

50521
16



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"

ESTUDIO DE REMOCION DE PLATA
EN AGUA MEDIANTE COQUE ACTIVADO

T E S I S
M A N C O M U N A D A
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N :

JUAN CARLOS DIAZ CALIXTO

FABRICIO ESPEJEL AYALA

ASESOR: DRA. ROSA MARIA RAMIREZ ZAMORA



MEXICO, D. F.

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: I. Q. Enrique Gil Flores.

VOCAL: Dra. Rosa María Ramírez Zamora.

SECRETARIO: I. Q. José Bermúdez Mosqueda.

SUPLENTE: Biol. Roberto King Díaz.

SUPLENTE: I. Q. José Mariano Ramos Olmos.

LUGAR DONDE SE REALIZO EL TRABAJO DE TESIS: Instituto de Ingeniería,
Ciudad Universitaria, México, D.F.

Juan Carlos Díaz Calixto

Fabricio Espejel Ayala

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

B



DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

Juan Carlos:

A Dios por la vida. A Dios por darnos unos padres que nunca nos han dejado solos. A Dios por esta amistad. A Dios por todo lo bueno y lo malo. ¡GRACIAS DIOS MIO!

A mis padres: Maria Concepción y Filemón, por estar siempre cerca de mi y permitirme siempre realizar como buen hijo y como profesional.

A Denisse por sus gracias y sonrisas que siempre me brindaba cuando más lo necesitaba.

A mi Abuelita Esperanza por todo el cariño y consejos que me brindó durante mi formación.

A mis hermanos Laura Liliana y Jorge que con su confianza, apoyo y el cariño de ellos logré una meta más.

A mis tíos Gloria y Aurelio, por el apoyo que me brindaron durante mi carrera.

A mis primos Iván, Yeyo, Yoyis, Erika y Yanet. Por su ayuda y comprensión en los momentos mas difíciles de mi formación.

A Paty, Itzel, Andy, nuestros familiares y a todas aquellas personas que siempre se esforzaron por vernos contentos y que se sacrificaron tantas veces por darnos los medios y recursos para poder finalizar con éxito esta etapa profesional.

A mis compañeros: de la secundaria; Araceli, Hugo, Edgar, de CCH; Salvador, Francisco, Cesar y Amando, de la carrera; Fabricio, Lucy, Enedino, Juan Diego, Eduardo, Dionisio, Ricardo, Minerva. A todos ellos les dedico me tesis con todo cariño.

A Amarilis y a las personas que más odiamos en la vida por su impertinencia y gracias a ellos logramos lo que nosotros queríamos en la vida este agradecimiento va dedicado a esas personas que resultan ser tan especiales para nosotros.

Fabricio:

Gracias DIOS mío, por este logro, gracias por la vida y por todo lo bueno y lo malo. Siempre, GRACIAS...

A mis padres, gracias por toda su ayuda. Tanto en lo económico, como en lo moral, no tengo con que pagarles. GRACIAS. A mis hermanos, gracias. A mis abuelos: Ramón y

TEMA CON
FALLA DE ORIGEN

9



Guadalupe; tíos y demás familiares que de uno u otro modo estuvieron conmigo, gracias a todos ellos.

A mis amigos, compañeros de la primaria, secundaria, preparatoria y universidad (Sergio; Nelson, Rubiana, Mirian; Tonatiu, Noe, Hugo, los Sergios; a Juan Carlos, Juan Diego, Dionisio, Ricardo, Minerva). A mis amigos: Nicolás, Juan Manuel, José Luis. A mis amigas, Marisela, Cristina y Domi, GRACIAS. Un especial agradecimiento a la Dra. Rosa María Ramírez Zamora, gracias.

Le dedico especialmente este trabajo a Mari, que sus consejos de uno u otro modo me motivaron para salir adelante, Gracias.

Esta tesis, es uno de los máximos logros que he obtenido en mi vida. También dedico este trabajo a: DIOS, a mi mamá Laura, a mi papá Ascensión, A mi hermano Abel, a mi hermana Jannet, a mi bisabuelita Isidra (qpd), a mi sobrinita Daniela (qpd). Dedicado con todo mi cariño, aprecio, respeto y amor a esas personas que siempre están en mi mente.

**** A TODOS ELLOS GRACIAS ****

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1



AGRADECIMIENTOS Y RECONOCIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México (FES Zaragoza) por todo lo que me ha dado, en especial por una carrera profesional.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora, nuestra asesora, que paso a paso estuvo con nosotros vigilando que este trabajo se llevara a cabo, pero sobre todo por la paciencia que tuvo con nosotros.

A los Profesores: I.Q. Enrique Gil Flores, I.Q. Jose Bermúdez Mosqueda, Biol. Roberto King Díaz , IQ. Jose Mariano Ramos Olmos, por aceptar ser parte de nuestro jurado, por evaluar este trabajo y por las recomendaciones realizadas para mejorar la calidad de esta tesis.

Un agradecimiento muy especial para el M. En C. Antonio Durán Pilotzi por su ayuda, recomendaciones y compañía. Un reconocimiento y agradecimiento a la Mtra. Guadalupe Urquiza Moreno, por su ayuda y sus consejos.

Un agradecimiento a todos los profesores de la carrera de Ingeniería Química de la F.E.S. Zaragoza.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

U



CONTENIDO

INDICE DE TABLAS	2
NOMENCLATURA	4
RESUMEN	6
INTRODUCCIÓN	7
OBJETIVO GENERAL	9
OBJETIVOS ESPECIFICOS	9
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	10
1.1 ASPECTOS GENERALES DE LA PLATA	10
1.1.1 Propiedades de la plata	10
a) Fisicoquímicas	10
b) Toxicológicas	10
1.1.2 Producción y aplicación de la plata en México	11
1.1.3 Normatividad	12
1.1.4 Procesos de producción y de recuperación de plata	13
a) Obtención de la plata	13
b) Aplicaciones	13
c) Procesos de recuperación de plata en la industria fotográfica	14
1.2 CONCEPTOS BÁSICOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	25
1.2.1. Definición y mecanismos	25
1.2.2 Tipos de adsorción	26
1.2.3 Modelos de adsorción	27
b) Equilibrio de adsorción	28
c) Isoterma de adsorción de Langmuir	29
d) Isoterma de adsorción de Freundlich	30
1.2.5 Carbón activado; principal adsorbente	33
1.2.5.1 Definición	33
1.2.5.2 Procesos de producción	33
1.2.5.3 Propiedades	34
1.2.5.4 Aplicaciones	36
1.2.5.5 Regeneración	38
1.2.6 Equipos de Adsorción	39
2.1 MATERIALES Y REACTIVOS	46
1) Adsorbentes	46
2) Productos para la caracterización de carbones activados	47
3) Solución de plata	48
4) Agua Residual	48
2.1.2 Sistemas y Técnicas Experimentales	49
2.1.2.1 Proceso de adsorción en Reactor Discontinuo (isotermas de adsorción)	49
2.1.2.2 Pretratamiento del influente del proceso de adsorción en reactor continuo	49



2.2.2.3 Proceso de adsorción en reactor continuo	50
2.2.3 <i>Técnicas Analíticas</i>	51
2.2.3.1 Caracterización de carbones activados por titulación selectiva.....	51
2.1.3.3 Caracterización de aguas y mezclas agua-carbón.....	52
CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
3.1. DETERMINACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES DE SUPERFICIE DE LOS ADSORBENTES ...	54
3.1.1 <i>Método de titulación selectiva de grupos funcionales</i>	54
3.1.2 <i>Espectroscopía Infrarroja (IRS)</i>	55
3.2 PROCESO DE ADSORCIÓN DE PLATA	56
3.2.1 <i>Determinación de isotermas de adsorción</i>	56
3.2.2 <i>Microscopía electrónica</i>	58
<i>Parámetros electroquímicos de las mezclas carbón-solución de AgNO₃</i>	60
3.2 ADSORCIÓN DE PLATA DE REACTOR CONTINUO (RSSCT)	64
3.3 DIMENSIONAMIENTO DE LAS MINICOLUMNAS UTILIZADAS EN LAS PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN REACTOR CONTINUO (PRUEBAS RÁPIDAS CON MINICOLUMNAS A ESCALA, RSSCT).....	66
7) DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN Y DISEÑO DE PROTOTIPOS DE COLUMNAS DE ADSORCIÓN	70
<i>CRITERIOS Y BASES DE DISEÑO</i>	71
PARÁMETROS DE DISEÑO.....	73
DIMENSIONES DEL ADSORBEDOR.....	73
TIEMPO DE SATURACIÓN DEL LECHO	76
3.4 ESTIMACIÓN DE COSTOS DE LA UNIDAD DE ADSORCIÓN DE PLATA.....	76
3.4.1 <i>Reposición total del carbón activado</i>	77
3.4.2 <i>Regeneración del carbón activado en empresa especializada</i>	81
3.4.3 <i>Regeneración del carbón gastado "In situ" (Alternativa 3)</i>	83
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES.....	86
BIBLIOGRAFIA	88
ANEXO A	91
ANEXO B	93
ANEXO C.....	107

**TESIS
CON
FALLA DE
ORIGEN**



INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 CARTUCHO DE RECUPERACIÓN QUÍMICA	18
FIGURA 1.2 CARTUCHOS DE RECUPERACIÓN QUÍMICA (CRQ) USADOS JUNTOS.....	18
FIGURA 1.3 CELDA DE RECUPERACIÓN ELECTROLÍTICA DE PLATA.	21
FIGURA 1.4 CELDAS ELECTROLÍTICAS CON CARTUCHOS DE RECUPERACIÓN QUÍMICA AL FINAL.....	21
FIGURA 1.5 INTERCAMBIO IÓNICO CONVENCIONAL.....	24
FIGURA 1.6 PRECIPITACIÓN "IN SITU"	24
FIGURA 1.7 ISOTERMA TÍPICA PARA EL MODELO DE ADSORCIÓN DE LANGMUIR.....	30
FIGURA 1.8 ISOTERMAS DE LANGMUIR Y DE FREUNDLICH	32
FIGURA 1.9 OPERACIÓN EN PARALELO DE DOS COLUMNAS.	40
FIGURA 1.10 COLUMNA DE CARBÓN ACTIVADO CON FLUJO DESCENDENTE	41
FIGURA 2.1 GRUPOS FUNCIONALES.....	52
FIGURA 3.1. ESPECTROS EN ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO DE LOS ADSORBENTES UTILIZADOS.	55
FIGURA 3.2 ISOTERMAS DE LANGMUIR DE LOS ADSORBENTES EVALUADOS PARA REMOVER PLATA	57
FIGURA 3.3 ISOTERMAS DE FREUNDLICH DE LOS ADSORBENTES EVALUADOS PARA REMOVER PLATA	57
FIGURA 3.4 ADSORCIÓN DE PLATA EN COQUE ACTIVADO CON ÁCIDO FOSFÓRICO.	59
FIGURA 3.5 ADSORCIÓN DE PLATA EN UNA PARTÍCULA DE COQUE ACTIVADO CON NaOH. LAS ZONAS BLANCAS INDICAN LOS CRISTALES DE PLATA METÁLICA	60
FIGURA 3.6 EVOLUCIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD DE LAS SOLUCIONES CON PLATA CON DIFERENTES CANTIDADES DE CARBÓN. (CONDUCTIVIDAD DEL BLANCO = 140 MS)...	61
FIGURA 3.7 EVOLUCIÓN DEL ORP EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE CARBÓN AGREGADO. (ORP DEL BLANCO= 975 mV)	61
FIGURA 3.8 EVOLUCIÓN DE EL PH EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE CARBÓN AGREGADO (PH DEL BLANCO = 5).....	62
FIGURA 3.9 POTENCIAL Z DE LAS SOLUCIONES EN PRESENCIA DE DIFERENTES CANTIDADES DE CARBÓN	62
FIGURA 3.10 TIEMPO DE OPERACIÓN CONTRA LA RELACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN RESIDUAL SOBRE LA CONCENTRACIÓN INICIAL.	65
FIGURA 3.11 VOLUMEN TRATADO DE AGUA SOBRE MASA DE ADSORBENTE, CONTRA CONCENTRACIÓN RESIDUAL SOBRE CONCENTRACIÓN INICIAL.	66
FIGURA A.1 CURVA DE CALIBRACIÓN DE LA BOMBA PERISTÁLTICA.....	92



INDICE DE TABLAS

TABLA 1.1 PAÍSES PRODUCTORES DE PLATA (MILLONES DE TONELADAS).....	11
TABLA 1.2 PRODUCCIÓN Y APLICACIONES DE LA PLATA POR AÑO	12
TABLA 1.3 ÁREA ESPECÍFICA DE CARBÓN PRODUCIDO A PARTIR DE DISTINTAS MATERIAS PRIMAS.....	35
TABLA 2.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DE ADSORBENTES UTILIZADOS (ARREGUÍN J. Y HERNÁNDEZ L., 2002).....	47
TABLA 2.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DEL AGUA CRUDA PROVENIENTE DE PTARCU Y DEL AGUA PRETRATADA.....	48
TABLA 2.3 MÉTODOS Y EQUIPOS UTILIZADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA..	53
TABLA 3.1 DETERMINACIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES DE LOS ADSORBENTES EVALUADOS.....	54
TABLA 3.2 CONSTANTES DE FREUNDLICH Y DE LANGMUIR PARA EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE PLATA CON LOS DIFERENTES ADSORBENTES ESTUDIADOS.....	58
TABLA 3.3 TAMAÑO DE PARTÍCULA USADO Y SIMULADO EN LA PRUEBA RSSCT (AWWA, 1989).....	67
TABLA 3.4 TIEMPO DE CONTACTO DE LECHO VACÍO (EBCT) DE LAS MINICOLUMNAS (AWWA, 1989).....	68
TABLA 3.5 ESPECIFICACIONES FINALES DE OPERACIÓN Y DISEÑO DE LAS MINICOLUMNAS....	70
TABLA 3.6 CRITERIOS Y BASES DE DISEÑO Y OPERACIÓN PARA DIMENSIONAR UNA COLUMNA DE ADSORCIÓN PARA REMOVER PLATA PRESENTE EN AGUA RESIDUAL.....	72
TABLA 3.7 COSTOS DE LA MATERIA PRIMA (ESCENARIO 1).....	78
TABLA 3.8 COSTOS DEL CONFINAMIENTO (ESCENARIO 1)	79
TABLA 3.9 COSTOS DEL TRANSPORTE (ESCENARIO 1)	79
TABLA 3.10 DESGLOSE DE COSTOS PARA LA ALTERNATIVA 1	80
TABLA 3.11 COSTO TOTAL DE REPOSICIÓN DE REACTIVOS	81
TABLA 3.12 COSTOS DE REGENERACIÓN	82
TABLA 3.13 COSTOS DEL TRANSPORTE	82
TABLA 3.14 DESGLOSE DE LOS COSTOS PARA LA ALTERNATIVA 2.....	82
TABLA 3.15 COSTO POR REPOSICIÓN DEL MATERIAL.....	83
TABLA 3.16 COSTOS DEL CONFINAMIENTO	83
TABLA 3.17 DESGLOSE DE COSTOS PARA LA ALTERNATIVA 3.....	84
TABLA 3.18 RESUMEN DE ESTIMACIÓN ECONÓMICA DE ALTERNATIVAS.....	85
TABLA A.1 DOSIS DE FLOCULANTE ESTABLECIDAS	108
TABLA A.2 VALORES PARA LA CALIBRACIÓN DE LA BOMBA PERISTÁLTICA.....	91
TABLA A.3 VALORACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE HCl.....	99
TABLA A.4 MILILITROS GASTADOS EN LA TITULACIÓN DEL NaOH.....	99
TABLA A.5 TITULACIÓN DEL HCl.....	100
TABLA A.6 TITULACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ Y NaOH.....	100
TABLA A.7 TITULACIÓN SEPARADAS	100
TABLA A.8 NORMALIDAD DE LAS SOLUCIONES DE Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ Y NaOH	101
TABLA A.9 TITULACIÓN DEL NaOH.....	101
TABLA A.10 TITULACIÓN DEL HCl	101



TABLA A.11 TITULACIÓN DEL NaOC_2H_5 102
TABLA A.12 RESULTADOS EN TITULACIONES..... 103
TABLA A.13 RESULTADOS DE GRUPOS FUNCIONALES 106

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN



NOMENCLATURA

APHA	American Health Association
ASTM	American Standard Testing Materials
AWWA	American Water Works Association
C	concentración del soluto que permanece en solución en el equilibrio
C.A.	Carbón Activado
CAG	carbón activado granular
CAPA	coque de petróleo activado con ácido fosfórico
CASH	coque de petróleo activado con hidróxido de sodio
CAZC	coque de petróleo activado con cloruro de zinc
C _o	concentración inicial
CP	coque de petróleo
C _r	concentración residual
C _s	concentración de saturación del soluto en solución a una temperatura determinada
C _H	carga hidráulica
D	diámetro
δ	densidad
DQO	Demanda química de oxígeno
EBCT	tiempo de contacto de lecho vacío
EPA	Environmental Protection Agency
gpm/ft ²	galones por minuto sobre pies cuadrados
IRS	Espectroscopía de Infrarrojo
K _n	constantes de Freundlich
kcal/gmol	kilo caloría por gramo-mol
Kvolts	kilovolts
LQ-1000	carbón activado comercial
m ²	metros cuadrados
mg/L	miligramos por litro

FALLA DE ORIGEN



min	minutos
mV	milivolts
N	Normalidad
NTU	unidades nefelométricas de turbidez
ORP	potencial de óxido-reducción
PTARCU	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de Ciudad Universitaria
qe	cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente
qm,b	constantes de Langmuir
Qsc	flujo de la minicolumna
r	radio de la columna
RSSCT	Rapid Small Scale Column Test
s	segundos
SDT	sólidos disueltos totales
T	tiempo
U-PtCo	unidades platino-cobalto
v/v	volumen sobre volumen
$\mu\text{g/L}$	microgramo por litro
$\mu\text{S/cm}$	micro Siemens por centímetro
$^{\circ}\text{C}$	grados centígrados

FALLA DE ORIGEN



RESUMEN

Este trabajo de tesis presenta los resultados de la experimentación para seleccionar un adsorbente para la remoción de plata presente en agua de la industria del revelado de fotografías. En primer lugar se hizo una revisión bibliográfica (capítulo I) de los conceptos involucrados en el proceso de adsorción de plata en donde se pueden encontrar definiciones de lo que son los mecanismos de adsorción, tipos de adsorbentes, usos de la plata, ecuaciones que rigen el proceso de adsorción, así como los usos que se le dan a los adsorbentes en otras aplicaciones.

El capítulo II hace mención de las características fisicoquímicas de los carbones activados con los que se hizo la experimentación y se describe las técnicas analíticas para llevar a cabo las pruebas de isoterma de adsorción. Incluye la descripción de materiales y reactivos y de las técnicas experimentales aplicadas a la caracterización fisicoquímica de los carbones activados. En especial la técnica de titulación selectiva de grupos funcionales. Además, presenta la técnica empleada en las isotermas de adsorción y la prueba experimental de las minicolumnas (prueba RSSCT).

El capítulo III presenta los resultados obtenidos en los experimentos realizados. Los resultados obtenidos en las minicolumnas se utilizaron para llevar a dimensiones reales una columna de carbón activado, para ello se emplearon las ecuaciones de la técnica de RSSCT. Incluye el análisis económico para saber que tan costoso sería montar una columna real para adsorber plata en una planta de tratamiento de aguas residuales.

Finalmente, el capítulo IV resume las principales conclusiones y recomendaciones de este estudio.



INTRODUCCIÓN

Se calcula que en la tierra existen aproximadamente 1,385,000,000 km³ de agua, de los cuales el 97.3% es salada, el 2.08% se encuentra congelada en los polos y sólo una pequeña parte está efectivamente disponible para nuestras necesidades. La disponibilidad del agua no sólo depende de la cantidad, sino también de su calidad. Aunque haya agua, si está contaminada y se encuentra en una condición tal que no sea acorde con el uso que se le quiere dar, su empleo se limita (*Metcalf & Hedi., 1996*).

Existe una gran variedad de sustancias que contaminan el agua. Las hay tanto orgánicas, como inorgánicas, minerales, microorganismos, etc. El agua por su naturaleza, tiene minerales que, por sus concentraciones, están en equilibrio con el medio ambiente. La alteración de la cantidad de estos minerales, ya sea por un aumento de la cantidad mediante la contaminación, resultado de las actividades humanas, trae consigo el desequilibrio ecológico. En muchas ocasiones resulta casi imposible no verter estos contaminantes al agua y se acumulan en la tierra.

La barrera entre lo que es un contaminante y un compuesto inocuo, muchas veces es cuestión de la cantidad en la cual se encuentra una sustancia, valor que no es universal para los seres vivos o usos del agua. Se clasifican los contaminantes en químicos, biológicos y físicos. Los compuestos químicos provienen de los drenados de minas, desechos solubilizados de la agricultura, derrames de petróleo, plaguicidas, aguas residuales municipales, desechos líquidos industriales y compuestos radiactivos. Producen efectos diversos y pueden ser de origen natural o sintético. Los contaminantes biológicos son seres vivos que provoca enfermedades en el hombre u otras especies. Las más comunes en el hombre son la tifoidea, la salmonelosis, disentería, cólera y helmintiasis. Los agentes que las causan entran al agua a través de las heces fecales de humanos y animales. Los contaminantes físicos son alteraciones de las propiedades físicas tales como la temperatura, color, etc. Su origen y efectos son diversos (*Vega G. y Reynaga O., 1990*).

Un metal es un elemento que es buen conductor de la electricidad, es flexible y posee brillo. Algunos metales son necesarios para los seres vivos, pero pueden llegar a ser tóxicos si rebasan ciertas concentraciones, a éstos últimos se les llama con frecuencia "metales pesados". Químicamente se entiende por metal pesado aquel cuya densidad es mayor a 5 g/cm³.

La plata es un mineral que se usa principalmente en joyería, servicios de mesa y acuñación de monedas. Otro uso que se le da es en la fotografía, en la fabricación de plaguicidas, medicamentos, etc. Estas actividades traen consigo la producción de materiales de desecho que son vertidos en los drenajes, que van a parar a ríos, lagos, etc. En algunas zonas del país se están creando plantas de tratamiento de aguas contaminadas, pero estas plantas de tratamiento no tienen integrado un sistema que sirva para la eliminación de plata presente (*Vega G. y Reynaga O., 1990*).

TRAMPAS
FALLA DE ORIGEN



La plata está presente en la naturaleza principalmente en forma de sulfuros y óxidos muy insolubles y estables. Se emplea en aleaciones con cobre, aluminio, cadmio, plomo y antimonio, para joyería, ornamentos, platos e instrumentos científicos. La plata se usa en fotografía y como bactericida.

Existen varios mecanismos para la remoción de plata, el costo y algunas limitaciones en su uso, hace que se limite la aplicación de estos sistemas. La naturaleza posee procesos propios para controlar los metales. El principal proceso de remoción es la adsorción, seguida de la volatilización y la bioacumulación (Tchobanoglous *et al.*, 1996). La adsorción se presenta cuando se encuentra el metal en forma soluble y ésta ocurre debido a las diferentes cargas eléctricas entre el metal (+) y la materia orgánica, o bien cuando el metal se encuentra en forma insolubles (coloidal o floculada) y se adsorbe sobre materia orgánica por efecto de precipitación. Entre los procesos que el hombre ha desarrollado para remover metales está la precipitación con químicos, filtración, intercambio iónico, adsorción con carbón activado, etc. Para la remoción de la plata existen los siguientes procesos (Jiménez Cisneros, B.E., 2002):

COMPUESTO	PROCESO	EFICIENCIA	COMENTARIO
Plata	Intercambio iónico	85 al 90%	Para recuperación
	Precipitación cloruros con	Niveles de 1mg/L	-
	Precipitación hidróxido con	Niveles de 0.1 mg/L	-

Actualmente, el proceso de recuperación de plata empleando la adsorción, es una técnica que se utiliza principalmente en las minas donde se extrae plata y oro. El problema es que es muy costoso y por eso no se realiza en el país. La tesis desarrollada se enfoca a realizar la experimentación para adsorber plata con adsorbentes eficientes y económicos para seleccionar el más viable.

El coque, un material de desecho en las refinerías, posee algunas características que lo habilitan para manejarlo como un adsorbente. Si se activa con sustancias químicas que pueden aumentar su efectividad de adsorbente, se pueden obtener materiales económicos para ser utilizados como adsorbentes. En esta tesis se trabajó con coque sin activar, además de también utilizar tres coques activados con tres diferentes sustancias (H_3PO_4 , NaOH y $ZnCl_2$), y con un carbón comercial (LQ-1000) para comparar sus características fisicoquímicas. Se compararon los carbones activados con el LQ-1000, debido a que este último demostró en estudios anteriores ser uno de los mejores adsorbentes. Al final del estudio se obtuvo el mejor adsorbente, así como se describió el mecanismo de deposición de la plata en el carbón.



OBJETIVO GENERAL

Determinar el mejor agente activante de coque de petróleo para remover plata en agua, mediante la correlación de características fisicoquímicas de los coques activados fabricados con su eficiencia de remoción de este metal.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

Determinar la relación que existe entre las características fisicoquímicas de tres coques activados con H_3PO_4 , $NaOH$, $ZnCl_2$, las propiedades del medio para las mezclas coque-solución de Ag , y la eficiencia de remoción de plata de estos materiales tomando como referencia un C.A. comercial (LQ1000).

Proponer un mecanismo de remoción de Ag , en función del agente activante de coque aplicado, con base en las características fisicoquímicas del material y del medio.

Seleccionar el mejor coque activado para remover plata con base en los resultados de caracterización en pruebas de adsorción y de un estudio económico.



CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1.1 Aspectos generales de la plata

La plata se conoce y se ha valorado desde la antigüedad como metal ornamental y de acuñación. Probablemente las minas de plata en Asia Menor empezaron a ser explotadas antes del 2500 a.C. Los alquimistas la llamaban el metal Luna o Diana, por la diosa de la Luna, y le atribuyeron el símbolo de la luna creciente (Chang R., 1999).

1.1.1 Propiedades de la plata

a) Físicoquímicas

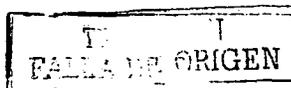
Plata, de símbolo Ag, es un elemento metálico blanco y brillante que conduce el calor y la electricidad mejor que ningún otro metal. La plata es uno de los elementos de transición del sistema periódico. Su número atómico es 47.

Exceptuando el oro, la plata es el metal más maleable y dúctil. Su dureza varía entre 2.5 y 2.7; es más dura que el oro, pero más blanda que el cobre. Tiene un punto de fusión de 962 °C, un punto de ebullición de 2,212 °C, y una densidad relativa de 10.5. Su masa atómica es 107.868.

Desde el punto de vista químico, la plata no es muy activa. Es insoluble en ácidos y álcalis diluidos, pero se disuelve en ácido nítrico o sulfúrico concentrado, y no reacciona con oxígeno o agua a temperaturas ordinarias. El azufre y los sulfuros atacan la plata, y el deslustre o pérdida de brillo se produce por la formación de sulfuro de plata negro sobre la superficie del metal. Los huevos, que contienen una considerable cantidad de azufre como componente de sus proteínas, deslustran la plata rápidamente. Las pequeñas cantidades de sulfuro que existen naturalmente en la atmósfera o que se añaden al gas natural doméstico en forma de sulfuro de hidrógeno (H₂S), también deslustran la plata. El sulfuro de plata (Ag₂S) es una de las sales más insolubles en disolución acuosa, propiedad que se utiliza para separar los iones plata de otros iones positivos (Chang R., 1999)

b) Toxicológicas

Los efectos más importantes se dan en la piel. La inhalación de plata en forma de polvo puede causar argiriosis. Los compuestos de plata son solubles en agua e irritan la piel y las membranas mucosas. Una inyección intravenosa de 50mg de plata resultaría fatal. La autopsia revela edema pulmonar, hemorragia y necrosis de la médula espinal, hígado y riñones. La adsorción de los compuestos de plata por el organismo y la depositación de la plata en varios tejidos del cuerpo puede provocar una pigmentación de la piel y de las membranas mucosas, a esta enfermedad se la llama argiria. La ingestión de 1-30 g de sales solubles en plata o exposiciones prolongadas de 1-8 g por inhalación, provocan argiriosis. La penetración de partículas finas de plata a través de cortaduras de la piel produce una pigmentación en la cortadura. Una dosis de 1mg/m³ de la plata puede producir efectos de la





piel. La condición se desarrolla lentamente, después de 20-25 años de exposición. La pigmentación se nota primero en la piel y después en las membranas mucosas. Las personas que exhiben estos casos y que mueren, muestran en la autopsia una disposición de plata en las paredes de los vasos sanguíneos, riñones, glándula pituitaria y membranas mucosas de la nariz, tráquea y bronquios. Una vez depositada la plata, no se conoce un método por el cual se puede eliminarla; la pigmentación es permanente.

1.1.2 Producción y aplicación de la plata en México

La plata ocupa el lugar 66 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. No existe en estado puro; los yacimientos más notables de plata pura están en México, Perú y Noruega, donde las minas han sido explotadas durante años. La plata pura también se encuentra asociada con el oro puro en una aleación conocida como oro argentífero, y al procesar el oro se recuperan considerables cantidades de plata. La plata está normalmente asociada con otros elementos (siendo el azufre el más predominante) en minerales y menas. Algunos de los minerales de plata más importantes son la cerargirita (o plata córnea), la pirargirita, la silvanita y la argentita. La plata también se encuentra como componente en las menas de plomo, cobre y cinc, y la mitad de la producción mundial de plata se obtiene como subproducto al procesar dichas menas. Prácticamente toda la plata producida en Europa se obtiene como subproducto de la mena del sulfuro de plomo, la galena. La mayoría de la plata extraída en el mundo procede de México, Perú, Estados Unidos y la Comunidad de Estados Independientes (Tabla 1.1). En 1994 se produjeron en todo el mundo 13,000 toneladas (Chang R., 1999). La tabla 1.2 muestra la producción y aplicaciones en México de este metal.

Tabla 1.1 Países productores de plata (Millones de toneladas)

Lugar	País	Millones de Toneladas
1°	México	1.9079
2°	Unión Soviética	1.8101
3°	E. U. A.	1.5507
4°	Perú	1.4458
5°	Canadá	1.1113
6°	Australia	1.1056
7°	Chile	0.9071
8°	Polonia	0.8930
9o.	Bolivia	0.3450
10o.	Suecia	0.2279
11avo.	España	0.1445
12avo.	Brasil	0.1389



Tabla 1.2 Producción y aplicaciones de la plata por año

Producción y aplicaciones	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Año	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Producción primaria	67.9	62.7	65	61	65	67.3	75	81	86
Fotografía industrial	4	6.6	8.1	8.1	8.1	8.3	8.3	8.4	8.6
Joyería y decoración	2.1	3.4	4.4	4.4	4.4	4.5	4.6	5.1	5.2
Electrónica y conductores	1.1	1.8	2.2	2.2	2.2	2.3	2.4	2.7	3
Total del Uso industrial	7.20	11.80	14.70	14.70	14.70	15.10	15.30	16.20	16.80
% de la extracción	10.6%	18.8%	22.6%	24.1%	22.6%	22.4%	20.4%	20.0%	19.5%
Acuñación de moneda	1.5	1.5	6.8	15.0	11.9	0.3	0.5	0.3	0.3
% de la extracción.	2.2%	2.4%	10.5%	24.6%	18.3%	0.4%	0.7%	0.4%	0.3%
Total de la demanda	8.806	13.49	21.73	29.94	26.83	15.62	16	16.7	17.3
% de la extracción	13.0%	21.5%	33.4%	49.1%	41.3%	23.2%	21.3%	20.6%	20.1%
Exportado como materia prima	87.0%	78.5%	66.6%	50.9%	58.7%	76.8%	78.7%	79.4%	79.9%

1.1.3 Normatividad

La normatividad que se relaciona con la calidad del agua en función de sus usos está dada por los criterios ecológicos de usos de agua que han servido como guía para el establecimiento de normas y políticas.

En México, las normas oficiales no contemplan a la plata como metal pesado o como contaminante importante. Es por eso que los valores límites permisibles que a continuación se presentan corresponden a criterios internacionales.

A continuación se muestran los Límites permisibles de plata en México:

Límite permisible de calidad del agua para el uso y consumo humano 0.1mg/L de acuerdo a la OMS (Jiménez Cisneros, B.E., 2002).

Límite permisible de calidad de agua cuando se utiliza para la desinfección en concentraciones de 50µ/L según la Organización Mundial de la Salud (Jiménez Cisneros, B.E., 2002).

Límite permisible de calidad del agua para el uso y consumo humano 0.05 mg/L (EPA, 1992).

TECNOLOGÍA
FALLA DE ORDEN



1.1.4 Procesos de producción y de recuperación de plata

a) Obtención de la plata

En general, la plata se extrae de las menas de plata calcinando la mena en un horno para convertir los sulfuros en sulfatos y luego precipita químicamente la plata metálica. Hay varios procesos metalúrgicos para extraer la plata de las menas de otros metales. En el proceso de amalgamación, se añade mercurio líquido a la mena triturada, y se forma una amalgama de plata. Después de extraer la amalgama de la mena, se elimina el mercurio por destilación y queda la plata metálica. Los iones cianuro se utilizan para extraer oro y plata. En ocasiones estos metales se encuentran en estado libre en la naturaleza, pero también se hallan en cantidades pequeñas en las menas de otros metales, pero resulta difícil extraerlos. En un proceso común, la mena pulverizada se trata con una disolución acuosa de un cianuro en presencia de aire para disolver a la plata mediante la formación de un ión complejo soluble $[\text{AgCN}]^-$:



El ión complejo $[\text{AgCN}]^-$ (acompañado por algún catión, como el Na^+) se separa de los materiales insolubles por filtración y se trata con un metal electrodepositado, como el zinc, para recuperar la plata (Chang R., 1999):



b) Aplicaciones

El uso de la plata en joyería, servicios de mesa, la fotografía, algunas aplicaciones en la medicina y acuñación de monedas es muy conocida. Normalmente se alea el metal con pequeñas cantidades de otros metales para hacerlo más duro y resistente. La plata fina para las cuberterías y otros objetos contiene un 92.5% de plata y un 7.5% de cobre. La plata se usa para recubrir las superficies de vidrio de los espejos, por medio de la vaporización del metal o la precipitación de una disolución. Sin embargo, el aluminio ha sustituido prácticamente a la plata en esta aplicación. La plata también se utiliza con frecuencia en los sistemas de circuitos eléctricos y electrónicos.

Los halogenuros de plata (bromuro de plata, cloruro de plata y yoduro de plata) que se oscurecen al exponerlos a la luz, se utilizan en emulsiones para placas, película y papel fotográficos. Estas sales son solubles en tiosulfato de sodio, que es el compuesto utilizado en el proceso de fijación fotográfica. El AgI es un compuesto sólido amarillo pálido que se oscurece cuando se expone a la luz, por esta propiedad se utiliza en la fotografía. Pero también se utiliza en la siembra de nubes, un proceso para inducir la lluvia en pequeña escala. La ventaja de utilizar yoduro de plata es que se puede formar un enorme número de núcleos (es decir, pequeñas partículas de AgI sobre las cuales se pueden formar cristales de hielo. Se producen alrededor de 10^{15} núcleos a partir de 1 g de AgI mediante la evaporación



de una disolución de yoduro de plata en acetona en una flama caliente. Entonces, desde un aeroplano, los núcleos se dispersan en las nubes (Chang R., 1999).

Los cristales de haluros de plata son parte importante del proceso fotográfico, o bien en el proceso de revelado e impresión de la fotografía en un mini laboratorio. Estos cristales están formados por plata pura, que puede recobrase para darle otras aplicaciones. Sustancias típicas usadas en el proceso de fotografía son el fijador, blanqueador-fijador, reveladores, estabilizadores y agua de lavado. Debido a los compuestos químicos en estas sustancias, la descarga de las mismas a los desagües públicos está normalmente prohibida. Generadores potenciales de desechos fotográficos y de imagen son los hospitales, clínicas dentales, laboratorios fotográficos, plantas de impresión, instalaciones de microfilm y microficha.

La plata es única en su habilidad para reaccionar con la luz y producir imágenes en aplicaciones tales como la fotografía y radiografía (rayos X). Ningún otro elemento metálico posee estas propiedades.

La plata es liberada de las películas fotográficas, papeles y placas durante los procesos de revelado e impresión y puede ser recuperada con éxito a partir de los efluentes resultantes del proceso, para su reutilización.

Las fuentes predominantes de plata recuperable son las soluciones de procesamiento de fotografía y agua de lavado. La plata está presente principalmente como complejos de sulfitos solubles de plata, pero existe además una pequeña cantidad de sulfuro de plata. Dependiendo de la etapa en la que el descarte se origina y el tipo de película procesada, la concentración de plata puede variar entre 5 mg/L hasta 12,000 mg/L.

c) Procesos de recuperación de plata en la industria fotográfica

En esta sección se explica:

- La importancia de la recuperación de plata.
- Qué soluciones químicas contienen plata.

La importancia de recuperación de plata:

Las sales de plata de la película y el papel fotográfico producen la imagen; luego, las soluciones del proceso eliminan la plata. En esas soluciones hay una cantidad sustancial de plata. Es importante rescatar este metal antes de que se pierda en el ambiente. La recuperación de plata, a partir de las soluciones de proceso, es parte importante de la operación general de un mini laboratorio fotográfico.

Existen tres razones principales para recuperar la plata:



1. **Económicas:** La plata es valiosa, y permitir que las soluciones químicas pasen al drenaje sin recobrar primero ese metal equivale a arrojar el dinero. La plata recuperada puede venderse y los recursos así obtenidos reinvertirse.
2. **Protección ambiental:** En muchos lugares es ilegal verter grandes concentraciones de plata en los sistemas de drenaje público. Una vez que las sustancias se diluyen es muy difícil recuperar la plata. Por tanto, es más seguro y más fácil recuperar la plata antes de que salga.
3. **Recursos naturales:** La plata es un recurso natural cuya demanda actual es mayor que su producción. Al recobrar la plata, puede usarse para muchas otras aplicaciones, con lo que se reduce la sobreexplotación de este recurso.

Soluciones químicas que contienen plata

En un laboratorio fotográfico sin tubería también se encuentra cierta plata en el estabilizador. Estas soluciones también se almacenan en los tanques de efluentes. Cuando esos tanques están llenos, los que contengan plata estarán listos para el proceso de recuperación.

Algunos laboratorios prefieren vender las soluciones químicas directamente a alguna compañía de recuperación de plata. Estas empresas procesan los efluentes en sus propias instalaciones. Los laboratorios pagan por el servicio de recuperación de plata permitiendo que la compañía se quede con un porcentaje del metal recuperado.

Valor económico de la recuperación de plata

La recuperación de plata de los efluentes fotográficos es un buen negocio: constituye una fuente de ingresos adicionales. La mayoría de los reglamentos ecológicos también establecen límites en la cantidad de plata que puede descargarse. Por tanto, a menos que procese muy poco material fotográfico, se querrá considerar algunas formas de recuperar la plata.

Además, la plata es un valioso recurso natural: hay una cantidad limitada de este metal en el planeta. La industria fotográfica es la mayor usuaria de plata en el mundo. Para garantizar un suministro adecuado de ese metal, debemos hacer todo lo posible para conservar y reutilizar tan valioso recurso natural. Eastman Kodak Company es la mayor consumidora de plata en todo el mundo.

Procesos disponibles

Los métodos disponibles en la actualidad para recuperación de la plata varían notablemente en costo, grado de experiencia necesaria para manejarlos, magnitud de la instalación



requerida y otras características que determinan el tipo de equipo que el laboratorio pueda instalar.

Electrólisis

La electrólisis, o recuperación electrolítica, y reemplazo metálico son los métodos mas usados para la recuperación de plata de los efluentes del proceso de fotografía. Durante la electrólisis, una corriente eléctrica reduce los complejos de sulfitos de plata y plata metálica casi pura sobre un electrodo. Si la unidad es ubicada en la línea y si se usan fijadores de ciclo cerrado, el uso de químicos puede ser reducido hasta un 50%. Valores de eficiencia de hasta un 90 % son fácilmente obtenibles al recuperar plata. Sin embargo, mientras que eficiencias cercanas al 90% son posibles al hacer recuperación de soluciones de blanqueador-fijador y soluciones de fijador de proceso color, son necesarias mayores densidades de corriente, tiempos mayores y ajustes de pH debido a complejos de hierro presentes. Mas aún, sobre-extendiendo el tiempo de electrólisis o elevando la densidad de corriente puede acarrear menores eficiencias debido a la precipitación de sulfitos sobre el cátodo. Para reducir la concentración por debajo de los 5 mg/L, la electrólisis debe ser seguida por otro método de recuperación, como por ejemplo el reemplazo metálico o intercambio de iones.

Reemplazo metálico

El reemplazo metálico se basa en el principio de que el hierro es mas activo que la plata. La plata en solución se intercambia con hierro sólido a través de una reacción de oxidación-reducción. Partículas de hierro, o resinas impregnadas de hierro son usadas como fuentes de hierro. El hierro es ubicado en un contenedor denominado cartucho de reemplazo metálico (CRC), o cartucho de recuperación de plata (SRC). Un cartucho puede recuperar más del 95% de la plata de soluciones ricas en este metal, mientras que una serie de dos cartuchos pueden recuperar más del 99%. Un conjunto de cartuchos en serie pueden además evitar que el sistema sea superado por otros procesos, lo que ocurre cuando pequeños canales se desarrollan en el hierro. Sin embargo, para un caudal menor a 0.5 galones de fijador por día, un cartucho es adecuado. A pesar de que bajas concentraciones de plata son eliminadas con el reemplazo metálico, el catalizador de hierro será consumido más rápidamente debido a la reducida protección de la corrosión.

Otros métodos

La precipitación, evaporación / destilación, intercambio de iones son métodos potenciales de recuperación que cumplirían con cualquier requerimiento de baja descarga de plata al drenaje, el capital y los costos operativos restringen su uso en la mayoría de los pequeños generadores. La precipitación puede ser muy eficiente, generando un lodo de 99.9% o más de plata metálica a partir de soluciones ricas en este metal, pero no es un método tan utilizado para recuperar plata debido a los agentes químicos y personal experimentado

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



requeridos. La evaporación / destilación puede concentrar soluciones ricas en plata de un 8 hasta un 30% del volumen original.

El intercambio de iones funciona por la atracción del complejo de tiosulfato de plata de carga negativa hacia los sitios cargados positivamente sobre la resina. Sin embargo, el intercambio de iones solamente funciona en soluciones disueltas, tales como aguas de lavado (a pesar de que los baños de agua pueden llegar a concentraciones tan altas como 200 mg/L), debido que las altas concentraciones saturan rápidamente la resina. La ósmosis inversa usa presiones y una membrana para filtrar soluciones, quitando hasta un 95% de las sales de los fijadores. Esto resulta en una corriente de plata concentrada que podría ser enviada al refinador. Esta tecnología trabaja mejor además sobre soluciones disueltas, alcanzando hasta un 90% de eficiencia.

Entre las opciones se encuentran:

- Cartuchos de recuperación química (CRQ)
- Sistemas de recuperación electrolítica de plata
- Sistemas de recuperación de plata por intercambio iónico

Cartucho de recuperación química o reemplazo metálico

En el método del cartucho de recuperación química, también llamado de reemplazo metálico (Figura 1.1), un metal (generalmente hierro) reacciona con el tiosulfato de plata en solución. Este metal menos activo (la plata) se precipita en forma de sedimento. Para poner la plata en contacto con el hierro, el fijador o el blanqueador-fijador usado se hace pasar a través de un recipiente lleno de lana de acero, la cual constituye la fuente de hierro para reemplazar la plata.

Eficiencia potencial de la recuperación

Una sola unidad tiene la capacidad potencial de recuperar hasta el 90% de la plata disponible. Si se usan juntas dos o más unidades (Figura 1.2), el potencial se eleva hasta al 97%.

TRABAJA CON
FALLA DE ORIGEN

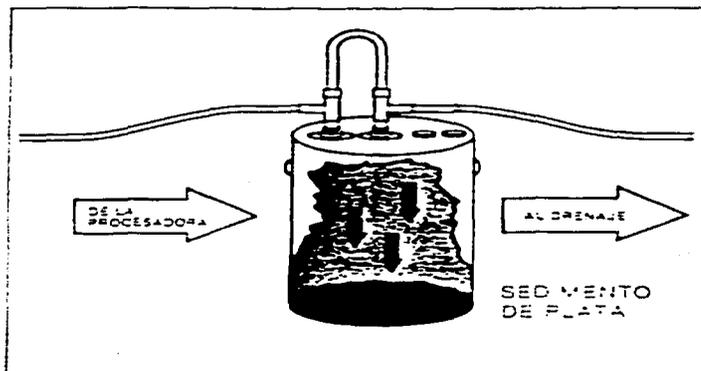


Figura 1.1 Cartucho de recuperación química

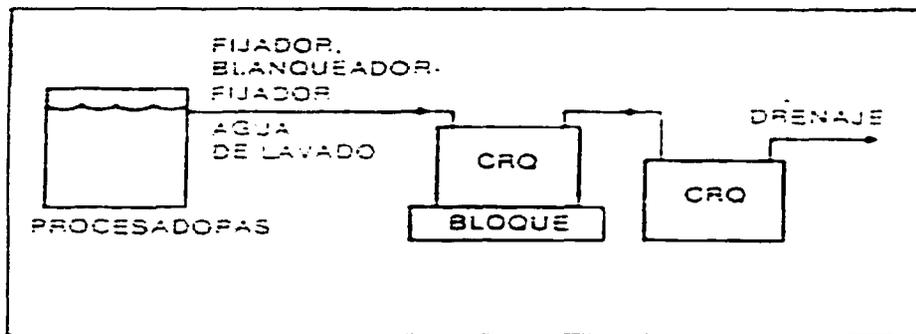


Figura 1.2 Cartuchos de recuperación química (CRQ) usados juntos.



Use conjunto con método electrolítico

Este método puede utilizarse con otros, incluyendo el uso de un colector final en sistemas de recuperación electrolítica de plata, como una unidad de goteo para sistemas de tratamiento de agua de lavado, y con sistemas de intercambio iónico.

Hay muchos factores que afectan la eficiencia de los cartuchos de recuperación química, el primero es la velocidad de flujo.

El sistema de cartucho de recuperación química permite que una solución con plata disuelva lentamente la lana de acero que hay dentro del colector. Al disolverse en la solución, el hierro está en libertad de reaccionar con los complejos de tiosulfato de plata. El hierro, por ser un metal más activo, desplaza a la plata, que se precipita para formar un sedimento. El hierro, después de reemplazar a la plata en el complejo del tiosulfato, se elimina en el efluente.

La solución necesita el "tiempo de reposo" adecuado para que el hierro de la lana de acero pueda disolverse en la solución a la velocidad correcta. Si la velocidad de flujo es demasiado alta, la lana de acero no se disuelve con la rapidez necesaria, y la solución que contiene plata se elimina a través del cartucho de recuperación química. Si el flujo es demasiado lento, la fibra se disuelve demasiado rápido y reduce la capacidad máxima del cartucho de recuperación química. La mayoría de los fabricantes de cartuchos de recuperación química recomiendan un intervalo tolerable de velocidad de flujo para sus sistemas.

El segundo factor es el pH del efluente que pasa a través de los cartuchos de recuperación química también debe regularse. La mayoría de los fijadores y blanqueadores-fijadores fotográficos tienen una gama aceptable de pH. Lo ideal es que fluctúe entre 4.5 y 6.5. Debe ser de naturaleza ácida, para propiciar la disolución de la lana de acero. Si el pH está por debajo de 4.5, la solución es demasiado ácida y disolverá muy rápidamente la lana de acero. Esto aumenta la velocidad de agotamiento y reduce la capacidad del cartucho. Si el pH está por encima de 7.0 se reduce la eficiencia de la unidad, pues la lana de acero no se disuelve a la velocidad necesaria, y, la solución que contiene plata se elimina a través del cartucho.

En la mayoría de los fijadores y blanqueadores-fijadores, el pH puede ajustarse agregando ácido acético, para reducir el pH, o una solución iniciadora de blanqueador, para aumentarlo. Los papeles tornasol tienen la precisión suficiente para usarse en este proceso particular.

Cada cartucho de recuperación química tiene una cantidad fija de lana de acero en su interior, cuando toda ella se disuelve, el cartucho se considera agotado. Una prueba sencilla para determinar el agotamiento consiste en usar un papel para prueba de estimación de plata y revisar el efluente del segundo cartucho de recuperación química. Tan pronto como el papel para prueba de estimación de plata detectó cualquier cantidad de este metal, el



cartucho debe considerarse agotado y cambiarse por el primer cartucho de flujo normal. Este último se reemplaza con uno nuevo.

Ventajas

- Bajo costo: su instalación no es costosa.
- También puede recuperar plata del agua de lavado, haciéndola pasar por goteo.
- Facilidad de instalación: su operación no requiere un alto nivel de conocimientos técnicos.

Desventajas

- Las cubetas que contienen plata son pesadas y difíciles de manejar.
- Las reglamentaciones locales pueden estipular mayor eficiencia en la recuperación de la plata.
- Se pueden exceder los límites del hierro establecidos en las leyes sanitarias locales.
- La baja concentración de plata del residuo es de sólo 40%.
- Los costos de refinación y envío pueden ser considerables.

Método electrolítico

En el método electrolítico la electrólisis elimina la plata mediante el paso de una corriente eléctrica controlada entre dos electrodos sumergidos en solución de fijador o blanqueador-fijador que contiene plata (Figura 1.3). En el electrodo de carga eléctrica negativa (el cátodo) se deposita plata casi pura, la cual se retira a intervalos regulares.

Este método tiene una eficiencia estándar posible que fluctúa entre 90 y 97%.

Uso conjunto

Este método por lo general se usa en combinación con cartuchos de recuperación química al final. El efluente que sale de las celdas electrolíticas se combina con agua de lavado de la procesadora, y se hace pasar a través de los cartuchos de recuperación química antes de verterlo en el drenaje (Figura 1.4).

El método electrolítico también se usa en combinación con sistemas convencionales de intercambio iónico y en sistemas de precipitación "In situ" de intercambio iónico.

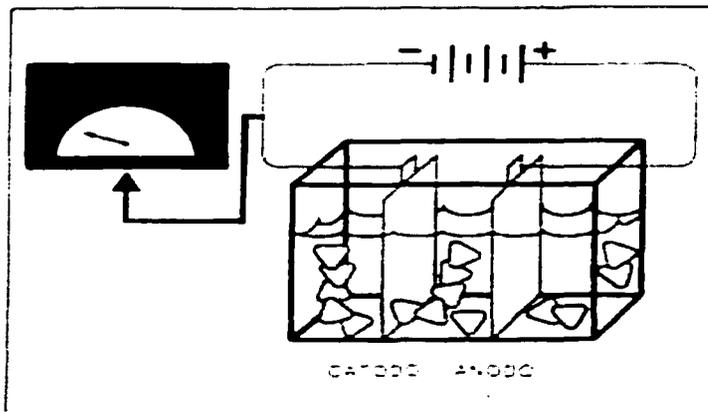


Figura 1.3 Celda de recuperación electrolítica de plata.

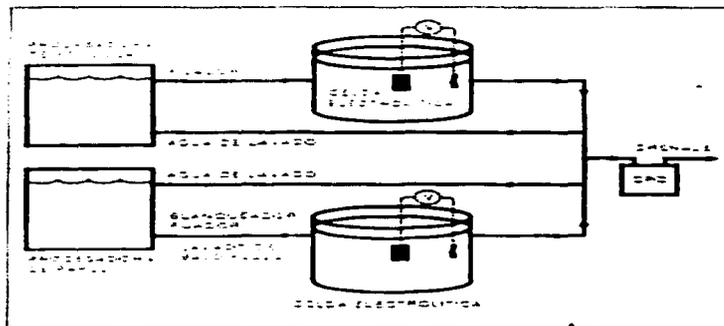
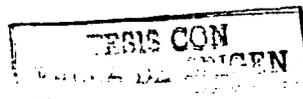


Figura 1.4 Celdas electrolíticas con cartuchos de recuperación química al final.



Existen numerosos factores que afectan la eficiencia de la recuperación electrolítica:

- a) Debe mantenerse una corriente electrolítica correcta para que la plata pase de la solución al cátodo.
- b) Debe permitirse un tiempo suficiente para que el sistema alcance una recuperación adecuada.
- c) La naturaleza misma de la recuperación electrolítica extrae la plata de la solución y la deposita en la placa. En el proceso electrolítico, por cada gramo de plata extraído de la solución, se consume uno de sulfito. Por tanto, es necesario controlar el nivel de sulfito en la solución antes del desplatado electrolítico.
- d) La agitación inadecuada del fijador o la aeración pueden causar la reducción del sulfito. Las placas de plata que tienen formación de sulfuro son suaves y "esponjosas" y su color varía del café dorado al negro. Si la formación del sulfuro de plata es excesiva, quizá no ocurra el plateo, o quizá éste se desprenda y el sulfuro de plata se deposite en la parte inferior de la celda. La formación de sulfuro de plata puede deberse a cantidades reducidas de sulfito en la solución, o a una corriente electrolítica excesiva.
- e) Cuando el nivel de plata es muy bajo, puede empezarse a quemar la placa. En los laboratorios grandes, muchas unidades cuentan con sistemas integrados sensibles de control de plata. En los mini laboratorios deben observarse cuidadosamente los niveles de plata que entran, el tiempo por lote y la densidad de la corriente, y además es preciso aplicar la prueba de inmersión de tira cada hora.
- f) El pH también es importante. Cuando se está desplatando blanqueador-fijador del Proceso RA-4 (revelado), debe elevarse el pH por encima del nivel ácido, hacia el nivel, de las bases, entre 7.5 y 8, 5.
- g) El fijador, por su naturaleza química, requiere menor densidad de corriente. En la recuperación de plata del blanqueador-fijador no sólo se consume corriente para extraer la plata de la solución y llevarla hacia la placa, sino también la consume el hierro del agente blanqueador. El fijador puede desplataarse con una corriente más baja y en tiempos más cortos por lote.
- h) Debido a que el hierro consume corriente, ésta y los tiempos por lote deben aumentarse sustancialmente en un sistema de desplatado electrolítico de blanqueador-fijador. La mayoría de los laboratorios grandes cuentan con un sistema separado para la recuperación electrolítica en el blanqueador-fijador. A menudo los mini laboratorios usan una unidad electrolítica automática de corriente variable, para poder desplatar ambas soluciones en una misma máquina.





Ventajas

- Debido a la eficiencia, la recuperación es de hasta 99% .
- El desplatado electrolítico es una buena opción cuando hay que cumplir con códigos sanitarios locales.
- Las hojuelas de plata son fáciles de manejar.
- Costos mínimos de refinación y, envío.

Desventajas

- El costo inicial del equipo puede ser entre 10 y 50 veces superior al de los cartuchos de recuperación química.
- El consumo de electricidad es alto ; puede representar millones de pesos al año.
- Para el manejo y mantenimiento del sistema de desplatado electrolítico se requiere mayor habilidad técnica.

Intercambio iónico

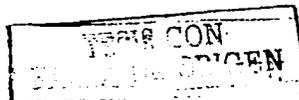
Este método es una aplicación de un viejo proceso que desde hace años se ha usado para suavizar el agua doméstica. El sistema funciona mediante el intercambio de iones de una solución con los iones de carga similar de una resina. Cuando se utiliza el intercambio iónico para recuperar plata el complejo de tiosulfato de plata, de carga negativa, que se encuentra en el agua de lavado o en una mezcla de aguas de lavado residuales, se intercambia con el anión de la resina. A esto se le llama paso de agotamiento, y se realiza haciendo fluir la solución a través de una columna que contiene la resina.

Eficiencia potencial de recuperación

Este método tiene una eficiencia potencial de recuperación superior al 99%. Se utilizan tres sistemas comunes de intercambio iónico: el intercambio iónico convencional, la precipitación "In situ" y el circuito electrolítico de intercambio iónico (combinación de los dos primeros métodos).

Intercambio iónico convencional

La unidad de intercambio iónico (Figura 1.5) colecta la plata del blanqueador-fijador. Después se relava con tiosulfato de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{SO}_3]$ y, luego se desplata electrolíticamente. El efluente que sale de la unidad de desplatado se usa entonces para la siguiente etapa de retrolavado.



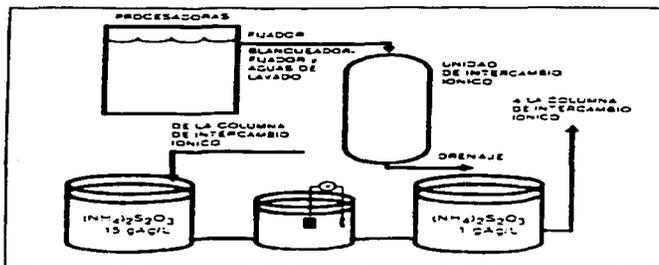


Figura 1.5 Intercambio iónico convencional.

Intercambio iónico con precipitación "In situ"

Se utiliza ácido sulfúrico diluido para que la plata se precipite en los trozos de resina como sulfuro de plata, en vez de extraerla con un regenerador (Figura 1.6). La resina puede usarse en muchos ciclos sin que pierda su capacidad de recuperar plata. Cuando finalmente la pierde (al cabo de seis meses a un año), o cuando la plata es insuficiente para que la recuperación sea costeable, la resina se envía a un refinador de plata, que la incinera para extraer el metal.

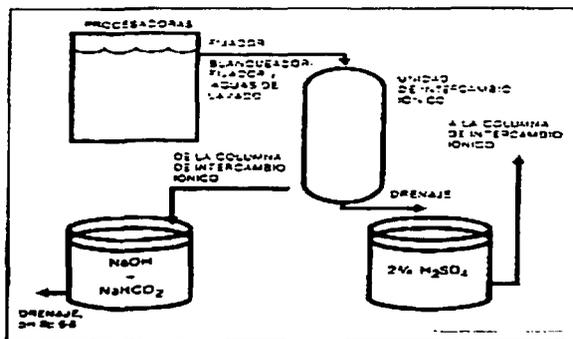


Figura 1.6 Precipitación "In situ"

CON
FALLA DE ORIGEN



Sistema electrolítico e intercambio iónico combinados

Este método usa un sistema electrolítico para la recuperación primaria, y un sistema de intercambio iónico con precipitación "In situ" para desplatear aún más el efluente.

Debe controlarse la velocidad de flujo para evitar que las soluciones con contenido de plata circulen demasiado rápido y pasen por los trozos de resina sin que ésta las desplate. Controle el agotamiento de las columnas, observando cualquier indicio de plata que salga en el derrame.

Ventajas

- El intercambio es mejor para el ambiente, por la reducción de plata en el efluente.
- El intercambio iónico produce rendimientos muy altos, superiores al 99%.

Desventajas

- El intercambio iónico requiere una alta inversión de capital en equipo e instalación.
- También se requiere un alto nivel de conocimientos técnicos para manejar el equipo y darle mantenimiento.
- La precipitación "In situ" puede requerir el manejo de ácidos fuertes.

1.2 Conceptos básicos del proceso de adsorción

El proceso de adsorción fue observado por primera vez para el tratamiento de gases en el año de 1773 por C.W. Scheele y, luego para líquidos por Lowitz en el año 1785. Actualmente, se conoce como un fenómeno importante para la mayor parte de los procesos físicos naturales, biológicos y químicos. La adsorción sobre sólidos, particularmente carbón activado, ha llegado a utilizarse ampliamente para la purificación de agua potable y aguas residuales (Clookson J., 1978).

1.2.1. Definición y mecanismos

Adsorción: Proceso en el cual una capa de átomos o moléculas de una sustancia se transfiere a la superficie de un sólido o líquido. La capa, adsorbida puede retenerse en la superficie por enlaces químicos (adsorción química) o, por las fuerzas débiles de Van der Waals (adsorción física) (Anguiano, 2000).

En el proceso de adsorción, la concentración de una sustancia aumenta en la frontera o región que separa dos fases, comúnmente llamada interfase. Este aumento de concentración depende de la presión, temperatura, naturaleza del adsorbato y del adsorbente.

Consideremos la superficie de un sólido en contacto con un líquido: dentro del sólido las partículas (átomos, iones o moléculas) que forman su estructura cristalina se alternan



ordenadamente de acuerdo con ciertos patrones cristalinos, generados por interacciones casi equilibradas. Pero el estado de las partículas que se encuentran en la superficie es otro, sus potenciales de interacción no están equilibrados y, por lo tanto, la superficie del sólido genera un potencial de atracción neto, que atrae a las moléculas de la fase líquida. Por consiguiente, la densidad de moléculas de líquido en la superficie del sólido se hace mayor que en la fase líquida. De esta manera, la adsorción en una mezcla de líquidos, es un incremento de la concentración de líquido a recuperar en la superficie de separación de las dos fases (Arreguín J. y Hernández L., 2002).

El sólido o material en cuya superficie se produce la adsorción se llama adsorbente, y el compuesto o sustancia que se adsorbe se llama adsorbato. El adsorbato puede ser gas y, en el caso de soluciones; soluto o disolvente.

En la adsorción, las moléculas de los adsorbatos se mantienen exclusivamente en la interfase con el adsorbente; si penetran y se distribuyen en el interior del adsorbente, el proceso se llama absorción como en el caso de la absorción de agua en una esponja, la disolución de un gas en el volumen de un líquido y la absorción de luz por una solución.

La adsorción ocurre en los límites entre fases, inclusive aire y líquido, o entre dos líquidos inmiscibles. Estudios de sistemas relativamente simples revelan muchos aspectos del comportamiento de la adsorción, como es el caso de ácidos alifáticos en solución acuosa.

1.2.2 Tipos de adsorción

El mecanismo de adsorción puede ocurrir de dos maneras: adsorción física y adsorción química.

Adsorción física: Este tipo de adsorción no es específica y es similar al proceso de condensación. Las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie del sólido generalmente son débiles, y el calor desprendido durante el proceso de adsorción es del mismo orden de magnitud que el calor de condensación.

La energía de activación de la adsorción física es, por lo general, inferior a 1 Kcal/gmol. El grado de adsorción física disminuye con rapidez a medida que la temperatura aumenta.

Las energías que mantienen adsorbidas a las moléculas del adsorbato, para la fisisorción, es semejante a los valores de condensación. No existe intercambio de electrones entre adsorbente y adsorbato, lo que permite que el proceso sea reversible.

Adsorción química: Las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo tipo que se presentan entre átomos en las moléculas. Taylor (Weber, 1979) sugirió el nombre de quimisorción para denominar la adsorción química.

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN



El número de capas que cubren la superficie del adsorbente, está restringida a una capa de espesor monomolecular, pues para que exista enlace químico debe haber contacto íntimo entre las moléculas del adsorbato y las del adsorbente. Este tipo de adsorción suele ser irreversible debido a que ocurren modificaciones en las estructuras químicas del adsorbato y del adsorbente (Ramírez Zamora, 2000).

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las dos formas de adsorción; es decir, las distintas fuerzas que actúan en los tipos diferentes de adsorción, a menudo interaccionan dando lugar a la concentración de un soluto determinado en una interfase. De hecho no es fácil distinguir entre adsorción física y química.

1.2.3 Modelos de adsorción

En el proceso de adsorción, teniendo como adsorbente al carbón activado, hay dos aspectos que debemos de considerar: la cinética y el equilibrio. El primero nos da una idea del tiempo de contacto necesario entre adsorbente y solución; y el segundo, la capacidad de adsorbente, que es una medida de la vida útil del carbón activado.

a) Cinética de adsorción

El equilibrio de adsorción se verifica cuando no ocurren cambios de la concentración del adsorbato, tanto en la fase sólida como en la líquida, durante un tiempo de contacto suficientemente largo. Este fenómeno no es instantáneo debido a que las moléculas primero deben de difundirse hacia la superficie interna del adsorbente (Ramírez Zamora, 2000).

Esta velocidad de acercamiento al equilibrio se denomina cinética de adsorción y está limitada por la transferencia de masa y depende de las propiedades del adsorbato y del adsorbente.

El desarrollo de ecuaciones que describen la cinética de adsorción es largo y complejo. Estas ecuaciones se derivan de expresiones de velocidad de transferencia de masa y de balances de masa y se basan en las siguientes suposiciones (Ramírez Zamora, 2000).

- La adsorción ocurre bajo condiciones isotérmicas y es un proceso completamente reversible.
- Mecanismo de transferencia de masa dentro del adsorbente puede ser descrito como un proceso de difusión.
- El adsorbente es esférico e isotrópico.
- El volumen de solución cercano a una partícula de un adsorbente dado está completamente mezclado.



b) Equilibrio de adsorción

En el equilibrio, existe una distribución definida de soluto entre las fases líquida y sólida. La relación de distribución es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción, y puede ser una función de la concentración del soluto, concentración y naturaleza de los solutos competitivos, y de la naturaleza de la solución.

La forma más utilizada para describir esta distribución consiste en determinar la cantidad "qe" como una función de C a una temperatura fija. La cantidad "qe" es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente, y C es la concentración del soluto que permanece en solución en el equilibrio. Una expresión de este tipo se llama isoterma de adsorción (Arreguín J. y Hernández L., 2002).

La isoterma de adsorción es una función matemática que describe la variación de la capacidad de adsorción con respecto a la concentración de adsorbato en la masa principal de la solución, para una temperatura constante. Los datos de equilibrio de adsorción que son obtenidos a una temperatura constante son utilizados para obtener isotermas de adsorción en el equilibrio.

La relación más común entre "qe" y C se obtiene para los sistemas en que la adsorción desde la solución da lugar a la deposición de una capa simple aparente de moléculas de soluto sobre la superficie del sólido.

Los modelos que describen el grado de adsorción sobre carbón activado, definen la distribución de soluto entre las bases sólidas y líquidas. Una isoterma es insuficiente para hacer la selección definitiva del mejor adsorbente, ya que éstas no describen la velocidad de la adsorción.

Las pruebas para obtener isotermas deben realizarse a una temperatura constante y que coincida con aquella que se tendrá en la aplicación industrial. La razón es que dicha variable afecta la solubilidad del soluto y, por lo tanto, cambia la concentración en el equilibrio (Anguiano, 2000).

Una isoterma puede expresarse gráficamente y es función de distintas variables. Si a estas variables se les da un adecuado manejo matemático, en muchos casos es posible obtener una línea recta. Esta recta hace muy práctico el manejo de la información, ya que la ecuación que la describe solamente tiene dos constantes.

La isoterma se utiliza en el estudio de la capacidad de adsorción de todo tipo de adsorbentes. Para el caso específico del carbón activado en fase líquida, la ecuación de Freundlich, generalmente es la isoterma más utilizada de entre aquellas que tienen dos parámetros, debido a que es la que describe los datos experimentales de manera satisfactoria en la mayoría de los casos y, en un intervalo de concentraciones amplio.



La relación de equilibrio para la adsorción de los componentes más típicos del agua y del agua residual no es lineal; de hecho, la distribución de equilibrio del adsorbato entre el adsorbente y la masa principal de la solución puede presentarse con bastante aproximación por la ecuación de equilibrio de Langmuir para la mayoría de sustancias orgánicas de interés en la aplicación de tratamientos del agua y agua residual.

c) *Isoterma de adsorción de Langmuir*

Irving Langmuir (1918) propuso un modelo sencillo para describir el fenómeno de adsorción, que en particular es muy útil para la quimisorción, y que le condujo a establecer teóricamente y de forma muy elemental, una isoterma de adsorción que ha resultado ser de extraordinaria importancia.

La isoterma de Langmuir puede deducirse a partir de consideraciones cinéticas o termodinámicas de adsorción.

La deducción a partir de bases termodinámicas es algo más sofisticada, aunque menos intuitiva, que el principio cinético, ya que se hacen menos suposiciones.

El modelo de Langmuir se basa en las suposiciones de que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente, que la energía de adsorción es constante, y que no existe trasmigración de adsorbato en el plano de superficie. Las ecuaciones finales de las isotermas de adsorción para líquidos y gases se presentan a continuación:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m} P + \frac{a}{V_m} \quad (\text{gases}) \dots \dots \dots (1.1)$$

donde:

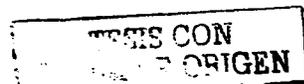
V = volumen adsorbido por una masa de adsorbente.

V_m = volumen necesario para formar una monocapa.

$$q_e = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m} * b \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \dots \dots \dots \text{Líquidos (forma 1)} \dots \dots \dots (1.2)$$

$$q_e = q_m * b * \frac{C_e}{1 + b * C_e} \dots \dots \dots \text{Líquidos (forma 2)} \dots \dots \dots (1.3)$$

Cualquiera de estas ecuaciones puede utilizarse para obtener la representación lineal de los datos que siguen una ecuación de Langmuir. La forma seleccionada depende generalmente del rango y extensión de los datos. La representación gráfica del modelo de adsorción de Langmuir se representa en la siguientes figuras:



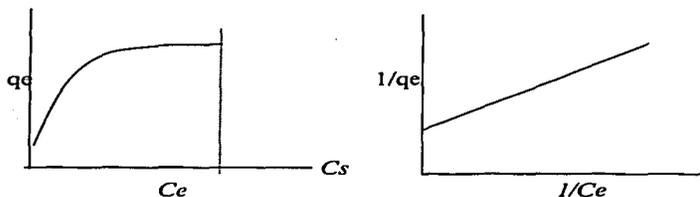


Figura 1.7 Isoterma típica para el modelo de adsorción de Langmuir.

Donde C_s representa la concentración de saturación del soluto en solución, a una temperatura determinada.

Aunque las suposiciones básicas explícitas en el desarrollo del modelo de adsorción de Langmuir no se cumplen totalmente en la mayoría de los sistemas de adsorción utilizados en el tratamiento del agua y del agua residual, la ecuación correspondiente de Langmuir ha resultado muy útil para describir los datos de equilibrio en estos sistemas (Anguiano, 2000).

La ecuación de Langmuir puede utilizarse para describir condiciones de equilibrio de adsorción y calcular los parámetros (q_m y b), con los cuales podemos comparar el comportamiento a la adsorción de diferentes sistemas adsorbato adsorbente, o para otras condiciones dentro de un sistema dado (Grasso, 1997).

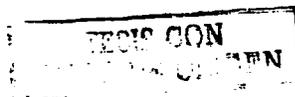
d) Isoterma de adsorción de Freundlich

La ecuación de Freundlich (Smith, 1977), es una ecuación empírica válida en pequeños intervalos de concentraciones, particularmente útil para soluciones diluidas y, representa la variación de la cantidad de adsorción por unidad de área de la masa, esta ecuación tiene la forma:

$$q_e = K C^{1/n} \dots\dots\dots(1.4)$$

q_e = masa del soluto adsorbido por unidad de área o de masa de adsorbente.

C = concentración del soluto en la disolución en equilibrio.





K, n = constantes empíricas.

La ecuación de Freundlich es básicamente empírica pero es un instrumento útil para describir los datos de adsorción. Los datos se ajustan generalmente a la forma logarítmica de la ecuación (Grasso, 1997).

$$\text{Log } q_e = \text{log } K + 1/n \text{ log } C \dots\dots\dots(1.5)$$

Esta ecuación es una línea recta con pendiente $1/n$ y ordenada en el origen igual al valor de $\text{log } K$ para $C = 1$ ($\text{log } C = a$), la ordenada en el origen es una indicación aproximada de la capacidad de sorción y la pendiente, $1/n$, de la intensidad de adsorción. La ecuación de Freundlich concuerda bastante bien con la ecuación de Langmuir para datos experimentales dentro de un intervalo de concentración, C , moderado. Al contrario de la ecuación de Langmuir, para pequeñas concentraciones (muy bajas) no se obtiene una expresión lineal para la adsorción.

La isoterma de Freundlich no concuerda bastante bien con la ecuación de Langmuir a muy bajas concentraciones, ya que n debe de alcanzar un valor límite cuando la superficie está totalmente cubierta. La ecuación de Freundlich se suele utilizar para comparar carbones en polvo utilizados en el tratamiento del agua. La cantidad adsorbida al equilibrio, q_e , es igual a $(C_0 - C)/ Dm_0$, siendo C_0 la concentración del fenol u otro contaminante y Dm_0 la dosificación de carbón, es decir, el peso por unidad de volumen.

En la Figura 1.8 se observa la forma lineal que representa gráficamente las isothermas de Langmuir y Freundlich.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

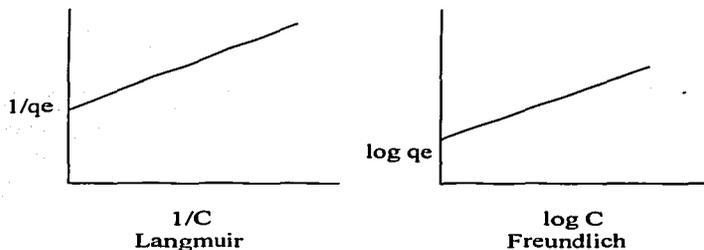


Figura 1.8 Isothermas de Langmuir y de Freundlich

1.2.4 Parámetros de influencia

En la literatura, se reportan los siguientes factores (Cruz, 1988; Delthorne, 1986):

Características físicas y químicas del adsorbente:

- ❖ Área específica: algunos materiales presentan mayores áreas que otros. A mayor área, mayor número de sitios disponibles para adsorción.
- ❖ Tamaño de poro: dependiendo de este factor se puede atrapar moléculas de menor o mayor tamaño.
- ❖ Dureza: resistencia al retrolavado y a la regeneración.
- ❖ Composición química: dependiendo de los grupos funcionales en la superficie del adsorbente será la selectividad de la adsorción.

Características fisicoquímicas del adsorbato:

- ❖ Estructura molecular: componentes ramificados son menos adsorbibles que los lineales.
- ❖ Masa molar: si la masa molar es alta es más adsorbible.
- ❖ Polaridad: si la molécula es no polar es mejor adsorbida.
- ❖ Solubilidad: a mayor solubilidad menor adsorción.
- ❖ Ionización: moléculas no disociables son más adsorbibles.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Características del medio:

- ❖ pH: mayor eficiencia a pH ácidos (no cumple para todos los adsorbatos).
- ❖ Temperatura: adsorción inversamente proporcional a la temperatura.
- ❖ Tiempo de residencia: tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción.

En el proceso de adsorción se observan dos aspectos importantes: la cinética y el equilibrio. El primero nos da idea del tiempo de contacto necesario entre el adsorbente y la solución, el segundo la capacidad del adsorbente, que es una medida de su vida útil.

Desde el punto de vista técnico es mejor utilizar partículas pequeñas debido a que presentan mayor área, desde el punto de vista económico es mejor partículas grandes debido al costo por pérdidas de material .

1.2.5 Carbón activado; principal adsorbente

1.2.5.1 Definición

El término carbón activado define a un grupo de materiales con elevada superficie y porosidad interna. El carbón activado es un producto que se obtiene como resultado de un proceso de carbonización de materiales carbonáceos. Por ser muy versátil, es el adsorbente de mayor significancia en la industria. Su principal aplicación es la remoción de compuestos por adsorción en gases y líquidos con el objeto de purificar o recuperar algunas sustancias (Ramírez Zamora, 2000).

El carbón activado es el material adsorbente más empleado por que cumple con las tres características, adsorbe una amplia gama de compuestos de corrientes tanto en fase gas como en fase líquida, es reutilizable, y además se puede producir a partir de materiales económicos.

1.2.5.2 Procesos de producción

Se produce a partir de diferentes materias primas, de origen animal, vegetal o mineral, por ejemplo, algas, aserrín, agave, asfalto, bagazo de caña, cáscara de cacahuete, de nuez y de coco, residuos de café, celulosa, cereales, coque, huesos, hulla, lignito, lodo ácido de petróleo, madera, negro de humo, olote de maíz, residuos de pescado y sangre.

La diferencia entre las características de cada carbón está en su estructura y en sus propiedades físicas y químicas. La aplicación específica de cada carbón activado depende del origen (por ejemplo, el área específica) y del tipo de proceso utilizado para su activación, que dará diferentes propiedades.

El método más empleado para la fabricación de carbón activado es el siguiente: secado de la materia prima a 170 °C, carbonización lenta 160-600 °C en ausencia de oxígeno, seguida

TRATO CON
FALLA DE ORIGEN



de eliminación por vapor de agua 750-900 °C, activación con vapor de agua a 950° C (Ramírez Zamora, 2000).

El carbón activado se utiliza en forma de polvo (para fase líquida) y granular (fase líquida o gaseosa), el polvo es normalmente adicionado en la etapa de coagulación al líquido y, posteriormente separado por sedimentación, el granular es empleado en columnas. La forma granular tiene la ventaja de eliminar problemas de manejo y de limpieza, se adapta mejor para procesos continuos, reduce el consumo de carbón porque puede ser regenerado y reutilizado.

La activación es la capacidad de desarrollar propiedades específicas que proporcionan al carbón la capacidad de adsorber, es decir, la formación de centros activos que dependen del tipo de activante y la temperatura de activación. Algunos activantes son dióxido de carbono, nitrógeno, hidrógeno, oxígeno, vapor de agua, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, hidróxido de sodio y cloruro de zinc entre otros (Ramírez Zamora, 2000). La temperatura de activación no debe pasar de 100-150 °C ya que se observa un cambio en la estructura y configuración del carbón.

1.2.5.3 Propiedades

Propiedades Fisicoquímicas

Estructura cristalina

La estructura del carbón activado se describe mejor como una malla cruzada de capas cristalinas no ordenadas, con enlaces cruzados por grupos de enlaces alifáticos. Los patrones de difracción de rayos X del carbón revelan que no es grafitico, permaneciendo amorfo debido a que la malla de enlaces cruzados al azar inhibe el reordenamiento de la estructura aun cuando se calienta hasta 3,000°C. Esta propiedad del carbón activado contribuye a su aspecto único y predominante, que es la altamente desarrollada estructura interna del poro.

Área

El área específica de un carbón activado está predominantemente contenida en los microporos. De hecho, una partícula de carbón activado está constituida por una compleja red de poros los cuales han sido clasificados en microporos, mesoporos y macroporos.

El área específica del carbón activado se determina usualmente por medio de la aplicación del modelo de adsorción física de Brunaver-Emmett- Teller (BET), usando nitrógeno como adsorbato. Los productos típicos comerciales tienen áreas específicas dentro del intervalo de 500-2000 m²/g.



La capacidad de adsorción y velocidad de adsorción depende del área específica interna, de la distribución, forma y tamaño del poro. La macroporosidad del carbón es importante para la transferencia de moléculas en sitios de adsorción dentro de la partícula.

Tabla 1.3 Área específica de carbón producido a partir de distintas materias primas.
(Hernández, 1990).

ORIGEN	AREA ESPECIFICA m ² /g
Carbón bituminoso	800-1400
Cáscara de cacahuete	1100-1150
Residuos de pulpa	550-1100
Madera	700-1400

Los tamaños de poros se clasifican de acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (UIPAC), como:

Microporos: menores de 2 nm de diámetro.

Mesoporos: entre 2 y 50 nm de diámetro.

Macroporos: mayores de 50 nm de diámetro.

Los macroporos no contribuyen mucho para aumentar al área específica total, pero sirven como conductos que permiten el paso del adsorbato al área específica de los mesoporos y microporos en donde la mayor parte de la adsorción toma lugar. La distribución de los microporos y macroporos depende del tipo de materia prima usada y del método de activación, así como también del agente activante.

La principal operación en la manufactura del carbón activado es el calentamiento de materiales que contienen carbono, así que los componentes volátiles que están presentes originalmente y los formados durante el calentamiento son destilados, dejando una estructura altamente porosa.

Grupos funcionales

Durante la activación se forman grupos funcionales, por medio de la interacción de radicales libres en la superficie del carbón con átomos como el oxígeno y el nitrógeno, ambos provenientes de centro del precursor o de la atmósfera. Los grupos funcionales confieren a la superficie del carbón activado una reactividad química que influyen sus propiedades adsorptivas (Arreguín J. y Hernández L., 2002).

Tabla de Origen



Humedad

Un carbón activado es comúnmente valorado en base a muestras libres de humedad, si se almacena en un lugar húmedo, absorbe en el transcurso de unos meses una considerable cantidad de humedad dando la apariencia de estar seco. Cabe mencionar que, esta humedad no afecta la capacidad de adsorción.

Dureza

El carbón granular con muchos poros debe ser lo suficientemente duro para resistir los efectos de su manejo y el retro lavado de filtros. Una forma de probar su dureza es medir la cantidad de finos formados en una molienda ligera, como lo es usar bolas pequeñas de acero bajo condiciones fijadas arbitrariamente para efectuar el experimento.

Tamaño de partícula

Existen aplicaciones específicas para cada carbón con determinado tamaño de partícula, el carbón activado peletizado o granular de varios tamaños de malla (8x14, 8x30, etc.) son utilizados en la adsorción de gases y limitadamente para purificación de soluciones.

pH

El valor numérico del pH es afectado por las condiciones de tiempo y temperatura de extracción y la relación agua-carbón.

El pH con que se obtienen los carbones influye en el pH de la sustancia que se está tratando. Un carbón cercano a pH neutro es ideal para la caña de azúcar, en cambio para el azúcar de maíz es conveniente un pH entre 4 y 6, dependiendo de las condiciones individuales de operación.

Para un carbón con bajo contenido de cenizas, el pH depende de la temperatura a las cuales el carbón se produce; el pH aumenta con la temperatura en el rango de 20 a 900°C. Después de 900°C el pH baja.

1.2.5.4 Aplicaciones

El carbón activado, dependiendo de su origen y del tipo de procesamiento usado para su activación, posee especificidad hacia su uso y aplicación. Es decir, por ejemplo, un carbón activado de origen vegetal, procesado con ácido fosfórico, da excelentes resultados en la refinación de azúcar; sin embargo, presenta dificultades técnicas en la decoloración de glucosa; sin significar este hecho que, este carbón sea de mala calidad, sino que sencillamente hay carbones activados producidos por otros procedimientos que presentan características fisicoquímicas adecuadas (porosidad, tamaño de poro, etc.), para la decoloración de la glucosa.

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN



A continuación se presenta una lista de las diferentes aplicaciones que tiene el carbón activado:

❖ Purificación de azúcares

La purificación del azúcar de caña involucra un gran número de etapas. El suero que se obtiene del azúcar se pasa por un tratamiento de carbón activado para remover las impurezas, posteriormente el carbón se separa por filtración.

❖ Bebidas alcohólicas

El uso del carbón activado remueve sustancias que causan el olor desagradable en los whiskies, rones y brandies. Su aplicación en whiskies jóvenes ejerce un mayor y más rápido mejoramiento cuando están almacenados, la maduración natural de un whisky consiste en el aumento de contenido de ácido y ésteres, éstos aparecen en whiskys tratados con carbón activado.

❖ Alimentos

Su uso constituye una parte integral del procesamiento de muchos productos alimenticios. Se usa en alimentos que se encuentran en estado líquido o pueden disolverse en un determinado disolvente.

Los usos más importantes del carbón activado en productos alimenticios son:

- ❖ Jugo de frutas.
- ❖ Gelatinas.
- ❖ Café.
- ❖ Vinagre.

❖ Purificación de aire

Muchos sistemas de aire acondicionado emplean carbón activado para reducir la concentración de olores y, así minimizar la cantidad de aire fresco que debe ser introducido. El aire es circulado a través de delgados lechos de carbón activado granular. El diseño de la mayoría de los sistemas de aire acondicionado requiere que el lecho de carbón no ofrezca resistencia apreciable al flujo de aire, por esta razón se usan espesores delgados. La pintura usual o el uso de insecticidas frecuentemente acortan la vida útil del carbón.

❖ Recuperación de solventes

Para remover contaminantes, éstos pueden ser condensados por enfriamiento o por absorción en los líquidos adecuados, pero en la mayoría de los casos se utiliza la adsorción



sobre carbón activado. Un sistema de carbón activado apropiadamente diseñado es seguro y fácil de operar, la operación puede ser realizada casi completamente de forma automática.

❖ Tratamiento de agua

En la mayoría de las plantas purificadoras de agua, el carbón puede ser aplicado en una o varias etapas. La adsorción con carbón de contaminantes orgánicos en un proceso de separación, se lleva a cabo cuando éstos son físicamente atraídos a la superficie de las partículas de carbón activado.

El carbón activado se utiliza en forma granular y en polvo. En polvo se agrega directamente para mezclarlo con el agua y propiciar la adsorción de los organismos en sistemas e inhibir el proceso de degradación biológica. En forma granular es usado para remover compuestos orgánicos.

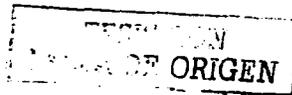
Desde 1930 Spalding usó carbón activado en polvo para tratamiento de agua en New Milford, New Jersey. Ster descubrió en 1929 la efectividad del carbón activado en polvo para la eliminación de sabor y olor producidos por microorganismos en Hamburg, New Jersey. Trowbridge eliminó fenol del abastecimiento de agua de Pittsburgh con carbón activado en 1970. La aplicación de carbón activado granular a escala municipal se inició en City Bay Michigan en 1930. Desde entonces el desarrollo y aplicaciones del carbón activado han ido en aumento hasta convertirse en el adsorbente por excelencia (Ramírez Zamora, 2000).

1.2.5.5 Regeneración

La viabilidad económica de la aplicación de carbón activado depende de la existencia de un medio eficaz para su regeneración y recuperación, una vez agotada su capacidad de adsorción. Es conveniente aclarar que la capacidad de adsorción del carbón regenerado es ligeramente inferior a la del carbón virgen (Metcal & Eddy, 1996).

La regeneración es la eliminación de materia adsorbida en la estructura porosa sin que se presente cambio en la superficie (la reactivación es la recuperación mediante desorción con una subsecuente pirólisis de la superficie del carbón) y puede ser térmica (se utilizan temperaturas de 1,200 a 1,800 °F en presencia de oxígeno), química (mediante reacciones ácido-base), por solvente (disolviendo el material adsorbido), por gases calientes (si contiene orgánicos biodegradables se ponen en contacto con microorganismos) (Cruz, 1988).

Cuando se regenera el carbón, el área total, el volumen de poro y el área aprovechable son reducidos por taponamientos con cenizas, el desempeño va disminuyendo con el número de regeneración (Serrano, 1992).





1.2.6 Equipos de Adsorción

En la adsorción se usa adsorbente en forma granular en una columna tipo batch, o en operaciones de lecho fluidizado. Los sistemas más usados son de lecho fijo o contracorriente de lecho móvil porque presentan bajos costos de operación y se utiliza al máximo la capacidad de adsorción del carbón. Los de tipo de lecho fijo puede ser de alimentación por la parte superior de la columna o por la parte inferior; de éstos, el de alimentación por la parte inferior, es el más popular pues suele usarse en ocasiones como medio filtrante de sólidos suspendidos. Una columna a contracorriente de lecho móvil emplea alimentación del agua por la parte superior y el adsorbente se alimenta por la parte de abajo. Tanto el lecho fijo, como el móvil puede usar la gravedad o presión para alimentar a el líquido. El diámetro máximo disponible para columnas de acero es de 12 ft (3.7 m) (Montgomery J., 1985).

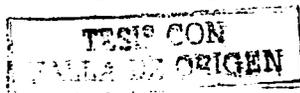
Las configuraciones de los sistemas de adsorción con carbón incluyen:

- ❖ Flujo descendente o ascendente del agua a través del lecho del carbón.
- ❖ Operación en serie o paralelo de dos o más equipos.
- ❖ Operación con gravedad en el contacto descendente.
- ❖ Empacado o expansión del lecho en el flujo ascendente.
- ❖ Materiales de construcción:
 - a) acero o concreto.
 - b) Sección transversal circular o rectangular.

El flujo ascendente tiene la ventaja de aprovechar más la eficiencia de adsorción del carbón. Esta operación requiere menos adsorbente; permite adicionar carbón fresco y retirar el ya agotado mientras que la columna sigue operando. Cuando se llevan a cabo operaciones, el lecho puede presentar pequeñas fluctuaciones y tener expansión o compresión. Un lecho empacado sin expansión requiere de un influente muy claro, lo cual puede ser una desventaja para otros usos. Cuando el lecho se expande (flujo ascendente) se tiene la ventaja de poder trabajar con agua con un alto contenido de sólidos suspendidos y usar un carbón fino (lo que reduce el tiempo de contacto). Usualmente se usa carbón de malla 8 x 30 en lechos sin expansión y en lechos con expansión carbón de malla 12 x 40.

La principal razón por la cual se utiliza flujo descendente es: 1) para adsorción de compuestos orgánicos, 2) filtración de materiales suspendidos. Las principales ventajas son que se puede usar carbón activado granular, y la reducción en los costos. Pero las ganancias económicas se ven compensadas por que los alcances no son totalmente predecibles, por la baja eficiencia en la adsorción (Montgomery J., 1985).

El flujo descendente puede operar en paralelo o en serie. Las tuberías y las válvulas provistas en la instalación en serie permiten que cada lecho opere en alguna posición en la secuencia en serie llevando a una operación pseudo-contracorriente. Además el sistema contará con las válvulas necesarias para hacer el cambio de carbón para su regeneración.



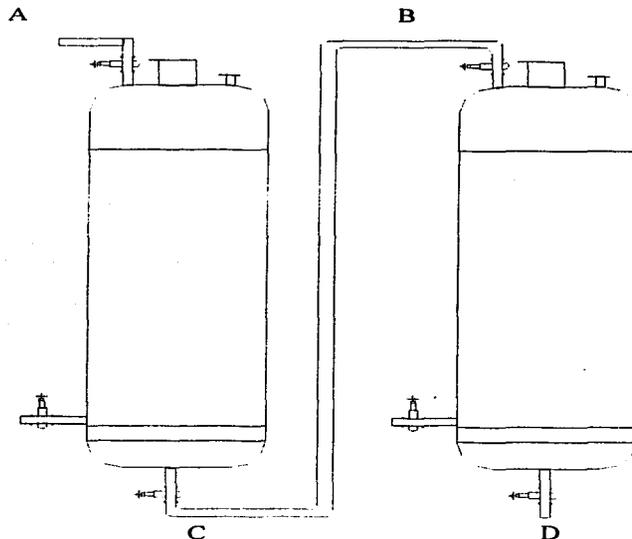


Figura 1.9 Operación en paralelo de dos columnas.

En la figura 1.9 se muestran dos columnas trabajando en paralelo. La alimentación entra por A y sale por C, de ahí se alimenta a la segunda columna por B y la salida es D.

Gravedad contra los sistemas a presión

El uso de recipientes a presión en los contactores de carbón incrementa la flexibilidad de la operación pudiendo operar a presiones elevadas, pero se elevan los costos de fabricación requiriéndose materiales de alta resistencia. El flujo por gravedad permite utilizar materiales más económicos como el concreto.

Dimensiones de la columna

Se recomiendan cargas hidráulicas de 2-10 gpm/ft² (4.844-24.22 m³/m²h). A una baja velocidad, el soluto contenido se puede depositar en las paredes de la columna y se pueden adherir partículas diferentes al soluto a eliminar. A velocidades mayores, el tiempo de

UNAM FES ZARAGOZA
FALLA DE ORIGEN



contacto es tan corto que no permite que se lleve a cabo el fenómeno de adsorción en las partículas del carbón.

En la figura 1.10 se muestra una columna típica de adsorción con un lecho fijo de carbón activado. La alimentación del influente se hace por la parte superior de la columna y la salida se encuentra en la parte inferior. Se trata de una columna que trabaja a con flujo descendente. El lecho de carbón se encuentra en el fondo de la columna. Este sistema hace a la vez de filtro de las partículas de mayor tamaño. Esto en algunos casos es un inconveniente debido a que se obstruye más rápidamente la columna. Las dimensiones de esta columna son de 16 pies de diámetro externo y de 25 pies con 10 pulgadas de altura exterior (4.87 m de diámetro y 7.87 m de altura).

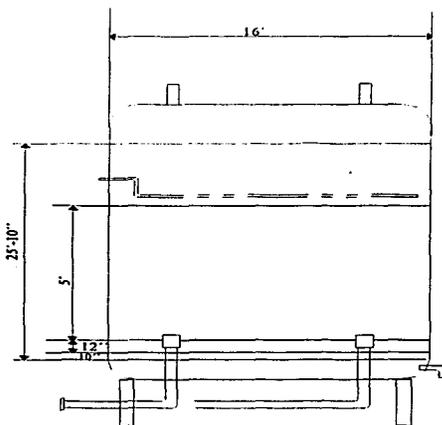


Figura 1.10 Columna de carbón activado con flujo descendente.

1.2.6.1 Dimensionamiento de columnas de adsorción

Método RSSCT (Rapid Small Scale Column Test) para el diseño de unidades de adsorción

El desarrollo del método RSSCT se basa en el modelo de difusión superficial de poro de flujo disperso (DFPSCM), debido a que éste considera muchos de los mecanismos que se conocen que ocurren en el proceso de adsorción de lecho fijo (Crittenden, et al., 1987). Los siguientes tres mecanismos, los cuales originan que la curva de ruptura se extienda (y crean una zona de transferencia de masa), son considerados por el DFPSCM:



- 1) Resistencia a la transferencia de masa externa o película de transferencia
- 2) Mezclado axial debido a la dispersión
- 3) Resistencia de transferencia de masa interna de poro y difusión superficial.

La resistencia a la transferencia de masa externa se observa cuando el adsorbato se mueve desde el seno de la solución a la superficie del adsorbente. El mezclado axial en el seno del fluido o dispersión puede ser originado por dispersión o movimiento al azar del fluido alrededor de las partículas de adsorbente. La resistencia a la difusión interna representa el tiempo que toma a las moléculas del adsorbato difundir y alcanzar las superficies internas del adsorbente. La resistencia a la transferencia de masa interna, es usualmente más importante que la transferencia externa de masa y que la dispersión, lo que provoca una "expansión" de la curva de ruptura.

Para simular el funcionamiento del adsorbedor prototipo, la magnitud de la expansión de la curva de ruptura del RSSCT debe ser idéntica a la de la columna prototipo. Para lograr esto, las contribuciones relativas de los mecanismos, que causan mayoritariamente la expansión, se igualan manteniendo la similitud cuando el proceso es escalado. La similitud es asumida si los números adimensionales que describen la expansión son conservados constantes cuando el proceso de adsorción se diseña a pequeña escala. Por ejemplo, si el número de Reynolds (Re) de la columna prototipo es igual al de las RSSCT, entonces la expansión de la curva de ruptura debida a la transferencia de masa externa y la dispersión deben ser iguales, de acuerdo al modelo DFPSDM.

Son dos las principales ventajas del uso del RSSCT: 1) el RSSCT puede reproducir el comportamiento de la curva de ruptura de un sistema de adsorción en una fracción del tiempo requerido para el estudio a nivel piloto y 2) la prueba requiere solo una parte del volumen de agua empleada para el estudio a nivel piloto. En consecuencia, reemplazar los estudios piloto con el RSSCT puede significar reducción del tiempo y costo en el diseño de unidades prototipo.

Desarrollo de las ecuaciones de escalamiento.

El tiempo de contacto de las RSSCT ($EBCT_{SC}$) se determina a partir de las resistencias de transferencia de masa intra-partícula (Crittenden et al., 1987). Si se asume que se conoce la dependencia del tamaño de poro y el coeficiente de difusión superficial sobre el tamaño de partícula, la similitud puede ser lograda igualando los grupos adimensionales que consideran las resistencias de difusión intra-partícula de las columnas pequeña y prototipo. Un escalamiento apropiado entre los $EBCT$'s para ambas columnas, es la ecuación 1.6 siempre y cuando las fracciones vacías o las densidades sean iguales para los carbones de ambas columnas.



$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left| \frac{R_{SC}}{R_{LC}} \right|^{2-X} = \frac{t_{SC}}{t_{LC}} \dots\dots Ec. (1.6)$$

Donde:

$EBCT_{SC}$, $EBCT_{LC}$ = tiempos de contacto de lecho vacío para la minicolumna y la columna prototipo respectivamente.

R_{SC} , R_{LC} = radio de partículas del adsorbente de la minicolumna y la columna prototipo respectivamente.

t_{SC} , t_{LC} = tiempos transcurridos para realizar las pruebas en la minicolumna y la columna prototipo respectivamente.

En las siguientes ecuaciones 1.7 y 1.8, "X" define la dependencia del coeficiente de difusión intra-partícula con respecto al tamaño de partícula. Para el caso en que la difusión superficial sea controlada, X está dada por la expresión siguiente:

$$\frac{D_{S,SC}}{D_{S,LC}} = \left| \frac{R_{SC}}{R_{LC}} \right|^X \dots\dots\dots Ec. (1.7)$$

En el caso del control de la difusión de poro, X está dada por la expresión:

$$\frac{D_{P,SC}}{D_{P,LC}} = \left| \frac{R_{SC}}{R_{LC}} \right|^X \dots\dots\dots Ec. (1.8)$$

En el desarrollo de las ecuaciones de escalamiento, los coeficientes de difusión intra-partícula son considerados como independientes del tamaño de partícula ($X = 0$). Esto significa que se asumen condiciones de difusividad constante. Para el caso en que las ecuaciones de escalamiento presenten a la difusividad intra-partícula como linealmente dependiente con respecto al tamaño de partícula ($X=1$), se tendrían condiciones de difusividad proporcional.

Difusividades intra-partícula que son independientes del radio de la partícula (difusividad constante)

Si la expansión de la curva de ruptura es idéntica entre las columnas, se tendrá similitud entre los perfiles del efluente de las RSSCT y de la columna prototipo. La ecuación 1.9 garantiza que la magnitud de la expansión debida a la resistencia a la transferencia de masa intra-partícula será idéntica para ambas columnas RSSCT y prototipo, siempre y cuando la difusividad intra-partícula sea independiente con el tamaño de la partícula ($X = 0$).



$$\frac{EBCT_{sc}}{EBCT_{LC}} = \left| \frac{R_{sc}}{R_{LC}} \right|^2 = \frac{t_{sc}}{t_{LC}} \dots\dots\dots Ec. (1.9)$$

Una cantidad equivalente de la expansión de la zona de transferencia de masa se debe a la transferencia de masa externa y a la dispersión cuando son iguales los números de Reynolds para las partículas de carbón de la minicolumna y el prototipo. Lo anterior da como resultado la ecuación 1.10:

$$\frac{V_{sc}}{V_{LC}} = \frac{R_{LC}}{R_{sc}} \dots\dots\dots Ec. (1.10)$$

Las ecuaciones 1.9 y 1.10 producen una similitud exacta entre las columnas RSSCT y prototipo para los tres diferentes mecanismos de expansión. Sin embargo, esto solamente es posible cuando no se verifica un cambio en las difusividades intra-partícula con respecto al tamaño de ésta (Crittenden, 1987).

Difusividades intra-partícula linealmente dependientes con el tamaño de la partícula (Difusividad proporcional)

La difusividad intra-partícula se encontró que era proporcional al tamaño de partícula ($X = 1$). Tomando en cuenta lo anterior, la ecuación se reduce a la siguiente expresión:

$$\frac{EBCT_{sc}}{EBCT_{LC}} = \left| \frac{R_{sc}}{R_{LC}} \right| = \frac{t_{sc}}{t_{LC}} \dots\dots\dots Ec. (1.11)$$

Si la ecuación 1.11 se utiliza para determinar el EBCT de las RSSCT, las expansiones de las curvas de ruptura para la minicolumna y la columna prototipo, debida a las resistencias por difusión intra partícula, son idénticas. Sin embargo, una cantidad similar de expansión debida a la dispersión y transferencia de masa externa no puede ser idéntica.

Debido a que la resistencia a la difusión intra partícula normalmente origina una gran expansión en la zona de transferencia de masa, la magnitud de la expansión debida a la dispersión y transferencia externa de masa se reducirá a la selección de la carga hidráulica de las RSSCT. Esto provoca como resultado un perfil de la curva de ruptura de las RSSCT con mayor pendiente que el observado para columnas piloto de tamaño mayor. Lo anterior, puede ser importante para los casos en donde la resistencia a la transferencia externa de masa controla la velocidad de la adsorción.

Crittenden et al (1987) resolvió este problema al proponer la siguiente ecuación:

$$\frac{V_{sc}}{V_{LC}} = \left| \frac{R_{LC}}{R_{sc}} \right| = \frac{Re_{sc, \min}}{Re_{LC}} \dots\dots\dots Ec. (1.12)$$



Donde, $Re_{SC \text{ min}}$ es el número de Reynolds mínimo, el cual garantiza que los efectos de dispersión y transferencia de masa no serán muy significativos.

Escalamiento de la concentración del contaminante en el efluente y del tiempo

Con el fin de obtener similitudes entre los perfiles de las curvas de ruptura de las columnas RSSCT y prototipo, se debe tratar de representar la evolución de la concentración de acuerdo a bases idénticas. En muchos casos, las concentraciones del efluente de las RSSCT y de la columna prototipo no son comparables, esto puede corregirse en el caso de pequeñas diferencias, representando la concentración en el efluente dividida entre la concentración promedio del influente.

En este caso, se deben utilizar la cantidad de agua tratada por gramo de CAG ó el volumen tratado de agua para ambas columnas (RSSCT y columna prototipo) en lugar de tiempo transcurrido.

Escalamiento de otros parámetros

El volumen de la muestra, la pérdida de carga, las canalizaciones y la preparación del CAG son parámetros importantes para el diseño de RSSCT. Además, se deben tomar en cuenta las siguientes consideraciones en la operación de pequeñas columnas.

El diámetro recomendado de la columna para evitar la formación de canalizaciones a través del lecho y el escurrimiento por las paredes del filtro (efecto de pared) es entre 20 y 50 veces el diámetro de partícula.

Si se presentan pérdidas de carga importantes se pueden utilizar menores velocidades para las RSSCT. Si la difusividad intra-partícula es independiente del tamaño de partícula ($X = 0$), el perfil de la concentración del efluente de las RSSCT será más expandido que el perfil de la columna prototipo. Por otra parte, si la difusividad intra-partícula es linealmente dependiente con respecto al tamaño de partícula ($X=1$), el perfil tendrá menos expansión que el de una columna prototipo.

El grado en el que se afecta a la curva de ruptura depende de la importancia de la transferencia de masa externa. A ese respecto, Crittenden et al. (1986) propusieron analizar los grupos del coeficiente de transferencia de masa externa que aparecen en el modelo DFSPM para determinar si la transferencia de masa externa es importante o no con respecto a la difusión interna.



CAPITULO II. ESTUDIO EXPERIMENTAL

En este trabajo se evaluaron tres coques de petróleo, activados por diferentes métodos de activación (Ramírez Zamora, et. al., 2000), para remover plata contenida en agua. Las pruebas y análisis se realizaron para determinar el mejor material, de los tres evaluados, para la remoción de este metal, mediante la correlación de características fisicoquímicas de estos materiales y de las soluciones de plata-adsorbente, con los mecanismos de remoción y con la eficiencia de remoción de cada uno. Los resultados se compararon con respecto al coque crudo y un carbón activado comercial de referencia.

El estudio experimental se compone de tres partes principales. La primera parte consistió en realizar análisis fisicoquímicos mediante la técnica llamada titulación selectiva de grupos funcionales; espectrometría de infrarrojo (IRS por sus siglas en inglés) y de microscopía electrónica de los materiales estudiados, para completar la caracterización fisicoquímica necesaria para explicar el mecanismo y la eficiencia de remoción de plata para cada adsorbente. En la segunda parte, se realizaron pruebas de adsorción en reactor discontinuo (isotermas de adsorción), utilizando cinco adsorbentes seleccionados y soluciones preparadas en agua destilada de nitrato de plata. El mejor adsorbente se utilizó en la última parte del estudio para realizar pruebas de adsorción en reactor continuo, aplicando la metodología de pruebas rápidas con minicolumnas a escala PRMCE (RSSCT por sus siglas en inglés) recomendada por la AWWA (1989). Las ventajas más importantes de este método es la aplicación de bajos tiempos de experimentación, bajos volúmenes de agua y de carbón, y la posibilidad de utilizar los resultados para escalar las dimensiones de la minicolumna a un prototipo industrial. El influente de estas pruebas tuvo un pretratamiento (coagulación-floculación) para remover la mayor parte de materia en suspensión que pudiese interferir el proceso de adsorción por taponamiento del lecho, de los poros o por saturación excesiva de sitios de adsorción por otros compuestos diferentes a la plata.

A continuación se presenta de manera detallada la metodología aplicada en este estudio, la cual comprende la descripción de los materiales, reactivos, sistemas y técnicas experimentales y los métodos analíticos empleados.

2.1 Materiales y reactivos

1) Adsorbentes

Como materiales adsorbentes se utilizaron, cinco tipos diferentes de materiales, coque de petróleo crudo, coque activado con H_3PO_4 , coque activado con NaOH, coque activado con $ZnCl_2$ y un carbón comercial (LQ-1000). En la tabla 2.1 se presentan las principales características de los carbones activados utilizados.

IMPRESO CON
FALLA DE ORIGEN



Tabla 2.1 Características fisicoquímicas de adsorbentes utilizados (Arreguín J. Y Hernández L., 2002)

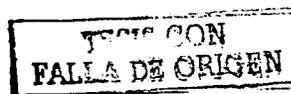
Clave	Material	pH	Índice de yodo (mg/g)	Índice de azul de metileno (mg/g)	Área superficial (m ² /g)	Contenido total de cenizas	% de rendimiento
LQ 1000	Carbón comercial	6.5	513	252.2	380	11.7	-
CP	Coque petróleo	3.9	4	52.7	0.3	13.4	-
CPCZ	Coque + ZnCl ₂	3.5	73	146.3	16.3	10.9	84.7
CASH	Coque + NaOH	9.4	42	203	35.4	12.3	83.9
CAPA	Coque + H ₃ PO ₄	2.7	57	160	31.6	6.6	80.9

Comparando los resultados obtenidos para el carbón comercial y los cuatro tipos diferentes de coques, podemos observar que el CPCZ presenta características similares al LQ 1000. Cabe destacar la diferencia promedio del 8.57% que existe en el índice de yodo el carbón comercial y de los carbones activados. Esto indica la baja microporosidad que tienen estos adsorbentes. La diferencia se nota aún más en el caso del CP que presenta valores muy por debajo de los otros carbones, aproximadamente el 0.78% del valor del LQ-1000.

El único parámetro comparable entre los carbones activados y el comercial es el índice de azul de metileno. Lo anterior indica la predominancia de macro porosidad, la cual favorece la adsorción de macromoléculas (tipo colorantes). El tamaño de los poros de los adsorbentes y el de las moléculas de azul de metileno permiten tener una mayor interacción de fuerzas de Vander der Waals entre el adsorbato y los sitios activos para la adsorción (Arreguín J. y Hernández L., 2002).

2) Productos para la caracterización de carbones activados

Los reactivos utilizados en este estudio para determinar los grupos funcionales de los materiales adsorbentes fueron los siguientes: HCl, NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃ y NaOC₂H₃O 0.1 N, marca REASOL. Y se utilizó como indicador rojo de metilo, la preparación de todos los reactivos se presentan en el anexo B.





3) Solución de plata

Para las pruebas en reactor discontinuo se utilizó un litro de agua destilada proveniente del destilador del laboratorio número 3 del Instituto de Ingeniería, a la cual se le agregaron 0.1585 g de AgNO_3 para preparar una solución de concentración inicial igual a una dosis de 100 mg/L de plata.

4) Agua Residual

Las pruebas en reactor continuo se hicieron con agua residual cruda proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria (PTARCU). Esta corriente está compuesta principalmente por agua residual doméstica de las colonias aledañas a la planta de tratamiento; también de agua de la propia Ciudad Universitaria, tanto de la llamada zona antigua, como de la zona de los Institutos.

A esta agua se le realizó un pretratamiento antes de utilizarla como influente del reactor. El pretratamiento consistió en llevar a cabo una coagulación-floculación. Para esto se adicionó como coagulante una dosis de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Esto se hace con el fin de eliminar los sólidos en suspensión.

La selección de la dosis de coagulante, se realizó con base en una serie de pruebas de jarras para obtener la dosis óptima. Esta dosis fue de 20 mg/L de Al^{3+} . El Anexo C presenta los cálculos y resultados obtenidos de esta prueba.

En la tabla 2.2 se muestran las características fisicoquímicas tanto como del agua cruda proveniente de la PTARCU, como del efluente clarificado. Estos valores corresponden a los valores promedio de cuatro mediciones de parámetros.

Tabla 2.2 Características fisicoquímicas del agua cruda proveniente de PTARCU y del agua pretratada.

Tipo de Agua	pH	Conductividad Eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	ORP (mV)	SDT (mg/L)	Color (U-PtCo)	Turbiedad (NTU)	DQO (mg/L)
Agua cruda	6.77	1157	675.5	567	373	497.8	299
Agua pretratada	5.99	1224	715.1	600	30	4.19	101

Como se puede observar en la tabla anterior, el pretratamiento hace que disminuyan los valores de color, turbiedad, de una manera significativa y, en menor grado el valor de DQO del agua cruda.



5) Productos empleados en el pretratamiento del agua proveniente de la PTARCU

La solución madre del sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) fue grado industrial, al 44% (440 g/L) de concentración en peso. La solución de sulfato de aluminio (8.8 g/L) utilizada en las pruebas de coagulación-floculación se preparó diluyendo 1:5 (v/v) la solución madre, para facilitar y hacer más precisa la dosificación. Antes de adicionar el coagulante se acondicionó el pH 6. Para ello se agregaron unas gotas de ácido sulfúrico al 98%.

2.1.2 Sistemas y Técnicas Experimentales

2.1.2.1 Proceso de adsorción en Reactor Discontinuo (isotermas de adsorción)

Existen dos formas de realizar las isotermas, una es aplicando una dosis única de carbón activado a soluciones con diferente concentración de plata. La otra forma consiste en agregar dosis diferentes de carbón activado, a una solución con concentración semejante. En este estudio se realizaron las pruebas de esta manera.

De esta forma, se pesaron masas crecientes de los carbones activados para obtener una dosis de: 0.2 g/L, 0.5 g/L, 1.0 g/L, 2.0 g/L, 3.0 g/L y 4.0 g/L, y se mezclaron en matraces Erlenmeyer de 250 mL de capacidad, que contenían una solución de nitrato de plata con una concentración inicial de 100 mg/L de plata. Se taparon con parafilm y se colocaron en un agitador con movimiento circular. Antes de colocar los carbones se hizo la medición de los parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, ORP, SDT).

El tiempo de agitación fue de 72 horas continuas a una velocidad de 120 rpm. Al término de ese período se midieron los parámetros antes mencionados, además de una medición del potencial Z. Una vez cuantificados los parámetros se separaron las fases mediante filtración al vacío con papel de filtración rápida marca WHATMAN, guardando en frascos de plástico y acidificando a $\text{pH} = 2$, la fase líquida para cuantificar la plata residual.

Los carbones, resultado de la filtración, se secaron en una estufa a una temperatura de 100°C durante dos horas para eliminar la humedad. Una vez secos se guardaron y etiquetaron para analizarlos en microscopio electrónico.

2.1.2.2 Pretratamiento del influente del proceso de adsorción en reactor continuo

El agua residual cruda contiene mucha materia en suspensión que puede obstruir los poros del carbón activado por lo que hay que eliminarla. La parte coloidal de esta materia, en condiciones normales tarda mucho tiempo en sedimentar. Para acortar el tiempo de sedimentación, al agua residual se le agregó un coagulante para que la sedimentación se llevara a cabo con mayor velocidad.

Se partió de una solución de sulfato de aluminio al 44% y se diluyó 1:5 para poder facilitar la dosificación. El agua residual se vertió en un recipiente grande y se ajustó a pH 6 con



ácido sulfúrico concentrado, esto se hizo agregando poco a poco el ácido y midiendo con el potenciómetro. Una vez ajustado el pH, se midió un litro de agua con una probeta graduada con agua y se colocó en vasos de precipitados de dos litros de capacidad, repitiendo la operación seis veces. Los vasos se colocaron en el equipo de prueba de jarras.

La primera parte consistió en agregarle el coagulante y agitar a 100 rpm durante un minuto (coagulación) y después bajar la velocidad a 30 rpm durante 30 minutos (floculación). Cuando se completó este tiempo se dejó en reposo durante otros 30 minutos para separar por sedimentación los flóculos producidos. Los cálculos de los volúmenes agregados de $Al_2(SO_4)_3$ para obtener dosis de 15, 20, 25, 30 y 35 mg/L, de Al^{3+} se presentan en el anexo C.

2.2.2.3 Proceso de adsorción en reactor continuo

La última parte del estudio consistió en hacer pruebas en reactor continuo. Para ello se utilizaron minicolumnas de vidrio en las que se colocó el lecho de carbón activado. A través de esta columna se hizo pasar el efluente proveniente del pretratamiento realizado al agua residual. A esta agua se le agregó nitrato de plata, correspondiente a una dosis de 100 mg/L de plata. La alimentación de esta agua se hizo mediante una bomba peristáltica que antes fue calibrada para encontrar la velocidad que correspondiera al flujo de 13 mL/min. Los datos de calibración de la bomba se presentan en el anexo A.

Las minicolumnas están fabricadas de vidrio PYREX, con un diámetro interno recomendado de 1.1. cm y altura de 50 cm. Las columnas cuentan en su parte inferior de una malla metálica, la cual funciona simultáneamente de soporte del carbón activado y de filtro del influente. Las tapas presentan anillos de goma de teflón empaquetados en cada fin (extremo) de la columna para asegurar un sello apropiado. En la parte inferior y superior tienen una rosca en la cual se pueden hacer las conexiones por donde se alimenta el influente y por donde sale el efluente. Es en esta parte donde se conectan las mangueras

Las columnas se empacaron con dos tipos de carbón activado con una altura de lecho de 21 cm, para simular un EBCT de 2.84 min (170.7 s). La altura del carbón utilizada se calculó considerando la expansión del lecho del carbón en operación, que es aproximadamente de un 15%. El tipo de flujo fue ascendente. Para fijar el gasto deseado (13 mL/min), en la bomba peristáltica, se realizó previa a la experimentación la calibración de la bomba y las pruebas hidráulicas correspondientes. Las columnas se montaron en un soporte especial que se encuentra en el laboratorio y se fijaron mediante pinzas de tres dedos.

El empleo de flujo ascendente permite que no se presenten caídas de presión importantes debidas a la compactación del carbón activado. Los experimentos fueron realizados en una habitación a temperatura ambiente. Las columnas fueron construidas de vidrio para minimizar la adsorción de compuestos orgánicos y los efectos de rugosidad del material, el efluente proviene de la planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria, con previo pretratamiento con un coagulante.

TEST CON
FALLA DE ORIGEN



La colocación del carbón se hizo de la siguiente manera: se pesó la cantidad exacta de carbón requerida para los experimentos y se le adicionó agua destilada suficiente para humedecerlo, la mezcla se alimentó a las mini columnas, las cuales estaban parcialmente llenas de agua. Periódicamente durante el llenado, las columnas se sacudieron para asentar el carbón y liberar las burbujas de aire que pudieran estar atrapadas entre las partículas del carbón. Las columnas se mantuvieron llenas de agua previamente a su uso, evitando entrapamiento de aire en el carbón. De esta manera se aseguró que todo el carbón depositado en la columna sedimentara uniformemente. Una vez alcanzada la altura del lecho se tapó la columna y se inició la prueba.

Una vez montado el sistema experimental, se alimentó el agua y se realizaron muestreos de efluente cada hora. Al efluente se le midieron los siguientes parámetros: pH, ORP, conductividad y concentración de plata.

2.2.3 Técnicas Analíticas

2.2.3.1 Caracterización de carbones activados por titulación selectiva

La técnica de cuantificación de grupos funcionales ácidos y básicos, involucra una reacción de neutralización del contenido de ácido o de una base que tiene el carbón activado. La cantidad del grupo funcional va a variar dependiendo de la naturaleza del activante y del mismo carbón. Dicha técnica tiene como principio general la neutralización que se da cuando un ácido reacciona con una base.

Entre las clasificaciones de las funciones ácidas la más aceptada es la propuesta de Boehm (1966). Esta clasificación divide en cuatro grupos las funciones ácidas, En la figura 2.1 se puede ver los cuatro grupos funcionales.

Puri (1973, 1975) propone otra clasificación que divide las funciones de superficie ácidas en dos grupos (identificados después de calentar el carbón a altas temperaturas): a) las funciones que liberan CO (650 °C) y b) las funciones que liberan CO₂ (1000 °C). Relacionando ambas teorías, las funciones que liberan CO corresponderían a los grupos 1 y 2 y las funciones que liberan CO₂ corresponderían a los grupos 3 y 4.

En el caso de las funciones básicas, se han propuesto dos grupos: la función cromera y la función pirona.

Las técnicas para identificar los diferentes grupos ácidos y básicos son muy diversas, entre éstas se incluyen la polarografía, la espectroscopia infrarroja, la electroquímica, las reacciones químicas específicas, la descomposición térmica (*Ramírez Zamora, et. al., 2000*).



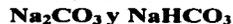
En este caso se utilizó la técnica de reacción química de neutralización. (Ver anexo B).

GRUPO I	GRUPO II	GRUPO III	GRUPO IV
ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	LACTONAS	FENÓLES	CARBONÍLICOS

Dosificados por neutralización con:



Dosificados por diferencia de neutralización entre:



Dosificados por diferencia de neutralización entre:



Dosificados por diferencia de neutralización entre:



Figura 2.1 Grupos Funcionales.

Estudio IRS

Para tener una mayor seguridad de la caracterización de grupos funcionales, se realizó un estudio IRS, el cual permitió determinar los grupos funcionales presentes en cada tipo de carbón. El aparato utilizado es un Zeta-meter Inc., modelo 3.0+.

Análisis de microscopía

Con el fin de observar la morfología y detalles de la superficie de las partículas de los materiales impregnados con plata se realizó un estudio de los carbones activados en microscopio electrónico de barrido marca PHILIPS XL20, que funciona con un voltaje de aceleración de 15 Kvolts.

2.1.3.3 Caracterización de aguas y mezclas agua-carbón

La determinación de parámetros fisicoquímicos tanto del agua residual, como del agua sintética se llevaron a cabo dentro del laboratorio del Instituto de Ingeniería de acuerdo a los procedimientos recomendados por el Standard Methods (APHA et al., 1998), y por la ASTM.

En la siguiente tabla se resumen los equipos y métodos empleados para la determinación de cada parámetro.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Tabla 2.3 Métodos y equipos utilizados para la caracterización fisicoquímica.

Parámetro	Método	Técnica	Equipo
pH	Potenciométrico	ASTM No. 2867- D	Equipo Termo Orion modelo 555.A
Conductividad eléctrica	Electrométrico	ASTM No. 2510 A.	Equipo Termo Orion modelo 555.A
ORP	Electrométrico	ASTM No. 2580-A	Equipo Termo Orion modelo 555.A
Sólidos disueltos	Electrométrico	ASTM No. 2540-C	Equipo Termo Orion modelo 555.A
Turbiedad	Nefelométrico	ASTM No. 2130-B	HACH mod. 2100P
Color	Nefelométrico	ASTM No. 2120-C	Espectrofotómetro HACH DR-2000 Mod. 44863-00
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Oxidación, Digestión y lectura en espectrofotómetro	ASTM No. 5220-C	Digestor HACH Mod.45600-00 Espectrofotómetro HACH DR-2000 Mod. 44863-00
Potencial zeta (ζ)	Electrométrico	-	Equipo Zeta-metro 3.0 + Zeta- meter inc.



CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en el estudio experimental. En primer lugar se llevó a cabo la cuantificación de los grupos funcionales de los adsorbentes utilizados, que se realizó mediante titulaciones colorimétricas.

En segundo lugar se muestran los parámetros fisicoquímicos medidos para la caracterización de los adsorbentes. Estos resultados sirvieron para seleccionar los adsorbentes de mejor comportamiento en la adsorción de la plata presente en agua. En la última parte del estudio se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción en mini columnas.

3.1. Determinación de grupos funcionales de superficie de los adsorbentes

3.1.1 Método de titulación selectiva de grupos funcionales

Los contenidos de los grupos funcionales ácidos y básicos para los diferentes adsorbentes evaluados se detectaron por titulación de bases y ácidos de diferente fuerza, indicando fundamentalmente su acidez. Clásicamente (Boehm), estos grupos son asociados a funciones ácidas carboxílicas fuertes dentro de esqueletos aromáticos (Grupo I), a ácidas carboxílicas débiles (Grupo II), fenoles o hidroxil bencenos (Grupo III) y a carbonilos o quinonas (Grupo IV). Esta clasificación nos lleva a un primer punto de discusión debido a que estos grupos son comunes en carbones activados del tipo clásico, pero no necesariamente deben estar presentes en carbones activados obtenidos de materias primas diferentes a las utilizadas clásicamente. Una primera indicación de este problema se ve en los valores de los grupos I y II. Es poco probable que las orillas de los anillos aromáticos de las capas gráficas presenten una cantidad significativa de funciones carboxílicas dobles y que simultáneamente se encuentre ausente la función carboxílica sencilla. Estos contenidos significativos del grupo I se deben probablemente a la presencia de funciones ácidas de otro tipo diferente al de los ácidos carboxílicos, y que actualmente se desconocen.

Tabla 3.1 Determinación de los grupos funcionales de los adsorbentes evaluados.

	GRUPO I meq/g	GRUPO II meq/g	GRUPO III meq/g	GRUPO IV meq/g	GRUPO BÁSICO meq/g
LQ - 1000	0.623	0	0.282	0	0.994
CP	0.960	0	0.376	0	0.495
CASH	1.000	0	0.041	0	1.618
CPCZ	1.245	0	-	0	1.257
CAPA	1.509	0	-	0	0.840



Cabe mencionar un aumento de grupos básicos después de la activación del coque. Estos contenidos son significativamente más elevados con respecto a lo reportado en literatura, en particular en estos materiales que presentan bajas áreas específicas.

3.1.2 Espectroscopía Infrarroja (IRS)

Los resultados de la IRS sin transformación se ilustran en la figura 3.1. En vez de utilizar tablas, que no están fácilmente disponibles para el análisis de carbones activados, los espectros obtenidos en este estudio se compararon a los reportados en literatura para este tipo de materiales (Boehm, 1966). Con base en esta información, la primera observación importante que se obtuvo, es de que en general todos los grupos reportados para carbones activados comerciales se encuentran ausentes en los coques evaluados. Una excepción es el mínimo observado a 3437 cm^{-1} , el cual se debe a agua absorbida. El coque crudo presenta un pequeño pico a 3836 cm^{-1} , que corresponde a aislados grupos OH. Este pico y su ausencia en los coques activados coinciden con lo obtenido en el método de titulación selectiva, como se puede observar para el grupo II de la tabla 3.1.

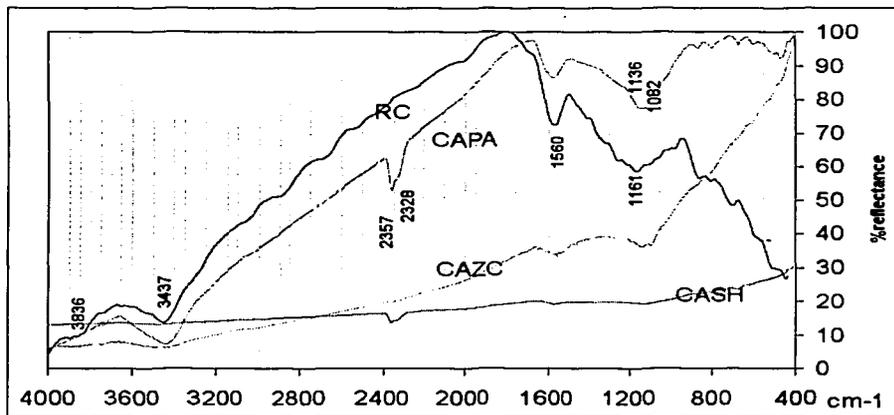


Figura 3.1. Espectros en espectroscopía de infrarrojo de los adsorbentes utilizados.

Por otra parte, el pico 1710 cm^{-1} (reportado en todas las referencias citadas para ácidos carboxílicos) está ausente en todos los materiales evaluados. Esto indica que este grupo funcional no está presente en cantidades significativas, contrario a lo observado en el método de titulación selectiva. Lo anterior confirma la hipótesis propuesta previamente sobre la presencia de otros grupos funcionales de tipo ácido fuerte, diferentes a los grupos



generalmente aceptados, es decir, diferentes a los ácidos carboxílicos doblemente presentes en los anillos aromáticos de las capas graníticas de estos materiales. La amplia banda localizada a 1560 cm^{-1} , ha sido normalmente reportada en el intervalo comprendido entre 1600 y 1580 cm^{-1} . Esta banda es asociada con pironas, lactosas, quinonas, y coincide perfectamente con las cantidades significativas de grupos funcionales básicos cuantificados por el método de titulación selectiva.

De acuerdo a la literatura, un pico a sido identificado 1190 cm^{-1} para carbones activados con H_3PO_4 . Adicionalmente, algunas referencias mencionan vibraciones comprendidas entre 1220 cm^{-1} y 1180 cm^{-1} , las cuales han sido asociadas a enlaces P-O. Estos picos no se observan en el espectro de CAPA, salvo dos mínimos detectados a 1136 cm^{-1} y 1082 cm^{-1} , que se pueden considerar como tales, aunque con un desplazamiento bastante significativo. Sin embargo, esto no explica la presencia de una banda similar en el espectro del coque activado con cloruro de zinc, por lo que la identidad de este pico es todavía dudosa. Por último, un pico (con un máximo secundario) se observa a 2357 cm^{-1} . Tablas básicas de correlación asocian este pico a grupos con enlaces S-OH y P-OH, lo que permite identificar los grupos ácidos fuertes concentrados por la técnica de titulación selectiva de estos coques.

3.2 Proceso de adsorción de plata

3.2.1 Determinación de isothermas de adsorción

Las figuras 3.2 y 3.3, junto con la Tabla 3.2 ilustran los resultados obtenidos en el experimento de adsorción. Los coeficientes de correlación indican que el modelo de Langmuir describen adecuadamente los comportamientos, excepto para CAPA, en donde la hipótesis de Langmuir no se cumple.

Por otra parte, los resultados obtenidos permiten determinar que la activación del coque aumenta significativamente la capacidad de adsorción de plata, a niveles similares al obtenido para el carbón comercial (LQ-1000), particularmente en el caso de CAPA y CASH.

Es importante señalar que estos datos no exponen los diferentes mecanismos de adsorción, sólo se pueden detectar mediante otras técnicas como la XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) o microscopía electrónica (Scanning Electron Microscopy). Los resultados de este último método se presentan y discuten en el siguiente inciso.

TRABAJOS CON
FALLA DE ORIGEN

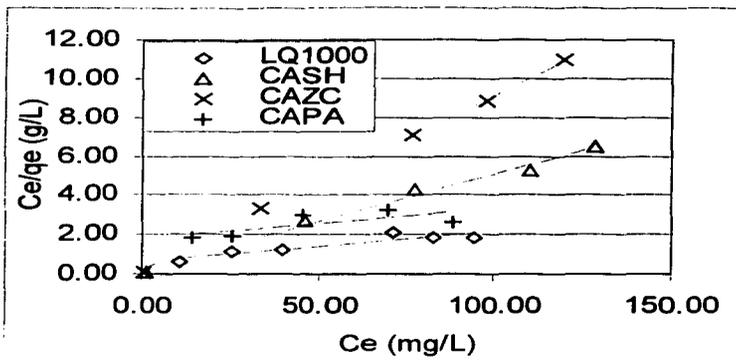


Figura 3.2 Isotermas de Langmuir de los adsorbentes evaluados para remover plata

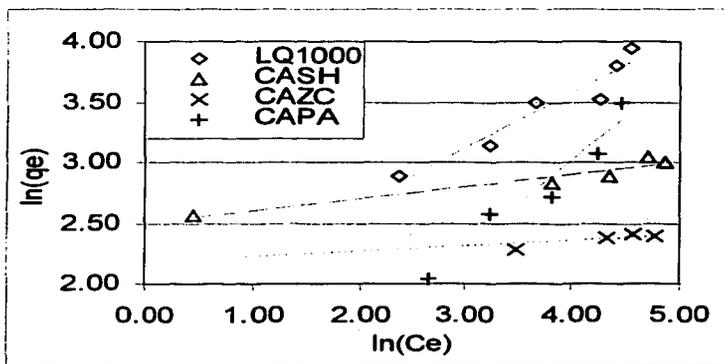


Figura 3.5 isotermas de Freundlich de los adsorbentes evaluados para remover plata

TESIS CON
 TALLA DE ORIGEN



Tabla 3.2 Constantes de Freundlich y de Langmuir para el proceso de adsorción de plata con los diferentes adsorbentes estudiados.

ADSORBENTE	ISOTERMA DE FREUNDLICH			ISOTERMA DE LANGMUIR		
	K_F	$1/n$	r^2	$q_m(\text{mg/g})$	b	r^2
LQ-1000	8.29	0.438	0.96	37.73	0.1023	0.852
CP	1.2E-5	2.59	0.89	2.04	4.97E-3	0.930
CAZC	8.84	0.044	0.927	11.67	0.165	0.999
CASH	12.06	0.101	0.931	22.27	1.110	0.988
CAPA	1.68	0.628	0.955	47.6	0.0136	0.541

3.2.2 Microscopía electrónica

Las figuras 3.4 y 3.5 ilustran partículas de coque activado respectivamente con ácido fosfórico e hidróxido de sodio. En las Figuras 3.4 y 3.5 se identifican dos morfologías. La primera consiste en la adsorción que se llevó a cabo en la superficie del carbón activado con H_3PO_4 . Esta difusión o adsorción de la plata no se llevo a cabo en el volumen del grano. Con la microscopía electrónica no se puede determinar la naturaleza de los compuestos químicos formados en la partícula. El segundo mecanismo consiste de varios depósitos de plata metálica localizados en la forma dentrífica de los granos.



Figura 3.4 Adsorción de plata en coque activado con ácido fosfórico. Las zonas blancas indican la adsorción de plata.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

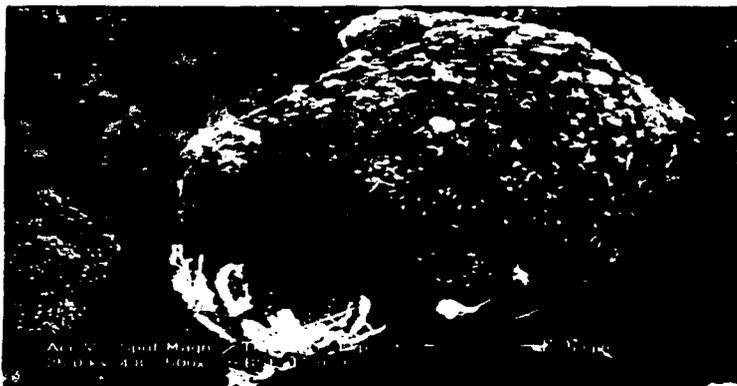


Figura 3.5 Adsorción de plata en una partícula de coque activado con NaOH. Las zonas blancas indican los cristales de plata metálica

Parámetros electroquímicos de las mezclas carbón-solución de $AgNO_3$

Los análisis de conductividad, pH, ORP y potencial ζ se llevaron a cabo en soluciones con diferentes cantidades de adsorbente, después de completarse el proceso de adsorción. Los resultados para las diferentes mezclas obtenidas se muestran en las figuras 3.6 a la 3.9. La Figura 3.6 muestra que la conductividad de la solución aumenta cuando se adicionan los diferentes carbones. En el caso de carbón activado con ácido fosfórico (CAPA), el incremento de la conductividad es mayor, esto indica que el total de iones presente durante el proceso de adsorción permanece constante. La adsorción con CASH muestra claros decrementos de la conductividad comparados con otras soluciones con plata. Lo que indica una remoción neta de iones. Considerando los valores obtenidos en el valor de pH (figura 3.8), se puede ver que el carbón activado con NaOH cambia rápidamente el carácter ácido de la solución, obteniéndose un comportamiento casi lineal. Ambas soluciones de CAPA y RC se acidifican, con CAPA se puede ver mejor este efecto. Los efectos causados por los carbones activados en relación al pH de la solución, tienen que ver con sus grupos ácidos o básicos presentes. Si la plata está presente en la solución, se lleva a cabo una disociación de los grupos ácidos, como se puede ver en el coque activado con H_3PO_4 , donde lleva a cabo una sustitución de H^+ por Ag^+ , acidificándose la solución.

PROCESO CON FALLA DE ORIGEN

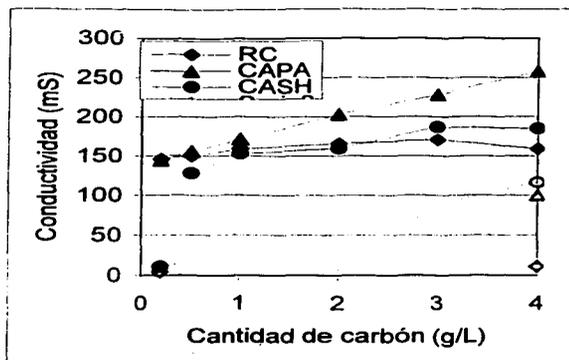


Figura 3.6 Evolución de la conductividad de las soluciones con plata con diferentes dosis de carbón. (Conductividad del blanco = 140 μ S).

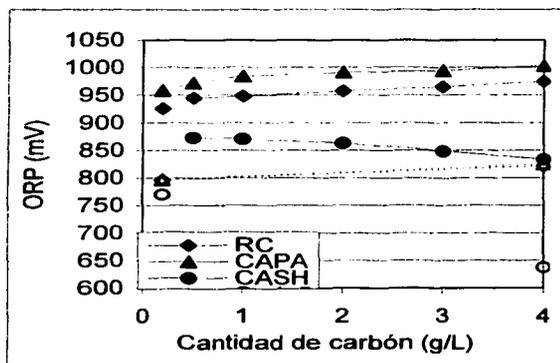


Figura 3.7 Evolución del ORP en función de la dosis carbón agregado. (ORP del blanco=975 mV)



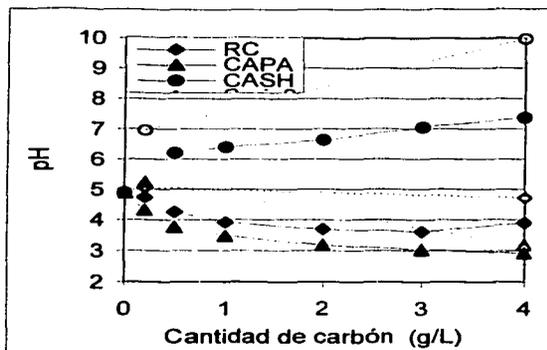


Figura 3.8 Evolución de el pH en función de la dosis de carbón agregado (pH del blanco = 5).

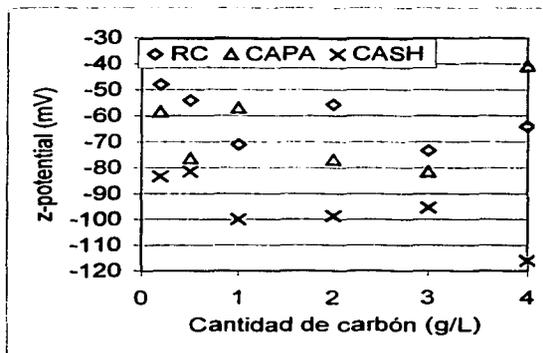


Figura 3.9 Potencial Z con las soluciones en presencia de diferentes dosis de carbón



La Figura 3.7 muestra el claro decremento en el valor de ORP de las soluciones tratadas con carbón activado con NaOH. Esto coincide con la presencia de plata metálica en la superficie de las partículas del carbón, las cuales se observaron en el estudio de microscopía electrónica. Esto confirma la teoría de que la reducción de la plata es posible en la superficie del carbón. En los otros casos, el ORP de las soluciones tratadas con CAPA y coque crudo (CP) se incrementa, excluyendo el mecanismo Redox en estos casos. Finalmente, la determinación del potencial ζ no muestra una clara relación de la cantidad de carbón aplicado. La principal observación de la Figura 3.9 es que el potencial ζ es extremadamente bajo comparado con otros valores reportados (Julian, 1994). Esto indica una muy alta densidad de las cargas negativas de los grupos funcionales en la superficie de los carbones.

Resumir todos los resultados no es una tarea fácil. Se puede comenzar viendo que los carbones activados trabajados en este estudio tienen altas capacidades de adsorción a pesar de que muestran bajas áreas específicas para la adsorción. Los resultados de las isotermas de adsorción de plata se puede verificar primero con el modelo de Freundlich, en el caso del coque activado con NaOH, pero el modelo de Langmuir se aplica mejor al comportamiento del coque activado con H_3PO_4 . Ambos materiales trabajan igual o mejor que el carbón comercial, independientemente del modelo con que se analicen. La aparente contradicción entre estos dos modelos es explicada por el factor que aparentemente, en ninguno de los dos productos se confirma la hipótesis clásica hecha en ambos modelos y la correlación lineal es de algún modo artificial. La alta capacidad de adsorción se refleja en los bajos valores del potencial- ζ , el cual indica una muy alta densidad negativa de los grupos funcionales en la superficie del carbón. Esto coincide con las cantidades de grupos detectados en la titulación. Los grupos básicos, están presentes en una gran cantidad en todos los carbones activados y, en una menor extensión, el tipo de base asociado con las pironas es generalmente esperado. Los grupos ácidos no corresponden a la teoría clásica esto es probable a los ácidos sulfúricos y fosfóricos.

Los resultados de conductividad y pH sugieren que a menores partes de grupos ácidos de el coque activado con H_3PO_4 y que la parte de los grupos básicos del carbón activado con NaOH, conducen a un incremento en el pH el cual tiene un comportamiento lineal con respecto a la cantidad de carbón agregado en la solución. Para CAPA, la correspondiente disminución en el pH tiene una relación más compleja. Esto sugiere que las reacciones ácido-base son parcialmente menores en la quimisorción de la plata. Otra cuestión interesante es que los parámetros electroquímicos detectados para el coque crudo siguen la dirección del coque activado con ácido fosfórico. Esto es paralelo a la observación realizada en la microscopía electrónica que muestra que ambos productos tienen un comportamiento similar. En el otro caso, el cambio observado en los valores de ORP en las soluciones tratadas con CASH coincide con la evidente reducción de iones de plata al estado metálico, que también se observó en la microscopía electrónica. El mecanismo de intercambio iónico observado en el sodio con la plata en la solución es quizás la explicación de este comportamiento, pero es también una contradicción con el

TESIS CON
PLATA DE ORIGEN



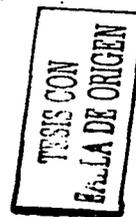
comportamiento de la conductividad observado en la Figura 3.6. Se propone la hipótesis de que la oxidación de los anillos aromáticos llevan al anillo de la pirona, lo cual concuerda con la disminución de el potencial- ζ al incrementar la remoción de plata. Se requiere de una investigación más detallada para alcanzar una conclusión a estas hipótesis.

3.2 Adsorción de plata de reactor continuo (RSSCT)

En esta parte del trabajo se presentan los resultados obtenidos al realizar las pruebas de adsorción en minicolumnas de vidrio.

Se trabajaron con dos columnas de adsorción una con un lecho de coque activado con ácido fosfórico (columna A) y otra columna empacada con un lecho de coque activado con hidróxido de sodio (columna B). Antes de la experimentación se realizaron las pruebas de isotermas de adsorción donde se seleccionaron los materiales adsorbentes de mayor eficiencia. En ambas columnas se trabajó con un flujo de 13 mL/min, el cual se mantuvo constante para simular el EBCT de 170.7 segundos. El influente de estas columnas provenía de la planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria. Previamente se le realizó un pretratamiento de coagulación-floculación para eliminar los materiales suspendidos de mayor tamaño con el fin de evitar que la columna se obstruyera. Previo al pretratamiento, el agua se acondicionó a pH 6. Para tener una concentración de plata en esta agua, se adicionó una dosis de 100 mg/L de plata.

Cabe destacar, que la plata precipitó y en mediciones de la concentración, se encontró que mantuvo una concentración de 17.66 mg/L de plata. En estos experimentos se fijó un punto de ruptura, $Cr/Co = 0.3$, donde Cr, es la concentración residual y Co es la concentración inicial, y un punto de saturación, para saber cuando el carbón activado se había agotado ($Cr/Co=1$).



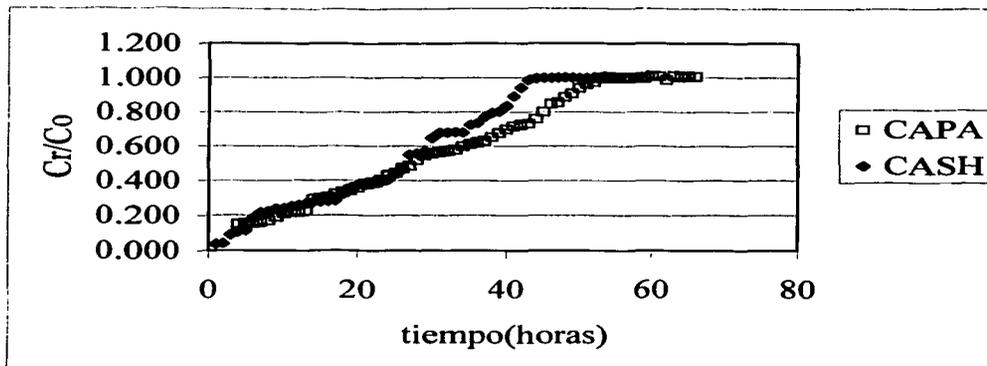


Figura 3.10 Tiempo de operación contra la relación de la concentración residual sobre la concentración inicial.

En la Figura 3.10 se muestran los resultados obtenidos para el tiempo de operación para ambas columnas. En la parte inferior de la gráfica se muestran los datos de tiempo, contra la relación de la cantidad residual sobre la cantidad inicial de plata.

Se puede observar como se mantiene una pendiente de inclinación, pero llega un punto donde la variación en la concentración residual y la inicial es poco significativa y se mantiene constante. Este punto, es el punto de saturación, donde el carbón activado no puede adsorber más plata, ($Cr/Co=1$). Esto es que el influente y el efluente tienen la misma concentración de plata. Para el caso de la columna A, el carbón se agotó a las 54 horas de haber arrancado la prueba. En el caso de la columna B, el punto de agotamiento fue a las 52 horas.

Para el punto de ruptura, este se alcanzó en la columna A a las 16 horas y en la columna B a las 18 horas de haber arrancado la experimentación. Este punto se fijó con base en criterios que recomiendan una relación límite de 0.3 (Reynolds, 1994).

En la Figura 3.11 se muestran los resultados del volumen tratado de agua sobre la masa de adsorbente, contra la relación de la concentración residual sobre la concentración inicial. Ambas curvas son similares, observándose que los valores de CAPA son inferiores a partir de $Cr/Co = 6$. Esto significa que la cantidad residual de plata en el efluente de CAPA es menor que en el efluente de CASH. Pero la diferencia no es muy grande (15%). Se puede observar también, que CASH alcanza primero el punto de saturación con una diferencia del



13% con respecto a CAPA. Con respecto al punto de ruptura, éste lo alcanza primero CAPA con una diferencia del 11%.

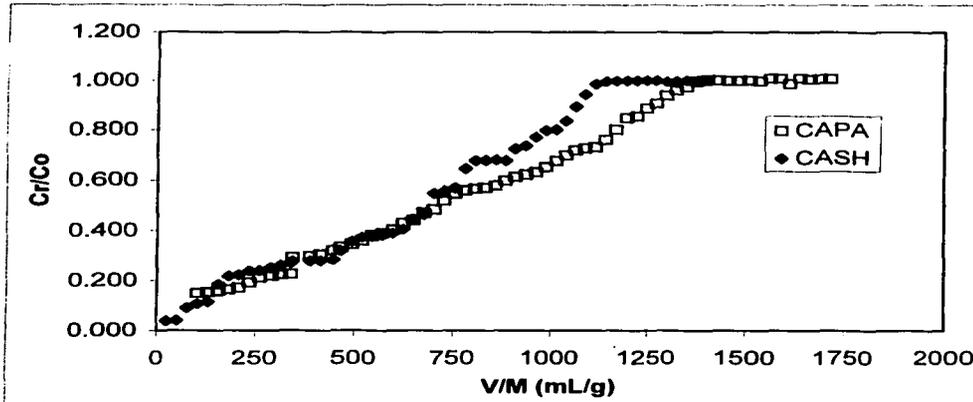


Figura 3.11 Volumen tratado de agua sobre masa de adsorbente, contra concentración residual sobre concentración inicial.

3.3 Dimensionamiento de las minicolumnas utilizadas en las pruebas de adsorción en reactor continuo (pruebas rápidas con minicolumnas a escala, RSSCT)

Para el diseño de las minicolumnas es necesario conocer ciertos parámetros que son previamente calculados o especificados, entre ellos los siguientes: tamaño de partícula del adsorbente, tipo de flujo, tiempo de contacto de lecho vacío (EBCT), velocidad superficial del agua, diámetro de las minicolumnas (d), área (A) de las minicolumnas, flujo (Q) del influente de la prueba, altura de carbón (h), masa de carbón (M) y porcentaje de expansión.

El cálculo de estos parámetros se realizó utilizando como base las ecuaciones de escalamiento con minicolumnas para condiciones de difusividad constante (AWWA, 1999) y los criterios de operación y diseño de columnas o prototipos de adsorción instalados en plantas de tratamiento de agua, para ser simulados en las minicolumnas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



La ecuación de escalamiento utilizada es:

$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left| \frac{R_{SC}}{R_{LC}} \right| = \frac{t_{sc}}{t_{lc}} \dots\dots\dots \text{Ec.(3.1)}$$

donde :

$EBCT_{SC}$ = tiempo de contacto de lecho vacío de la columna a pequeña escala

$EBCT_{LC}$ = tiempo de contacto de lecho vacío de la columna prototipo

R_{SC}, R_{LC} = radio del CAG de las columnas pequeña y prototipo (cm)

t_{sc}, t_{lc} = tiempo transcurrido para llevar a cabo la prueba para las columnas pequeña y prototipo (min)

Se tomaron como criterios o bases de cálculo algunos datos experimentales (% de expansión).

1) Diámetro de las minicolumnas

El diámetro de las minicolumnas se seleccionó con base en el valor reportado por AWWA (1989) y en los diámetros comerciales de tubo de vidrio para fabricarlas. El valor utilizado fue de 1.2 cm.

2) Tamaño de partícula

Los criterios aplicados en este estudio para determinar el tamaño de partícula del carbón de las minicolumnas son:

Simular un tamaño de partícula comúnmente utilizado en prototipos o columnas de adsorción instaladas en plantas de tratamiento de aguas (malla 12 x 40; AWWA, 1989).

Obtener una relación, diámetro de partícula prototipo entre diámetro de partícula minicolumna (R_{LC} / R_{SC}), igual o mayor de 20 a 50 para evitar efectos de pared.

Tabla 3.3 Tamaño de partícula usado y simulado en la prueba RSSCT (AWWA, 1989)

PRUEBA	NÚMERO DE MALLA (ABERTURA/IN ²)	RADIO DE PARTÍCULA (CM)
RSSCT	60 x 80	0.00106
Prototipo	12 x 40	0.0513

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



3) Tiempo de contacto de lecho vacío de minicolumnas (EBCT_{sc}) y velocidad superficial del agua

En este estudio se seleccionó simular un solo tiempo de contacto de lecho vacío (2.84 min) para simular un tiempo comprendido en un intervalo normalmente utilizado en plantas potabilizadoras de agua (5 - 20 min). Aplicando la ecuación de escalamiento 3.2:

$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left| \frac{R_{SC}}{R_{LC}} \right| \dots\dots\dots Ec.(3.2)$$

despejando EBCT_{sc} de ecuación 3.2:

$$EBCT_{SC} = \left| \frac{R_{SC}}{R_{LC}} \right| EBCT_{LC} \dots\dots\dots Ec.(3.3)$$

La velocidad superficial del agua (carga hidráulica) es similar a los valores reportados por la AWWA (1989), que corresponde a un valor de 6.89 m/h.

Tabla 3.4 Tiempo de contacto de lecho vacío (EBCT) de las minicolumnas (AWWA, 1989)

MINICOLUMNNA	ADSORBENTE	EBCT _{sc} (MIN)	VELOCIDAD DEL AGUA (M/H)
A	Coque + H ₃ PO ₄	2.84	6.89
B	Coque + NaOH	2.84	6.89

4) Flujo de agua de las minicolumnas

Para calcular el gasto de las minicolumnas (Q_{sc}) se aplica la ecuación de continuidad de la hidráulica.

$$Q_{SC} = A * V_{SC} \dots\dots\dots Ec.(3.4)$$

donde $V_{SC} = 6.89 \text{ m/h}$

El área transversal de la minicolumna se calcula a partir de su diámetro interior $d = 1.2 \text{ cm}$

$$A = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{\pi(0.012m)^2}{4} = 1.113 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \dots\dots\dots Ec.(3.5)$$

se sustituye A y V_{SC} en la ecuación (3.4)



$$Q_{sc} = (1.13 \times 10^{-4} \text{ m}^2) \left(6.89 \frac{\text{m}}{\text{h}} \right) = 7.785 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

$$Q_{sc} = 7.785 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \left(\frac{1 \times 10^6 \text{ mL}}{\text{m}^3} \right) \left(\frac{\text{h}}{60 \text{ min}} \right) = 12.97 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$$

$$Q_{sc} = 13 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$$

5) Altura de carbón de las minicolumnas

Para calcular la altura de carbón de las minicolumnas se despeja h de la ecuación (3.6):

$$Q_{sc} = \frac{\text{Volumen de carbón}}{\text{tiempo}} = \frac{A_{\text{columna}} h}{EBCT_{sc}} \dots\dots \text{Ec. (3.6)}$$

por lo tanto,

$$h = \frac{Q_{sc} EBCT_{sc}}{A} \dots\dots \text{Ec. (3.7)}$$

Entonces se utiliza la ecuación (3.7) sustituyendo el tiempo de contacto de lecho vacío (EBCT) para calcular la altura de carbón h .

Para el $EBCT_{sc} = 170.7 \text{ s}$ (minicolumna 1 y 2),

$$h = \frac{\left(13 \frac{\text{mL}}{\text{min}} \right) \left(\frac{60 \text{ min}}{\text{h}} \right) \left(\frac{\text{m}^3}{1 \times 10^6 \text{ mL}} \right) (170.7 \text{ s}) \left(\frac{\text{h}}{3600 \text{ s}} \right)}{1.113 \times 10^{-4} \text{ m}^2} = 0.332 \text{ m} = 33.2 \text{ cm}$$

Una altura de 33.2 cm para EBCT de 2.83 min para ambas columnas.

Dividiendo la altura (h) entre 1.15 debido al porcentaje de expansión del adsorbente por flujo ascendente. Se tiene una altura de 28.86 cm para EBCT de 2.83 min.

6) Cálculo de la masa de carbón de las minicolumnas

Para calcular la masa del CAG (M_{sc}) de las minicolumnas se utiliza la ecuación (3.8)

$$M_{sc} = (EBCT_{sc})(Q_{sc})\rho \dots\dots \text{Ec. (3.8)}$$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



Para la minicolumna 1 y 2

$$EBCT_{sc} = 170.7s \left(\frac{1 \text{ min}}{60s} \right) = 2.845 \text{ min y } \rho = \left(940 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) \left(\frac{1000\text{g}}{1\text{kg}} \right) \left(\frac{\text{m}^3}{100^3 \text{cm}^3} \right) = 0.94 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

entonces, de la ecuación (3.8)

$$M_{sc} = (2.845 \text{ min}) \left(\frac{13 \text{ mL}}{\text{min}} \right) \left(\frac{0.94 \text{ g}}{\text{cm}^3} \right) = 34.76 \text{ g}$$

Considerando el porcentaje de expansión (15%) queda: 30.22g.

Las especificaciones finales de operación y diseño de la prueba RSSCT se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Especificaciones finales de operación y diseño de las minicolumnas

NÚMERO DE MINICOLUMNA	A	B
Tipo de carbón	Coque +H ₃ PO ₄	Coque + NaOH
Densidad	940 kg/m ³	940 kg/m ³
EBCT	2.84 min	2.84 min
Velocidad del agua	6.89 m/h	6.89 m/h
Diámetro minicolumna	1.2 cm	1.2 cm
Altura de lecho	33.2 cm	33.2 cm
Masa de carbón	30.22 g	30.22 g
Radio de partícula	0.106 mm	0.106 mm
Núm. de malla de partícula	60 x 80	60 x 80
Tipo de flujo	ascendente	ascendente
Gasto	13 mL/min	13 mL/min
Porcentaje de expansión	15%	15%

7) Determinación de las condiciones de operación y diseño de prototipos de columnas de adsorción

Los principales parámetros de operación y diseño que se deben calcular o determinar para el funcionamiento de prototipos de adsorción son los siguientes:

a) Parámetros de operación

- pH del influente – a determinar (pruebas reactor discontinuo)
- Concentración inicial del contaminante – a determinar (muestreo y cuantificación)
- Tipo y tamaño de carbón activado granular (CAG) - a determinar (pruebas reactor discontinuo)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



- Tipo de alimentación a la columna (ascendente o descendente) - a determinar (pruebas en reactor continuo y/o criterios recomendados)
- Tiempo de contacto de lecho vacío (EBCT) - a determinar (pruebas en reactor continuo y/o criterios recomendados)

b) Parámetros de diseño

- Diámetro de columna - a calcular (pruebas en reactor continuo)
- Altura de lecho de CAG - a calcular (pruebas en reactor continuo)
- Altura de la columna - a calcular (pruebas en reactor continuo)
- Concentración límite del contaminante en el efluente – a especificar valor límite
- Tiempo para sobrepasar la concentración límite – a calcular (pruebas en reactor continuo)
- Tiempo de saturación del lecho – a calcular (pruebas en reactor continuo)
- Masa de carbón – a calcular (pruebas en reactor continuo)

Los parámetros de operación se determinaron con base en las pruebas en reactor continuo con minicolumnas con base en el método RSSCT y en reactor discontinuo (isotermas de adsorción). En particular, el tipo de alimentación y el EBCT evaluado en la prueba RSSCT se seleccionaron aplicando los criterios propuestos para columnas de adsorción instaladas en plantas de tratamiento (AWWA, 1989).

Los parámetros de diseño a calcular se determinaron con base en los resultados obtenidos en las minicolumnas rápidas de adsorción y en la metodología de escalamiento de las pruebas con minicolumnas rápidas (AWWA, 1989), considerando una difusividad proporcional. El escalamiento también utilizó algunas bases y criterios de cálculo recomendados para el diseño de columnas instaladas en plantas de tratamiento.

Criterios y bases de diseño

La Tabla 3.6 presenta los valores de algunos de los parámetros de operación y diseño obtenidos en las pruebas experimentales o que fueron seleccionados con base en criterios recomendados para columnas de adsorción.

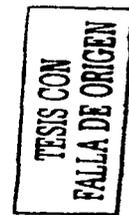




Tabla 3.6 Criterios y bases de diseño y operación para dimensionar una columna de adsorción para remover plata presente en agua residual

	PARÁMETRO	VALOR	OBSERVACIONES
O P E R A C I Ó N	pH	6.0	Seleccionado con base en los resultados de isotermas de adsorción
	Concentración inicial del contaminante (C_0)	17.66 mg/L	Determinado por valores reportados
	Tipo de CAG a utilizar en la columna	Coque+ H_3PO_4	Seleccionado con base en resultados de isotermas
	Tamaño de partícula simulado	Coque+ NaOH 0.513 mm (malla 12x40)	Valor recomendado (Reynolds, 1994)
	Porcentaje de expansión del lecho en operación	15%	Valor obtenido mediante las pruebas RSSCT
	Tipo de flujo de alimentación a la columna	Ascendente	Obtenido en un estudio preliminar (Ortiz, 2001)
	Tiempo de contacto de lecho vacío en minicolumnas ($EBCT_{SC}$)	2.84 min	Valor recomendado (Crittenden et al, 1987)
	Tiempo de contacto de lecho vacío simulados ($EBCT_{LC}$)	15 min	Valor recomendado (Crittenden et al, 1987)
	Carga hidráulica de operación (C_H) permitida	4.84-24.22m ³ /m ² h	Valor recomendado (EPA, 1978)
	Flujo de diseño	3.125 m ³ /h	Valor utilizado en plantas de tratamiento de agua residual
	Espacio libre de seguridad en la columna de adsorción	40 cm	Valor recomendado (Reynolds, 1994)
	Concentración límite o de ruptura del efluente $C_r = 0.3C_0$	30%	Valor recomendado (Reynolds, 1994)
	Tiempo de operación para alcanzar el punto de ruptura en minicolumnas ($C_r/C_0 = 0.3$)	16 horas para la columna A y 18 h para la columna B	Valor obtenido mediante las pruebas RSSCT
	Tiempo de saturación de las minicolumnas	54 h para la columna A y 52 h para la columna B a calcular	Valor obtenido mediante las pruebas RSSCT
	Tiempo de operación para alcanzar el punto de ruptura en columna prototipo	a calcular	Valor calculado a partir de los datos de las pruebas RSSCT
Tiempo de saturación de la columna prototipo	a calcular	Valor calculado a partir de los datos de las pruebas RSSCT	
Área	a calcular	Obtenidos a partir de criterios y de las pruebas RSSCT	
Altura del lecho de CAG	a calcular		
Altura del adsorbedor	a calcular		
Masa de carbón activado	a calcular		

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Parámetros de diseño

Dimensiones del adsorbedor

El área transversal (A) para el prototipo de columna de adsorción se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$Q = A * C_H \dots \dots \dots \text{Ec.3.(9)}$$

En donde:

Q = flujo, m³/h

A = área transversal, m²

C_H = carga hidráulica, m³/m²h

Se tienen valores de carga hidráulica (C_H) para flujo de tipo ascendente, recomendados por la EPA de entre 2-10 gpm/pie² (4.844 - 24.22 m³/m²h). En la prueba en mini columna se trabajó con una carga hidráulica de 6.89m³/m²h, que se encuentra dentro del intervalo de los valores recomendados; por lo tanto se utilizará esa misma carga hidráulica para dimensionar la columna real. El flujo es de 75m³/día (3.125m³/h). Despejando la ecuación 1, y sustituyendo valores se obtiene:

$$A = \frac{Q}{C_H} = \frac{3.125m^3/h}{6.89m^3/h} = 0.4535m \dots \dots \dots \text{Ec.(3.10)}$$

En donde:

r = radio de la columna

D = diámetro de la columna

De la fórmula del área del círculo:

$$A = \pi * \left(\frac{D}{2}\right)^2 \dots \dots \dots \text{Ec.(3.11)}$$

Despejando para D (Diámetro) se obtiene el diámetro de la columna de 0.7598 m

Volumen del lecho y masa del carbón

La masa del carbón (M_{sc}) se calcula en función del volumen (V_L) que ocupa el adsorbente. El volumen de adsorbente se calcula con el área y la altura del lecho fuera de operación:

$$V_L = Q * EBCT \dots \dots \dots \text{Ec.(3.12)}$$

En donde :

V_L = volumen del lecho, m³





EBCT= tiempo de contacto del lecho vacío, min

Q = flujo, m³/h

$$V_L = 3.125 \frac{m^3}{h} * 15 \text{ min} * \frac{1h}{60 \text{ min}} = 0.7812 m^3 \dots \text{Ec. (3.13)}$$

El volumen del lecho fuera de operación, considerando el 15% de expansión en la columna es de: 0.6793m³.

La masa del carbón se calcula con la ecuación (3.12), en función del volumen del carbón activado fuera de operación y la densidad del material:

$$M_{LC} = V_L * \delta \dots \text{Ec. (3.14)}$$

En donde:

M_{LC} = masa del carbón, Kg

V_L = volumen del lecho, m³

δ = densidad del carbón, 812.5 Kg/m³

Por lo tanto la masa del carbón que se necesita para cada columna es de 0.634 Ton.

Altura del lecho de CAG.

La altura de lecho en expansión de las columnas (h_L) se obtiene en función de la carga hidráulica (C_H) y el tiempo de contacto de lecho vacío de la columna prototipo (EBCT_{LC}):

$$H_L = C_{HLC} * EBCT_{LC} \dots \text{Ec. (3.15)}$$

Sustituyendo valores en la ecuación 3.15 se tiene lo siguiente:

$$H_L = 6.89 \frac{m}{h} * 15 \text{ min} * \frac{1h}{60 \text{ min}} = 1.7225 m$$

Para la altura del lecho fuera de operación se considera el porcentaje de expansión debido al flujo ascendente, 15%. Por lo anterior se divide entre 1.15, y se obtiene una altura del lecho fuera de operación de 1.4978m.

Altura de la columna (H)

Se considera una altura de 40 cm adicional a la altura del lecho de carbón expandido, después de este margen se colocará una tubería ranurada (h_r) para captar el agua que pasa a través del lecho. Después de la tubería se dejará una distancia de 40 cm, por seguridad (h_s).

$$H = h_L + h_r + h_s \dots \text{Ec. (3.16)}$$



$$H = 1.7225\text{m} + 0.4\text{m} + 0.4\text{m} = 2.29\text{ m}$$

Concentración final del efluente

La concentración para cada columna en el efluente será de $C_r/C_o = 0.3$, igual a 30 mg/L.

Tiempo para sobrepasar el punto de ruptura

De acuerdo a la curva de ruptura de la figura 1, para la remoción de plata, el punto de ruptura ($C_r/C_o = 0.3$) se presentó cuando habían transcurrido 16 horas, para la columna A y 18 horas para la columna B.

Se utiliza la ecuación 3.16 de escalamiento, propuesta por Crittenden (1987) para difusividad proporcional, para calcular el tiempo de operación en horas de la columna prototipo antes de sobrepasar la concentración límite de plata.

$$\frac{EBCT_{sc}}{EBCT_{lc}} = \frac{tr_{sc}}{tr_{lc}} \dots\dots\dots Ec.(3.17)$$

donde:

tr_{sc} = tiempo de ruptura de la minicolumna (h)

tr_{lc} = tiempo de ruptura de la columna prototipo (h)

$EBCT_{sc}$ = tiempo de contacto de lecho vacío de la minicolumna (s)

$EBCT_{lc}$ = tiempo de contacto de lecho vacío de la columna prototipo (s)

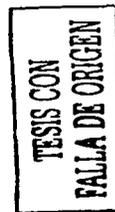
Sustituyendo en la ecuación 3.16:

$$\frac{170.7s}{(15\text{ min}) \frac{60s}{\text{min}}} = \frac{16h}{tr_{lc}} \dots\dots\dots Ec.(3.18)$$

Despejando tr_{lc} :

$$tr_{lc} = \frac{(15\text{ min}) \frac{60s}{\text{min}} * 16h}{170.7s} = 84.35h = 3.51d \dots Ec.(3.19)$$

Por lo tanto, el tiempo de operación de las columnas, antes de sobrepasar el punto de ruptura, será aproximadamente de 4 días para la columna A y de 3.9 (4) días para la columna B.





Tiempo de saturación del lecho

Para calcular el tiempo de saturación del lecho de la columna prototipo primero se debe obtener el tiempo de saturación de las columnas, en las cuales se realizó la experimentación. En este estudio los tiempos de saturación fueron de 54 horas para la columna A y de 52 horas para la columna B.

Con estos datos y aplicando la ecuación 19 de escalamiento para calcular el tiempo de operación en horas de la columna prototipo antes de alcanzar la saturación.

$$\frac{EBCT_{sc}}{EBCT_{LC}} = \frac{t_{sc}}{t_{LC}} \dots\dots\dots Ec.(3.20)$$

donde:

t_{sc} = tiempo de saturación de la minicolumna (h)

t_{LC} = tiempo de saturación de la columna prototipo (h)

$EBCT_{sc}$ = tiempo de contacto de lecho vacío de la minicolumna (s)

$EBCT_{LC}$ = tiempo de contacto de lecho vacío de la columna prototipo (s)

Sustituyendo y despejando para t se obtiene un tiempo de saturación de 11.88 días (12 días) para la columna A y 11.44 días (12 días) para la columna B.

3.4 Estimación de costos de la unidad de adsorción de plata

Para realizar la estimación económica del costo de adsorción con carbón activado con H_3PO_4 y NaOH granular para la remoción de plata se pueden considerar tres posibles escenarios.

1. Reposición del adsorbente agotado por adsorbente virgen y disposición final del primero en un lugar de confinamiento.
2. Regeneración del carbón gastado en una empresa especializada cercana al lugar de instalación de los sistemas de adsorción. Es importante señalar que en cada regeneración existe una pérdida del 5 % de adsorbente.
3. Regeneración del carbón activado gastado mediante una pequeña planta de regeneración situada en el mismo lugar de la instalación de los sistemas de adsorción o regeneración.

Para cada escenario se realizó una estimación económica considerando únicamente la amortización anual de capital y los costos anuales de operación y mantenimiento para el primer año de actividades para los conceptos que tengan que ver directamente con la operación del sistema de adsorción. De tal manera que cada escenario pudiera ser comparado adecuadamente.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



Consideraciones

Las consideraciones en cuanto a funcionamiento del sistema de adsorción para la estimación económica son las siguientes: la unidad de adsorción con carbón activado granular de flujo ascendente maneja un flujo de 3.125 m³/h. se contara con un carcamo regulador de flujo y un carcamo en donde se colocara el carbón, el carbón fluidizado será alimentado ala torre mediante bombas de diafragma por la parte inferior y el carbón agotado se sacara por la parte inferior y el carbón agotado se sacara por la parte superior de la columna y se recibirá en una caseta de cantadora.

Se realizo una estimación económica considerando el capital y los costos anuales de operación y mantenimiento este estudio fue basado en datos experimentales obtenidos en el laboratorio de la unidad de adsorción de plata.

Flujo (Q) = 3.125 m³/h = 0.8680L/s = 13.75GPM

Tipo de carbón: Coque de petróleo + NaOH y H₃PO₄

Densidad (ρ) carbón activado = 812.5 kg/m³

Velocidad de saturación = 60 Kg/día (Dato experimental de la Figura 3.11)

Tiempo de contacto de lecho vacío (EBCT) = 15min

Tiempo de saturación del carbón = 12 días (Dato experimental de la Figura 3.10)

3.4.1 Reposición total del carbón activado

En esta alternativa, se propone la reposición de su totalidad del carbón activado agotado, mismo que se llevara a disposición, contando con los gastos económicos de transporte del carbón gastado a los sitios de disposición final.

En este caso, se considera que el costo de carbón activado será el mayor ya que en cada reposición se agregara carbón activado virgen.

Los conceptos que entran en la evaluación son ingeniería, construcción y equipamiento del sistema de adsorción, operación y mantenimiento del sistema de adsorción adquisición del carbón gastado a disposición y disposición del carbón gastado.

Los conceptos considerados en la tabla 1

◆ Obra civil

Incluyen el costo de la unidad y el costo de la cimentación (torre de adsorción, cárcamo de bombeo, caseta de control y caseta decantadora).



◆ **Equipamiento**

Incluye bombas para el cárcamo, para el carbón fluidizado, compresores y un sistema de aireación para la cisterna y la instalación de los mismos.

◆ **Instalación eléctrica**

Incluye el costo del material y su instalación.

◆ **Carga inicial del carbón activado virgen**

Costo del carbón activado inicial de la columna.

◆ **Costo de reposición del reactivo**

El costo de la materia prima es determinado con base en los requerimientos de adsorbente del sistema de adsorción .

Los componentes que integran los costos de inversión son los siguientes. En la tabla 3.7 se desglosa el costo anual por la reposición del adsorbente, el cual incluye el transporte.

Tabla 3.7 Costos de la materia prima (escenario 1)

Carbón activado	EBCT (min)	Masa (kg)	Numero de reposiciones anuales	Costo de adsorbente (\$/kg)	Costos (\$/año)
CASH	15 min	720	31	12.27	273,866.4
CAPA	15 min	648	31	20.03	402,362.64

Costos de confinamiento

El lugar de confinamiento se encuentra en la ciudad de Monterrey (RIMSA) a 1,000 km de distancia con respecto al lugar de la planta de tratamiento (Ciudad de México). El costo de confinamiento se considera de 1,000 / Ton (Ramírez et el , 2000) y el costo de transporte de 25 \$ / km para camiones tipo torton con capacidad de 20 Ton.

En la Tabla 3.8 se desglosa el costo por confinamiento del adsorbente considerando el tiempo necesario para llegar al tiempo de ruptura para cada uno de los dos carbones la Tabla 3.9 presenta el calculo de costos de transporte de la masa total del carbón considerando el trayecto de regreso de vehículos.





Tabla 3.8 Costos del confinamiento (escenario 1)

Carbón activado	EBCT (min)	Masa (kg)	Numero de reposiciones anuales	Costo de confinamiento (\$/kg)	Costos (\$/año)
CASH	15 min	720	31	1	22,320
CAPA	15 min	648	31	1	20,088

Tabla 3.9 Costos del transporte (escenario 1)

Carbón activado	EBCT (min)	Masa (Ton/año)	Numero de vehiculos	Distancia (km)	Costo (\$/km)	Costos (\$/año)
CASH	15 min	22.32	1	1,000	25	25,000
CAPA	15 min	20.08	1	1,000	25	25,000

En la Tabla 3.10 se presenta el desglose de los gastos calculados para la alternativa evaluada





Tabla 3.10 Desglose de costos para la alternativa 1

ALTERNATIVA 1 REPOSICIÓN TOTAL DEL CARBÓN					
Capital					
Concepto	Unidad	cantidad	precio unitario (\$)	Importe (\$)	
Torre de adsorción	Pieza	1	4,034,158	4,034,158	
Cárcamo de bombeo	Pieza	1	1,565,622	1,565,622	
Caseta decantadora	Pieza	1	287,612	287,612	
Caseta de control	Pieza	1	294,909	294,909	
Equipamiento	Lote	1	9,635,564	9,635,564	
Instalación eléctrica	Lote	1	1,741,220	1,741,220	
Concepto	Suma (\$)	Tasa de interés (%)	Vida útil (año)	Recuperación (%)	Amortización (\$ / año)
Obra civil	6,182,203	15	50	5	881,792
Equipamiento a instalación eléctrica	11,376,854	15	10	5	2,153,518
SUMA DE AMORTIZACIONES					3,035,310
OPERACIÓN Y MANTENIMIENTO		Unidad	Cantidad	Precio Unitario (\$)	Importe (\$)
Costo anual por personal		Lote	1	246,00	246,00
Costo anual por energía		Lote	1	4,088,000	4,088,000
Costo anual por reposición de reactivo		Lote	1	57,100,680	57,100,680
Costo anual por confinamiento de reactivo		Lote	1	8,014,840	8,014,840
Costo anual por mantenimiento de obra civil		Lote	1	309,115	309,115
Costo anual por mantenimiento de obra civil		Lote	1	2,275,371	2,275,371
TOTAL ANUAL POR OPERACIÓN Y MANTENIMIENTO					72,034,006
TOTAL ANUAL DA LA ALTERNATIVA					75,069,316

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



3.4.2 Regeneración del carbón activado en empresa especializada

La regeneración del carbón activado es un factor importante en la factibilidad de los sistemas de adsorción empleando este material. Una alternativa viable que se pueden tomar en consideración es la regeneración de carbón activado fuera del sitio en donde se utiliza. La ventaja en este caso es que no se tendría que construir sistemas de regeneración "In situ", evitándose así costos de construcción y operación de estos sistemas los cuales son muy costosos, las desventajas son la transportación del carbón activado, hasta una empresa que ofrecería sus servicios de reactivación los gastos por el uso de vehículo, combustible y personal elevarían el precio del servicio de regeneración

En esta alternativa se considera la recuperación del carbón gastado en una tolva de almacenamiento y desaguado, para descargar en un vehículo que lo transporta ala empresa designada para llevar acabo la regeneración del carbón. De igual manera los costos de esta alternativa, se consideran los costos de transportación del material regenerado. Cabe hacer notar que durante la regeneración existe una pérdida inevitable del 5 % del carbón, mismo que deberá ser reemplazo con carbón activado virgen.

Los conceptos que entran en la evaluación son: ingeniería construcción y equipamiento del sistema da adsorción, operación y mantenimiento del sistema de adsorción, transportación y adquisición del carbón virgen, transportación y adquisición del carbón gastado.

Para esta alternativa se tiene los mismos costos de inversión inicial para la anterior. En este escenario el costo de confinamiento que se considera en el escenario numero uno se sustituye por el uso de regeneración.

Costos de reposición de reactivos

Se considera una recarga del material adicional de reserva del 100 % que se usara cuando se envié por primera vez el material original a la regeneración en la planta especializada. También se considera el 5 % de material provocado por perdidas en cada regeneración.

Tabla 3.11 Costo total de reposición de reactivos

Carbón activado	EBCT (min)	Masa por perdidas (Ton/año)	Costo del adsorbente (\$/Ton)	Costos por perdidas (\$/año)	Costos por reserva (\$/año)	Costo total (\$/año)
CASH	15 min	1.11	1227	1362	691,920	693,282
CAPA	15 min	1.00	2003	2003	403.367	405,370

Costos de regeneración

Para este rubro se debe de considerar las distancias que se deberán de recorrer para el transporte de del carbón gastado, destinado a su regeneración. Se conoce tres compañías





CLARIMEX en Atitalaquia, Hidalgo (a 250 km del D.F.) NOBRAC en Guadalajara, Jalisco (a 600 km) y PROFILQUIM en Ecatepec, México (a 200 km) o en Naucalpan, México (a 130 km).

Tabla 3.12 Costos de regeneración

Carbón activado	EBCT (min)	Masa (kg)	Regeneraciones	Costo regeneración (\$/kg)	Costos (\$/año)
CASH	15 min	720	31	19	424,080
CAPA	15 min	648	31	19	381,672

Tabla 3.13 Costos del transporte

Carbón activado	EBCT (min)	Masa (Ton/año)	Numero de vehículos	Distancia (km)	Costo (\$/km)	Costos (\$/año)
CASH	15 min	22.32	1	130	25	3,250
CAPA	15 min	20.08	1	130	25	3,250

En la Tabla 3.14 se presenta el desglose de los costos para esta alternativa, dado que la inversión inicial es la misma que la de la alternativa anterior solo se presenta el costo de amortización

Tabla 3.14 Desglose de los costos para la alternativa 2

ALTERNATIVA 2 REGENERACION DE UNA EMPRESA EXTERNA				
SUMA DE AMORTIZACIONES				3,035,310
OPERACIÓN Y MANTENIMIENTO	Unidad	Cantidad	Precio Unitario (\$)	Importe (\$)
Costo anual por personal	Lote	1	246,00	246,00
Costo anual por energía	Lote	1	4,088,000	4,088,000
Costo anual por reposición de reactivo	Lote	1	57,100,680	57,100,680
Costo anual por confinamiento de reactivo	Lote	1	8,014,840	8,014,840
Costo anual por mantenimiento de obra civil	Lote	1	309,115	309,115
Costo anual por mantenimiento de obra civil	Lote	1	2,275,371	2,275,371
TOTAL ANUAL POR OPERACIÓN Y MANTENIMIENTO				52,953,916
TOTAL ANUAL DA LA ALTERNATIVA				55,953,916

TRAZOS CON
 FALLA DE ORIGEN



3.4.3 Regeneración del carbón gastado "In situ" (Alternativa 3)

La implementación de un sistema de un sistema permite realizar esta acción en el sitio de operación, es decir, que se evita el desplazamiento del material hasta el lugar fuera de la planta para su tratamiento o su disposición.

En esta alternativa los costos de inversión inicial contemplaran la construcción y equipamiento del sistema de regeneración del carbón activado, a si como su operación por personal especializado.

Los conceptos que se consideran en la evaluación son: construcción y equipamiento del sistema de adsorción, operación y mantenimiento del sistema de adsorción, construcción y equipamiento del sistema de regeneración, adquisición del carbón de nuevo uso (5%), transportación y reposición del carbón irrecuperable.

Costo por reposición del material

Esta alternativa, evita los costos de transportación del carbón gastado hacia fuera de la planta de adsorción de plata y el carbón regenerado, de igual manera al caso anterior. Existe una pérdida aproximada del 5% del carbón. Mismo que se tendrá que ser repuesto con carbón activado de nuevo uso y confinado en sitio.

Tabla 3.15 Costo por reposición del material

Carbón activado	EBCT (min)	Masa por perdidas (Ton/año)	Costo del adsorbente (\$/Ton)	Costos por perdidas (\$/año)	Costos por reserva (\$/año)	Costo total (\$/año)
CASH	15 min	1.11	1227	1362	691,920	693,282
CAPA	15 min	1.00	2003	2003	403.367	405,370

Costos por confinamiento

El costo de confinamiento considera el costo de transporte

Tabla 3.16 Costos del confinamiento

Carbón activado	EBCT (min)	Masa (Ton/año)	Costo de confinamiento (\$/Ton)	Costos (\$/año)
CASH	15 min	22.32	1,000	22,320
CAPA	15 min	20.08	1,000	20,080

En la Tabla 3.17 se desglosa los costos para la alternativa de regeneración "In situ".



Tabla 3.17 Desglose de costos para la alternativa 3

ALTERNATIVA 3 REGENERACION "IN SITU"					
Capital					
Concepto	Unidad	cantidad	precio unitario (\$)	Importe (\$)	
Torre de adsorción	Pieza	1	4,034,158	4,034,158	
Cárcamo de bombeo	Pieza	1	1,565,622	1,565,622	
Caseta decantadora	Pieza	1	287,612	287,612	
Caseta de control	Pieza	1	294,909	294,909	
Equipamiento	Lote	1	9,635,564	9,635,564	
Instalación eléctrica	Lote	1	1,741,220	1,741,220	
Unidad de regeneración	Lote	1	9,550,000	9,550,000	
Concepto	Suma (\$)	Tasa de interés (%)	Vida útil (año)	Recuperación (%)	Amortización (\$ / año)
Obra civil	6,182,203	15	50	5	881,792
Equipamiento a instalación eléctrica	11,376,854	15	10	5	2,153,518
Unidad de regeneración	9,550,000	15	50	20	1,147,059
SUMA DE AMORTIZACIONES					4,182,369
OPERACIÓN Y MANTENIMIENTO		Unidad	Cantidad	Precio Unitario (\$)	Importe (\$)
Costo anual por personal		Lote	1	366,00	366,00
Costo anual por energía		Lote	1	8,844,155	8,844,155
Costo anual por reposición de reactivo		Lote	1	5,051,160	5,051,160
Costo anual por confinamiento de reactivo		Lote	1	331,340	331,340
Costo anual por mantenimiento de obra civil		Lote	1	2,353,119	2,353,119
Costo anual por mantenimiento de obra civil		Lote	1	4,185,371	4,185,371
TOTAL ANUAL POR OPERACIÓN Y MANTENIMIENTO					21,131,145
TOTAL ANUAL DA LA ALTERNATIVA					25,313,514

TESIS CON
 FOLIA DE ORIGEN



A diferencia de las otras alternativas, en este caso se adquiere la unidad de regeneración, por ello los costos de capital son mayores, aunque los gastos de operación se reducen notablemente al evitar la adquisición de carbón activado de nuevo uso, excepto el que se repone por pérdidas insalvables.

La Tabla 3.18 presenta un resumen de los costos de inversión inicial, operación y mantenimiento y totales de cada una de las tres de las alternativas consideradas

Tabla 3.18 Resumen de estimación económica de Alternativas

Alternativa	Inversión inicial	Operación y mantenimiento	Total
Reposición total del carbón			
CASH	3,035,310	72,034,006	75,069,316
CAPA	3,035,310	72,034,006	75,069,316
Regeneración			
CASH	3,035,310	52,918,606	55,963,916
CAPA	3,035,310	52,918,606	55,963,916
Regeneración "In situ"			
CASH	4,182,369	21,131,145	25,313,514
CAPA	4,182,369	21,131,145	25,313,514

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

En este estudio se determinó que el mejor agente activante de coque de petróleo para remover plata contenida en agua es el ácido fosfórico (CAPA) debido a que :

- 1) Los análisis en IRS y cuantificación de grupos funcionales en los cinco diferentes materiales evaluados demuestran que los grupos ácidos se encuentran en mayor cantidad en CAPA (coque activado con ácido fosfórico), en particular los del grupo I. Los grupos ácidos identificados y cuantificados no corresponden a la teoría clásica, éstos están relacionados con grupos a base de los ácidos sulfúrico y fosfórico. Los grupos básicos, están presentes en gran cantidad en todos los coques activados. Estos valores son similares a los obtenidos para un carbón comercial (LQ-1000).
- 2) Los resultados de conductividad y pH del agua tratada sugieren que un incremento de la dosis de CAPA conduce a una disminución proporcional en el pH de la solución. Si la plata está presente en la solución, se lleva a cabo una disociación de los grupos ácidos, por lo que se llevará a cabo una sustitución de los iones H^+ por Ag^+ , acidificándose de manera más importante la solución. El mecanismo de este fenómeno es un de intercambio. Por otra parte, la alta capacidad de remoción de plata se puede correlacionar con los bajos valores del potencial zeta, el cual indica una muy alta densidad negativa de los grupos funcionales de la superficie del carbón. Estas características pueden explicar porqué a pesar de que este material presenta una baja área específica, en relación al carbón comercial LQ1000, es eficiente para remover plata en solución. En el caso del coque activado con sodio (CASH) se observa un comportamiento del los valores del potencial zeta similar al de CAPA, por lo que se presenta también el mismo tipo de mecanismo de remoción, presentándose un intercambio iónico entre el sodio con la plata en la solución. Este material presenta una cantidad significativa de grupos funcionales básicos en su superficie.
- 3) Las pruebas en discontinuo, muestran que CAPA y CASH presentan las mayores eficiencia de remoción de plata en función de la dosis aplicada de este material. Es importante mencionar que la isoterma de Langmuir describe adecuadamente los comportamientos de adsorción de los materiales, excepto para CAPA debido a que modelo no describe adecuadamente los resultados experimentales. Con base en estos resultados, estos carbones fueron seleccionados para realizar las pruebas en reactor continuo. Ambos materiales trabajan igual o mejor que el carbón comercial, independientemente del modelo con que se analicen.
- 4) Por otra parte, las pruebas de adsorción en reactor continuo permitieron observar que los carbones CASH y CAPA muestran comportamientos similares y que las diferencias entre la eficiencia de adsorción no es significativa: tiempos de saturación y tiempos de ruptura respectivamente 11% y 13% de diferencia. Los resultados de estas pruebas se aplicaron para el escalamiento de un prototipo de adsorción, las dimensiones calculadas (0.7598 m de diámetro y 2.29 m de altura) son similares a las reportadas para equipos comerciales.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



- 5) En la estimación económica realizada para estos dos prototipos, considerando tres escenarios de destino final del carbón saturado (reposición total del adsorbente por material nuevo y disposición final del material agotado, regeneración del adsorbente por una empresa especializada, regeneración del adsorbente "In situ"), resulta más factible realizar una regeneración "In situ", ya que estos gastos representan el 34% en relación con el escenario 1. Comparando con el escenario 2, los gastos de regeneración "In situ", representan el 54% del total. Por lo anterior, se elegiría trabajar con el escenario 3 y utilizar como material adsorbente a CAPA, pues los costos por kilogramo son más bajos en relación a CASH.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



BIBLIOGRAFIA

1. A.P.H.A. (1998). "Standart Methods for the examination of water and wastewater". 17th ed. A.W.W.A., W.P.C.F.
2. A.W.W.A. (1999). "Practical experiences with ozone for organics control and disinfection" Seminar Proceedings B.
3. Anguiano Cortés, G..(2000). Producción de carbón activado a partir de materiales de desecho y su aplicación para la remoción de Hg contenido en agua. Tesis. Facultad de Química.
4. Arreguín J. E., Hernández L F. Producción de carbones activados a partir de materiales económicos y su aplicación para remoción de fenol y azul de metileno contenidos en agua. Tesis Facultad de Química. UNAM. 2002.
5. Bohem H.P.,(1996). Functional groups on the surfaces of solids. Angewandte. Chemie (International edition).
6. Chang R. Química. Sexta edición. McGrawHill. México.1999. 993pp.
7. Cookson J.T. (1978). Adsorption mechanisms: The chemistry of organic adsorption on activated carbon in "Carbon Adsorption Handbook". Edited by Cheremisnoff P.N. and Ellebursch F.
8. Crittenden J.C., Hand D.W., Acora H., Lykins B.W. Jr.(1987). Design considerations for CAG treatment of organic chemicals. AWWA.
9. Cruz J. F. Preparación de carbón activado. Tesis. Facultad de Química. UNAM.
10. Delthorne R.T., Masón A.F. (1986): "Porouse structure and adsorption properties on activated carbon". Dans Chemistry and physical carbon.AWWA.
11. Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R. Rao, I. A. Martin-Gullon Grukle. E. (2000). Activated Carbon in Environmental Applications. In Chemistry and Physics of Carbon . Edited by L.R. Radovic. Vol. 27. Marcel Dekker.
12. Environmental Protection Agency. Guidelines (1992).
13. Environmental Protection Agency . (1978). Guidelines.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

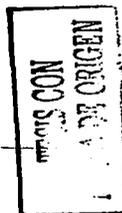


14. Grasso, C.G. (1997). El carbón activado granular en el tratamiento del agua. Aconcagua ediciones y publicaciones. Madrid.
15. Hernández M. A. (1990). Depuración de aguas residuales . Ed. Por la escuela de ingenieros de caminos de Madrid. España.
16. Irving N. S. y Lewis J. R.(1989). Dangerous Properties of industrial materials. Seven edition. E.U.A.
17. Jiménez Cisneros B.E.(2002). La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología. Ed. Limusa Noriega. México.
18. Linares-Solano, C. A., Salinas de Lecea, D. Cazorla-Amorós y. Martín-Gullón. I. (2000). Porosity Development during CO₂ and steam Activation in a fluidized Bed Reactor. Energy & Fuels, 14, 142-149.
19. Montgomery J. (1985). Water treatment Principles and Design. New york. Edited by J. Wiley.
20. Puri B.R. Kaistha B.C., Vardahn Y. (1973). Studies in surface chemistry of carbon blacks-VI.Adsorption isotherms of benzene on carbons associated with different surface oxygen complexes carbons.
21. Puri B.R., Bhardwa J.S., Kumar B., Mahajan O.P. (1973). Adsorption of phenol from aqueous solution by carbons as influenced by oxygen complexes. Indian Chem. Soc.
22. Ramírez Zamora R.M. (2000). Procesos de adsorción con carbón activado para el tratamiento de aguas. Informe Interno elaborado para el Instituto de Ingeniería.UNAM.
23. Reynolds, T., Richards P. (1994). Unit Operations and Process in Environmental Engineering 2ª Ed. PWS Pub. Monterey, California.
24. Rivera Ortiz A..(2001). Evaluación del método RSSCT para el diseño de unidades de adsorción con CAG para eliminar materia orgánica natural presente en efluentes clarificados de aguas naturales. Tesis. Facultad de Química.
25. Serrano T. (1992).Carbones industriales: métodos de obtención, propiedades y usos. Tesis. Facultad de Química. UNAM.
26. Serrano, T.(1992). "Carbones Industriales:métodos de obtención, propiedades y usos". F.Q. UNAM.
27. Smith, J.M. (1977). Ingeniería de la cinética química. Ed. Continental S.A. México.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



28. Metcalf & Eddy. (1988). Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. McGraw Hill. México.
29. Vega G. S. y Reynaga O. J. (1990). Evaluación epidemiológica de riesgos causados por agentes químicos ambientales. Ed. Limusa. México.
30. Weber W.J. (1979). Control de la calidad del agua. Procesos fisicoquímicos. Ed. Reverte. Barcelona.
31. Weber W.J. Jr., Wang C.K. (1978). Env. Sci.Tech.





ANEXO A

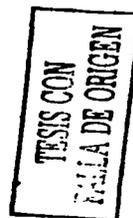
En este anexo se muestra la calibración de la bomba peristáltica que se utilizó para alimentar el agua a las minicolumnas en las pruebas de reactor continuo.

En la Tabla A.2 se muestran los valores utilizados para la calibración de la bomba. El flujo de alimentación era de 13 mL/min y tenía que permanecer constante a lo largo de la prueba, de ahí lo importante que era tener una buena calibración.

Tabla A.2 Valores para la calibración de la bomba peristáltica.

rpm	t (seg)	Vol.(mL)
99	32	13
95	34.2	13
80	41.4	13
70	47	13
60	55	13
57	56	13
55	60	13
53	61	13
50	64	13
45	73	13

En la Figura A.1 se muestran los valores graficados. Para un flujo de 13 mililitros por minuto, la velocidad corresponde de 55 rpm. Entonces se tiene que fijar la bomba a 55 rpm para tener el flujo deseado.



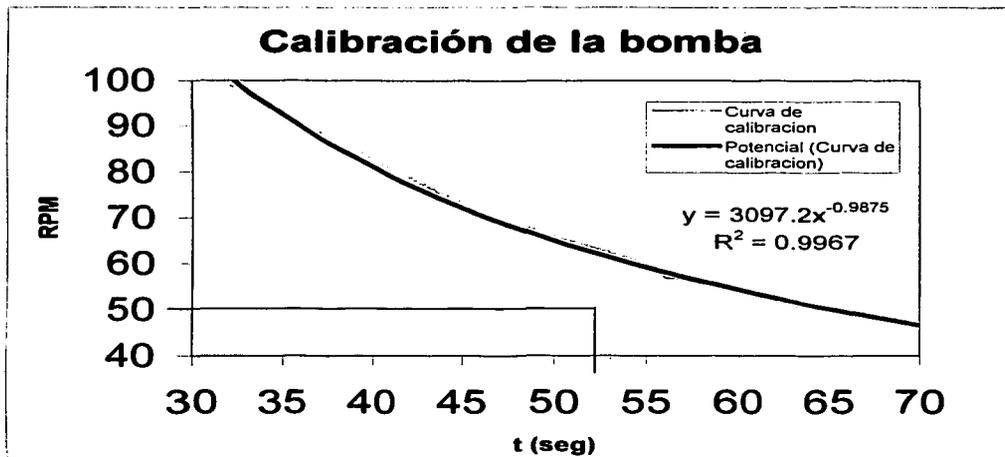


Figura A.1 Curva de calibración de la bomba peristáltica.

TESIS CON
MALLA DE ORIGEN



ANEXO B

TECNICAS DE CUANTIFICACION DE GRUPOS FUNCIONALES

INTRODUCCIÓN

El carbón puede existir en diferentes formas en estructuras cristalinas o amorfas. Los diamantes y el grafito son las formas en que mejor se conoce el carbón, y sus usos son bien conocidos y documentados. Las formas amorfas incluyen el carbón negro, las fibras de carbón y los carbones porosos, todos ellos se obtienen al calentar o quemar, bajo condiciones controladas, materiales carbonosos tales como el carbón, las cáscaras de coco, la madera, la turba, el lignito y el petróleo. El material carbonáceo es generalmente sólido y de origen natural.

Los carbones porosos se obtienen como un residuo después de extraer los componentes volátiles de los materiales carbónicos mediante un proceso térmico (calcinación) en ausencia del aire. Los productos más importantes son el coque y el carbón vegetal o animal y las industrias de hierro y acero los utilizan en grandes cantidades. El carbón vegetal o animal provee la materia prima para el carbón activado. El carbón vegetal o animal necesita un tratamiento más amplio con el fin de desarrollar la extensa estructura porosa interna que caracteriza el carbón activado.

La capacidad de adsorción se determina en gran parte por el grado de desarrollo de la estructura porosa interna, así como por la naturaleza de la superficie química del carbón (ácido o alcalino).

A pesar de que el carbón activado se puede preparar en el laboratorio partiendo de una gran cantidad de materiales, es común utilizar la cáscara de coco, la madera, el carbón y la turba en la producción comercial.

El método más común de activación del carbón es la producción de activación por medio de vapor, que se realiza en dos etapas. Primero el material se carboniza en un producto intermedio, cuyos poros son demasiado pequeños o demasiado contraídos como para que sean un adsorbente útil. Al aumentar la estructura porosa, para producir un área de superficie interna accesible, se logra una reacción del producto carbonizado con vapor a una temperatura entre los 800 °C y los 1,000 °C.

La reacción ocurre en todas las superficies internas del carbón por lo tanto, aumenta el tamaño del poro. El control de la temperatura es crítico. Si la temperatura es inferior a 800°C, la velocidad de la reacción es demasiado lenta, por lo que es poco económica (el costo de energía para abrir la estructura del poro aumenta mientras que el rendimiento de producción descende). La reacción es corrosiva cuando supera los 1,000°C, concentrándose en las capas externas de las partículas del carbón reduciendo el tamaño de cada partícula y dejando el interior inactivo.



El control cuidadoso del proceso de activación del vapor permite que el tamaño del poro se altere para ajustarse a una amplia gama de aplicaciones específicas. Para la adsorción de las moléculas más pequeñas en las soluciones líquidas, por ejemplo la purificación de agua, la estructura del poro obviamente no tiene que agrandarse tanto como para la adsorción de moléculas de mayor tamaño.

El carbón activado se puede producir en polvo, en gránulos en pellets y/o esferas. Se utilizan hornos de fundición o rotatorios o verticales dependiendo de las preferencias individuales de cada fabricante. Cuando las pruebas de laboratorio determinan que se disminuye el poder adsorbente, el carbón se puede reactivar en un horno (rotarios) y re utilizarse nuevamente.

MATERIAL

- 1 Soporte universal
- 1 Bureta graduada de 50 mL.
- 16 Matraces erlenmeyer de 250 mL.
- 5 Matraz aforado de 2 L.
- 8 matraz aforado de 50 mL.
- 5 pipetas volumétricas de 10mL.
- 5 tubos graduados de 5 mL.
- Espátula mediana de metal
- 1 pizeta de 500 mL. para agua destilada
- 1 pinzas para bureta
- 1 perilla
- 1 vidrio de reloj
- 1 pinzas para crisol
- 1 crisol de porcelana.
- 2 vasos de precipitados de 1 L.
- 1 embudo Buchner
- 1 matraz quitasato de 500 mL.
- 1 caja de papel filtro Whatman No.1 de 9cm.de Ø
- Manguera para vacío
- Parafilm
- Desecador.

EQUIPO

- Balanza analítica marca OHAUS Explorer
- Agitador circular
- Estufa de calentamiento





REACTIVOS

- Solución valorada comercial 0.1 N HCl, marca Baker 1 L.
- Solución .01 N NaOH, a preparar.
- Solución .01 N NaHCO₃, a preparar.
- Solución .01 N Na₂CO₃, a preparar.
- Solución .01 N NaOC₂H₃, a preparar.
- Indicador rojo de metilo a preparar.
- Coque.
- Coque activado con NaOH.
- Coque activado con H₃PO₄.
- Coque activado con ZnCl₂.
- Carbón comercial LQ 1000.
- Polvos residuales de planta de asfalto unidad 5.

PREPARACION DE SOLUCIONES.

Preparación de la solución 0.1 N de ácido clorhídrico (HCl).

No se preparó una solución de HCl, sino que se tomó una solución de la marca BAKER. Antes de poder utilizarla se valoró con carbonato de sodio (Na₂CO₃), esta titulación se describirá más adelante. Esta solución solo sirvió para titular la solución de hidróxido de sodio necesaria para titular la solución de HCl que se preparó con posterioridad. Esta solución se preparó de la siguiente manera:

El ácido tiene una masa molar de 36.45g/gmol, esto es un equivalente, 36.45g de HCl son 1 Normal. Para preparar una solución 0.1 N, se necesitan 3.645g de HCl; el ácido clorhídrico tiene una densidad relativa de 1.19, luego entonces:

densidad relativa = densidad del líquido/ densidad del agua.

densidad del agua = 1g/mL.

$d_{\text{HCl}} = 1.19$.

$1.19 = \text{densidad del HCl} / 1\text{g/mL}$

densidad del HCl = 1.19g/mL .

densidad = masa/volumen.

volumen = masa/densidad

volumen = $3.65\text{g} / 1.19\text{g/mL}$

volumen = 3.06 mL

El ácido clorhídrico esta al 36.5 %, entonces:

$3.06\text{ mL} \rightarrow 36.5\%$

$X\text{ mL} \rightarrow 100\%$

Se requieren 8.4 mL de ácido clorhídrico para preparar un litro de una solución 0.1 N; para preparar dos litros, se requieren: 16.8mL.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



Una vez hecho los cálculos se procedió a preparar la solución; la solución se preparó en la campana de extracción de gases para no respirar los vapores. Una vez aforado a dos litros en el matraz, se guardó la solución en un frasco de vidrio. Se agregó el volumen calculado con una pipeta serológica a un matraz aforado.

A continuación se procedió a preparar las soluciones de carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, hidróxido de sodio y etóxido de sodio (Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH , NaOC_2H_5):

Solución 0.1 N de carbonato de sodio.

Se prepararon dos litros de una solución 0.1 N de carbonato de sodio. Para ello se hicieron los cálculos como a continuación se describen:

Na_2CO_3 , con un masa molar de 105.99g/gmol
105.99 g de carbonato de sodio son un mol, un mol de Na_2CO_3 , tiene dos equivalentes.
1 equivalente = 52.45 g

Para preparar una solución 0.1N, se necesitan 5.245g de Na_2CO_3 . Esta cantidad sería para preparar 1 litro de solución; luego para preparar 2 litros de solución se tienen que agregar 10.599g de Na_2CO_3 .

Para preparar la solución se tuvo que secar el carbonato por su capacidad higroscópica. En una cápsula de porcelana se colocaron 20 gramos (aproximadamente) de carbonato de sodio en la estufa a una temperatura de 100°C durante dos horas. Después de las dos horas, con unas pinzas para crisol se sacó la cápsula y se colocó en un desecador para que se enfriara. Una vez frío, se procedió a pesar la cantidad de 10.6 g en la balanza analítica. Esto se hizo tomando un vaso de precipitado de 50 mL para colocar la cantidad a pesar. Una vez que se pesó la cantidad requerida se procedió a preparar la solución en un matraz aforado de dos litros.

Solución 0.1 N de bicarbonato de sodio.

El bicarbonato de sodio tiene un masa molar de 84.01 g/gmol.
84.01g = 1 equivalente = 1 Normal

Para preparar una solución 0.1 N de bicarbonato se necesitan 8.401g, esto sería en un litro; luego, para preparar dos litros de solución, se necesitan 16.802 g.

Antes de pesar la cantidad requerida de bicarbonato se tuvo que secar. El procedimiento de secado fue el mismo que para el carbonato de sodio, que se describió anteriormente. Una vez seco, se colocó en un desecador para que se enfriara y se peso del mismo modo que el carbonato. Después se preparó la solución en un matraz aforado de dos litros.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Solución 0.1 N de hidróxido de sodio.

Para preparar dos litros de una solución 0.1 N de hidróxido de sodio se hicieron los siguientes cálculos:

El NaOH tiene un peso molecular de 40g/gmol, 40g de sosa, son 1 equivalente. Para preparar una solución 0.1 Normal se necesitan 4 g (en un litro). Luego, para preparar dos litros, se requieren 8 gramos de NaOH. El pesado de las lentejas de sosa se hizo en un vaso de precipitados de 50 mL y se disolvieron en un matraz volumétrico de dos litros.

Una vez preparadas las soluciones anteriores, se almacenaron en frascos de vidrio limpios y secos para su posterior utilización. Nunca se deben dejar en los matraces, ya que, en el caso de la solución de sosa, se corre el riesgo que se selle el tapón.

Solución 0.1 Normal de etóxido de sodio.

Para preparar la solución de etóxido de sodio, primero se tuvo que preparar el etóxido (en polvo). Para ello se recurrió a la Facultad de Química para solicitar apoyo para la preparación del reactivo. En el Laboratorio 204 del área de Química Orgánica del Postgrado de la Facultad de Química se preparó el etóxido de sodio con la ayuda del Mtro. Blas Flores (Tel. 56-22-38-06).

El Maestro propuso preparar el reactivo mediante una reacción de sodio metálico y alcohol etílico:



En primer lugar se consiguió sodio metálico en el Edificio D del anexo de la Facultad de Química situado cerca de metro C.U.

El sodio estaba envasado en un recipiente cilíndrico de metal; las paredes interiores de este recipiente tienen grasa de silicona para evitar humedad, ya que el sodio metálico es muy reactivo en presencia de humedad. Cuando se destapó el envase se encontró que tenía mucho hidróxido de sodio y se procedió a removerlo con la ayuda de una espátula. Como resultado difícil esta operación se tuvo que romper el envase y sacar todo el material y fragmentarlo hasta encontrar el sodio metálico. Una vez que se llegó hasta donde se encontraba el sodio se procedió a pesar la cantidad de 6 gramos. Esto se hizo con muchas precauciones para evitar que el sodio reaccionara con la humedad del ambiente se puede mencionar que el sodio metálico restante se colocó en un frasco de vidrio color ámbar con benceno para evitar que reaccione con la humedad del medio ambiente. Una vez pesada la cantidad de sodio se colocó en un matraz bola de 250 mL que contenía aproximadamente 150 mL de alcohol etílico, se colocó y se montó sobre un baño de hielo. También se colocó una trampa de humedad que consistió en un tubo en forma de T con zeolita. Esta se coloca para atrapar la humedad del medio. La reacción se dejó durante tres horas al cabo de las

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



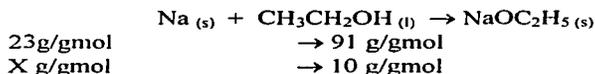
cuales se evaporó el exceso de alcohol en un rotavapor. Una vez evaporado el exceso de alcohol se desprendió el etóxido de sodio depositado de las paredes del matraz y, posteriormente ya obtenido el etóxido de sodio (NaOC_2H_5) libre de etanol se colocó en un envase de plástico. Ya en el laboratorio III del Instituto de Ingeniería se procedió a preparar la solución 0.1 N de etóxido de sodio.

Los cálculos para la preparación del etóxido y de la solución se hicieron de la siguiente manera:

Para preparar una solución 0.1 N de etóxido de sodio se tiene que:

Masa molar = 91 g/gmol

Esto es: 1 equivalente = 45.5g, en 1 litro, luego, para preparar dos litros de solución 0.1 N, se tiene que se necesitan 9.1 g.



Se necesitan 3 g aproximadamente de sodio metálico.

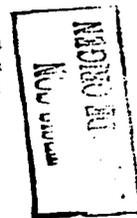
La preparación de la solución se hizo inmediatamente después de haber preparado el etóxido, pues este reactivo es muy inestable y se descompone en poco tiempo. El Mtro. Blas Flores recomendó utilizarlo antes de dos semanas, pues al término de ésta, el reactivo toma una coloración amarillenta, síntoma de la descomposición del etóxido. la solución se preparó en un matraz volumétrico de dos litros y posteriormente se colocó en un frasco de vidrio para posteriormente titularlo con HCl.

Preparación del indicador Rojo de Metilo.

Para preparar este indicador se consultó el libro de Química Analítica Cuantitativa del autor Fernando Orozco Díaz y se procedió de la siguiente manera:

Se pesaron 0.052 gramos de rojo de metilo en un vaso de precipitado de 50 mL. En un matraz volumétrico de 50 mL se colocaron 30 mL de alcohol etílico, y se agregó el rojo de metilo pesado; luego se aforó con agua destilada (20mL).

Los reactivos utilizados fueron de grado reactivo analítico de la marca BAKER. Se ignora la marca del sodio metálico, pues la etiqueta del envase estaba muy deteriorada. Para la preparación de las soluciones se utilizó agua destilada proveniente del destilador del laboratorio III del Instituto de Ingeniería, edificio 5.





Titulación de soluciones de HCl, Na₂CO₃, NaHCO₃, NaOH Y NaOC₂H₅

En primer lugar se valoró la solución que ya se tenía de HCl 0.1N para encontrar su normalidad verdadera mediante la técnica de una pesada con carbonato de sodio. Para ello se consultó al libro de Química Analítica Cuantitativa del autor Fernando Orozco Díaz.

Se pesaron 1.2831g de carbonato de sodio y se aforó en un matraz volumétrico de 250mL.

En una bureta de 50 mL se colocó la solución de ácido clorhídrico problema. Se colocaron alícuotas de 15 mL de la solución de carbonato de sodio y se agregaron a cada matraz, tres gotas de indicador rojo de metilo. A continuación se dejó caer poco a poco el ácido hasta que hubo un cambio de coloración. de un color rosado, a uno amarillo. Se utilizaron los siguientes mililitros:

Tabla A.3 Valoración de la solución de HCl

mL de Na ₂ CO ₃	mL gastados de HCl
15	14.7
15	14.6
15	14.5
15	14.4

Encontrando una normalidad verdadera de la solución de HCl de 0.09983 N. Conociendo la normalidad de este ácido, se procedió a titular las soluciones de Na₂CO₃, NaHCO₃, NaOH y NaOC₂H₅.

Para la titulación de la solución de sosa, se procedió a colocar la solución 0.09983 N de ácido en la bureta de 50mL y colocar alícuotas de 10mL de hidróxido de sodio en matraces de 250mL con tres gotas de indicador rojo de metilo en cada uno. Se encontraron los siguientes resultados:

Tabla A.4 Mililitros gastados en la titulación del NaOH

alícuotas de NaOH	mL gastados de HCl
10	9.6
10	9.6
10	9.5

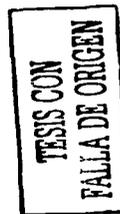
N_1 = normalidad del ácido = 0.09983.

V_1 = volumen gastado de ácido = $(9.6+9.6+9.5)/3=9.5666\text{mL}$.

N_2 = normalidad del hidróxido = ?

V_2 = volumen de hidróxido = 10mL.

$N_1 * V_1 = N_2 * V_2$





resolviendo para N_2 , se tiene que:
 $N_2 = 0.1043N$

Conociendo estas normalidades se procedió a titular la solución de ácido clorhídrico preparada de la siguiente manera:

En la bureta de 50mL se colocó la solución 0.1043N de NaOH y se colocaron alícuotas de 5mL de HCl con tres gotas de indicador en matraces de 250mL.

Tabla A.5 Titulación del HCl

Alícuotas de HCl	mL gastados de NaOH
5	5.4
5	5.4
5	5.1

Realizando los cálculos de la misma forma anterior:
 Normalidad del ácido preparado: 0.1105.

Llevando a cabo el mismo procedimiento para las otras soluciones con alícuotas de 10mL:

Tabla A.6 Titulación de las soluciones de Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ y NaOH

Solución	mL gastados de HCl	Normalidad de la solución
Na_2CO_3	10.0666	0.1112
$NaHCO_3$	7.7333	0.1709
NaOH	9.7666	0.2158

Se prepararon varias soluciones porque las primeras no fueron suficientes para terminar la técnica de cuantificación de grupos funcionales. A continuación se mencionan los cálculos que se realizaron para determinar la normalidad de las soluciones preparadas. La técnica de preparación de estas es la misma.

Titulación de solución de HCl: método de titulación de pesadas separadas: se pesa una cantidad determinada de carbonato de sodio en un matraz y se disuelve en un volumen de agua destilada. En este caso se pesaron 0.05299g de Na_2CO_3 en 10mL de agua destilada.

Tabla A.7 Titulación separadas

Alícuota de 10 mL de Na_2CO_3	Peso de Na_2CO_3	mL de HCl
1	0.0518g	6.6
2	0.0562g	7.5
3	0.0524g	6.9

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Realizando los cálculos: $N_{\text{HCl}} = 0.1442$.

Con esta solución con normalidad conocida, se dispuso a valorar las soluciones preparadas de Na_2CO_3 , NaHCO_3 , y NaOH . Con alícuotas de 5mL de solución.

Tabla A.8 Normalidad de las soluciones de Na_2CO_3 , NaHCO_3 y NaOH

Solución	mL gastados de HCl	Normalidad de la solución
Na_2CO_3	4.3666	0.098
NaHCO_3	5	0.1442
NaOH	3.45	0.0995

De nuevo se volvió a preparar más solución de NaOH para repetir la técnica de cuantificación del grupo funcional ácido número III. Para ello también se preparó más solución 0.1 N de HCl ; se siguieron las mismas instrucciones.

Para titular la solución de NaOH se usó ácido con una normalidad 0.1442.

Tabla A.9 Titulación del NaOH

Alícuotas de NaOH	mL gastados de HCl
5mL	3.6
5mL	3.6
5mL	3.6

Con ello se encontró una normalidad de : 0.1038N.

Para titular el ácido clorhídrico se usó NaOH 0.0995N.

Tabla A.10 Titulación del HCl

Alícuotas de HCl	mL gastados de NaOH
5mL	7.2
5mL	7.2
5mL	7.1

N_1 = normalidad de la sosa = 0.0995.

V_1 = volumen gastado de ácido = $(7.2+7.2+7.1)/3=7.1666\text{mL}$.

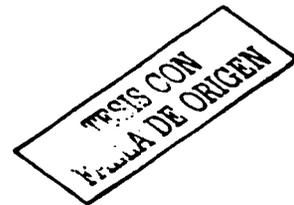
N_2 = normalidad del ácido = ?

V_2 = volumen del ácido = 5mL.

$N_1 * V_1 = N_2 * V_2$

resolviendo para N_2 , se tiene que:

$N_2 = 0.1426\text{N}$.





Para la titulación del etóxido de sodio, se hizo de la misma manera que las otras bases, utilizando ácido clorhídrico con una normalidad conocida.

Tabla A.11 Titulación del NaOC_2H_5

Alícuotas de HCl	mL gastados de NaOC_2H_5
5mL	14.7
5mL	14.7
5mL	14.9

Se encontró que la normalidad de la solución de etóxido de sodio fue de: 0.0485N.

Cuantificación de grupos funcionales

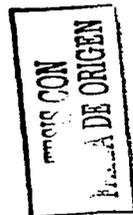
En esta técnica se van a cuantificar los grupos ácidos y básicos donde la técnica consiste en colocar 1g. de coques activados (coque, coque activado con H_3PO_4 , coque activado con NaOH , coque activado con ZnCl_2 , carbón comercial LQ 1000, polvos residuales de la planta de asfalto de la unidad 5.) en 50mL de soluciones 0.1N de NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , NaOC_2H_5 , donde se cuantificaron los grupos ácidos fuertes con una base débil y así sucesivamente hasta llegar a una base fuerte. Posteriormente se repitió la misma operación pero ahora con una solución de 0.1N de HCl para cuantificar el grupo básico. Para cada solución se hizo un duplicado y un blanco para tener una mejor certeza del experimento. Las muestras se colocaron en matraces de 250 mL, y éstos a su vez se colocaron en el equipo de agitación circular a 150 r.p.m. durante 72 hrs.

Al termino de la agitación se filtraron las muestras a una presión de vacío de 10 inhg en un émbudo buckner con papel whatman No. 1. Después de la filtración se procedió a la titulación. Las muestras de carbones que reaccionaron con las bases, se titularon con HCl 0.1N ;para los ácidos, se tituló con NaOH 0.1N. Tomando como indicador rojo de metilo.

Para determinar la cantidad de grupos funcionales, primero se tenía que conocer la concentración de las soluciones ácidas y básicas. Para ello se utilizó el blanco donde se conocían los mililitros que neutralizaban a una base o al ácido según el caso.

Llevándose acabo las titulaciones de todos los carbones activados donde a continuación se muestra la tabla comparativa.

Se realizaron los cálculos de concentraciones de grupos funcionales en los carbones de acuerdo a las siguientes fórmulas:





carbón neutralizado(meq/g. de ads) =

$$\frac{(N_{HCL} * V_{HCLmL} (V.BLANCOML. - V.GASTADOML.) * V.MUESTRAML/ALICUTAML.)}{\text{Peso del adsorbente}}$$

Peso del adsorbente

$$\begin{aligned} \text{GrI} &= C_{NaHCO_3} \\ \text{GrII} &= C_{Na_2CO_3} - C_{NaHCO_3} \\ \text{GrIII} &= C_{NaOH} - C_{Na_2CO_3} \\ \text{GrIV} &= C_{NaOC_2H_5} - C_{NaOH} \end{aligned}$$

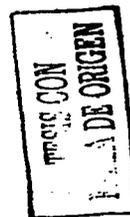
Tabla A.12 Resultados en titulaciones

muestra	peso adsorbente g	mL. gastados
blanco NaOH		3.5
		3.5
		3.5
NaOH polvos	1.0021	2.9
		3.0
		3.0
NaOH polvos	1.0018	2.8
		2.8
		2.8
NaOH Coque+H ₃ PO ₄	1.0019	2.9
		2.8
		2.9
NaOH Coque+H ₃ PO ₄	1.0003	2.8
		2.8
		2.8
blanco NaOH		3.5
		3.6
		3.5
NaOH Coque + NaOH	1.0009	3.0
		3.0
		2.9
NaOH Coque + NaOH	1.008	3.2
		3.2
		3.1
NaOH Coque + ZnCl ₂	1.002	2.7
		2.7
		2.7
NaOH Coque + ZnCl ₂	1.0012	2.5
		2.5
		2.4

TESIS CON
 TITULO DE ORIGEN



muestra	peso adsorbente g.	mL. gastados
blanco NaHCO ₃		5.3
		5.2
		5.2
NaHCO ₃ polvos	1.0024	4.4
		4.4
		4.4
NaHCO ₃ polvos	1.0054	4.3
		4.4
		4.4
NaHCO ₃ Coque+H ₃ PO ₄	1.0030	4.2
		4.2
		4.2
NaHCO ₃ Coque+H ₃ PO ₄	1.0028	4.1
		4.2
		4.2
blanco NaHCO ₃		5.3
		5.2
		5.2
NaHCO ₃ Coque +NaOH	1.0046	4.6
		4.5
		4.5
NaHCO ₃ Coque +NaOH	1.0061	4.5
		4.6
		4.6
NaHCO ₃ Coque +ZnCl ₂	1.0055	4.3
		4.4
		4.3
NaHCO ₃ Coque +ZnCl ₂	1.0005	4.4
		4.4
		4.4
blanco Na ₂ CO ₃		3.5
		3.6
		3.5
Na ₂ CO ₃ polvos	1.0027	3.0
		3.1
		3.0
Na ₂ CO ₃ polvos	1.0006	3.0
		3.0
		3.0
Na ₂ CO ₃ Coque+H ₃ PO ₄	1.0009	3.0
		2.9
		2.9





muestra	peso adsorbente g.	mL. gastados
Na ₂ CO ₃ Coque+H ₃ PO ₄	1.0067	3.0
		3.0
		3.0
blanco Na ₂ CO ₃		3.7
		3.6
		3.6
Na ₂ CO ₃ Coque + NaOH	1.0006	3.2
		3.2
		3.1
Na ₂ CO ₃ Coque + NaOH	1.0023	3.3
		3.3
		3.3
Na ₂ CO ₃ Coque + ZnCl ₂	1.0012	3.0
		3.0
		3.0
Na ₂ CO ₃ Coque + ZnCl ₂	1.0045	3.0
		3.0
		3.0
blanco HCL		7.5
		7.3
		7.3
HCL polvos	1.0012	6.4
		6.6
		6.5
HCL polvos	1.0025	5.8
		5.8
		5.8
HCL Coque+H ₃ PO ₄	1.0048	6.4
		6.6
		6.5
HCL Coque+H ₃ PO ₄	1.0062	6.4
		6.4
		6.4
blanco HCL		7.5
		7.4
		7.6
HCL Coque + NaOH	1.0007	5.8
		5.9
		5.9
HCL Coque + NaOH	1.0073	5.8
		5.9
		5.9
HCL Coque + ZnCl ₂	1.0024	6.3
		6.3
		6.3
HCL Coque + ZnCl ₂	1.0027	6.1
		6.2
		6.2

marca CON
 FALLA DE ORIGEN



Tabla A.13 Resultados de grupos funcionales

	GR-I	GR-II	GR-III	GR-IV	GR-BASICO
LQ-1000	0,6710354	0	0,281572771	0	0,99291488
repetición	0,57662701	0	0,282394844	0	0,95975504
COQUE	0,96022913	0	0,423633909	0	0,56156409
repetición	1,6788558	0	0,328408247	0	0,43045818
C+NaOH	1,00477802	0	0,040636111	0	1,62409613
repetición	0,95555253	0	0,04266743	0	1,61345478
C+ZnCL2	1,29070114	0	0,798220776	0	1,19114126
repetición	1,20101809	0	0,041111554	0	1,32316047
C+H3PO4	1,48556191	0	0,276263911	0	0,79219745
repetición	1,53388652	0	0,043083955	0	0,88998211
POLVOS UV	1,19874162	0	0	0	1,35823662
repetición	1,48877805	0	0	0	1,48877805

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



ANEXO C

COAGULACIÓN Y FLOCULACIÓN

Este proceso elimina en gran medida los parámetros como turbiedad, color, y DQO. Se debe elegir correctamente el coagulante y floculante ya que el tipo y la cantidad correcta mejora enormemente la eficiencia de este proceso.

En este caso se utilizó como coagulante sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$.

Material

Equipo de jarras
Potenciómetro
Pipeta de 1 mL
Propipeta
Tina de plástico

Reactivos

Sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$

Solución madre de Sulfato de Aluminio de 439.2 g/L (40%) Y 8% (dilución 1:5 de la solución madre).

Preparación de soluciones

Sulfato de aluminio:

Hacer una dilución de 1:5 (5 mL en 25 mL) de la solución madre de $Al_2(SO_4)_3$ al 40%

Procedimiento

- Se agrega ácido sulfúrico para bajar el pH a 6 para sulfato de aluminio, este procedimiento se realiza agregando poco a poco el ácido y midiendo con el potenciómetro hasta llegar al valor deseado.
- Una vez llevada la muestra o las muestras a pH 6 500 mL en vasos de pp de 100 mL. Se añade la cantidad necesaria y/o establecida de coagulante equivalente en este caso a 0.1 mL o 2.5 mg/L.
- Se agita por espacio de 30 segundos a una velocidad de 100 rpm y posteriormente se baja la velocidad a 30 rpm agregando la cantidad de floculante en diferentes dosis o dosis óptimas por un tiempo de ½ hora.
- Pasado este tiempo se retira la agitación y se deja reposar la muestra o muestras de 20 a 30 minutos. Nota: tener cuidado de no mover la muestra inclusive al realizar las pruebas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



- Finalmente, se toma una muestra de la superficie del líquido "sin agitar la muestra o moverla lo menos posible" y se realiza la obtención de todos los parámetros anteriores: pH, turbiedad, color real y aparente, DQO

Cálculos

1) Determinación de los volúmenes de soluciones de reactivos para realizar prueba de jarras.

Sulfato de aluminio:

PM de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 341.6 \text{ g/g mol}$

PM de Al = 53.96 g/g mol

Concentración de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en la solución madre = 439.2 g/L

1.a) Cálculo de la concentración de Al^{3+} (mg/L), en la dilución (1:5) de la solución madre de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (43.9 g/L).

De la dilución 1:5 de la solución madre obtenemos una concentración para el Al^{3+} de $13,874 \text{ mg de Al/L}$.

1.b) Con la ecuación de $C_1V_1 = C_2V_2$, se calcula el volumen a adicionar (V_1) a 500 mL de muestra.

$C_1 = 13,874 \text{ mg de Al/L}$

$V_2 = 500 \text{ mL de agua a tratar}$

$C_2 =$ Dosis a determinar en este caso fueron (20, 25, 30, 35, 40, 50)

Tabla A.1 Dosis de floculante establecidas

Dosis (C2)	mL de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
20	1.44
25	1.801
30	2.162
35	2.522
40	2.883
50	3.603

Para el caso del pretratamiento de este estudio, se realizaron varias pruebas encontrándose una dosis óptima de 20, que corresponde a $1.44 \text{ mL de Al}_2(\text{SO}_4)_3$ por cada litro de agua a tratar.

