilibrio, sino que además tiene que ser válida para cada uno de los pasos del proceso. Esta sería la ecuación general del balance de materia:

$$q(t) = \frac{V_L}{m_A} [C_0 - C(t)]$$

Es por tanto otra característica de sistema que si representemos en el gráfico los puntos del proceso al inicio ($t=0$), y transcurrido en tiempo necesario para alcanzar el equilibrio ($t=t_{eq}$), que serían ; ($C(0)=C_0$, $q(0)=0$), frente a (C_{eq} , q_{eq}), tenemos una recta de pendiente ; $\frac{-V_L}{m_A}$

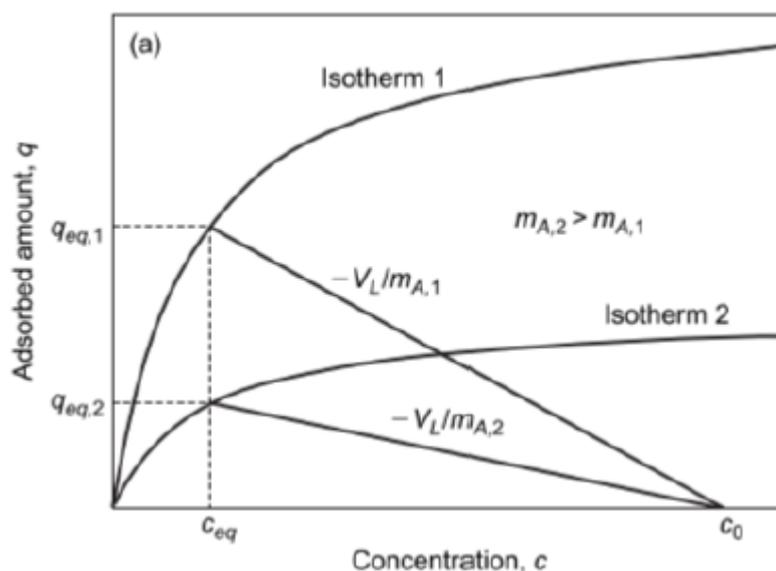


Figura 6. Representación curvas de equilibrio. [6]

4.1.2 Isotermas de Freundlich y de Langmuir.

Tal como hemos nombrado antes las dos expresiones matemáticas más ampliamente utilizadas para isotermas de adsorción son las de Langmuir y de Freundlich.

Ambas expresiones tienen como objetivo relacionar los dos parámetros claves del equilibrio en adsorción q_{eq} y C_{eq} . Ambas expresiones tienen parámetros distintos para relacionar estas dos variables, y las dos tienen sus particularidades, funcionando mejor a veces una que la otra en función de las características del equilibrio que tratemos en cada caso. Cabe mencionar que además de estas dos expresiones existen otras expresiones posteriores aunque no sean tan ampliamente utilizadas. A continuación hablaremos brevemente de las de Langmuir y de Freundlich, que serán además las que estudiaremos detalladamente en los cálculos que posteriormente realizaré.

Freundlich^[6]:

La isoterma de Freundlich (1906) se utiliza ampliamente para describir la adsorción de soluciones acuosas. Ésta no puede definir el intervalo lineal en concentraciones muy bajas o el efecto de saturación a concentraciones muy altas, por ello se debe emplear en concentraciones intermedias. La ecuación de esta isoterma es:

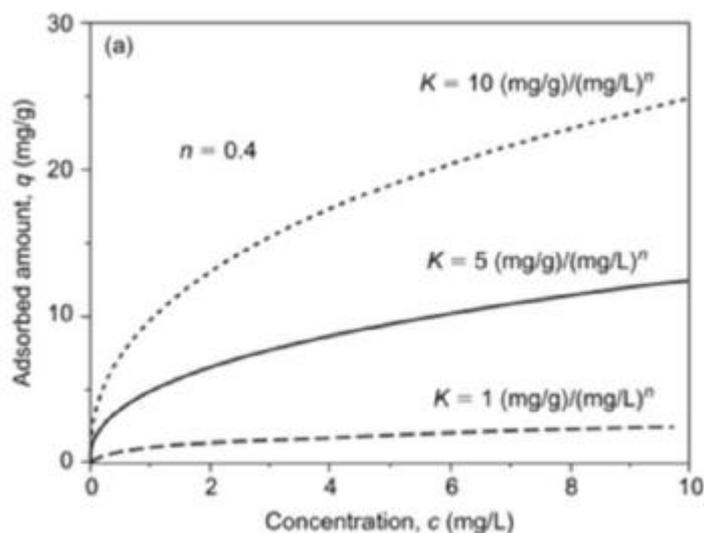
$$q_{eq} = K * C_{eq}^n$$

Siendo;

“K” el coeficiente de adsorción. Caracteriza la fuerza de adsorción, cuanto mayor es el valor de K, mayor es la carga adsorbente que se puede lograr.

El parámetro “n” se encuentra relacionado con la heterogeneidad energética de la superficie adsorbente. Cuanto menor sea el valor de n, más cóncava es la forma isotérmica y si $n=1$, la gráfica se vuelve lineal. Isothermas con un $n < 1$ se consideran favorables, ya que muestran las altas cargas adsorbentes en concentraciones bajas. Si $n > 1$ se considera desfavorable, ya que ocurriría al contrario.

En las siguientes gráficas podemos observar el efecto sobre las isothermas, la variación de los dos parámetros de la ecuación de Freundlich;



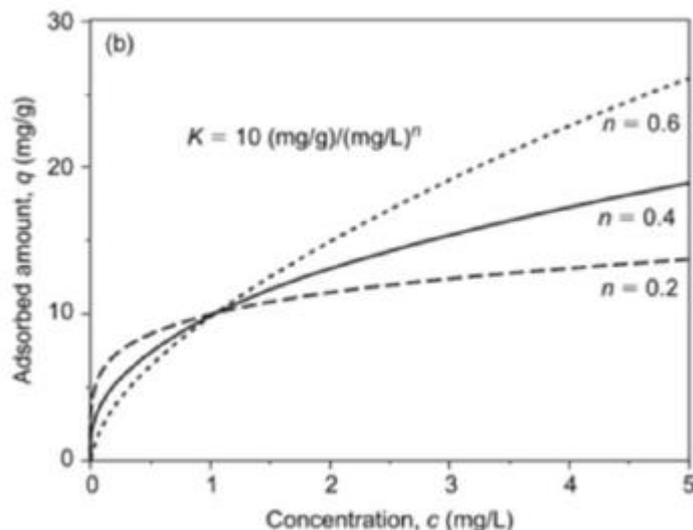


Figura 7. Representación curvas de equilibrio.

Langmuir^[6]:

Aunque como hemos comentado, la expresión de Langmuir para isotermas es una de las que más se utilicen porque en la práctica funciona, a menudo no es el método adecuado para describir los datos de isotermas experimentales para soluciones acuosas. Este hecho se debe a que la derivación teórica de esta isoterma se basa en suposiciones que a menudo no se cumplen, como la cobertura de la monocapa de la superficie del adsorbente y la homogeneidad energética de los sitios donde tienen lugar la adsorción.

La ecuación de Langmuir viene dada por:

$$q_{eq} = \frac{q_m * b * C_{eq}}{1 + b * C_{eq}}$$

Donde ahora los parámetros son q_m relacionado con el valor máximo al que tiende q_{eq} y representa la concentración del adsorbato sobre el adsorbente cuando se completa una capa monomolecular en la superficie del mismo, y b .

4.1.3 Nuestro equilibrio en particular^[8].

Nuestro artículo nos aporta gráficas de los datos experimentales que los investigadores han ensayado (apartado 3.1.7.), aunque están representados logarítmicamente.

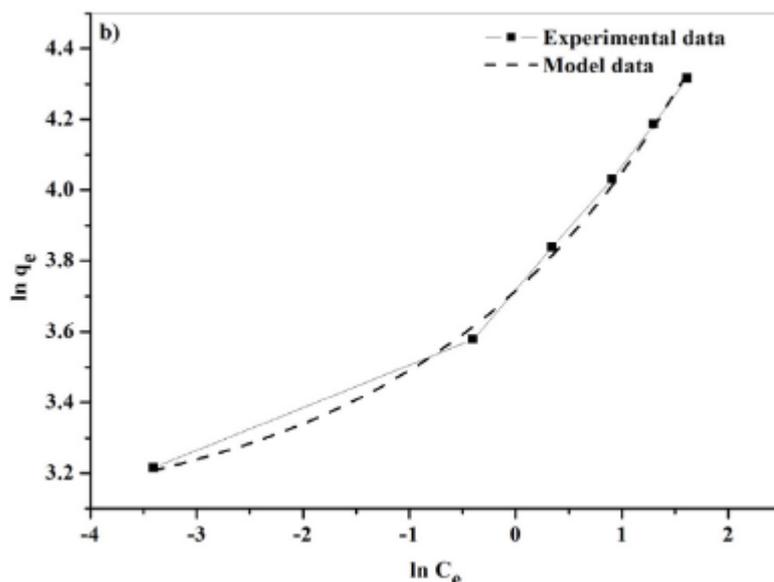


Figura 6. Representación datos experimentales del equilibrio de nuestro artículo

Una vez tenemos estos datos, con ayuda del software de MatLab, optimizaremos los valores de las constantes de Langmuir y de Freundlich, de forma que dando unos valores iniciales las constantes de Langmuir o de Freundlich, e introduciendo todos los datos de operación de los ensayos en "Batch" que aporta el artículo (Volumen de disolución, gramos de carbón utilizados para el ensayo, etc.) calculamos la curva isoterma que resultaría con ese valor, para posteriormente que el algoritmo del programa cambie automáticamente el valor de las constantes y realice un nuevo cálculo, de tal forma que a cada isoterma que calcula variando el valor de las constantes nuestro programa hasta que lleguemos a un valor de las constantes que haga que la isoterma calculada difiera lo mínimo posible de los datos experimentales, y este será nuestro valor óptimo. La idealidad sería que ajustasen perfectamente y se superpusiera nuestra isoterma a la experimental, pero sabemos que en ocasiones, por motivos que nos escapan, los datos experimentales pueden diferir del modelo teórico que tomamos.

Cabe mencionar que para la obtención del valor exacto de los datos experimentales representados se ha hecho uso del software "WebPlotDigitizer-3.8".

Como hemos comentado anteriormente calcularemos los valores de las constantes de Freundlich y de Langmuir, siendo los siguientes los resultados obtenidos de la optimización;

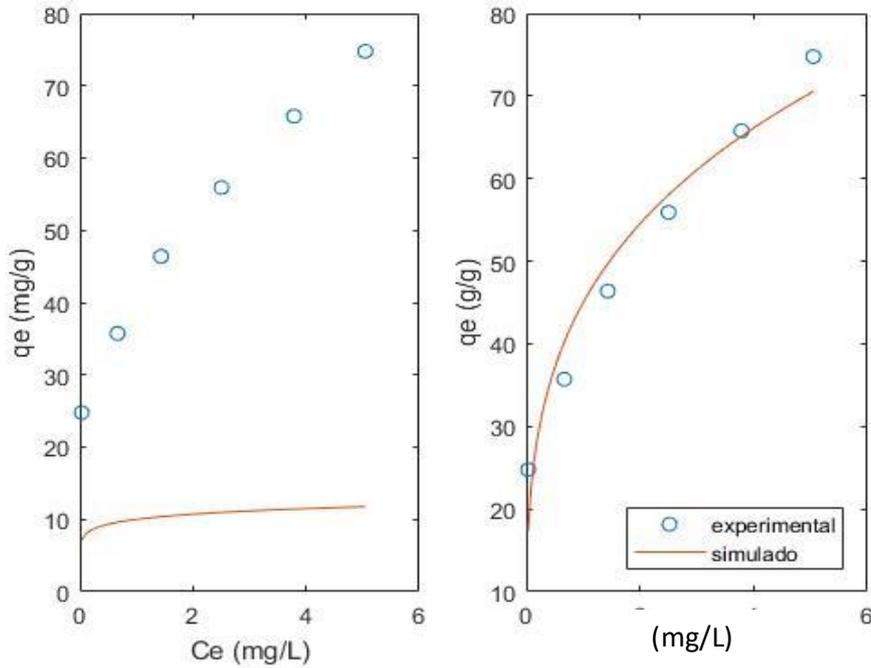


Figura 7. Representación datos experimentales y simulación del equilibrio en MatLab (Freundlich)

En la gráfica izquierda podemos ver la primera simulación cuando tomamos unos valores iniciales para la K_f de 10 y para n de 0.1, como dista mucho de los datos experimentales, y a la derecha podemos ver la simulación final que tenemos cuando llegamos a unos parámetros optimizados, siendo estos 44.97 y 0.28 respectivamente.

Para Langmuir;

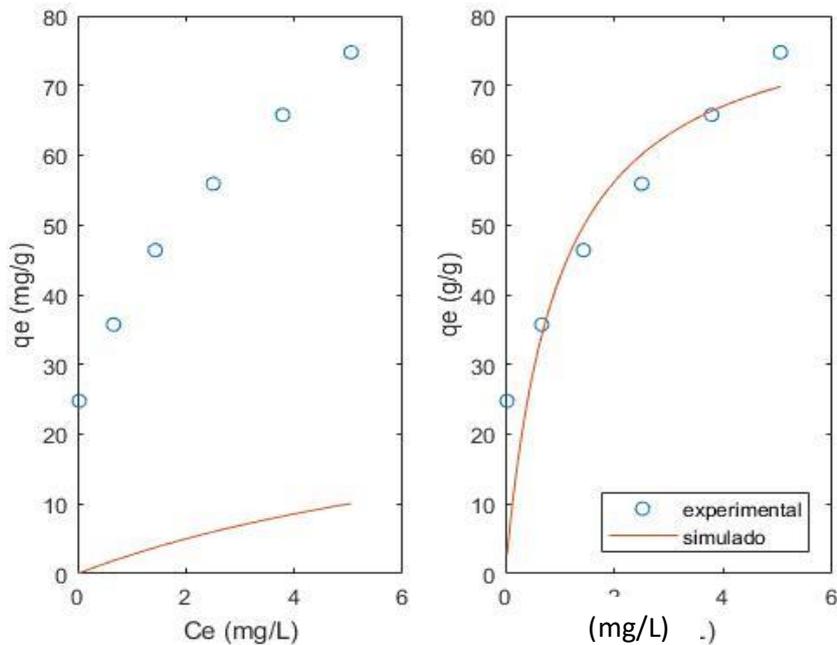


Figura 8. Representación datos experimentales y simulación del equilibrio en MatLab (Langmuir)

En la gráfica izquierda podemos ver la primera simulación cuando tomamos unos valores iniciales para la q_m de 30 y para k_L de 0.1, como dista mucho de los datos experimentales, y a la derecha podemos ver la simulación final que tenemos cuando llegamos a unos parámetros optimizados, siendo estos 83.1 y 1.04 respectivamente .

Como podemos observar, para ambos casos, las simulaciones con los parámetros optimizados son satisfactorias ya que ajustan bastante bien, por lo tanto las tomaremos para futuros cálculos en los que necesitemos estos parámetros, con ciertas garantías, además gracias al artículo podemos comparar con los parámetros que los investigadores calculan en el artículo, que adjunto a continuación ^[8];

Table 2
Langmuir, Freundlich, and Temkin parameters for Cr(VI) adsorption onto the FNAC-700-15.

Freundlich			Langmuir		
Linear regression analysis					
k_F (mg/g(L/mg) ^{1/n})	n	R ²	q_m (mg/g)	k_L (L/mg)	R ²
46.99	4.7	0.897	79.5	1.51	0.949
Nonlinear regression analysis					
10.85	3.28	0.999	47.62	10.5	0.994

Figura 9. Tabla de resultados de parámetros de equilibrio extraídos del artículo.

Cabe decir que los parámetros nuestros no difieren mucho de los calculados por los investigadores, aunque si es cierto que el R² es bastante mejor para el caso de Langmuir, y por tanto por este motivo, y porque la fórmula de Langmuir es más simple luego para iterar parámetros ya que no tiene exponente y presta menos a error matemático por este motivo. Cabe decir que aunque tiene un valor de ajuste aceptable, el calculado por regresión no lineal es bastante mejor según el parámetro de R², y los parámetros varían bastante.

4.2 Cinética de adsorción^[6].

Tal y como hemos comentado en el apartado anterior el equilibrio de adsorción no se establece instantáneamente debido a que la transferencia de masa de la disolución a los sitios donde tiene lugar la adsorción (dentro de las partículas adsorbentes) está limitada por resistencias de transferencia de masa que determinan el tiempo requerido para alcanzar el estado de equilibrio. Este progreso temporal donde tiene lugar la adsorción se denomina cinética de adsorción.

Una vez se tiene en cuenta esto, pasamos a ver qué factores son los que hemos comentado que actúan como resistencias, a la transferencia de materia. La velocidad de adsorción se limita generalmente mediante procesos de difusión hacia la superficie adsorbente externa (difusión externa) y dentro de las partículas adsorbentes porosas (difusión interna), y serán estos dos procesos los que establecen los límites de la transferencia de masa.

Estos parámetros de transferencia de masa, al igual que los de equilibrio, son datos esenciales para la determinación de los tiempos de contacto requeridos en reactores de suspensión, así

como para el diseño de adsorbedores de lecho fijo, como es nuestro caso de columna de adsorción.

Para estudiar las ecuaciones de transferencia de materia, es esencial ver el esquema del proceso así como distinguir 4 puntos y etapas esenciales del sistema, disolución-adsorbente;

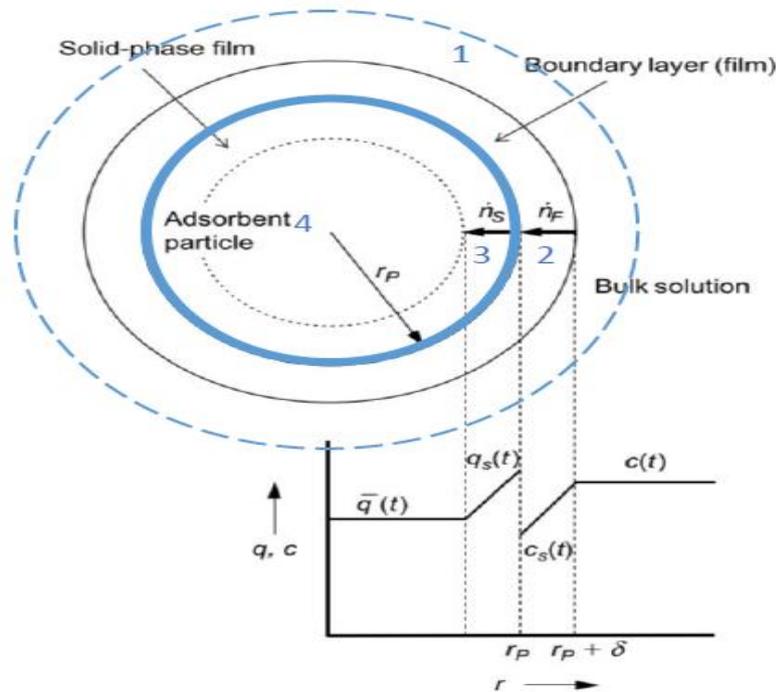


Figura 10. Representación esquemática, variables en el proceso de cinética de adsorción

-El transporte del adsorbato desde la fase líquida con una determinada concentración $C(t)$ a la capa límite hidrodinámica localizada alrededor de la partícula adsorbente la cual adquirirá una concentración que denominamos como $C_s(t)$.

-El transporte a través de la capa límite $C_s(t)$ a la superficie externa del adsorbente donde ya adquiere carga el adsorbente, en esta superficie denominamos $q_s(t)$, denominada difusión de película o difusión externa.

-El transporte de la superficie $q_s(t)$ al interior de la partícula adsorbente por difusión porosa y/o por difusión superficial, donde ya se adquiere la carga como tal del adsorbente $\bar{q}(t)$.

-La interacción energética entre las moléculas de adsorbato y los sitios donde tiene lugar la adsorción final $\bar{q}(t)$, en el interior de los poros generalmente.

Generalmente, la primera y la cuarta etapa son muy rápidas con lo que la velocidad total del proceso de adsorción no se ve afectado. Por ello, la velocidad total del proceso de adsorción se determina mediante procesos por difusión de película (difusión externa) y/o intraparticular (difusión interna).

Hay que decir también que pese a que todas estas etapas se producen en la realidad, en ciertos casos, por las características del sistema hay ciertas etapas que se pueden considerar despreciables en cuanto al tiempo que ocupan en el proceso cinético, y por ello en la práctica se pueden introducir simplificaciones en el modelo matemático.

A continuación hablaremos de estos modelos.

4.2.1 Modelos cinéticos

Modelo de difusión de película^[6].

En este modelo se considera despreciable la etapa de transferencia de materia interna, es decir, que la etapa que rige el proceso cinético es la de la transferencia de materia desde el seno de la disolución $C(t)$, hasta la superficie externa de la partícula $C_s(t)$.

Mientras no se alcance el equilibrio, la concentración en la superficie externa del adsorbente siempre será menor que en el líquido debido al proceso de adsorción continuo. El gradiente de estas dos concentraciones, será la fuerza motriz que facilite la transferencia de materia. El esquema del sistema quedaría;

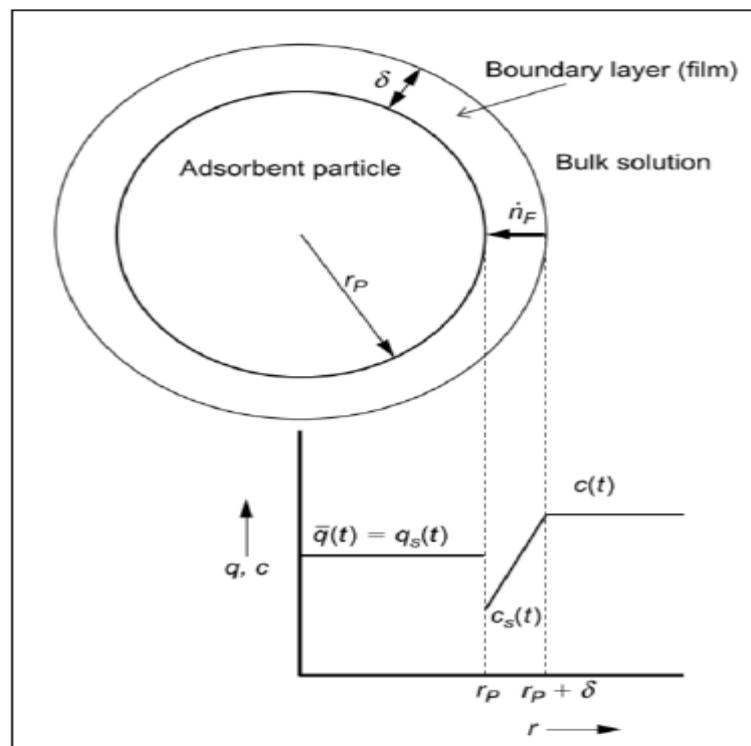


Figura 11. Representación esquemática, variables en el proceso de cinética de adsorción, Modelo de difusión de película.

Modelo de difusión homogénea^[6]

En este modelo se asume que la transferencia de masa ocurre en el estado adsorbido a lo largo de la superficie interna de la partícula adsorbente. Se desprecia por tanto la transferencia de materia externa. Como se puede observar en la siguiente figura, el gradiente de concentración de la fase sólida dentro de la partícula actúa como fuerza motriz para el transporte. El adsorbente se considerará como un medio homogéneo.

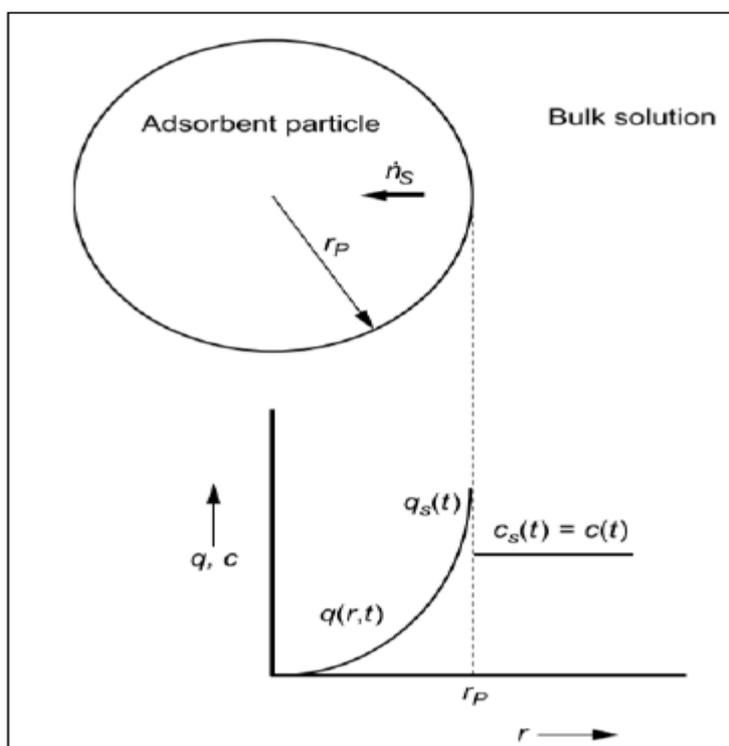


Figura 12. Representación esquemática, variables en el proceso de cinética de adsorción, Modelo de difusión homogénea.

Esta simplificación está relacionada sobre todo con la velocidad de agitación, que lógicamente, favorece el hecho que comentamos de que la concentración en la disolución sea homogénea, cuanto más alta sea esta, más se favorecerá el alcanzar una concentración homogénea y más se acercará la realidad, a este modelo teórico. Y esto tiene especial importancia en este trabajo, pues en el artículo en el que sacaremos nuestros datos experimentales para determinar los parámetros necesarios para nuestro modelado, se especifica que los investigadores estudian en particular la influencia en su sistema de la velocidad de agitación, para hacer que esta condición de concentración homogénea se dé.

Modelo de difusión en los poros^[6]

Este modelo es muy parecido al modelo de difusión homogénea, la diferencia es que este modelo considera que el equilibrio de adsorción debe considerarse en cada punto del sistema de poros, no solamente en la superficie exterior de la partícula. En general, se supone que existe un equilibrio local entre la concentración del fluido poroso y la fase sólida. Esto implica que el balance de materia tendrá en cuenta tanto la concentración como la carga del adsorbente.

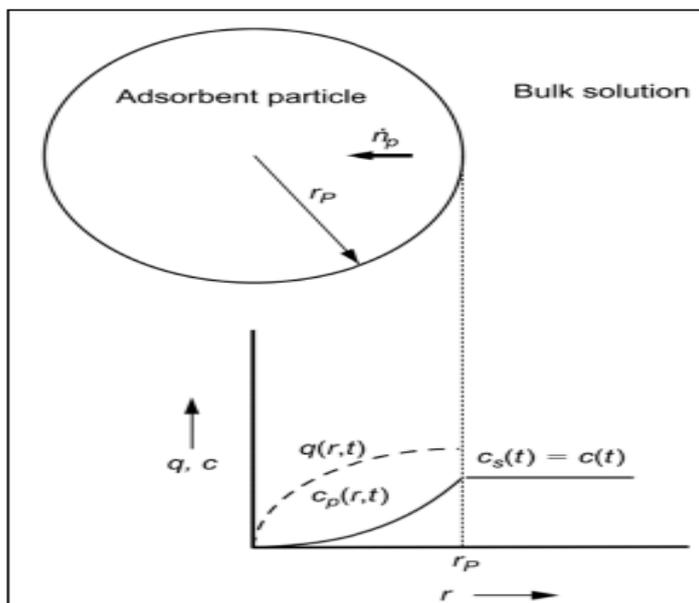


Figura 13. Representación esquemática, variables en el proceso de cinética de adsorción, Modelo de difusión en los poros.

Modelo de difusión intraparticular^[6]

Este modelo es una simplificación del modelo de difusión superficial (HSDM). El gradiente de concentración empleado en el HSDM se reemplaza por una diferencia de concentración lineal. Se asume formalmente que la disminución de la carga tiene lugar dentro de una película sólida ficticia comparable a la película del lado de la solución en el modelo de HSDM. Este hecho no simplifica las ecuaciones, ya que todo será lineal.

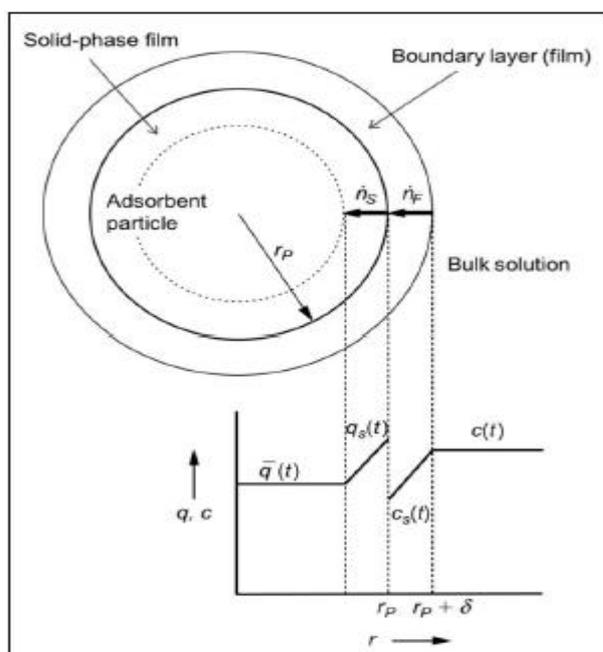


Figura 14. Representación esquemática, variables en el proceso de cinética de adsorción, Modelo de difusión intraparticular.

4.3.3. Nuestra cinética en particular

Para el estudio de la cinética de nuestro sistema modelaremos matemáticamente el proceso que tiene lugar con los ensayos tipo batch con las ecuaciones de balance de materia que podemos plantear y con las ecuaciones del equilibrio que hemos visto en el apartado anterior. Para ello, de todos los modelos con sus simplificaciones, nosotros primero calcularemos sin despreciar ninguna fase de la transferencia de materia y luego utilizaremos la simplificación del modelo de difusión homogénea ya que en un apartado del artículo de investigación que tomamos para nuestro trabajo, se especifica precisamente los investigadores aumentan la velocidad de agitación para hacer la concentración de la disolución homogénea y por tanto a priori podemos pensar que este modelo con dicha simplificación será capaz de replicar los datos experimentales obtenidos en laboratorio. Intentaremos ver como cada modelo es capaz de predecir y ajustar los datos experimentales del artículo para ver que valores de coeficientes de transferencia de materia aporta cada uno.

Para ello debemos tener claro los distintos balances que se dan ;

El balance global en la adsorción si establecemos un balance de materia entre el carbón y el líquido, es claro que el cromo que pierde el líquido, reduciendo su concentración $c(t)$ es el que gana el carbón aumentando su carga $q(t)$, podemos expresar dicho balance global como;

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = -\frac{V_L}{m_A} \cdot \frac{dC}{dt}$$

De donde se despeja;

$$C = C_0 - \frac{m_A}{V_L} \cdot \bar{q}$$

Las ecuaciones de equilibrio que ya hemos definido, tal y como explicamos vamos a utilizar la de Langmuir, que si la utilizamos para la carga de carbón en la superficie;

$$q_s = \frac{q_m \cdot b \cdot C_s}{1 + b \cdot C_s}$$

La ecuación de transferencia de materia interna;

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_s \cdot \frac{A_s}{V_A} \cdot (q_s - \bar{q}) \quad \bar{q}(0) = 0$$

Donde aquí sí tenemos variables nuevas :

- A_s área externa total entre adsorbente y partícula (m^2)

- V_A volumen del adsorbente (m^3)
- k_s es el coeficiente de transferencia de materia interna (m/min)

Ecuación de transferencia de materia externa:

$$\frac{dC}{dt} = -k_F \cdot \frac{A_S}{m_A} \cdot \frac{m_A}{V_L} \cdot (C - C_s); \quad C(0) = C_0$$

Donde:

- k_F coeficiente de transferencia de materia externa (m/min)

Como simplificación matemática vamos a cambiar un poco la definición de los coeficientes de materia para englobar más constantes y que la ecuación sea más simple;

$$k_F \cdot \frac{A_S}{m_A} = k_F^*$$

$$k_s \cdot \frac{A_S}{V_A} = k_s^*$$

De tal forma que las transferencias de materia interna y externa quedan;

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_s^* \cdot (q_s - \bar{q}) \quad \bar{q}(0) = 0$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_F^* \cdot \frac{m_A}{V_L} \cdot (C - C_s); \quad C(0) = C_0$$

-Modelado cinético que considera la transferencia de masa externa como la transferencia de masa interna.

Como hemos comentado primero vamos a modelar solamente simplificando que los gradientes de difusión son lineales, cual se considera que en el proceso de adsorción se considera que hay una transferencia de materia externa e interna.

Para ello tenemos que si en la ecuación global, despejamos el diferencial de carga e igualamos con los de la transferencia de materia interna o externa tenemos;

$$k_s^* \cdot (q_s - \bar{q}) = -\frac{V_L}{m_A} \cdot \left[-k_F^* \cdot \frac{m_A}{V_L} \cdot (C - C_s) \right]$$

$$k_s^* \cdot (q_s - \bar{q}) = k_F^* \cdot (C - C_s)$$

Donde podemos sustituir q_s utilizando las ecuaciones del equilibrio (Langmuir);

$$k_s^* \cdot \left(\frac{q_m \cdot b \cdot C_s}{1 + b \cdot C_s} - \bar{q} \right) = k_F^* \cdot (C - C_s)$$

Con el ánimo de simplificar más las ecuaciones así como la simulación se normalizan los valores de concentración y de carga, dividiendo por un valor máximo de estos valores, con lo cual concentración y carga oscilaran en valores entre 0 y 1.

La concentración máxima (coincide con la que tenemos en el momento inicial C_0) y también dividiremos la carga del colorante entre el valor de la carga que se encuentra en equilibrio con la concentración inicial (q_{eq0}).

$$\begin{aligned} \frac{\bar{q}}{q_{eq0}} &= \bar{q}_n & \frac{q_s}{q_{eq0}} &= q_{sn} \\ \frac{C}{C_0} &= C_n & \frac{C_s}{C_0} &= C_{sn} \end{aligned}$$

Para poder obtener el valor de q_{eq0} se deberá sustituir en la ecuación del equilibrio ;

$$q_{eq0} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_0}{1 + b \cdot C_0} \quad (27)$$

Las ecuaciones normalizadas quedarían;

$$C = C_0 - \frac{m_A}{V_L} \cdot \bar{q} \rightarrow C_n \cdot C_0 = C_0 - \frac{m_A}{V_L} \cdot \bar{q}_n \cdot q_{eq0}$$

$$q_s = \frac{q_m \cdot b \cdot C_s}{1 + b \cdot C_s} \rightarrow q_{sn} \cdot q_{eq0} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_{sn} \cdot C_0}{1 + b \cdot C_{sn} \cdot C_0}$$

Introduciendo las normalizaciones a las variables, en las ecuaciones en las que igualamos el diferencial de carga interno y externo, tenemos para nuestro caso que aplicamos Langmuir;

$$k_s^* \cdot \left(\frac{q_m \cdot b \cdot C_{sn} \cdot C_0}{1 + b \cdot C_{sn} \cdot C_0} - q_{eq0} \cdot \bar{q}_n \right) = k_F^* \cdot C_0 \cdot (C_n - C_{sn})$$

Finalmente procedemos a la resolución de la ecuación diferencial que en este caso quedaría de la siguiente manera:

$$\frac{d\bar{q}_n}{dt} = k_s^* \cdot (q_{sn} - \bar{q}_n); \quad \bar{q}_n(0) = 0$$

-Modelado cinético que considera la transferencia de masa interna.

En el caso en el cual solamente tenemos en cuenta la transferencia de materia interna, podemos emplear una aproximación en la cual el coeficiente de transferencia de materia externa lo aproximamos al infinito, obtendremos que: $C \approx C_s$, debido al hecho que hemos comentado anteriormente, que la velocidad de agitación pueda llegar a hacer que la concentración sea homogénea.

Con lo cual obviando la transferencia de materia externa quedaría solo;

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_s^* \cdot (q_s - \bar{q}); \quad \bar{q}(0) = 0$$

Que tras normalizar;

$$\frac{d\bar{q}_n}{dt} = k_s^* \cdot (q_{sn} - \bar{q}_n); \quad \bar{q}_n(0) = 0$$

-Nuestra cinética en particular

Tal y como ocurre en el apartado anterior para el equilibrio, el artículo que tomamos como referencia, aporta también bastantes datos experimentales de cinética de adsorción en experimentos de tipo batch, a diferentes concentraciones de cromo en disolución Cr^{6+} .

Los datos experimentales en cuestión son los siguientes^[8];

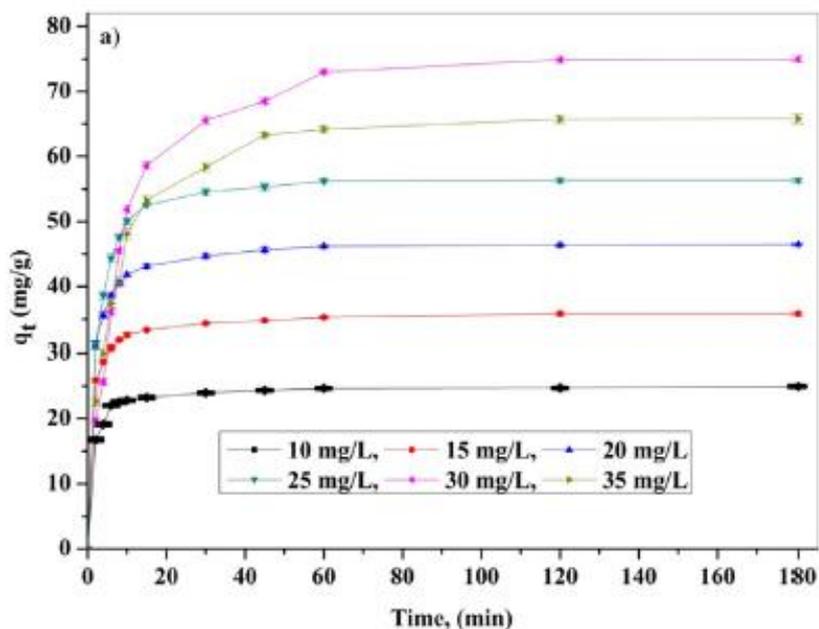


Figura 15. Datos de la cinética experimental a diferentes concentraciones.

Realizados todos en condiciones iguales de velocidad de agitación (150 rpm) así como de pH, temperatura y masa de carbón ("FNAC-700-1.5 wt = 0.04 g, pH = 2.0, temperature = 45 °C")

Para la extracción de estos datos experimentales se ha hecho uso como en el equilibrio del software "WebPlotDigitizer-3.8". Y de manera análoga a como hemos hecho en el equilibrio, ahora con el modelo matemático explicado, intentaremos simular la cinética de adsorción experimentales, estimando un valor de los coeficientes de transferencia de materia interna y externa (k_s^* y k_F^*), y cambiando estos valores hasta que consigamos una simulación lo más cercana posible a los datos experimentales, sin tocar los demás parámetros lógicamente. Pues este será el valor de los coeficientes optimizados para nuestro modelo.

Antes de mostrar los resultados cabe también destacar que el valor de coeficiente de transferencia de materia válido para nuestro caso, será el que obtengamos con el modelo de difusión homogénea, que desprecia el proceso de transferencia de materia externa, ya que como especifican los investigadores en su artículo, los experimentos se han realizado en condiciones de agitación para que esto se dé, y por tanto el valor del coeficiente para dicho modelo será más representativo de la realidad si consigue un ajustarse a los datos experimentales, que no si introducimos en el modelo ambos coeficientes de transferencia de materia, donde el coeficiente de transferencia de materia externa estaría "restando peso al coeficiente de transferencia de materia interna.

De cualquier forma, no está de más simular con el modelo sin despreciar ninguna transferencia de materia para ver si se ajusta a la realidad como cabe esperar, y ver que hemos conseguido implementarlo bien en MatLab.

Este es el ajuste para el modelo con dos variables (mencionar también que tanto en este modelo como en el siguiente, para todas las disoluciones a diferentes concentraciones, el valor inicial de k_s^* para comenzar a iterar es de 0.01);

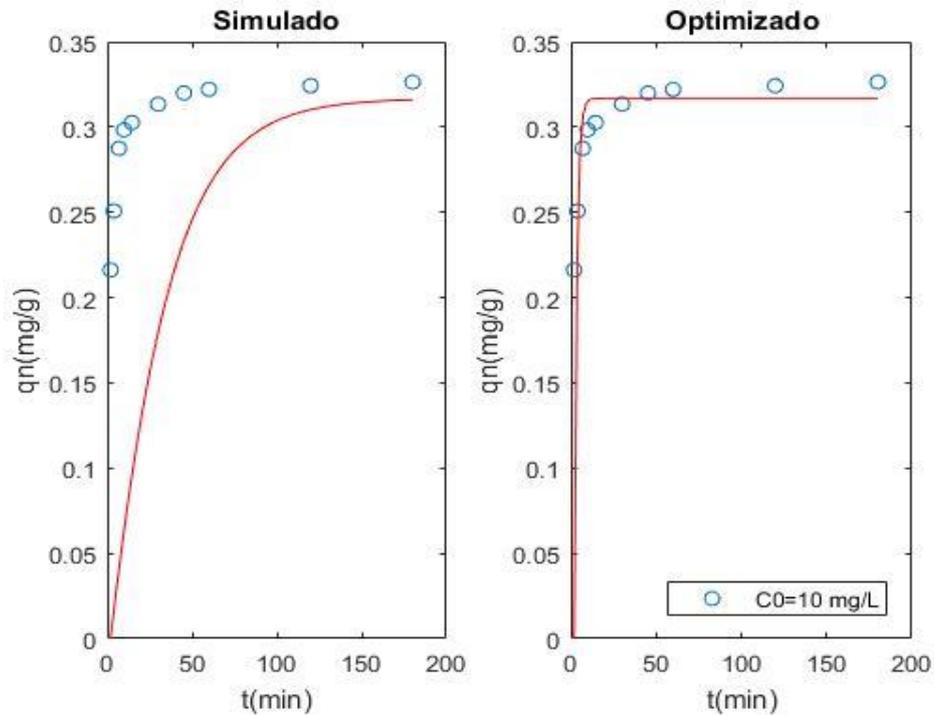


Figura 16. Representación de la cinética experimental y la simulación optimizada

Vemos que el ajuste es satisfactorio y obtenemos un valor de k_s^* de 1.66 m/min y de k_F^* de 20 m/min.

Los resultados obtenidos para el modelo con una variable a diferentes concentraciones como aporta los datos experimentales del artículo son los siguientes;

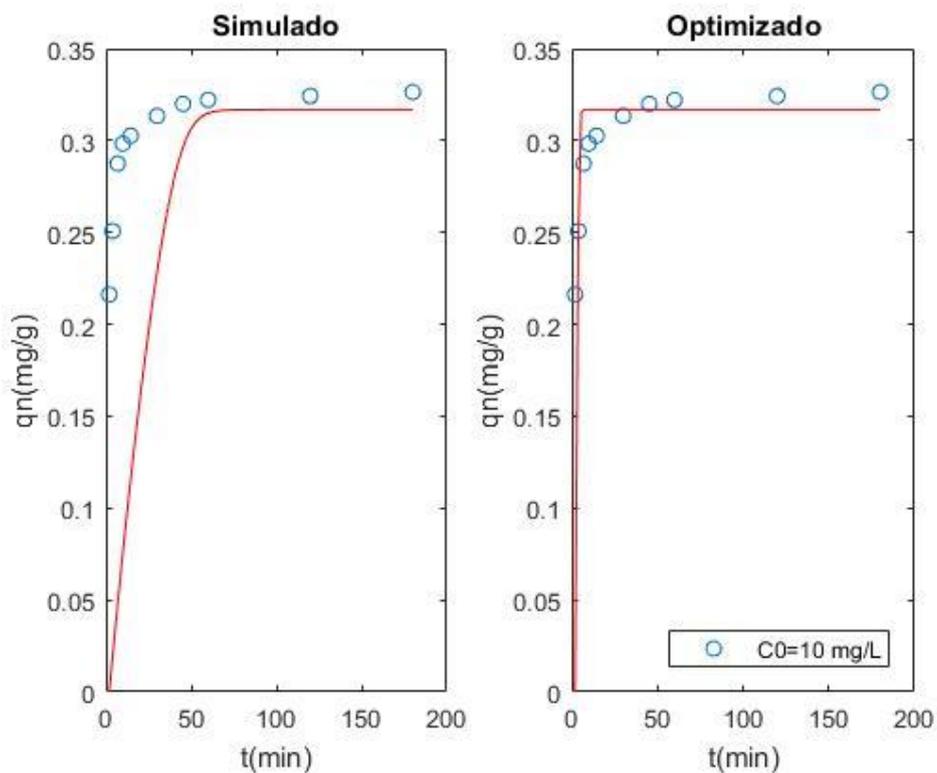


Figura 17. Representación de la cinética experimental y la simulación optimizada

Vemos que para $C_0=10$ mg/L el ajuste es satisfactorio y obtenemos un valor de k_s^* de 0.166 m/min.

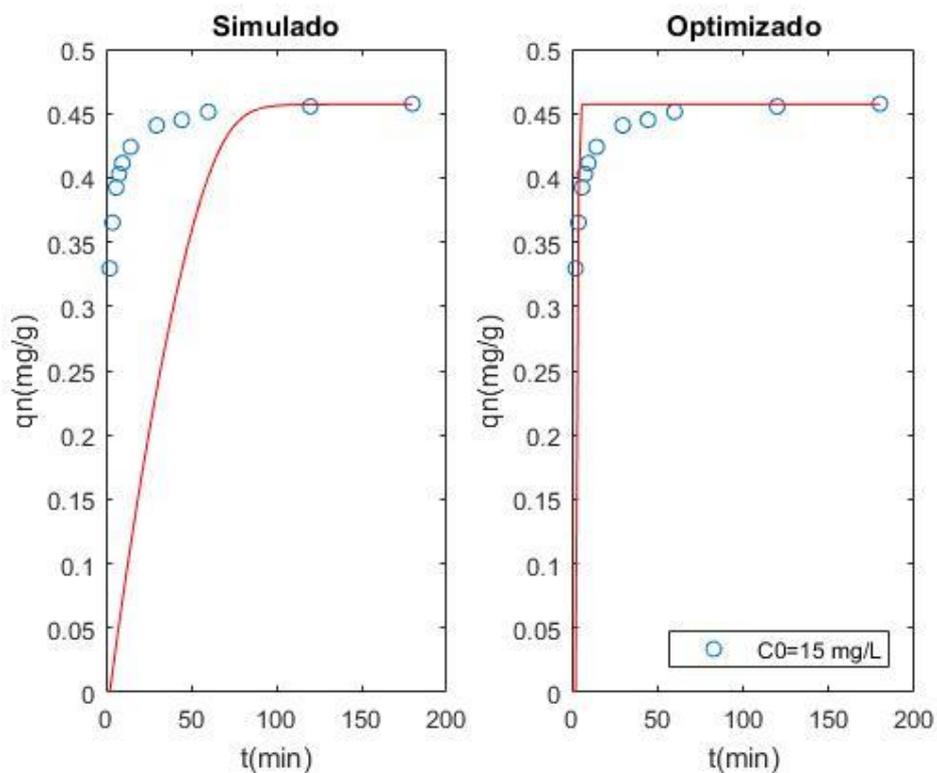


Figura 18. Representación de la cinética experimental y la simulación optimizada

Vemos que para $C_0=15$ mg/L el ajuste es satisfactorio y obtenemos un valor de k_s^* de 0.299 m/min.

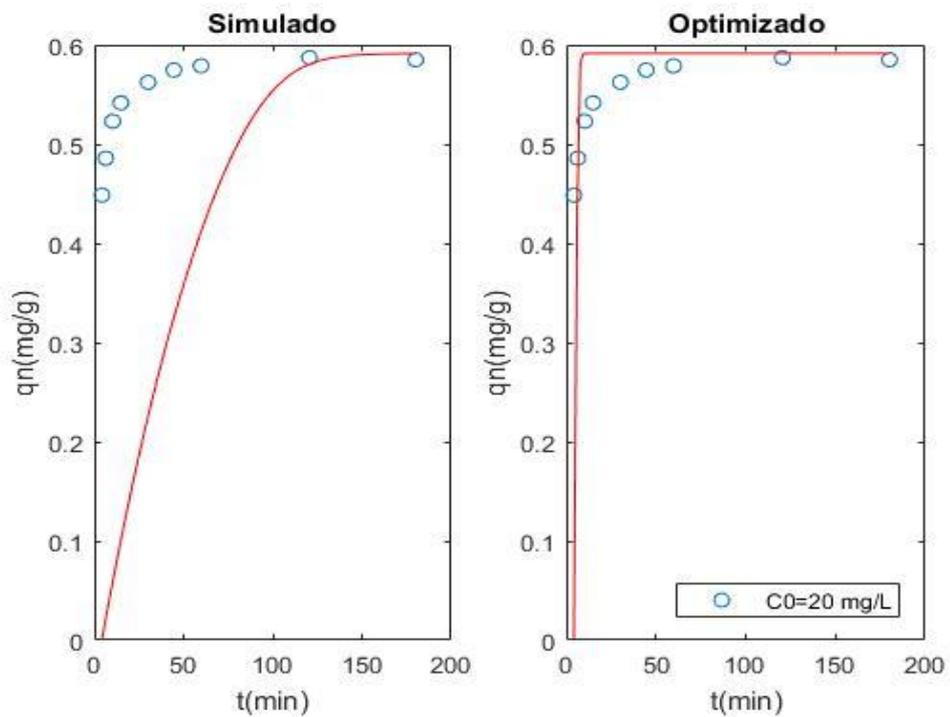


Figura 19. Representación de la cinética experimental y la simulación optimizada

Vemos que para $C_0=20$ mg/L el ajuste es satisfactorio y obtenemos un valor de k_s^* de 0.265 m/min.

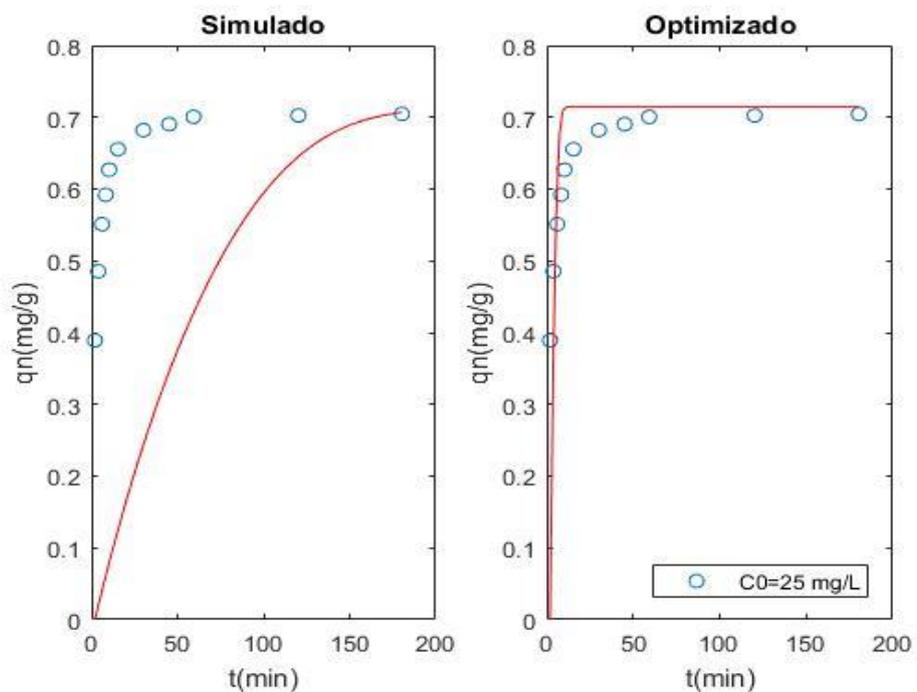


Figura 20. Representación de la cinética experimental y la simulación optimizada

Vemos que para $C_0=25$ mg/L el ajuste es satisfactorio y obtenemos un valor de k_s^* de 0.253 m/min.

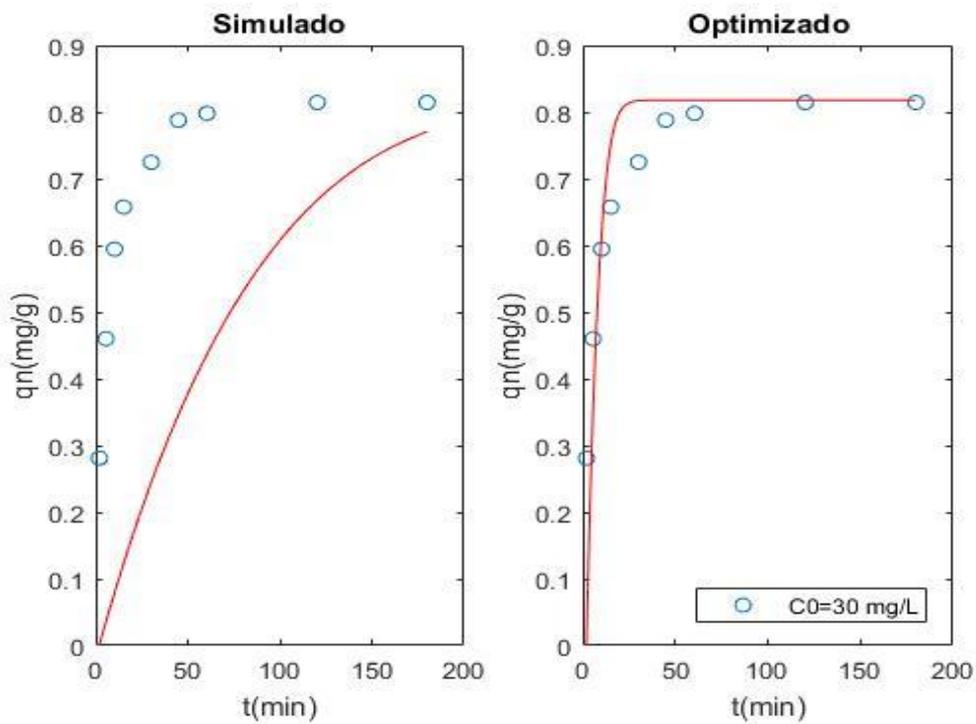


Figura 21. Representación de la cinética experimental y la simulación optimizada

Vemos que para $C_0=30$ mg/L el ajuste es satisfactorio y obtenemos un valor de k_s^* de 0.123 m/min.

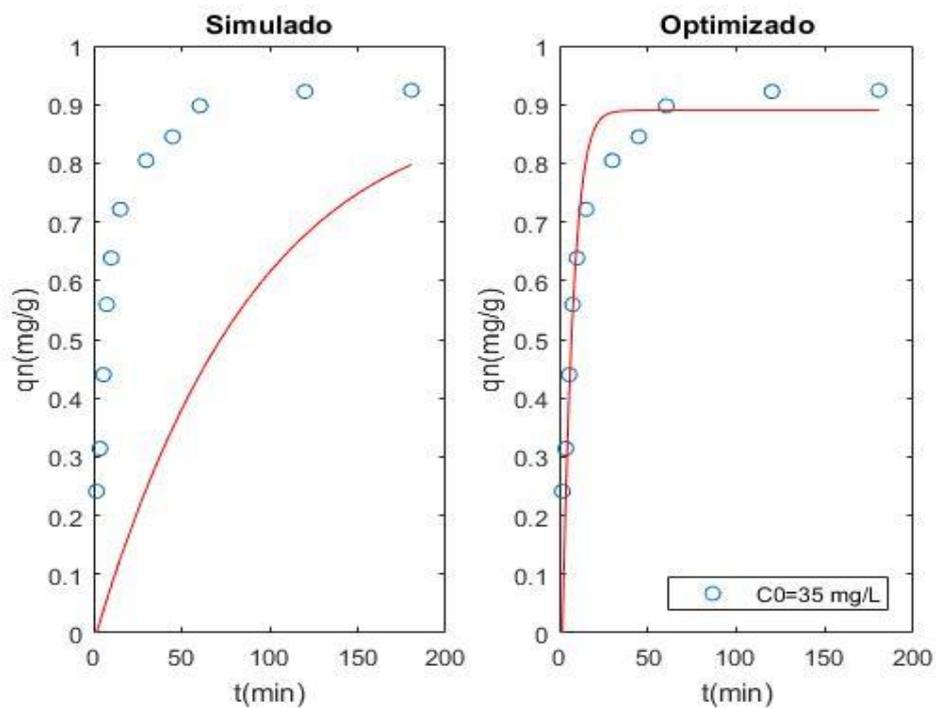


Figura 22. Representación de la cinética experimental y la simulación optimizada

Vemos que para $C_0=35$ mg/L el ajuste es satisfactorio y obtenemos un valor de k_s^* de 0.138 m/min. 39

Como se puede apreciar, los valores del coeficiente de transferencia de materia interna para 1 variable difieren ligeramente entre sí, aunque nada que ver con lo que difieren respecto al calculado con el modelo con dos variables. Tomaremos para las posteriores simulaciones el valor medio del coeficiente de transferencia de materia interna

$$k_s^* = 0.207 \text{ m/min}$$

Comentar también que el coeficiente de transferencia de materia externa habrá que calcularlo por correlaciones, como detallaremos, debido a que las condiciones del fluido (agitación, Reynolds, etc.) variaran mucho de los experimentos batch a los que luego se realizan en columna.

5. Columna de adsorción^[6]

Llegamos al punto crucial, sin despreciar los pasos previos e indispensables para la consecución de nuestro objetivo que no es otro que el del diseño de un equipo de adsorción que sea capaz de solucionar el problema planteado por la industria de la eliminación del cromo de sus residuos. También cabe mencionar que es el paso quizá más complicado, sobretodo porque el modelo matemático con parámetros discretizados es más complejo que en los pasos anteriores, y además influyen muchos más parámetros con lo cual conseguir un modelo matemático que simule perfectamente el comportamiento de una columna y además se ajuste perfectamente a los datos experimentales no es nada fácil, bien sea porque nuestro modelo matemático no es bueno, o porque hay parámetros, sobre todo del adsorbente que son difíciles de medir con exactitud, de tal forma que incluso puede darse que con modelos matemáticos que funcionan para otros casos, para nuestro caso experimental no es capaz de ajustarse a la perfección.

Dicho esto, la estrategia que vamos a seguir con el diseño de la columna, por esquematizar y tener claro en cada momento en que punto nos encontramos será la siguiente;

- Modelado matemático (obtención de las ecuaciones discretizadas).
- Simulación del modelo variando las condiciones de operación (altura del lecho, y caudal), para ver si el modelo se ajusta satisfactoriamente, verificación o no del mismo.
- Simulación y comparación de varias columnas que cumplan el objetivo, selección de la más adecuada (longitud de columna idónea).

5.1. Modelado matemático^[6]

En este apartado de nuestro trabajo nos dedicaremos a modelar el comportamiento de una columna de adsorción y a simular cuál es su funcionamiento. Tenemos que tener en cuenta que habrá una ecuación para la fase líquida y otra ecuación para la fase sólida.

Donde tenemos que aplicando balance de materia, para un diferencial de la columna ;

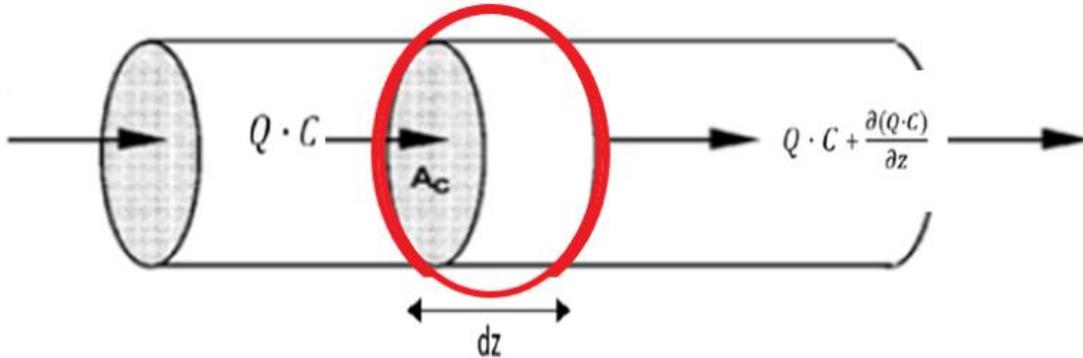


Figura 23. Esquema, balance sobre un diferencial de columna

Se conoce también que dentro de la columna también tenemos partículas, con lo que, al término de salida del balance de materia, deberemos añadir lo que desaparece en el carbón activo. Este término viene condicionado por el coeficiente de transferencia de materia externa, el gradiente de concentraciones y el área transversal de las esferas.

Siempre teniendo en cuenta el balance de materia que se presenta en la figura anterior, lo que desaparece en la partícula y el término de acumulación, se obtendrá la siguiente ecuación:

$$Q \cdot C - Q \cdot C - \frac{\partial(Q \cdot C)}{\partial z} - k_F \cdot dAs \cdot (C - C_s) = \frac{dC}{dt} \cdot \varepsilon_B \cdot dz \cdot S$$

Donde tenemos que

- Q caudal de entrada a la columna (m^3/min)
- C concentración de Cromo de la disolución. (mg/L)
- k_F coeficiente de difusión de materia externa (m/min)
- S área transversal del diferencial de la columna (m^2)
- ε_B porosidad del lecho (adimensional, Volumen de poros/Volumen del reactor)
-

Para poder resolver este balance de materia, primero debemos definir qué significa dAs :

$$dAs \cdot (C - C_s) = \frac{A_{esfera}}{V_{esfera}} S \cdot dz \cdot (1 - \varepsilon_B) = \frac{3 \cdot S \cdot dz \cdot (1 - \varepsilon_B)}{r_p}$$

Donde:

- r_p radio de la partícula (mm)
- A_{esfera} es el área de una esfera ($4 \cdot \pi \cdot r_p^2$) en m^2
- V_{esfera} es el volumen de una esfera ($\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3$) en m^3

Si sustituimos ahora de vuelta en la ecuación nuestro dAs obtenemos la ecuación del balance de materia en el fluido de nuestra columna:

$$-\frac{Q}{S} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{3 \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot k_F}{r_p} \cdot (C - C_s) = \frac{dC}{dt} \cdot \varepsilon_B$$

Para el sólido (carbón activado) tenemos;

$$k_s \cdot \rho_p \cdot (q_s - \bar{q}) \cdot dAs = \frac{d(\bar{q} \cdot \rho_p \cdot (1 - \varepsilon_B))}{dt} \cdot dz \cdot S$$

Donde:

- ρ_p es la densidad de la partícula (g/m^3)

Si sustituimos el término dAs , con el desarrollo que hemos hecho anteriormente la ecuación del balance de materia en fase sólida que queda mucho más simplificado:

$$k_s \cdot \frac{3}{r_p} \cdot (q_s - \bar{q}) = \frac{d\bar{q}}{dt}$$

Para que la resolución matemática sea mucho más fácil, se ha recurrido a dos simplificaciones al igual que se hizo en la cinética. Estas simplificaciones han sido:

$$k_s \cdot \frac{A_s}{V_A} = k_s \cdot \frac{4 \cdot \pi \cdot r_p^2}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3} = k_s \cdot \frac{3}{r_p} = k_s^*$$

$$k_F \cdot \frac{A_s}{m_A} = k_F \cdot \frac{4 \cdot \pi \cdot r_p^2}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3} = k_F \cdot \frac{3 \cdot (1 - \varepsilon_B)}{r_p \cdot \rho_p} = k_F^*$$

Lógicamente a cómo cabe esperar en nuestro balance tenemos que el cromo que pierde en este caso el líquido, será el que gana el carbón, y por tanto si igualamos las ecuaciones obtenidas anteriormente para el líquido y para la fase sólida, se consigue obtener la siguiente ecuación:

$$\frac{3 \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot k_F}{r_p \cdot \rho_p} \cdot (C - C_s) = \frac{3 \cdot k_s}{r_p} \cdot (q_s - \bar{q})$$

Y si empleamos las simplificaciones matemáticas que hemos explicado anteriormente, la igualación de los balances quedaría de la siguiente manera:

$$k_F^* \cdot (C - C_s) = k_s^* \cdot (q_s - \bar{q})$$

Pasando a la discretización de las ecuaciones;

Para la discretización se deben de normalizar y discretizar en "capas", estas capas serán lógicamente diferenciales de la columna por los que pasa el fluido ira pasando y donde ira dejándose el cromo. Para poder entender mejor lo que va a ocurrir internamente en las capas, en la siguiente figura vamos a mostrar cual ha sido la discretizacion que hemos empleado:

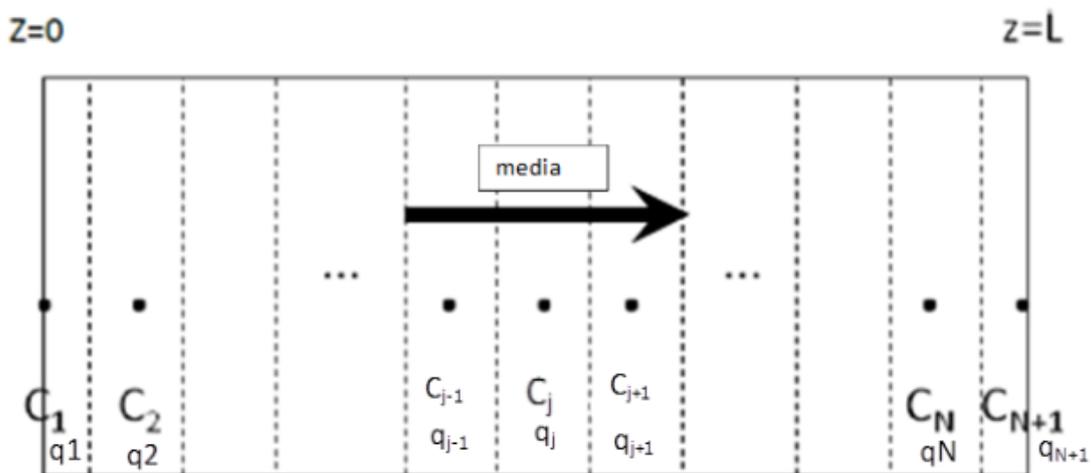


Figura 24. Esquema, discretización de variables en la longitud de la columna.

- Z=0 nos indica el inicio de la columna, que será por donde el agua contaminada entrara, para que el carbón pueda adsorber al contaminante.
- Z=L indica que se ha llegado al final de la columna, que será por donde el agua saldrá ya depurada.
- L es la longitud de la columna (m).
- C_x y q_x representan el valor que adquirirían estas dos variables (concentración mg/l y carga mg/g, en cada uno de los diferenciales).

Donde tenemos para dicho sistema como condiciones;

- Condiciones iniciales:

$$C(0, z) = C_0(z)$$

$$\bar{q}(0, z) = \bar{q}_0(z)$$

- Condición de contorno:

$$C(t, 0) = C_e(t)$$

Las ecuaciones obtenidas en el modelado, para el líquido, para el carbón e igualadas, serían ya discretizando;

$$\frac{Q}{S} \cdot \frac{C_n(j) - C_n(j-1)}{\frac{L}{N}} - \frac{3 \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot k_F}{r_p} \cdot (C_n(j) - C_{sn}(j-1)) = \frac{dC_n(j)}{dt} \cdot \varepsilon_B \quad j = 2 \dots N + 1$$

$$\frac{d\bar{q}_n(j)}{dt} = k_s^* \cdot (q_{sn}(j) - \bar{q}_n(j)) \quad j = 1 \dots N + 1$$

$$\frac{3 \cdot k_F}{r_p \cdot \rho_p} \cdot C_e \cdot (c_n(j) - c_{sn}(j-1)) = k_s^* \cdot q_{eq} \cdot (q_{sn}(j) - \bar{q}_n(j)) \quad j = 1 \dots N + 1$$

Donde las condiciones iniciales y de contorno para estas ecuaciones serías;

- Condición inicial:

$$C_{nj}(0, z) = C_0(z_j) \quad j = 2 \dots N + 1$$

$$\bar{q}_{nj}(0, z) = \bar{q}_{0n}(z_j) \quad j = 2 \dots N + 1$$

- Condición de contorno:

$$C_n(t, 0) = C_{en}(t)$$

Para el equilibrio normalizando tenemos;

$$q_s = \frac{q_m \cdot b \cdot C_s}{1 + b \cdot C_s} \rightarrow q_s \cdot q_{eqe} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_{sn} \cdot C_e}{1 + b \cdot C_{sn} \cdot C_e}$$

5.2. Cálculo del coeficiente de transferencia de materia externa por correlaciones^[6]

Lógicamente a como cabe pensar, el régimen del fluido es totalmente distinto en nuestra columna a los experimentos en batch, luego para poder calcular este parámetro de coeficiente de transferencia de materia externa que nos ayude a simular correctamente los datos experimentales y que nuestro modelo sea válido.

Para poder calcular el coeficiente de materia externo, debemos de utilizar algunas expresiones que nos permitan saber los números adimensionales característicos de nuestro líquido. Uno de estos parámetros es el número de Sherwood, adjuntaremos una tabla donde podremos ver las correlaciones que hay para calcular el número de Sherwood:

Authors	Correlation	Validity range
Williamson et al. (1963)	$Sh = 2.4 \varepsilon_B Re^{0.34} Sc^{0.42}$	$0.08 < Re < 125$; $150 < Sc < 1,300$
Wilson and Geankoplis (1966)	$Sh = 1.09 \varepsilon_B^{-2/3} Re^{1/3} Sc^{1/3}$	$0.0016 < \varepsilon_B Re < 55$; $950 < Sc < 70,000$
Kataoka et al. (1972)	$Sh = 1.85[(1 - \varepsilon_B)/\varepsilon_B]^{1/3} Re^{1/3} Sc^{1/3}$	$Re(\varepsilon_B[1 - \varepsilon_B]) < 100$
Dwivedi and Upadhyay (1977)	$Sh = (1/\varepsilon_B) \left[0.765(\varepsilon_B Re)^{0.18} + 0.365(\varepsilon_B Re)^{0.614} \right] Sc^{1/3}$	$0.01 < Re < 15,000$
Gnielinski (1978)	$Sh = \left[2 + (Sh_L^2 + Sh_T^2)^{0.5} \right] [1 + 1.5(1 - \varepsilon_B)]$ $Sh_L = 0.644 Re^{1/2} Sc^{1/3}$ $Sh_T = \frac{0.037 Re^{0.8} Sc}{1 + 2.443 Re^{-0.1} (Sc^{2/3} - 1)}$	$Re Sc > 500$; $Sc < 12,000$
Ohashi et al. (1981)	$Sh = 2 + 1.58 Re^{0.4} Sc^{1/3}$ $Sh = 2 + 1.21 Re^{0.5} Sc^{1/3}$ $Sh = 2 + 0.59 Re^{0.6} Sc^{1/3}$	$0.001 < Re < 5.8$ $5.8 < Re < 500$ $Re > 500$
Vermeulen et al. (1973)	$k_F a_{VR} = \frac{2.62(D_L v_F)^{0.5}}{d_p^{1.5}}$	$\varepsilon_B \approx 0.4$

Figura 25. Tabla de correlaciones de Sherwood.

Pero para poder calcular este número, debemos de conocer el valor del número de Reynolds y el número de Schmidt. A continuación se mostraran las ecuaciones de Reynolds y de Schmidt:

$$Re = \frac{v_F \cdot d_p \cdot \rho_L}{\mu_L}$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{D_L \cdot \rho_L}$$

Estas ecuaciones tienen algunos parámetros en común los cuales vamos a aclarar en estos momentos:

- μ_L es la viscosidad del líquido (g/(m·min))
- ρ_L es la densidad del líquido (g/m³)

Dependiendo del valor que tengan los dos parámetros anteriores, se utilizará una correlación u otra de las que se muestran en la tabla de correlaciones.

Como hemos visto en las formulas anteriores, hay otro parámetro que aún no hemos definido, este parámetro es el coeficiente de difusión acuosa (D_L). Para este parámetro también existe

una tabla de correlación la cual, dependiendo del peso molecular de lo que se vaya a absorber, se utilizara una formula u otra, tal y como se puede ver:

Authors	Correlation	Nomenclature and units
Worch (1993)	$D_L = \frac{3.595 \cdot 10^{-14} T}{\eta M^{0.53}}$	T – temperature, K η – dynamic viscosity (solvent), Pa·s M – molecular weight (solute), g/mol
Hayduk and Laudie (1974)	$D_L = \frac{5.04 \cdot 10^{-12}}{\eta^{1.14} V_b^{0.589}}$	η – dynamic viscosity (solvent), Pa·s V_b – molar volume at boiling point (solute), cm ³ /mol
Wilke and Chang (1955)	$D_L = 7.4 \cdot 10^{-15} \frac{(\Phi M_{solv})^{0.5} T}{\eta V_b^{1.6}}$	M_{solv} – molecular weight (solvent), g/mol Φ – association factor (2.6 for water) T – temperature, K η – dynamic viscosity (solvent), Pa·s V_b – molar volume at boiling point (solute), cm ³ /mol
Polson (1950)	$D_L = 2.74 \cdot 10^{-9} M^{-1/3}$ for $M > 1,000$ g/mol	M – molecular weight (solute), g/mol

Figura 26. Tabla de correlaciones de difusión acuosa.

Cuando ya se ha conseguido el valor de todos los parámetros adimensionales mencionados anteriormente, ya se puede intentar obtener de forma empírica el coeficiente de transferencia de materia externa mediante la siguiente ecuación:

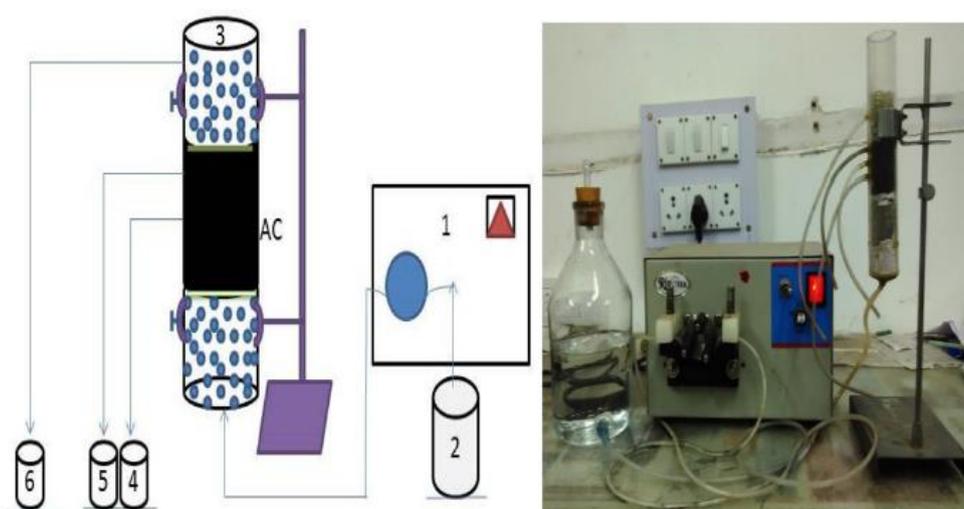
$$k_F = \frac{D_L \cdot S_h}{d_p} \quad ()$$

5.3. Verificación del modelo con resultados experimentales^[8]

Tal y como hemos comentado antes, el siguiente paso una vez tenemos nuestro modelo matemático, para poder ver si es capaz de simular los datos experimentales que se dan en la realidad experimental de nuestro artículo, con todos los datos que nos aporta el artículo como el volumen de poros, las dimensiones de la columna, densidad de partícula o el tamaño de partícula. Algunos de estos datos se ven más en profundidad en un artículo previo (Preparation and characterization of high surface area activated carbón from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄) donde los mismos investigadores analizan mucho más en detalle este carbón activo (FNAC-700-1.5).

Los experimentos que se realizan en el artículo, son variando la altura del lecho (altura de columna de 2-4cm. Así como el caudal que va de 5-15 mL/min.)

Los investigadores utilizan el siguiente montaje experimental;



1. Peristaltic pump
2. Wastewater reservoir
3. Packed column (glass beads +cotton +activated carbon +cotton +glass beads)
- 4./5./6. Sample storing vial (at each 1 cm height of filled activated carbon)

Figura 27. Montaje experimental de los investigadores del artículo para la columna.

Los resultados experimentales obtenidos son (representando la concentración del fluido en la salida de la columna normalizada , frente al tiempo en minutos, es decir, sus curvas de ruptura;

A caudal variable;

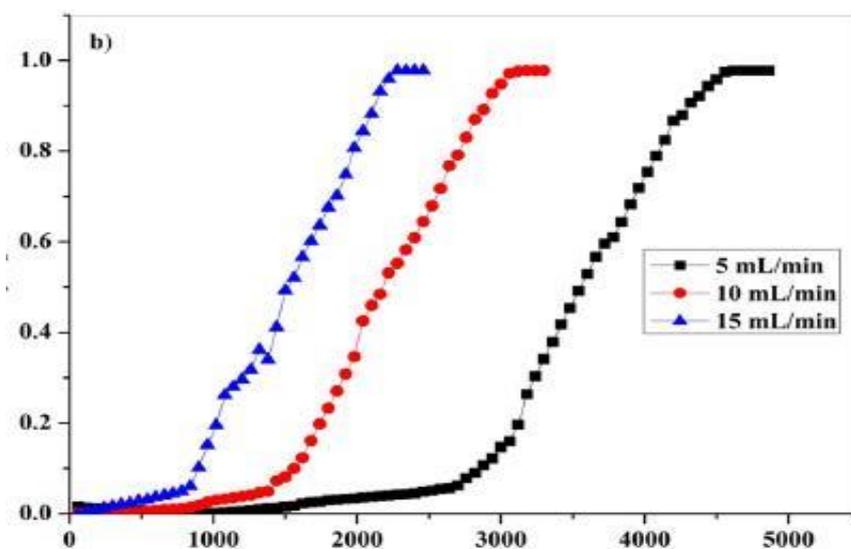


Figura 28. Datos experimentales de las curvas de ruptura a varios caudales

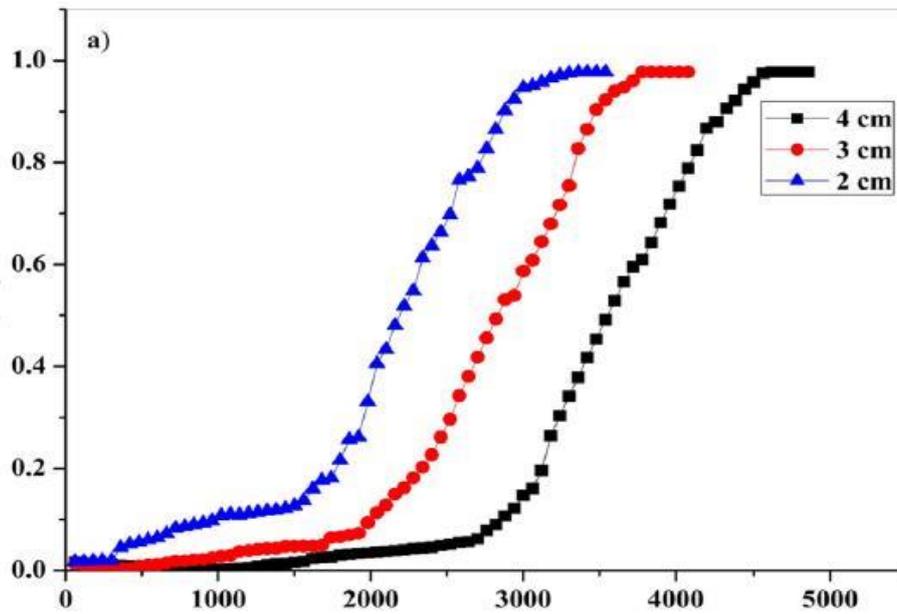


Figura 29. Datos experimentales de las curvas de ruptura a varias alturas de lecho

Las simulaciones realizadas para ver si el modelo matemático ajusta los datos experimentales expuestos son;

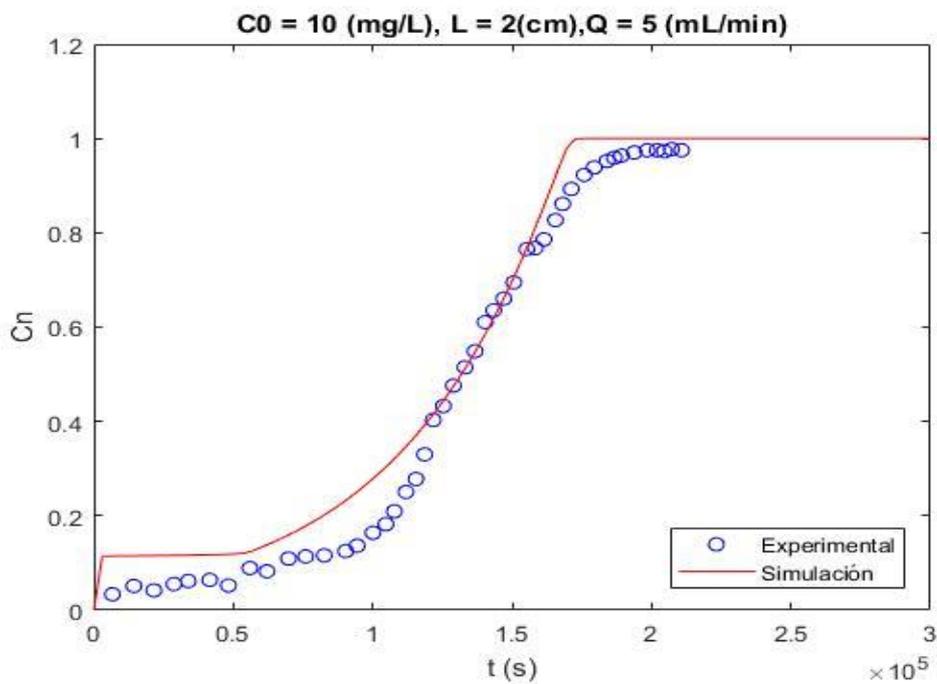


Figura 30. Representación de los datos de curva de ruptura experimental y los simulados.

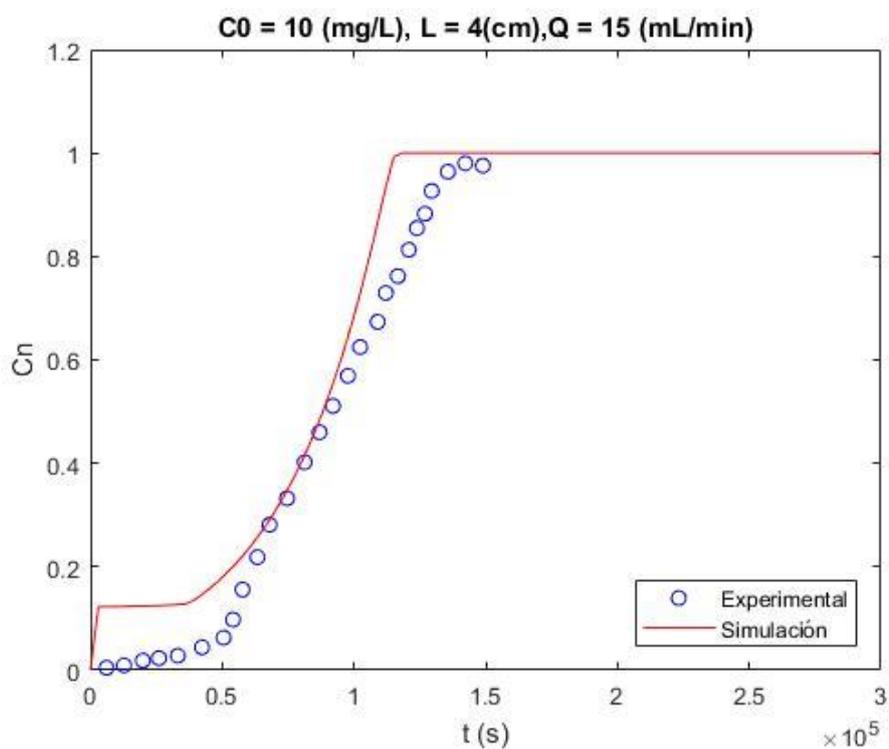


Figura 31. Representación de los datos de curva de ruptura experimental y los simulados.

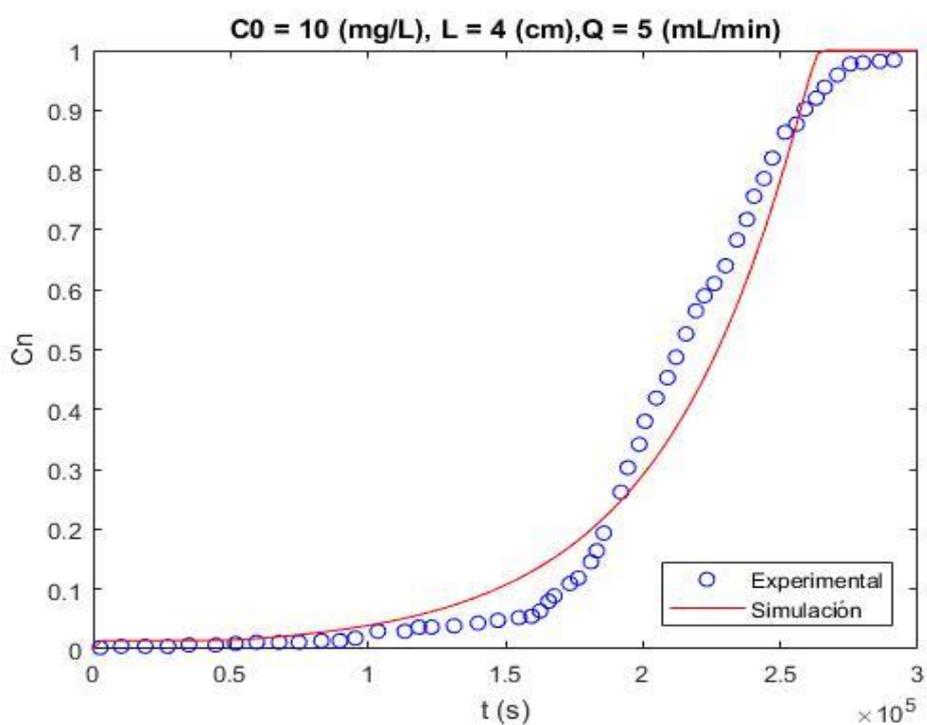


Figura 32. Representación de los datos de curva de ruptura experimental y los simulados.

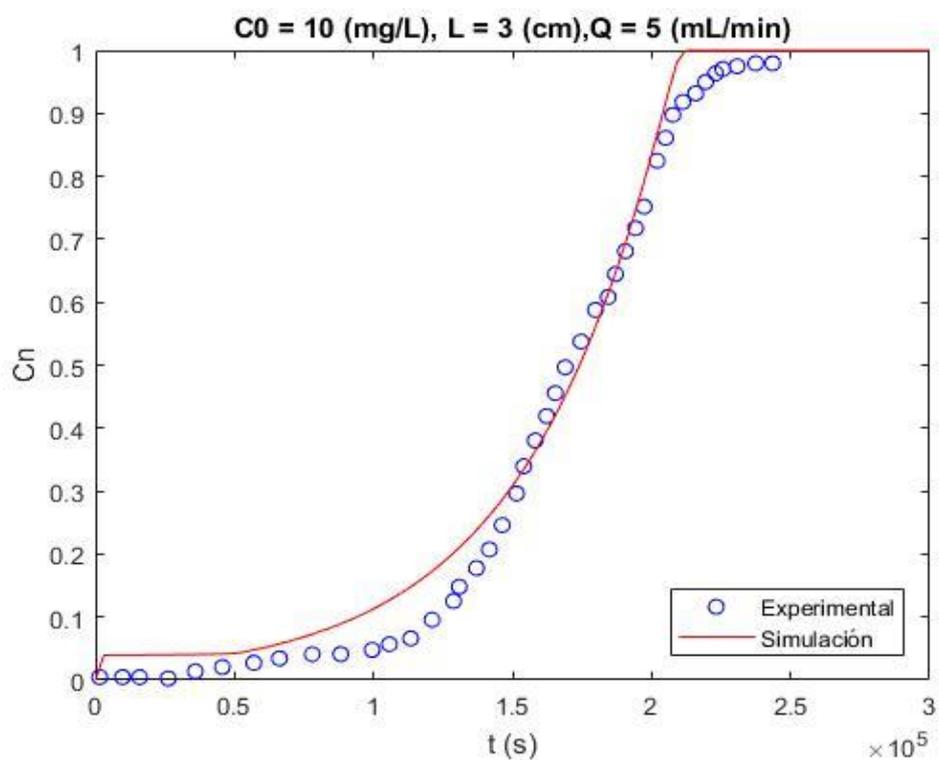


Figura 33. Representación de los datos de curva de ruptura experimental y los simulados.

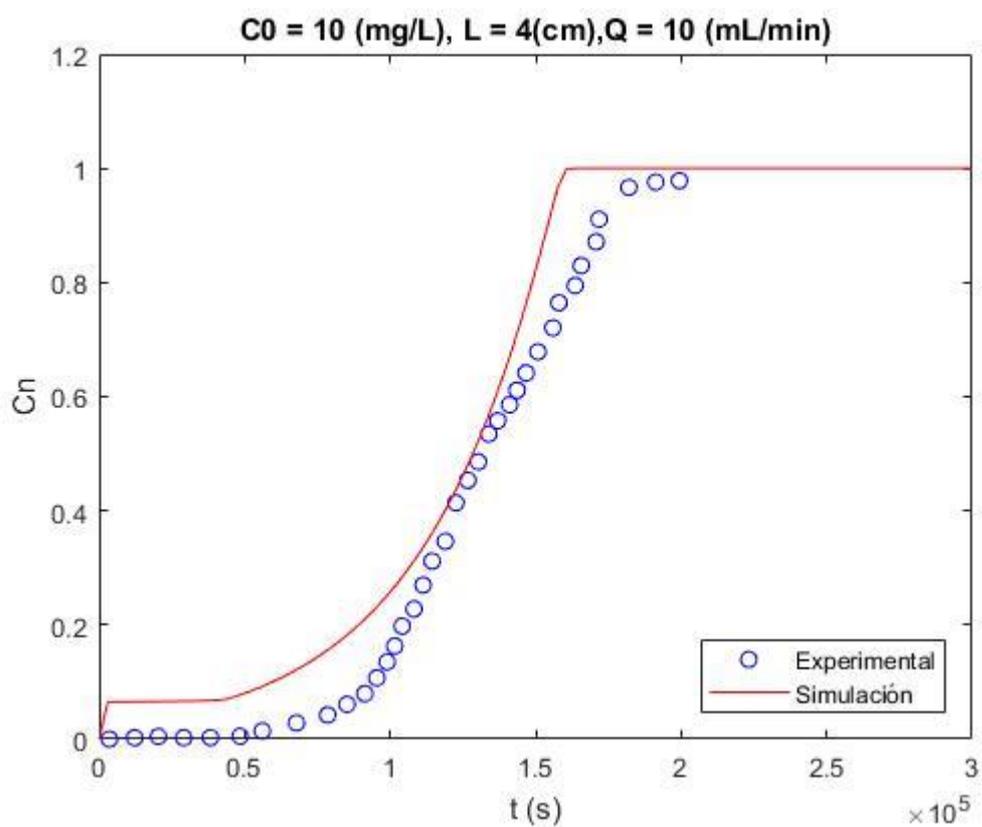


Figura 34. Representación de los datos de curva de ruptura experimental y los simulados.

La simulación no es del todo satisfactoria, pero ajusta razonablemente los datos experimentales, salvo quizá los casos en que la longitud de columna es mínima, o el caudal es el más alto, cosa que puede ser debido a que para el modelo a esa altura de columna tan pequeña o ese caudal elevado, en relación a la altura de columna, el sistema no es capaz de reducir a cero la concentración de salida.

Otra herramienta realmente útil que nos ofrece la desratización de parámetros es que nos puede ofrecer información valiosa del comportamiento de las variables que queremos estudiar, en las diferentes capas de la columna, así como a lo larga de toda la columna pero en diferentes estados do tiempo entre el tiempo 0 donde la columna empieza a adsorber, hasta el tiempo final de simulación, las gráficas serían las siguientes, para el caso de altura de lecho de 4cm y caudal de 5 mL/min ;

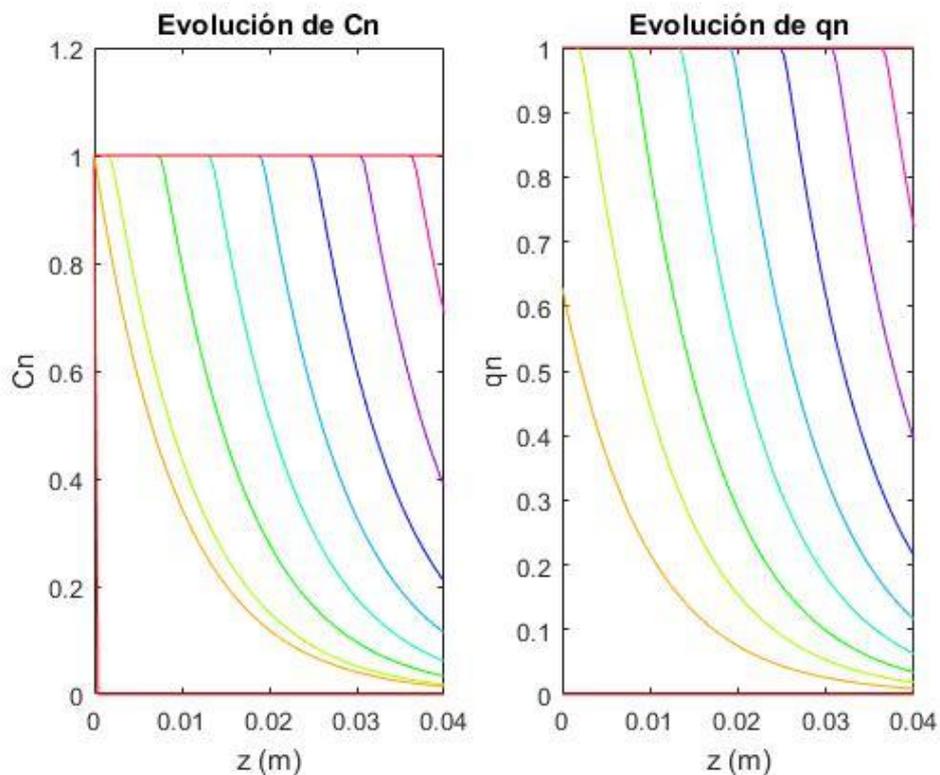


Figura 35. Representación de la concentración normalizada y la carga normalizada en cada punto de la columna a distintos tiempos.

Donde se puede ver el comportamiento de las variables de concentración y de carga a lo largo de los 4cm, y en diferentes instantes de tiempo.

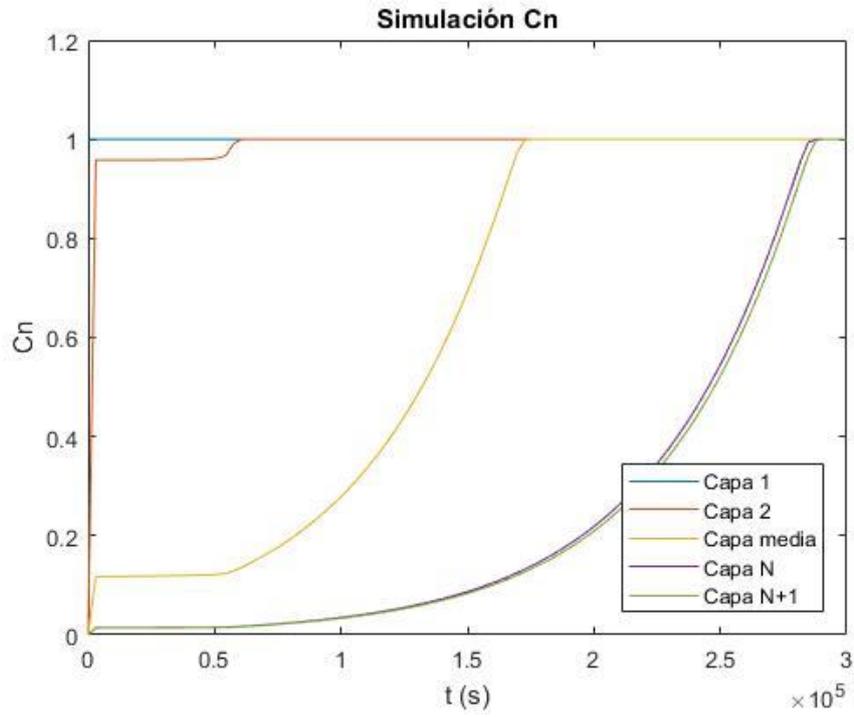


Figura 36. Representación de la concentración normalizada en ciertas capas durante el tiempo.

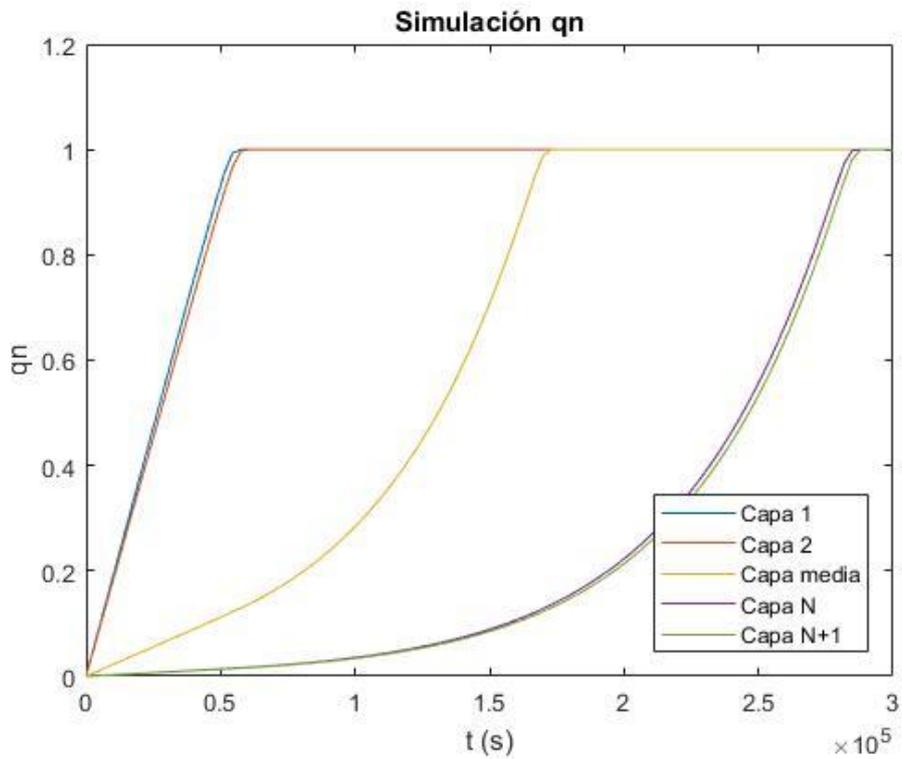


Figura 36. Representación de la carga normalizada en ciertas capas durante el tiempo.

Podemos ver el comportamiento de la concentración y la carga normalizadas a lo largo del tiempo, para las capas 1, 2, la capa media y las capas finales N y N+1.

6. Selección de la longitud de columna idónea, resolución del problema.^[10]

Una vez hemos formulado un modelo matemático para el comportamiento de nuestra columna de adsorción, y hemos podido comprobar como este modelo se ajusta bastante satisfactoriamente a las curvas de ruptura experimentales, al variar los parámetros de operación, tenemos ciertas garantías para acometer el paso final del diseño que no es otro que elegir la dimensiones de la columna que sean capaces de solucionar el problema y además que lo hagan en unas condiciones que puedan ser razonables para implementar a nivel industrial.

Cabe recordar que el problema venía a peri que se tratara un volumen de disolución de 0.5 m³/min ,que vendrían siendo volúmenes de operación aceptables y normales a escala industrial. Unas aguas residuales que vienen de una industria de cromado y que por tanto contienen una alta concentración de Cromo hexavalente, concretamente 8 g/L, lo cual es una concentración extremadamente elevada teniendo en cuenta la peligrosidad del compuesto, y es por eso que el valor límite de concentración que puede tener el agua para poder ser vertida es de 0.1 mg/L, con lo cual el umbral mínimo es tremendamente bajo.

Debido a la eficacia del carbono activo o mejor dicho, a su capacidad, una columna de adsorción de carbono activo es capaz de llevar a cabo el cometido explicado anteriormente, partiendo lógicamente de que la columna tenga una longitud y diámetro mínimos, ya que a medida que aumentamos las dimensiones, el tiempo de vida que tendrá la columna (tiempo que es capaz de mantener la concentración de salida por debajo del umbral permitido).

Para seleccionar las dimensiones de nuestra columna se ha decidido simular con las condiciones del problema el comportamiento que tendrían diferentes columnas, aumentando progresivamente la longitud de estas para ver cuánto es su tiempo de vida y poder tomar una decisión acorde a la funcionalidad.

La simulación es la siguiente, y las longitudes que se han simulado han sido por este orden de 10, 12, 15, 17.5, 20, 22 y 25 m.

La relación de esbeltez entre la altura de la columna y el diámetro de la columna se ha extraído del Perry^[10], y en dicho manual hemos encontrado:

$$\frac{L}{D} = 3$$

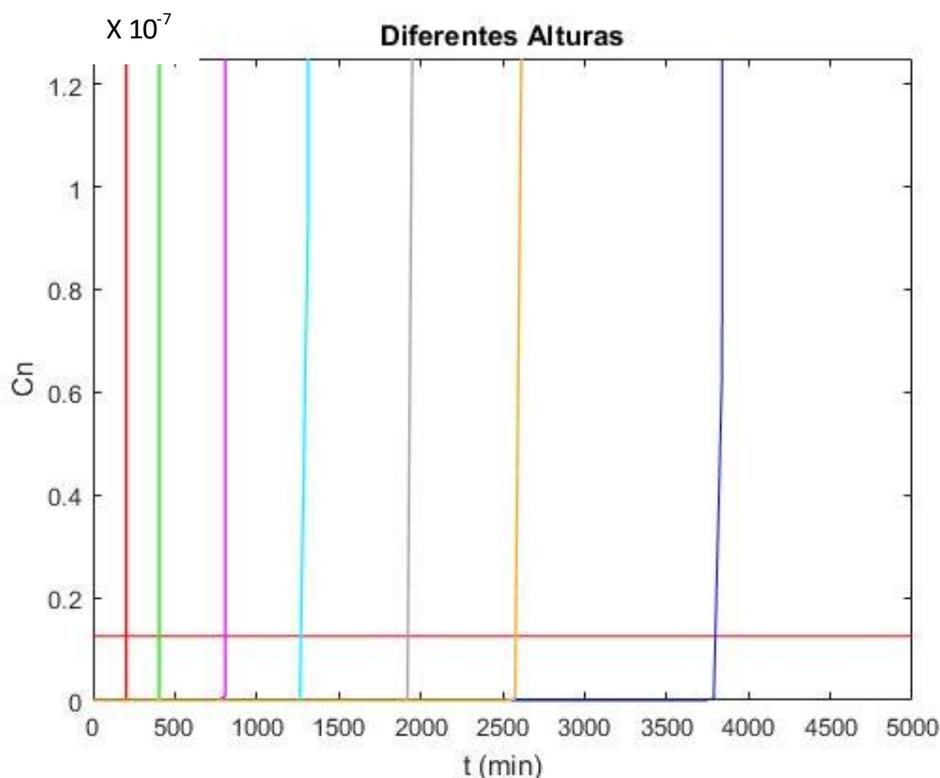


Figura 37. Representación de las curvas de ruptura de columnas de diferentes longitudes

Cabe destacar para observar la gráfica que la subida tan súbita que se observa en las curvas es porque la reducción de concentración necesaria es brutal, (el umbral está en el orden de 10^{-7} de concentración normalizada, representado por la línea roja horizontal), con lo cual realmente la subida de concentración de salida es mínima.

Podemos observar que aunque incrementemos proporcionalmente la altura de la columna, el tiempo de uso que tendría la columna no corresponde a esta proporcionalidad.

Si analizamos un poco los valores de tiempo de vida de la columna vemos que para el ámbito en que queremos dar uso al equipo, un tiempo razonable sería cubrir al menos 1 día, teniendo en cuenta que luego es necesario todo un proceso de regeneración del carbón para que pueda volver a ser utilizada la columna, y hay que dar suficiente tiempo a los operarios para llevar a cabo el proceso, por ello, viendo que a partir de una altura de 20m estamos entorno a esos valores de tiempo de vida, se decidió tomar una longitud de 20m ya que pese a que es una altura un tanto excesiva, con un incremento no muy grande de longitud se puede conseguir un aumento sensible del tiempo de vida que estaría en torno a 1 días y 9 horas. Lo cual es una posible solución puesto que así podemos implementar un sistema en una instalación hidráulica con tres columnas, donde sólo trabaje una y mientras esta agota el tiempo de vida su carbón se puede realizar la limpieza de la última columna que se haya utilizado, garantizando así la continuidad del proceso, y teniendo una tercera auxiliar en caso que el tiempo de limpieza de una se prolongue. Aumentar más la altura de columna alargaría el tiempo de vida pero ya las dificultades estructurales y económicas harían más difícil si cabe la implementación de esta columna, siendo 20m una altura ya demasiado grande para trabajar con sencillez.

Con lo cual nuestra columna de 20m de longitud estaría entorno a unos 6.66m de diámetro, para la relación utilizada

7. Instalación hidráulica^[12].

Para el correcto funcionamiento de nuestro equipo, una vez diseñado, es imprescindible que vaya acompañada la implementación de un sistema hidráulico que en definitiva alimente nuestra columna, una instalación la cual vamos a diseñar en este apartado prestando especial interés a la potencia de la bomba que tendremos que implementar para alimentar nuestro sistema, que lógicamente es probable que necesitemos debido a que el depósito de almacenamiento del residual no se encuentra mucho más elevado que el depósito donde almacenamos nuestra agua proveniente de la columna;

La instalación hidráulica que se va a diseñar se encuentra esquematizada en la siguiente figura:

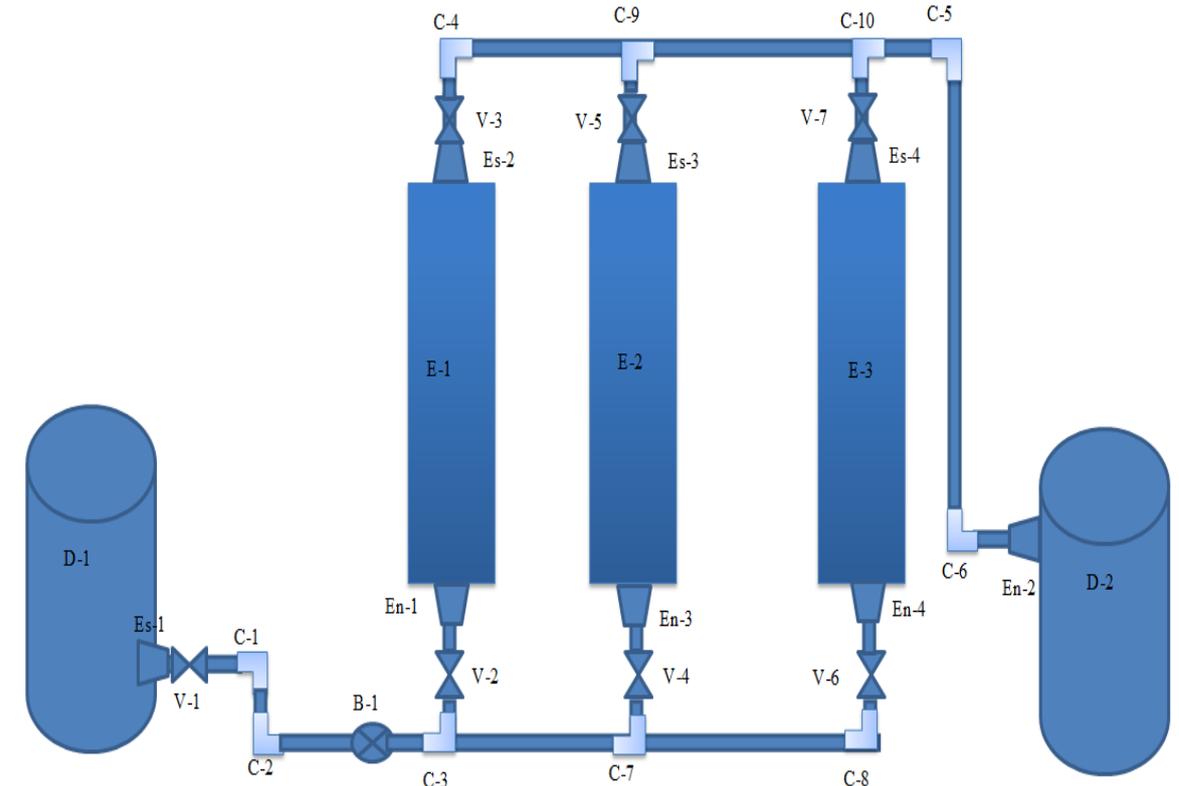


Figura 37. Esquema instalación hidráulica.

A modo de resumen de los elementos podemos hacer la siguiente tabla ;

Etiqueta identificativa	Elemento	Número de unidades
D-1, D-2	Depósitos	2
V (1-7)	Válvulas	7
E (1-3)	Columnas de adsorción	3
	Codos	11
	Tuberías	90,5 m
Es (1-4)	Estrechamientos	4
En (1-4)	Ensanchamientos	4
B-1	Bomba	1

Para los depósitos se ha supuesto que si los residuos provenientes de los baños ácidos de la industria, no se encuentran a una altura muy elevada, como cabe esperar, el depósito de estos estará a cota 0.

Antes de entrar en detalle sobre los cálculos para la instalación hidráulica, cabe decir que aunque para el esquema se ha tenido en cuenta la instalación con tres columnas, para el cálculo de las pérdidas sólo se tiene en cuenta el camino que recorrerá el caudal pasando a través de una columna, ya que no se tiene en cuenta que lo haga por más de una columna a la vez porque las otras estarían limpiándose para poder tomar el relevo cuando esta se agote.

Para la elección de las tuberías de nuestro diseño, se ha seleccionado la empresa Adequa^[11] Por ello, se han seleccionado las tuberías ofrecidas que mejor se ajustan a nuestro diseño y a partir de ahí se han recalculado los caudales a los cuales debería ir por ellas, con la finalidad de que a la columna entre el caudal especificado.

Las características de las tuberías vienen resumidas en la siguiente tabla:

Diámetro interno de las tuberías (mm)	153.6
Longitud total de tuberías (m)	90.5
Rugosidad de la tubería (PVC) (mm)[11]	0.015

Se han tomado esos diámetros de tubería porque son mayores sin superar mucho al diámetro mínimo requerido para que circule el caudal deseado de 0.5 m³/min.

Una vez se conoce el diámetro de las tuberías, deberemos calcular la pérdida de carga en las mismas (h_f). Para ello, se seguirá la ecuación de Darcy-Weisbach;

$$h_f = f \cdot \frac{L \cdot v_f}{D \cdot 2 \cdot g}$$

Donde L es la longitud total de tuberías, v_f la velocidad del fluido, D es el diámetro interior de la tubería, g el valor de la gravedad, y f es el coeficiente de fricción que depende del número adimensional de Reynolds y de la rugosidad del material empleado en la tubería. El valor de la rugosidad se ha extraído del catálogo y necesitaremos calcular el valor del número de Reynolds mediante la siguiente ecuación:

$$Re = \frac{D \cdot v_f}{vis_dinámica}$$

Siendo $vis_dinámica$, la viscosidad dinámica del fluido.

Una vez conocido ambos parámetros, emplearemos la ecuación de Colebrook-White;

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \cdot \log\left(\frac{\varepsilon}{3.7 \cdot D} + \frac{2.51}{Re \cdot \sqrt{f}}\right)$$

existen otros modos de conocer el coeficiente de fricción: mediante gráficas bibliográficas como el diagrama de Moody o mediante fórmulas directas que dependen del número de Reynolds calculado. Una vez obtenemos el valor de f ya podremos proceder al cálculo de la pérdida de carga en las tuberías.

Los resultados obtenidos de las pérdidas de carga en tuberías han sido:

Longitud total de tuberías L (m)	90.5 m
Numero de Reynolds	86300
Coeficiente de fricción f	0.019027
Perdidas de carga totales h_f (m)	11.12m

Una vez conocido el diámetro de las tuberías principales de nuestra instalación, también podremos calcular las pérdidas de carga en el estrechamiento de la entrada de la tubería en la columna y del ensanchamiento a la salida de la columna. Para ello, deberemos emplear la siguiente ecuación;

$$h_f = ka \cdot \frac{v_f^2}{2 \cdot g}$$

Donde igual que antes h_f son las pérdidas por fricción en los elementos, el valor de v_f tiene diferente definición si se trata de un estrechamiento o un ensanchamiento. En un estrechamiento será el valor de la velocidad media del flujo en la entrada de la tubería más pequeña antes de la expansión, mientras que en el ensanchamiento será el valor de la velocidad media del flujo en la salida de la tubería más ancha. En conclusión, siempre será el valor medio de la velocidad en la tubería más estrecha, la ka la constante de pérdidas, como el valor numérico del número de Reynolds supera el valor de 10000, emplearemos la siguiente ecuación;

$$k = \left(1 - \frac{A_1}{A_2}\right)$$

Donde A_1 y A_2 son los valores respectivos de las áreas de las tuberías desde donde viene el fluido hacia dónde va. En el estrechamiento A_1 será el área de la tubería más ancha, mientras que en el ensanchamiento será el valor de la tubería más estrecha. Los valores obtenidos de las pérdidas de carga en estrechamiento y en ensanchamiento ha sido:

Valor de K en los estrechamientos	0.91
Valor de K en los ensanchamientos	0.91
Pérdida de carga en el estrechamiento (m)	1.8
Pérdida de carga en el ensanchamiento (m)	1.8

Una vez hemos calculado todas las pérdidas en las tuberías, se procederá al cálculo de las pérdidas de carga de los elementos. Para las pérdidas de carga en los codos y en válvulas se tendrá en cuenta los valores tabulados siguientes:^[13] 58

Valores del coeficiente K en pérdidas singulares		
Accidente	K	L/D
Válvula esférica (totalmente abierta)	10	350
Válvula en ángulo recto (totalmente abierta)	5	175
Válvula de seguridad (totalmente abierta)	2,5	-
Válvula de retención (totalmente abierta)	2	135
Válvula de compuerta (totalmente abierta)	0,2	13
Válvula de compuerta (abierta 3/4)	1,15	35
Válvula de compuerta (abierta 1/2)	5,6	160
Válvula de compuerta (abierta 1/4)	24	900
Válvula de mariposa (totalmente abierta)	-	40
T por salida lateral	1,80	67
Codo a 90° de radio corto (con bridas)	0,90	32
Codo a 90° de radio normal (con bridas)	0,75	27
Codo a 90° de radio grande (con bridas)	0,60	20
Codo a 45° de radio corto (con bridas)	0,45	-
Codo a 45° de radio normal (con bridas)	0,40	-
Codo a 45° de radio grande (con bridas)	0,35	-

Figura 39. Valores del coeficiente de pérdidas para algunos elementos

De forma que con los valores elegidos podamos obtener el valor de nuestra K, la cual la sustituiremos en la ecuación anterior;

$$h_f = ka \cdot \frac{v_f^2}{2 \cdot g} \quad ()$$

Y así podremos obtener el valor de nuestra pérdida de carga en los codos y en las válvulas.

Valor de K en codos	0.75
Valor de K en válvulas	10
Pérdida de carga en codos (m)	4.46
Pérdida de carga en válvulas (m)	29.75

Para el diseño de la instalación hidráulica, deberemos conocer la caída de presión debida a la columna. Para ello, recurriremos a la ecuación de Ergun^[10], de la cual ya conocemos todos los valores;

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150 \cdot \mu_L \cdot v_F \cdot (1 - \varepsilon_B)}{d_p^2 \cdot \varepsilon_B^3} + \frac{1.75 \cdot \rho_L \cdot v_F^2 \cdot (1 - \varepsilon_B)}{d_p \cdot \varepsilon_B^3}$$

Por último, una vez obtengamos los valores de todas las pérdidas de carga podremos calcular la potencia necesaria para la bomba de nuestra instalación. Para ello recurriremos a la ecuación general de la energía (Bernouilli):

$$\frac{P_1}{\gamma} + z_1 + \frac{v_1^2}{2 \cdot g} + h_A - h_R - h_L = \frac{P_2}{\gamma} + z_2 + \frac{v_2^2}{2 \cdot g}$$

Donde:

- v_1 y v_2 son las velocidades del fluido en los diferentes puntos del problema: depósitos 1 y 2
- P_1 y P_2 son las presiones en los diferentes puntos del problema: depósitos 1 y 2, que se corresponderá con la presión atmosférica pues están abiertos a la atmósfera.
- z_1 y z_2 son las alturas de los depósitos
- γ es el peso específico del fluido.
- h_L son las pérdidas totales por fricción.
- h_A es la energía aportada al fluido (bomba).
- h_R es la energía que tiene el fluido (turbina), que en nuestro caso no hay.

Salta a la vista que hay muchos términos que podemos desprestigiar, pues;

- P_1 y P_2 se eliminan debido a que ambos depósitos se encuentran abiertos a la atmósfera, por lo que su presión será la misma en ambos.
- h_R se elimina debido a la ausencia de una turbina en nuestra instalación.
- v_1 y v_2 se menosprecian, ya que los depósitos en el cual se encuentra el agua contaminada son suficientemente grandes como para considerar que la velocidad del fluido en ellos es muy pequeña.

En consecuencia la ecuación queda ;

$$h_A = z_2 + h_L - z_1$$

Donde sabemos que h_L tiene un valor de 149m, y la diferencia entre z_2 y z_1 es nula, con lo cual, tenemos que;

$$h_A = 149\text{m}$$

Valor que corresponde con todas las pérdidas generadas por los elementos de la instalación.

Para calcular la potencia de la bomba tenemos;

$P_A = h_A \cdot \gamma \cdot Q$ Donde h_A , son las pérdidas calculadas, Q caudal y γ el peso específico del agua ($9.77 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}^2$)

Lo que nos da una potencia de 727.8 kW.

8. Estimación económica.

En este apartado de nuestro trabajo, nos vamos a realizar un presupuesto para poder realizar la instalación de la columna. Lo primero que debemos de saber, es que el estudio económico que se realiza en este apartado se van a tener en cuenta los costes de instalación y de explotación que se van a detallar a continuación, además se estudiara en cuanto tiempo se pretende amortizar el coste de la instalación, en caso de que la empresa debiera acudir a un préstamo para poder implementar toda la instalación.

Hay que mencionar que como no se disponen de datos reales de una industria en la que vamos a realizar la instalación de este equipo, no conocemos un ámbito económico y logístico exacto, y es por ello que quizá este sea el apartado que más se preste a estimaciones o supuestos.

El primer coste que tenemos que ver es el de nuestra columna, que serán 3, El material que hemos seleccionado por sus múltiples virtudes es el acero inoxidable.

Según bases de datos sobre costes de equipos [14], el precio de 3 columnas de nuestras dimensiones puede estar en torno a unos \$ 493.510, lo que supone en torno a unos 416.321,85 €. Con una vida media de 10 años por equipo

Siguiendo con los costes, la instalación hidráulico consta de varios elementos, las tuberías son en total unos 90.5m , según catálogo actual de la empresa de suministros Adequo [15]. Los costes de tuberías de PVC de las características suficientes para nosotros estarían en torno;

Tubos evacuación UNE-EN 1453 con junta pegada
Tubagens de esgotó estructuradas UNE-EN 1453 com junta de colar

	DN (mm)	Espesor (mm)	Longitud (m)	Nº Tubos/Palet	Código	€/Ud
☒🔥	32	3,0	5	250	1004650	8,16
☒🔥	40	3,0	5	180	1100785	10,12
☒🔥	50	3,0	5	150	1100787	12,91
☒🔥	75	3,0	5	41	1100788	20,93
☒🔥	90	3,0	5	46	1100791	24,27
☒🔥	110	3,2	5	76	1100793	31,26
☒🔥	125	3,2	5	53	1100795	35,65
☒🔥	160	3,2	5	28	1100797	46,40
☒🔥	200	3,9	5	18	1100799	72,99

Para las nuestras que tienen un diámetro de 160mm. Tienen un coste de 46.40€ por cada 5m de tuberías, lo que harían unos costes de 840 €.

El precio de los codos sería de 89,16 €/unid. El precio de la válvula que deberíamos de poner en la instalación sería el de 800,25 €/unid. Con lo cual, el coste total de los codos (10) sería de 891.6 €, y de las válvulas (7) 5601.75 €. Precios también sacados de catálogo para el 2017. [15]

En cuanto a la bomba, se ha elegido el siguiente equipo con dichas especificaciones, datos provistos por la empresa "Catpumps" [16]

Bomba desplazamiento positivo [16]	
Marca	Cat Pumps
Tipo	Pistones
Accionamiento	Eléctrico
Tasa flujo max.	0.5 m3/min
Presión max.	15 bar
Unidades a comprar	3
Precio ud.	4000 €



En cuanto a los costes del carbón, se puede estimar que por las grandes dimensiones de nuestra columna, cada una de ellas necesita en torno a 10.000 kg de carbono, que está en un coste en el mercado en torno a 350€ /Tn. Con lo cual el coste de carbón para las tres columnas estaría en torno a los 10.500 €. Somos conscientes de que la regeneración del carbón también tiene un coste considerable, pero resulta difícil su estimación, por lo que aun sabiendo que conduce a error por nuestra parte es difícil tener en cuenta este parámetro.

En cuanto a los costes de personal, podemos decir que es un campo bastante relativo, pues dependiendo del tamaño de empresa en el que estemos, la disponibilidad del personal y el porcentaje de tiempo de jornada que emplea cada trabajador es diferente.

Suponiendo que la columna funciona 24h al día los 365 días del año, si necesitamos 3 operarios para que atiendan la instalación, con un porcentaje del 50% de dedicación del operario, con lo que necesitaríamos 3 operarios por turno, 3 turnos de 8h serán 9 operarios al día con un coste bruto de entorno a unos 2000€ brutos al mes sería 18000€ *0.5=9000€ al mes. 90000€ al año.

Los costes energéticos por la bomba, tenemos que la bomba es de 727.8 kW, que al año serían, 6.375.528 kWh *0.1 € del kWh [17] serían 637.552 €

Por último tampoco se pueden desestimar los costes de control e instrumentación del equipo. Esto es un parámetro difícil de tratar, ya que como hemos comentado dependiendo de la empresa el coste que se tenga que dedicar a este campo variará en función de lo que esta empresa ya haya dedicado a este campo. Pero por incluirlo en la estimación, en páginas donde hablan sobre la materia se da un valor del 20% del coste más grande de nuestro equipo, que en nuestro caso sería la columna (416.321 € *0.2 =83324.2 €.) [18]

Una vez tenidos en cuenta todos estos costes tenemos que estudiar los costes de financiación y amortización, son los derivados del préstamo solicitado para poder hacer frente a la inversión. Vamos a suponer que no se dispone de ningún capital propio para empezar a pagar y se requiere el 100% del préstamo. Los datos serían;

Cuadro de datos	
Importe	1.249.028,00 €
Duración en años	10 Años
Tipo de interés	3.1%
Período de pago	anual
Interés del periodo	0,0295
Total pagos	10

Cuadro de amortización					
Numero de pagos	Cuota	Intereses	Amortización	Capital Vivo	Capital Amortizado
0				1.249.028,00 €	
1	146.050,80 €	36.846,33 €	109.204,47 €	1.139.823,53 €	109.204,47 €
2	146.050,80 €	33.624,79 €	112.426,01 €	1.027.397,52 €	221.630,48 €
3	146.050,80 €	30.308,23 €	115.742,57 €	911.654,95 €	337.373,05 €
4	146.050,80 €	26.893,82 €	119.156,98 €	792.497,97 €	456.530,03 €
5	146.050,80 €	23.378,69 €	122.672,11 €	669.825,86 €	579.202,14 €
6	146.050,80 €	19.759,86 €	126.290,94 €	543.534,93 €	705.493,07 €
7	146.050,80 €	16.034,28 €	130.016,52 €	413.518,41 €	835.509,59 €
8	146.050,80 €	12.198,79 €	133.852,01 €	279.666,40 €	969.361,60 €
9	146.050,80 €	8.250,16 €	137.800,64 €	141.865,76 €	1.107.162,24 €
10	146.050,80 €	4.185,04 €	141.865,76 €	- 0,00 €	1.249.028,00 €

62

En esta tabla se puede observar al detalle las características de nuestro préstamo, así como la amortización de este al cabo de los 10 años.

La amortización media por año es de: 124.902,80 € / año.

9. Bibliografía;

- [1] Libro: Química ambiental de Colin Baird y Michael Cann
- [2] Separación selectiva de hierro y cromo de las lejías agotadas del decapado de acero inoxidable .JX* Gálvez*, J. Dufour*, C* Negro* y E López-Mateos*.
Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid. Rev. Metal Madrid Vol Extr. (2005) 475A7S
- [3] Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana. Nancy Piedad, Molina Montoya, Patricia Aguilar Casas, Clemencia Cordovez Wandurraga. Ciencia & Tecnología para la Salud Visual y Ocular Vol. 8, No. 1 / pp. 77-88 / enero - junio de 2010.
- [4] Chromium accumulation and its effects on wheat (*Triticum aestivum* L. cv. HD 2204) metabolism. D.C.SharmaOpens, C.Chatterjee. ,C.P.Sharma. Plant Science. Volume 111, Issue 2, 10 November 1995, Pages 145-151
- [5] Contaminación aguda por vertidos textiles: Tratamiento de carpines dorados (*Carassius auratus*) con dicromato potásico; determi nación de la toxicidad y niveles de cromo en branquias. M. C. Riva, R. Flos*, M. Crespi, J. Balasch" Instituto de Investigación Textil Cooperación Industrial. * Cátedra de Fisiología Animal. Universidad Autónoma de Barcelona.
- [6] Libro: Adsorption Technology in Water Treatment. Fundamentals, Processes, and Modeling. De Eckhard Worch.
- [7] Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄.
- [8] Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by prepared high surface area activated carbon from Fox nutshell by chemical activation with H₃PO₄. De Arvind Kumar y Hara Mohan Jena.
- [9] Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄.
- [10] Perry's chemical engineers handbook 7th edition (vol.1)
- [11] <http://adequa.es/tarifas/>
- [12] Bruce R. Munson, Theodore H. Okiishi, Wade W. Huebsch, Alric P. Rothmayer (1990). *Fundamentals of fluid mechanics*. John Wiley & Sons, Inc.
- [13] Miliarium (2001). Ingeniería Civil y Medioambiente. Consultado el 28 de junio de 2017, en: <http://www.miliarium.com/Prontuario/MedioAmbiente/Aguas/PerdidaCarga.asp>
- [14] <http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html7>
- [15] http://adequa.es/wp-content/uploads/2017/02/Tarifa-adequa-2017_completa_esp.pdf
- [16] <http://www.catpumps.com/products/pumps.asp>

[17] "Luz-Iberdrola." [Online].
https://www.iberdrola.es/hogar/luz?gclid=EAlaIQobChMI-e61l6an1QIVRZUbCh0vAQeKEAAYASAAEgLt_D_BwE. [Accessed: 26-Jul-2017].

Available:

 64

[18] Equipment cost estimation (estimador de costes online).

[19] EPA, Environmental Protection Agency, Environmental Pollution Control Alternatives, EPA/625/5-90/025, EPA/625/4-89/023, Cincinnati, US, 1990.

10. ANEXO (I). Ficha Internacional de seguridad química (CrO₃)

Además de lo comentado sobre el Cromo en la introducción se ha considerado pertinente adjunta la ficha técnica de los organismos internacionales sobre dicho compuesto.

Fichas Internacionales de Seguridad Química

TRIOXIDO DE CROMO		ICSC: 1194 Octubre 2004	
CAS: 1333-82-8 RTECS: GB6850000 NU: 1453 CE Índice Anexo I: 034-001-00-0 CE / EINECS: 215-887-8		Óxido de cromo(VI) Ácido crómico Anhídrido crómico CrO ₃ Masa molecular: 100,0	
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión.	NO poner en contacto con combustibles ni agentes reductores.	NO utilizar agua. En caso de incendio en el entorno: usar un medio de extinción adecuado.
EXPLOSIÓN			
EXPOSICIÓN		EVITAR LA DISPERSIÓN DEL POLVO (EVITAR TODO CONTACTO)	CONSULTAR AL MÉDICO EN TODOS LOS CASOS
Inhalación	Tox. Dificultad respiratoria. Jaqueo. Dolor de garganta. Sibilancia. Sensación de quemazón. Síntomas no inmediatos (ver Notas).	Sistema cerrado y ventilación.	Aire limpio, reposo. Posición de semincorporado. Respiración artificial si estuviere indicada. Proporcionar asistencia médica.
Piel	Enrojecimiento. Quemaduras cutáneas. Dolor.	Gaunas de protección. Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar la piel con agua abundante o ducharse. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor. Quemaduras profundas graves.	Gafas ajustadas de seguridad o protección ocular combinada con protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	Dolor abdominal. Sensación de quemazón. Shock o colapso.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.	Enjuagar la boca. NO provocar el vómito. Proporcionar asistencia médica.
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. Recoger con aspirador el material derramado o borrar la sustancia derramada e introducirlo en un recipiente precintado; si fuera necesario, humedecer el polvo para evitar su dispersión. Recoger cuidadosamente el residuo, trasladarlo a continuación a un lugar seguro. NO absorber en serrín u otros absorbentes combustibles. Protección personal adicional: traje de protección completo incluyendo equipo autónomo de respiración.		No transportar con alimentos y piensos. Clasificación UE: Símbolo: O, T+, N R: 45-46-9-2403-26-35-4343-4873-63-5073 S: 53-63-60-51 Nota: E Clasificación NU: Clasificación de Peligro NU: 5.1 Riesgos Subsidiarios de las NU: II Grupo de Envasado NU: II	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Ficha de Emergencia de Transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-3151453 Código NFPA: H3; P3; R1; OX		Separado de sustancias combustibles y reductores, bases, alimentos y piensos. Mantener en lugar seco.	
IPCS Programa on Chemical Safety			
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2005			

VÉASE INFORMACIÓN IMPORTANTE AL DORSO

TRIÓXIDO DE CROMO		ICSC: 1194
DATOS IMPORTANTES		
<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO Cristales, escamas o polvo granular rojo oscuro delicuescentes, inodoro.</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS La sustancia se descompone por encima de 250°C en óxido crómico y oxígeno, que aumenta el peligro de incendio. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reducidos, originando peligro de incendio o explosión. La disolución en agua es un ácido fuerte, reacciona violentamente con bases y es corrosiva.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV: (como cromo, compuestos de Cr (VI) solubles en agua) 0,05 mg/m³ como TWA; A1 (carcinógeno humano confirmado); B3I establecido (ACGIH 2004). MAK: 5h (sensibilización cutánea), Carcinógeno: categoría 2 (DFG 2004).</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación y a través de la piel y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN La exposición a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire cuando se dispersa, especialmente si está en forma de polvo.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosivo por ingestión.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA El contacto prolongado o repetido puede producir sensibilización de la piel. La exposición prolongada o repetida por inhalación puede originar sarna. La sustancia puede afectar al tracto respiratorio, riñón, dando lugar a perforación del septo nasal, alteración renal. Esta sustancia es carcinógena para los seres humanos. Puede causar daño genético hereditario en células germinales humanas. La experimentación animal muestra que esta sustancia posiblemente causa efectos tóxicos en la reproducción humana.</p>	
PROPIEDADES FÍSICAS		
<p>Se descompone por debajo del punto de ebullición a 250°C Punto de fusión: 197°C Densidad: 3,7 g/cm³</p> <p>Solubilidad en agua: elevada</p>		
DATOS AMBIENTALES		
<p>La sustancia es muy tóxica para los organismos acuáticos. Se aconseja firmemente impedir que el producto químico se incorpore al ambiente.</p>		
NOTAS		
<p>Enjuagar la ropa contaminada con agua abundante (peligro de incendio). Los síntomas de sarna no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Nadie que haya mostrado síntomas de sarna debe entrar nunca en contacto con esta sustancia. NO llevar a casa la ropa de trabajo. Está indicado un examen médico periódico dependiendo del grado de exposición.</p>		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
<p>Límites de exposición profesional (INSHT 2012): VLA-ED: (como Cromo) 0,05 mg/m³ C1A (Sustancia carcinogénica de categoría 1A); M1B (Sustancia mutagénica de categoría 1B).</p> <p>Nota: sensibilizante. Esta sustancia tiene establecidas restricciones a la fabricación, comercialización o al uso especificadas en el Reglamento REACH. VLB: 10 µg/L en orina de cromo total (principio y final de la jornada laboral); 25 µg/L en orina de cromo total (final de la semana laboral).</p>		
NOTA LEGAL	<p>Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.</p>	
© IPCS, CE 2005		

