



FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

REMOCIÓN DE CROMO III DE AGUAS DE CURTIDO MEDIANTE LA
UTILIZACIÓN DEL EXOESQUELETO DEL CAMARÓN

AUTORA

María Fernanda Morales Enríquez

AÑO

2019



FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

REMOCIÓN DE CROMO III DE AGUAS DE CURTIDO MEDIANTE LA
UTILIZACIÓN DEL EXOESQUELETO DEL CAMARÓN

Trabajo de Titulación presentado en conformidad con los requisitos
establecidos para optar por el título de Ingeniera Ambiental en Prevención y
Remediación.

Profesor Guía

MSc. Daniel Hernán Hidalgo Villalba

Autora

María Fernanda Morales Enríquez

Año

2019

DECLARACIÓN DEL PROFESOR GUÍA

"Declaro haber dirigido el trabajo, Remoción de cromo III de aguas de curtido mediante la utilización del exoesqueleto del camarón, a través de reuniones periódicas con la estudiante María Fernanda Morales Enriquez, en el semestre 201910, orientando sus conocimientos y competencias para un eficiente desarrollo del tema escogido y dando cumplimiento a todas las disposiciones vigentes que regulan los Trabajos de Titulación".

Daniel Hernán Hidalgo Villalba

Magister en Ciencias, Especialización Ingeniería Ambiental

CC: 180191444-9

DECLARACIÓN DEL PROFESOR CORRECTOR

"Declaro haber revisado este trabajo, Remoción de cromo III de aguas de curtido mediante la utilización del exoesqueleto del camarón, del María Fernanda Morales Enriquez, en el semestre 201910, dando cumplimiento a todas las disposiciones vigentes que regulan los Trabajos de Titulación".

Viviana Pavlova Sigcha Teran

Máster en Gestión Integral del Agua

CC: 1722216163

DECLARACIÓN DE AUTORÍA DEL ESTUDIANTE

“Declaro que este trabajo es original, de mi autoría, que se han citado las fuentes correspondientes y que en su ejecución se respetaron las disposiciones legales que protegen los derechos de autor vigentes.”

María Fernanda Morales Enríquez

CC 1720963717

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por darme la fortaleza y sabiduría para terminar este proyecto de investigación. A mis padres Edison y Soledad por ser el pilar fundamental, por siempre brindarme su apoyo incondicional en cada etapa de mi vida ellos han sido y serán el mejor ejemplo de vida a seguir.

A mis hermanos Edison y Gabriela por su constante ayuda y consejos brindados.

A Andrés Alexander por brindarme siempre su ayuda cuando lo he necesitado.

A mi profesor tutor, Daniel Hidalgo por haber sido una guía constante en el desarrollo de este trabajo y por brindarme la oportunidad de seguir creciendo para el cumplimiento de mis metas.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mis padres que gracias a su total apoyo y amor he podido culminar una meta muy importante en mi vida, todo se lo debo a ellos. Por sus valores impartidos que me han forjado a ser una persona de bien y por enseñarme que todo esfuerzo vale la pena si se trabajó con dedicación y pasión.

RESUMEN

La elaboración del presente trabajo de titulación demuestra el estudio de la remoción de cromo que se encuentra en las aguas de curtiembre de la fase de curtido, para lo cual se realizaron ensayos experimentales basados en la adsorción de cromo utilizando la cáscara de camarón como material adsorbente el cual es similar a la celulosa, este material contiene un 40% de quitina que se encuentra inmersa en el exoesqueleto del crustáceo, para el proceso se realizaron pruebas batch que contendrían agua preparada con sal de cromo a diferentes concentraciones y el material adsorbente limpio, seco y triturado en diferentes cantidades, para de esta manera obtener un punto de equilibrio de adsorción entre el adsorbente y el adsorbato en un periodo de tiempo 24 horas. Para la medición de los resultados se utilizó el método colorimétrico con el uso de EDTA, para medir la absorbancia de cromo en cada muestra.

Al obtener las concentraciones finales los datos fueron procesados, de esta manera se estimó que el modelo de isoterma de Langmuir y Freundlich fue el más óptimo ya que se ajustó de mejor manera al equilibrio de la adsorción y las variables tenían relación significativa con los datos obtenidos.

Posteriormente se trabajó con columnas de adsorción que contenían diferentes alturas de lecho fijo de cáscara de camarón para poder tratar diferentes caudales el agua residual de la industria de curtiembre, que tuvo una concentración inicial de 24000 mg/l, para esto se realizó el tratamiento del agua contaminada, obteniendo de tal manera las curvas de ruptura correspondientes, además se estableció el tiempo de ruptura por cada ensayo, obteniendo de la manera una remoción de cromo III del 90%.

Finalmente se aplicó el modelo de Bohart y Adams de sistema continuo con lecho fijo de adsorbente, como base para poder determinar las ecuaciones para cada constantes q_0, D_0, K_1 . Para el análisis de estos resultados se realizó una linealización de las ecuaciones para poder ver por medio de regresión lineal la significancia que tuvieron las variables con los datos obtenidos mismos que reflejaron un nivel de confianza del 95%.

ABSTRACT

The preparation of the present titration work demonstrates the study of the removal of chromium found in the tannery waters of the tanning phase, for which experimental tests were carried out based on the adsorption of chromium using the shrimp shell as an adsorbent material. which is similar to cellulose, this material contains 40% of chitin that is immersed in the exoskeleton of the crustacean, for the process batch tests were carried out that would contain water prepared with chromium salt at different concentrations and the clean adsorbent material, dry and crushed in different amounts, in order to obtain an adsorption equilibrium point between the adsorbent and the adsorbate in a period of 24 hours. For the measurement of the results, the colorimetric method with the use of EDTA was used to measure the absorbance of chromium in each sample.

When obtaining the final concentrations the data were processed, in this way it was estimated that the Langmuir and Freundlich isotherm model was the most optimal since it was adjusted better to the equilibrium of the adsorption and the variables had a significant relationship with the data obtained.

Later, we worked with adsorption columns that contained different heights of fixed bed shrimp shell to be able to treat different flows of wastewater from the tanning industry, which had an initial concentration of 24000 mg / l, for this the treatment of the contaminated water, obtaining in this way the corresponding rupture curves, in addition the time of rupture was established for each test, obtaining in the way a removal of chromium III of 90%.

Finally, the model of Bohart and Adams of continuous system with fixed bed of adsorbent was applied, as a basis to be able to determine the equations for each constant q_0, D_0, K_1 . For the analysis of these results, a linearization of the equations was performed in order to see by means of linear regression the significance that the variables had with the data obtained, which reflected a confidence level of 95%.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Marco referencial	4
1.3. Objetivo general.....	4
1.4. Objetivos específicos.....	4
1.5. Alcance	5
1.6. Justificación.....	5
2. MARCO TEORICO	6
2.1 Industria de curtiembre.....	6
2.2. Proceso de curtido de cuero	9
2.2 .1. Tipos de curtido	10
2.3. Aguas residuales de la industria del cuero.....	11
2.3.1. Composición de las aguas residuales de curtiembre	12
2.3.2. Parámetros relevantes para la evaluación en efluentes de curtido..	13
2.4. Tipos de tratamientos convencionales en las aguas de curtiembre.....	16
2.4.1. Tratamiento mecánico	16
2.4.2. Homogeneización	16
2.4.3. Decantación primaria	16
2.4.4. Precipitación del cromo.....	17
2.4.5. Precipitación de proteínas.....	17
2.4.6. Coagulación-floculación	17
2.5. La operación de Adsorción.....	18
2.5.1. Isotermas de adsorción.....	18
2.5.2. Tipos de las isotermas de adsorción.....	19
2.5.3. Columnas de adsorción	20
2.5.4. Curva de ruptura	21
2.5.5. Factores que pueden afectar a la adsorción	22

2.6 Adsorción de flujo continuo a través de un lecho fijo: El Modelo de Bohart y Adams	24
2.7 Tiempo de saturación del lecho	26
2.7.1. Tiempo de saturación vs la altura del lecho	26
2.9. Construcción de la gráfica con los datos experimentales obtenidos ..	28
2.10. Bioadsorción	29
2.10.1. Clases de bioadsorción.....	30
2.10.1. Ventajas de la bioadsorción.....	31
2.11. Propiedades de los biopolímeros	31
2.12. Quitina	31
2.12.1. Características de la quitina.....	32
2.12.2. Estructura de la quitina	33
2.13. Desechos de exoesqueleto de crustáceos.....	34
3. METODOLOGÍA	35
3.1. Caracterización del agua de curtiembre	35
3.2. Proceso colorímetro de determinación de cromo	36
3.3. Preparación del material adsorbente.....	38
3.4. Densidad real	39
3.5. Densidad aparente	40
3.6. Determinación de Isotermas por medio de pruebas batch	40
3.7. Análisis de regresión lineal	42
3.8. Uso y aplicación en las columnas de adsorción.....	42
3.8.1. Lecho para cada columna de adsorción	43
3.8.2. Determinación de los caudales del agua contaminada	43
3.9. Construcción de la curva de ruptura.....	44
3.10. Modelo de Bohart y Adams	45
3.10.1. Determinación del tiempo de saturación del lecho.....	45
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
4.1. Densidad aparente	46
4.2. Densidad real	46

4.3. Porosidad.....	47
4.4. Preparación de las concentraciones en estado batch.	47
4.5. Curva de calibración.....	49
4.5.1. Análisis de regresión lineal para la curva de calibración	50
4.6. Análisis de las isotermas.....	51
4.6.1. Lectura de la absorbancia.....	52
4.6.2. Concentración de cromo en equilibrio.....	52
4.6.3. Cantidad de cromo (mg)	53
4.6.4. Concentración del contaminante en el adsorbente (q mg/g)	53
4.7. Medición del pH.....	54
4.8. Isoterma lineal	55
4.8.1. Regresión lineal	55
4.9. Isoterma Langmuir	57
4.9.1. Regresión lineal	58
4.10. Isoterma Freundlich	60
4.10.1. Regresión lineal	60
4.11. Isoterma combinada Langmuir – Freundlich con $n = 1.8$	62
4.11.1. Regresión lineal	63
4.12. Isoterma combinada Langmuir – Freundlich con $n = 1.5$	64
4.12.1. Regresión lineal	65
4.13. Caudales promedio de trabajaron	67
4.14. Curvas de ruptura en pruebas de estado continuo en las columnas de adsorción.....	68
4.15. Análisis de regresión lineal con respecto al tiempo Vs altura del lecho.	86
4.16. Procesamiento de la Isoterma	95
4.16. Determinación de las constantes	96
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	106
5.1 Conclusiones	106
5.2 Recomendaciones.....	107

REFERENCIAS	109
ANEXOS.....	114

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Descripción general del proceso de la obtención de cueros.	7
Tabla 2. Carga de contaminantes más frecuentes en los procesos curtido al cromo y curtiente vegetal.	13
Tabla 3. Pesos reales obtenidos en la balanza analítica.	37
Tabla 4. Concentraciones de cromo y cantidades de adsorbente utilizados.	41
Tabla 5. Esquema de las variables de trabajo.	44
Tabla 6. Concentraciones con las que se trabajaron.	50
Tabla 7. Análisis de regresión lineal para la curva de calibración.	50
Tabla 8. Análisis de varianza para la curva de calibración.	51
Tabla 9. Estadístico t para la curva de calibración.	51
Tabla 10. Datos obtenidos de la absorbancia.	52
Tabla 11. Concentración de cromo en equilibrio (C eq mg/L).	52
Tabla 12. Cantidad de cromo (mg).	53
Tabla 13. Concentración de cromo en la cascara de camarón. (q mg/g).	53
Tabla 14. Datos de la concentración en equilibrio respecto a la Isoterma Lineal.	55
Tabla 15. Análisis de regresión lineal en la Isoterma Lineal.	55
Tabla 16. Análisis de varianza en la Isoterma lineal.	56
Tabla 17. Estadístico t de la Regresión Lineal.	56
Tabla 18. Datos de la concentración en equilibrio respecto a la Isoterma Langmuir.	57
Tabla 19. Análisis de regresión lineal en la Isoterma Langmuir.	58
Tabla 20. Análisis de varianza en la Isoterma Langmuir.	59
Tabla 21. Estadístico t de la Regresión Langmuir.	59
Tabla 22. Datos de la concentración en equilibrio respecto a la Isoterma de Freundlich.	60
Tabla 23. Análisis de regresión lineal en la Isoterma Freundlich.	60
Tabla 24. Análisis de varianza en la Isoterma Freundlich.	61
Tabla 25. Estadístico t de la Regresión Freundlich.	61
Tabla 26. Datos de la concentración en equilibrio respecto a la Isoterma combinada con n=1.8.	62
Tabla 27. Análisis de regresión lineal en la Isoterma Freundlich- Langmuir con n=1.8.	63
Tabla 28. Análisis de varianza en la Isoterma Freundlich-Langmuir con n=1.8.	63
Tabla 29. Estadístico t de la Regresión Freundlich- Langmuir con n=1.8.	63

Tabla 30. Datos de la concentración en equilibrio respecto a la Isoterma combinada con $n = 1.5$	64
Tabla 31. Análisis de regresión lineal en la Isoterma Freundlich- Langmuir con $n=1.5$	65
Tabla 32. Análisis de varianza en la Isoterma Freundlich- Langmuir con $n=1.5$	66
Tabla 33. Estadístico t en la Isoterma Freundlich- Langmuir con $n=1.5$	66
Tabla 34. Caudales promedio	67
Tabla 35. Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.14 m/h y altura del lecho de 0.3 m.	68
Tabla 36. Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.148014393 m/h y altura del lecho de 0.6 m.....	70
Tabla 37. Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.14m/h y altura del lecho de 0.8 m.	71
Tabla 38. Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.19 m/h y altura del lecho de 0.3 m	73
Tabla 39. Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.19 m/h y altura del lecho de 0.6m	74
Tabla 40. Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.19 m/h y altura del lecho de 0.8 m	76
Tabla 41. Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.19 m/h y altura del lecho de 0.3 m	77
Tabla 42. Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.19 m/h y altura del lecho de 0.6 m	79
Tabla 43. Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.19 m/h y altura del lecho de 0.8 m	80
Tabla 44. Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.36 m/h y altura del lecho de 0.3 m	82
Tabla 45. Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.36 m/h y altura del lecho de 0.6 m	83
Tabla 46. Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.36 m/h y altura del lecho de 0.8 m	85
Tabla 47. Primer ensayo Altura Vs Tiempo	87
Tabla 48. Análisis de regresión lineal en el primer ensayo	87
Tabla 49. Análisis de varianza en el primer ensayo	88
Tabla 50. Estadístico t en el primer ensayo.....	88
Tabla 51. Segundo ensayo Altura Vs Tiempo	89
Tabla 52. Análisis de regresión lineal en el segundo ensayo	89
Tabla 53. Análisis de varianza en el segundo ensayo	90
Tabla 54. Estadístico t en el segundo ensayo	90
Tabla 55. Tercer ensayo Altura Vs Tiempo	91

Tabla 56. Análisis de regresión lineal en el tercer ensayo.....	91
Tabla 57. Análisis de varianza en el tercer ensayo	92
Tabla 58. Estadístico t en el tercer ensayo.....	92
Tabla 59. Cuarto ensayo Altura Vs Tiempo.....	93
Tabla 60. Análisis de regresión lineal en el cuarto ensayo	93
Tabla 61. Análisis de varianza en el cuarto ensayo.....	94
Tabla 62. Estadístico t en el cuarto ensayo	94
Tabla 63. Esquema de las columnas de adsorción	95
Tabla 64. Constantes del modelo Bohart y Adams.....	96
Tabla 65. Modelo para la constante q_0	97
Tabla 66. Linealización de la ecuación en la capacidad máxima de adsorción	97
Tabla 67. Análisis de regresión lineal para la capacidad máxima de adsorción q_0	98
Tabla 68. Análisis de varianza para la capacidad máxima de adsorción q_0	99
Tabla 69. Estadístico t para la capacidad máxima de adsorción q_0	99
Tabla 70. Modelo para la constante D_0	100
Tabla 71. Linealización de la ecuación en la zona de transferencia de masa.....	100
Tabla 72. Análisis de regresión lineal para la zona de trasferencia de masa.....	101
Tabla 73. Análisis de varianza para la zona de trasferencia de masa	102
Tabla 74. Estadístico t para la zona de trasferencia de masa	102
Tabla 75. Modelo para la constante K_1	103
Tabla 76. Linealización de la ecuación en la constante de adsorción K_1	103
Tabla 77. Análisis de regresión lineal para la constante de adsorción (K_1)	104
Tabla 78. Análisis de varianza para la constante de adsorción (K_1)	104
Tabla 79. Estadístico t para la constante de adsorción K_1	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Pretratamiento de las aguas de curtido.	12
Figura 2. Composición de efluentes en curtiembres.	12
Figura 3. Trasferencia de contaminantes en el proceso de adsorción.	21
Figura 4. Modelo de adsorción con la curva de ruptura.	22
Figura 5. Trasferencia de masa del adsorbato en la fase líquida hacia el adsorbente.	24
Figura 6. Estadístico t para la constante de adsorción K_1	26
Figura 7. Representación del tiempo en función de la altura del lecho.	29
Figura 8. Distribución de la quitina en el exoesqueleto de los crustáceos.	32
Figura 9. Quitina presente en distintos organismos.	33
Figura 10. Estructura química de la quitina.	34
Figura 11. Estructura química de la celulosa.	34
Figura 12. Estructura química de la celulosa.	35
Figura 13. Método colorimétrico.	38
Figura 14. Pruebas batch con el material adsorbente y el adsorbato.	42
Figura 15. Columnas de adsorción.	43
Figura 16. Concentración vs absorbancia en pruebas batch.	50
Figura 17. Cáscara de camarón con 4000 y 5000 ppm de cromo III vistas en el estereomicroscopio.	54
Figura 18. Concentración en equilibrio entre miligramos de adsorbente vs litro de adsorbato.	55
Figura 19. Concentración en equilibrio entre miligramos de adsorbente vs litro de adsorbato.	58
Figura 20. Concentración en equilibrio entre miligramos de adsorbente vs litro de adsorbato.	60
Figura 21. Concentración en equilibrio entre miligramos de adsorbente vs litro de adsorbato con $n=1.8$	62
Figura 22. Concentración en equilibrio entre miligramos de adsorbente vs litro de adsorbato con $n=1.5$	65
Figura 23. Tiempo de ruptura utilizando una altura de lecho de 0.3 m y una velocidad de 0.14 m/h.	69
Figura 24. Tiempo de ruptura con un lecho del 0.6 m y una velocidad de 0.14 m/h.	71
Figura 25. Tiempo de ruptura con velocidad 0.14 m/h y altura del lecho de 0.8 m.	72
Figura 26. Tiempo de ruptura con una velocidad de 0.19 m/h y un lecho adsorbente de 0.3 m.	74
Figura 27. <i>Tiempo de ruptura con una velocidad de 0.19 m/h y 0.6 m de altura de lecho adsorbente.</i>	75

Figura 28. Tiempo de ruptura con una velocidad de 0.19 m/h y un lecho adsorbente de 0.8 m.	77
Figura 29. <i>Tiempo de ruptura una velocidad de 0.19 m/h y una altura de lecho adsorbente de 0.3 m.</i>	78
Figura 30. Tiempo de ruptura con velocidad 0.19 m/h y altura del lecho de 0.6m.....	80
Figura 31. <i>Tiempo de ruptura con velocidad 0.19 m/h y altura del lecho de 0.8 m.</i>	81
Figura 32. Tiempo de ruptura con velocidad 0.36 m/h y altura del lecho de 0.3 m.....	83
Figura 33. <i>Punto de ruptura con velocidad 0.36m/h y altura del lecho de 0.6 m.</i>	84
Figura 34. Tiempo de ruptura con velocidad 0.36 m/h y altura del lecho de 0.8 m.	86
Figura 35. Tiempo Vs altura primer ensayo.....	87
Figura 36. Tiempo Vs altura segundo ensayo.	89
Figura 37. Tiempo Vs altura tercer ensayo.....	91
Figura 38. Tiempo Vs altura cuarto ensayo.	93
Figura 39. Capacidad máxima de adsorción de la cáscara de camarón.....	97
Figura 40. Linealización de la ecuación para q_0	98
Figura 41. Zona de transferencia de masa.....	100
Figura 42. Linealización de la ecuación para D_0	101
Figura 43. Linealización de la ecuación para K_1	103
Figura 44. Constante de adsorción.	104

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

Durante las últimas décadas se ha podido evidenciar a nivel mundial la constante contaminación hacia los recursos hídricos a causa de las actividades antrópicas del hombre como las industrias, la agricultura, la medicina y también por fuentes naturales que, por lo general son medios poco significativos y no pueden llegar a concentraciones altas de contaminación (Damià & López, 2008). Esta contaminación se debe principalmente, al inadecuado manejo de los residuos contaminantes alterando a este medio y a los demás recursos que lo rodean.

El recurso agua, siempre se lo ha considerado como un medio vital para todo ser vivo, al que se debe cuidar, conservar y remediar. Toda industria que realice descargas de aguas contaminadas debe realizar un tratamiento previo, que permita cumplir con los parámetros determinados por la autoridad reguladora ambiental (Ley Orgánica de Recursos Hídricos Usos y Aprovechamiento del Agua, 2014, Art. 107).

En varios países de Latinoamérica se utilizan compuestos de metales pesados con fines industriales, mismos que presentan un alto riesgo en cuanto a la salud del hombre; principalmente causan enfermedades crónicas en aquellas personas que se encuentran trabajando en áreas de exposición, a más de que se genera contaminación del medio ambiente. Es el caso del cromo, elemento que presenta riesgo ya que, si se trabaja con altas concentraciones, resultará perjudicial para la salud generando problemas en la piel, como es el caso de la dermatitis aguda o también problemas pulmonares, asma y bronquitis que pueden terminar en cáncer; obviamente, el riesgo dependerá del tiempo de exposición y de la cantidad de dosis inhalada o que haya estado en contacto con la persona afectada (Pueyo, 2016, p.63).

Se ha evidenciado que Latinoamérica está constituida en gran parte por países que se encuentran en vías de desarrollo, en los que los recursos económicos

son limitados para la implementación de procesos avanzados que permiten mitigar la contaminación que aqueja de manera grave al medio ambiente, utilizándose en su mayoría técnicas convencionales de depuración del agua residual, lo que conlleva a que el porcentaje de purificación sea limitado. Por otra parte, es importante mencionar la cultura del manejo de agua la cual establece alternativas que se basan en la recuperación de los sistemas de medios hídricos en general (Yan & Chen, 2015).

En vista de esto, surge el uso de metodologías sostenibles o sustentables que tratan aguas industriales contaminadas que contengan altas cantidades de metales pesados y material orgánico, metodologías que pueden llegar a ser más eficientes y económicas incluso que las técnicas convencionales, uno de estos casos es el uso de quitina como material adsorbente, la misma que se encuentra en el exoesqueleto de los crustáceos.

También cabe recalcar que estos residuos representan un grave problema en los países en proceso de desarrollo, por lo que cada año entre 6 y 8 millones de toneladas del exoesqueleto de cangrejos y camarones son vertidos en quebradas o rellenos sanitarios (Yan & Chen, 2015), sin hacer un buen aprovechamiento de sus altas propiedades de depuración al convertirlo en polvo molido para remoción de contaminantes, esta tecnología se aplica para aguas altamente contaminadas con metales pesados como son las aguas provenientes de las industrias de curtiembre.

El Ecuador es uno de los principales productores y exportadores de camarón en el mundo, produciendo al año 154.885 TM, con ingresos económicos semestrales de 1.116,314 millones (Muñoz, Durán, & González, 2017). Esto representa una elevada generación de desechos causando problemas en el suelo, como infiltración de lixiviados y contaminación de las aguas subterráneas. Estos subproductos deben ser aprovechados mediante mecanismos amigables con el medio ambiente.

Respecto de la industria de la curtiembre, el Ecuador es uno de los países con una tasa alta de producción de cuero. Actualmente se procesan entre 350 mil cueros al año; entre el 2011 y 2012 esta industria ha experimentado un crecimiento del 8,6%, debido a que se ha elevado la demanda de artículos de cuero, desarrollándose una alta amenaza en la contaminación en el medio natural, como alteración de ciclos de vida en el agua, alta presencia de cromo, aluminio, materia orgánica, colorantes, problemas en la salud de los trabajadores entre otros (Salinas, 2014, p.21, 22).

En varios estudios se ha demostrado que al emplear recursos naturales en el tratamiento de aguas residuales se podría disminuir el valor de turbidez en 55%, los sólidos suspendidos en 89%, la demanda biológica de oxígeno en 33,3% y la demanda química de oxígeno en 58,7%; mientras que, en prácticas convencionales que utilizan sustancias químicas establecen porcentajes de remoción de sólidos suspendidos del 80%, de demanda química de oxígeno del 79% y de demanda bioquímica de oxígeno del 34%. Haciendo una comparación de esto su variación es significativa por lo que es conveniente utilizar técnicas naturales (Duarte, 2009).

Así pues, el presente estudio trata de evidenciar la eficiencia y la diferencia en la utilización de metodologías convencionales y naturales, enfocándose básicamente en la problemática del país con respecto a estas industrias y que son foco de contaminación a causa de la mala disposición de sus residuos. En el mismo sentido, establecer alternativas de aprovechamiento de los recursos e implementación en metodologías que sustentan la problemática de la contaminación, por otro lado la investigación trata de conocer la eficiencia del proceso para tener más opciones eficientes para el tratamiento de aguas contaminadas provenientes de la industria.

1.2. Marco referencial

La producción de cuero es una de las principales industrias que se ha desarrollado en el Ecuador, paralelamente, esta industria ha venido dejando constantes problemas a nivel hídrico afectando en su mayoría al medio ambiente, ya que no todas las industrias de cuero tienen una buena disposición de las aguas residuales. Cabe recalcar que las aguas residuales industriales representan 55,2 millones de m³/año, lo que equivale al 9,8% del volumen de descargas que ingresan al Océano Pacífico (SGAC, 2007), de este volumen solo el 8 % recibe un tratamiento convencional (Cabrera, Garcés y Paredes, 2012, p.5).

Si se utilizan metodologías sustentable para el tratamiento de las aguas de curtiembre y se contrarresta el uso de los químicos convencionales, se podrá reducir el índice de contaminación de esta industria; además de que los costos económicos para este proceso serán significativamente más bajos que en el proceso tradicional, de tal manera existiría una alternativa más para el tratamiento de las aguas de curtiembre que con sus altos rangos de materia orgánica y elementos químicos como el cromo, entre otros, perjudican gravemente a la salud del trabajador y las condiciones biológicas y físicas de la naturaleza.

1.3. Objetivo general.

Estudiar las condiciones para la remoción de Cromo III de aguas de curtido, mediante la utilización del exoesqueleto de camarón.

1.4. Objetivos específicos.

- Establecer el modelo de isoterma de adsorción que se ajuste al equilibrio entre el exoesqueleto del camarón y el cromo III.

- Establecer el modelo de remoción de Cromo III del agua residual, en un sistema continuo a través de un lecho fijo del adsorbente.

1.5. Alcance

Se pretende estudiar la capacidad de adsorción del cromo III, presente en aguas de curtido, utilizando el exoesqueleto del camarón, como material adsorbente; a través del establecimiento del modelo de isoterma de adsorción que se ajusta al proceso, y del establecimiento de un modelo de adsorción para procesos de remoción continuos a través de lechos adsorbentes fijos. Para esto, se recolectó las cáscaras de camarón generadas en los restaurantes y mercados del sur de Quito, para su utilización y experimentación en el agua residual, la misma que se recolectó del proceso de curtido realizado en la "Tenería Inca" de la ciudad de Ambato.

En segundo lugar, se estableció la relación de equilibrio entre el adsorbente y el adsorbato, mediante la determinación de la respectiva isoterma de adsorción, para lo cual se realizaron pruebas batch de adsorción en aguas preparadas en laboratorio a diferentes concentraciones de Cromo III, variando la cantidad del exoesqueleto de camarón a utilizar.

Por otro lado, se estudió un modelo de adsorción del Cromo III presente en las aguas residuales de curtido, a través de un lecho fijo de adsorbente, mediante pruebas de adsorción variando el caudal de agua y la altura del lecho.

1.6. Justificación

El Ecuador es un país que está conformado por un alto porcentaje de industrias las cuales no tienen una buena disposición de sus desechos, entre los que se encuentran los desechos líquidos por aguas residuales, las cuales en algunos casos son arrojadas sobre el suelo, haciendo que este absorba el agua contaminada. En la mayoría de los casos son descargadas directamente en cuerpos hídricos superficiales o al sistema de alcantarillado urbano, causando

daños irreversibles a los recursos agua y suelo, alteración en los abastecimientos públicos y privados del agua, daños en las actividades fisiológicas del agua, depreciación del suelo e impactos en la agricultura, entre otras (Rojas, 2002).

Además, el Ecuador goza de recursos naturales que pueden ser aprovechados de tal manera que se encuentre beneficios en ellos, como es la cáscara de camarón, la misma que contiene quitina compuesto que puede ayudar a la remoción de contaminantes en agua altamente contaminadas con metales pesados, como es el cromo, pudiendo convertirse en una metodología que reduzca la acumulación de residuos y permiten la depuración de contaminantes que se encuentran en medios hídricos.

1. MARCO TEORICO

2.1 Industria de curtiembre

El proceso de curtido contiene varias operaciones que permiten que las pieles lleguen a ser suaves y flexibles, manteniendo su estructura fibrosa, pero removiendo los tejidos interfibrilares por medio del uso de productos químicos, zona fin de que puedan ser tratadas con sustancias llamadas curtientes, que permiten la formación del cuero. En el proceso de fabricación del cuero se distinguen tres etapas para cualquier tipo de piel, ya sea de ovinos, bovino y porcinos, etc., dichas etapas son: operaciones de ribera, curtido y acabados.

Todas las etapas mencionadas, utilizan en sus procesos sustancias químicas y gran cantidad de agua, generando de esta manera no solo el producto ya terminado, sino también desechos líquidos provenientes de los distintos procesos de transformación de piel en cuero (Hoinacki & Gutheil, 1978, p 14).

De manera general las operaciones que comprenden las diferentes etapas son:

Tabla 1.

Descripción general del proceso de la obtención de cueros.

OPERACION	PROCESO	DESCRIPCIÓN
Operación de ribera	Recepción y almacenamiento de las pieles	En esta etapa se realiza la evaluación de la calidad de las pieles, además se conserva a las pieles mediante secado y salado.
	Lavado y remojo	Se usa agua y detergentes que ayudan a limpiar a las pieles de la sangre, tierra o estiércol, además de lavar la sal que fue colocada en la etapa de almacenamiento. En el lavado y remojo también se re humectan las pieles previamente a la etapa de pelambre.
	Pelambre	En esta etapa se desprende el pelo de la epidermis, para lo cual se utiliza varios agentes químicos como la cal, el sulfuro de sodio y proteasas.
	Descarnado	En este proceso se eliminan las grasas, músculos y nervios (hipodermis) mediante un proceso mecánico.
	Dividido	El grosor de la piel es importante para la obtención de determinados tipos de cuero, para ello se divide la piel por medio de procesos mecánicos, en donde se obtiene, tanto la “capa flor” y la “carnaza”, para la elaboración de diferentes textiles.
Operación de curtido	Desencalado	Se eliminan compuestos alcalinos y la cal que fueron usados en el pelambre de las pieles utilizando ácido clorhídrico, sulfúrico, fórmico, o con sales ácidas y amoniacaes.
	Purga	En este proceso se eliminan de las pieles las grasas, proteínas interfibrilares (elastinas y globulinas), pelo o tejido que hayan quedado como residuos de los procesos anteriores.

OPERACION	PROCESO	DESCRIPCIÓN
	Piquelado	En este proceso se acidifica la piel, con el fin de que las sales de cromo eviten precipitar en las fibras de cuero durante el proceso de curtido.
	Desengrasado	De ser necesario, se realiza el lavado de las pieles con detergentes, ayudando a que mejore su textura.
	Curtido	En este proceso se utilizan las pieles ya piqueladas, y se añaden curtientes minerales (cromo o aluminio), vegetales, aldehídos, parafinas sulfocloradas o resinas para realizar la curtición, que es la conversión de la piel en un material imputrescible (cuero).
Operación de acabado en húmedo	Engrasado	Permite que la piel sea más suave y flexible, por lo que se utilizan aceites animales o vegetales.
	Recurtido	En esta etapa se utilizan recurtientes de sal de cromo y otros naturales o sintéticos, con el fin de que el cuero tenga mayor resistencia al agua, al desgarrar y que sea más blando.
	Escurrido	Es un proceso mecánico en el que se realiza el drenaje del exceso de agua de las pieles, con el fin de eliminar cualquier residuo que haya quedado de los procesos anteriores.
	Teñido	Este proceso permite dar a la piel una coloración determinada, los colorantes pueden ser vegetales o sintéticos.

OPERACION	PROCESO	DESCRIPCIÓN
Operación de acabado en seco	Ablandado	En esta etapa se realiza la separación mecánica de las fibras para obtener una textura suave y flexible.
	Estirado y secado	Se realiza el estiramiento de la piel para que esta tome una forma determinada, a más de que se elimina el exceso de agua que quedo después de los anteriores procesos.
	Recortado	Se le da una forma apropiada a la piel para mejorar su aspecto después de a ver pasado por los demás procesos de fabricación.
	Pintado	En esta etapa se añade pigmentos a las láminas de piel para unificar el color y para darles un aspecto de brillo.
	Planchado	Le da a la piel un aspecto de acabado, en donde se utiliza calor y presión para que estas queden lisas.

Adaptado de (INTEC, 2000).

2.2. Proceso de curtido de cuero

El proceso de curtido permite que las pieles sean compuestos estables sin que tengan daños por putrefacción, en este proceso se utilizan diferentes agentes curtientes que ayudan a realizar el reticulado de las fibras de colágeno, dando paso a su estabilización, aumentando la temperatura de retracción, mejorando la estabilización frente a las enzimas y disminuyendo el entumecimiento del colágeno. (Hoinacki & Gutheil, 1978, p 108).

La etapa de curtido puede llevarse a cabo por medio de sales minerales o a través de agentes vegetales, gran parte de las industrias realizan varios procesos

de curtido basándose en las sales de cromo, puesto que son más fáciles de conseguir y de aplicar en los procesos (Fundación Natura, 1991).

2.2.1. Tipos de curtido

Como se mencionó anteriormente, existe un gran número de sustancias orgánicas e inorgánicas que son utilizadas como agentes curtientes, algunas que son costosas y no tienen una alta eficiencia en esta etapa; sin embargo, hay productos que son más usados en esta industria (Hoinacki & Gutheil, 1978, p 110), como son:

- Productos inorgánicos: sales de cromo, sales de aluminio, sales de hierro, sales de circonio (Hoinacki & Gutheil, 1978, p 110).
- Productos orgánicos: curtientes vegetales, curtientes sintéticos, aldehídos, parafinas sulfocloradas (Hoinacki & Gutheil, 1978, p 110).

De estos tipos de curtido, los más utilizados en el Ecuador son los curtidos con sales de cromo y con taninos vegetales, los cuales se detallan a continuación.

2.2.1.1. Curtido al cromo

En el curtido al cromo las pieles incorporan de 2,5 a 3,0% de CrO_3 , adquiriendo de tal manera una elevada estabilidad hidrotérmica con respecto al colágeno de la piel, lo que permite que las pieles se conviertan en cuero. El sulfato básico de cromo es uno de los productos más usados en la industria (Hoinacki & Gutheil, 1978, p 110).

Previo al proceso de curtido se coloca la piel en un medio ácido preparando el colágeno para que reciba el curtiente de cromo, el proceso dura entre 8 y 24 horas, todo esto dependiendo del tipo de piel ya sea esta de ovino, bovino o porcino (Cueros et al., n.d.).

Al final del proceso, se genera un efluente líquido, con un pH menor o igual 4, que contiene cromo residual en solución y algunos sólidos en suspensión.

2.2.1.2. Curtidos vegetales

Los productos que se utilizan en el curtimiento vegetal principalmente son provenientes de las cortezas de ciertas especies como por ejemplo de los extractos del quebracho, castaño, acacia, roble y pino, entre otros. Para este proceso a los cueros se los sumerge en baños líquidos, mismos que están conformados por tanino, alumbre, sal y agua, es necesario que el pH se encuentre en un valor de 5 para que exista un adecuado tratamiento. A más de esto, al terminar el proceso se generan aguas residuales que tienen un alto índice de materia orgánica y desechos sólidos provenientes de los productos utilizados (Cueros et al., n.d.).

2.3. Aguas residuales de la industria del cuero

Los procesos de tratamiento se aplican en la industria de curtiembre para alcanzar adecuados límites de vertido hacia el medio natural sin afectar sus condiciones físicas y biológicas. Como ya se mencionó, en la obtención de cuero se aplican varios compuestos como el sulfato de cromo, fungicidas, taninos, entre otros, que causan problemas a los tratamientos biológicos que son usados previamente a las descargas. En esta industria se generan dos tipos de residuos líquidos tanto ácidos como básicos, por lo que se debe aplicar un proceso de segregación para evitar la mezcla de estos (Mendez, Vidal, Lorber & Marquez 2007).

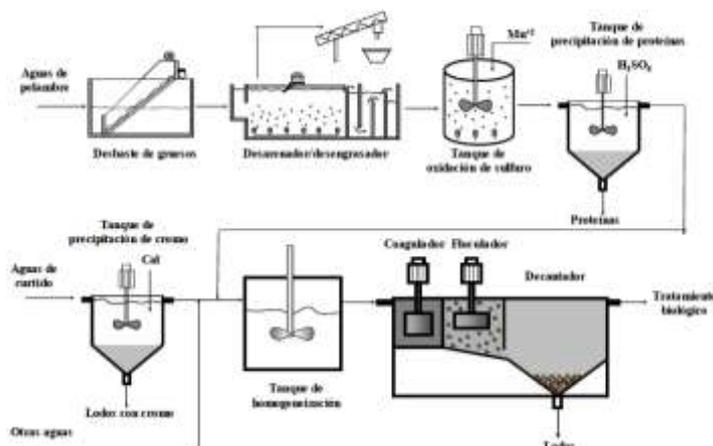


Figura 1. Pretratamiento de las aguas de curtido.

Tomado de (Mendez, Vidal, Lorber & Marquez 2007).

2.3.1. Composición de las aguas residuales de curtiembre

Las aguas residuales se caracterizan por estar compuestas de agentes orgánicos e inorgánicos tales como: cloruros, cromo, sulfuros, sulfatos, nitrógeno, sólidos suspendidos y sedimentables (Mendez, Vidal, Lorber & Marquez 2007). Como se puede observar en la figura 2 de la composición de efluentes en curtiembres y en la tabla 2 de la carga de contaminantes más frecuentes en los procesos de curtido al cromo y curtiembre vegetal.

Parámetro (mg/l)	Ganesh <i>et al.</i> (2006)	Leta <i>et al.</i> (2004a)	Lefevre <i>et al.</i> (2005)	Ates <i>et al.</i> (1997)		
pH	7,08±0,28	10,7±0,2	7,7±0,2	8,1	8,4	8,3
DQO ₁	4800±350	11153±1672	2200±700	5094	4947	4850
DQO ₅	1950±205		800±300	2336	1770	2150
DBO		2905±674		1760		
N-NH ₄ ⁺	128±20	162±12	150±90			
ST	10265±1460	6080±936	36800±8600			
SST	2820±140		5300±2400	2229	2239	2175
SSV	1505±90		1300±700		1131	
NTK	225±18	1350±548	270±120	358	214	265
Cromo total	95±55	33±9		115	168	65
Cr ⁺³						
S ⁻²		650±150		51	52	50
SO ₄ ⁻²		507±120				
Salinidad*		7,3±0,8				
Cl ⁻				10300	7601	490
PO ₄ ⁻³			7±3		8,6	72

Figura 2. Composición de efluentes en curtiembres.

Tomado de (Mendez, Vidal, Lorber & Marquez 2007).

Tabla 2.

Carga de contaminantes más frecuentes en los procesos curtido al cromo y curtiente vegetal.

Parámetros	Curtido al cromo (mg/l)	Curtido vegetal (mg/l)
DBO5	900	1000
DQO	2500	3000
Sulfatos	2000	2000
Sulfuros	160	160
Cloruros	2500	2500
Nitrógeno total	120	120
Aceites y grasas	200	200
Fósforo	1	1
Cromo (III)	70	----
Sólidos totales	10000	1000
Sólidos suspendidos	2500	150
Ceniza total	6000	6000

Tomado de (CEPIS, 1996).

2.3.2. Parámetros relevantes para la evaluación en efluentes de curtido

2.3.2.1. Sales

En el proceso industrial se usan varios tipos de sales para la obtención de los productos finales, tales como los cloruros y los sulfatos de sodio.

Al implementar sulfatos en el proceso, se reduce la presencia de los sulfuros, aumentando la salinidad del agua, para eliminar los sulfatos se requiere que se

genere una precipitación por medio del uso de calcio (Mendez, Vidal, Lorber & Marquez 2007).

Los cloruros son usados para la conservación de la piel, a más de que detienen el posible crecimiento de algas y bacterias en el proceso, lo que podría generar daños en las propiedades físicas y químicas del agua inhabilitando su uso para los demás procesos (Mendez, Vidal, Lorber & Marquez 2007).

Adicionalmente, se utiliza cloruro de sodio en el proceso de piquelado, previo a la etapa de curtición al cromo.

2.3.2.2. Cromo

El cromo es un metal pesado, con un peso atómico de 51.996 g/mol y un peso molecular de 51.996, se encuentra en estado de oxidación +2, +3, +6. En general, existen dos tipos de cromo que se emplean en la industria, el cromo trivalente y el cromo hexavalente. El cromo trivalente es el que se ocupa básicamente en la etapa de curtido y recurtición. Si el cromo es vertido de manera soluble, con un incremento de pH causará varios problemas en el efluente haciendo que este precipite, quedándose retenido en los lodos producidos; por otra parte el cromo hexavalente no es muy común en el proceso de curtiembre. Sin embargo, este metal, en cualquiera de sus formas, puede causar afecciones en el ser humano y daños en los ecosistemas acuáticos, puesto a que penetra rápidamente en la pared celular de los animales (et al., 2007); sin embargo, pequeñas cantidades de cromo trivalente, ayudan al ser humano (y a mamíferos en general) a que el cuerpo pueda establecer la asimilación adecuada de las grasas, proteínas y azúcares (Molina, Aguilar, & Cordovez, 2010, p.81, 82).

2.3.2.3. Sólidos en suspensión

En el proceso de curtido son partículas de cuero que se encuentran en suspensión a causa de su peso, estas partículas son semicoloidales, que por lo general provienen del proceso de curtición y recurtición (Mendez, Vidal, Lorber & Marquez 2007).

2.3.2.4. Sólidos sedimentables

Los sólidos sedimentables representan a las partículas de la materia orgánica de mayor peso que pueden sedimentar, igualmente se tratan de partículas de cuero, con un tamaño y peso mayor a las partículas en suspensión.

2.3.2.5. Potencial hidrógeno

El pH en las aguas residuales de curtido varía entre 3,8 a 4,2 a causa del uso de ácidos en el proceso de piquelado (Mendez, Vidal, Lorber & Marquez 2007).

2.3.2.6. Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO5)

Es la cantidad de oxígeno requerido para oxidar de forma biológica la materia orgánica que se encuentra en el agua de curtido, además permite definir la cantidad de materia orgánica que se puede biodegradar en un tiempo de 5 días (Rojas, 2002).

2.3.2.7. Demanda Química de Oxígeno DQO

Es aquella que establece la cantidad de oxígeno necesario, para oxidar químicamente a la materia orgánica que se encuentra en el agua residual (Rojas, 2002).

2.3.2.8. Turbidez

Se refiere al grado de transparencia que tiene el agua al presentar o no partículas en suspensión, se mide en NTU, por medio de la longitud de luz que logra pasar a través la muestra de agua.

2.4. Tipos de tratamientos convencionales en las aguas de curtiembre

2.4.1. Tratamiento mecánico

En este proceso existe la separación de grasas y aceites que se encuentran en la superficie del agua residual; además, consta de rejillas que permiten retener entre el 30 y 40% de los sólidos gruesos generados en el proceso (Mendez, Vidal, Lorber & Marquez 2007).

2.4.2. Homogeneización

Permite que exista una mezcla uniforme de los compuestos que se encuentran ingresando a un tratamiento biológico, en este proceso pueden existir reacciones biológicas, por lo general funciona como un reactor que no retiene biomasa, pero si eliminara DQO, mediante un proceso constante de agitación (Mendez, Vidal, Lorber & Marquez 2007).

2.4.3. Decantación primaria

Permite la separación de los sólidos en la fase líquida sin necesidad del uso de sustancias químicas, de tal manera ayuda a minimizar las concentraciones tanto de DBO como de DQO (Mendez, Vidal, Lorber & Marquez 2007).

2.4.4. Precipitación del cromo

Este proceso se lo lleva a cabo en la etapa de curtido y recurtido, se requiere del uso del hidróxido de calcio, óxido de magnesio, carbonato sódico y aluminato sódico, para de esta forma alcanzar un pH 8, de tal manera el cromo puede llegar a precipitar (Mendez, Vidal, Lorber & Marquez 2007).

El pH que se requiere para la precipitación dependerá del tipo de cromo que se encuentra en el agua, a más de que las partículas coloidales hacen que las sales de cromo sean adsorbidas y no puedan precipitar (Mendez, Vidal, Lorber & Marquez 2007).

2.4.5. Precipitación de proteínas

Para la precipitación de las proteínas es necesario la separación de las dos etapas del proceso, tanto de pelambre como de curtido, puesto que en el primero se utiliza sulfuro, lo que causa la precipitación de las proteínas que se encuentran en las pieles; por lo que se debe establecer un pH adecuado para que se alcance el punto isoeléctrico. No se usa este proceso en las aguas de curtido ya que contienen sustancias ácidas que harán que el cromo precipite conjuntamente con las proteínas. Cuando las proteínas precipitan y se realiza su correspondiente filtración permite disminuir el 50% de la carga de DBO en el efluente (Mendez, Vidal, Lorber & Marquez 2007).

2.4.6. Coagulación-floculación

El propósito de este proceso es la eliminación de sólidos en suspensión que se encuentran en el agua residual, por lo general se usa sulfato ferroso o de aluminio y floculantes poliméricos. En el caso de que no se haya realizado la precipitación del cromo se formará hidróxido de cromo que ayudará a que precipite y se forme una especie de lodos que serán eliminados (Mendez, Vidal, Lorber & Marquez 2007).

Por otra parte, Los flóculos que se formaron, pueden ser separados por medio de la flotación o a su vez utilizando el proceso de flotación por medio de aire disuelto (Mendez, Vidal, Lorber & Marquez 2007).

2.5. La operación de Adsorción

Se refiere a la transferencia de fluidos ya sea de gas a sólido o de líquido a sólido, en donde la fase fluida será el adsorbato y los sólidos que retienen los contaminantes de la fase líquida serán el adsorbente.

Pueden existir dos tipos de adsorción tanto física como química. En la adsorción física la especie adsorbida (fisisorbida) mantiene su naturaleza química; mientras que, la adsorción química la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una modificación (Buitrón, 2015, p.16, 17).

2.5.1. Isotermas de adsorción

La isoterma representa el equilibrio de la adsorción que debe existir entre el adsorbente y el adsorbato, mediante la distribución de las fases líquidas y sólidas que se encuentran en contacto, para la descripción de la adsorción se han establecido dos modelos principales como es el caso de Lagmuir y Freundlich (Figuroa, Moreno, & Hormaza, 2015).

Además, las isotermas de adsorción están relacionadas en cuanto a la temperatura del adsorbato frente al peso del adsorbente, con respecto a la concentración de adsorbato en equilibrio (Ponce, 2006).

2.5.2. Tipos de las isotermas de adsorción

2.5.2.1. Isotherma Lineal

La isoterma lineal permite establecer el equilibrio entre el soluto en solución líquida y el soluto ya adsorbido en la parte sólida, para que la isoterma sea lineal, la adsorción debe ser constante, es decir, mientras se va adsorbiendo el soluto, existirán más sitios de adsorción (Linares, Guadalupe & Rodríguez, 2009, p.110). La isoterma lineal se define por la siguiente fórmula:

(Ecuación 1)

$$q = K * y$$

Donde:

q: Cantidad adsorbida de contaminante por medio del adsorbente.

y: concentración del soluto en el líquido.

K: Constante de equilibrio.

2.5.2.2. Isotherma de Freundlich

En esta isoterma la parte externa del material adsorbente es energéticamente heterogénea, además, se considera que no existe la interacción de las moléculas que se adsorben en una monocapa (Lazo, Navarro, Sun-Kou & Llanos, 2008). Se define por la siguiente ecuación:

(Ecuación 2)

$$\ln q_e = \ln K_F + b_F \ln C_e$$

$$b_F = \frac{1}{n}$$

Donde:

q_e : Es la concentración del soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente en equilibrio (mg/g).

C_e : Es la concentración en equilibrio de la fase líquida (mg/Lt).

K_F : Es la capacidad de adsorción en la fase de solución (Lt/g).

n : Es la medición de la magnitud acumulativa de la energía relacionada con la adsorción.

2.5.2.3. Isoterma de Langmüir

Determina cuál es la adsorción que permite llegar al equilibrio, este tipo de adsorción se da por medio de una monocapa, por lo que no existe una interacción entre las moléculas adsorbidas, en donde no existen interacciones laterales en el adsorbato (Lazo, Navarro, Sun-Kou & Llanos, 2008). Está representada por la siguiente ecuación:

(Ecuación 3)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{L}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e$$

Donde:

q_e : Es la concentración del soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente (mg/g).

C_e : Es la concentración de soluto en equilibrio (mg/Lt).

a_L : Es la constante relacionada con el calor de adsorción.

K_L : Es la constante de Langmuir (Lt/g).

2.5.3. Columnas de adsorción

Las columnas de adsorción permiten determinar variables en cuanto al diseño y a las operaciones que se realizaran, como por ejemplo la concentración de soluto al finalizar la adsorción, el tiempo que se necesita para que el proceso tenga una adecuada remoción del contaminante y la cantidad de adsorbente en relación al adsorbato. Para esto se requiere datos que permitan que el sistema llegue a su equilibrio mediante una curva de ruptura, mismas que son graficas mediante la variación del soluto en la salida de la columna con diferentes tiempos (Salazar, Johanna, Revilla & Cesar, 2015, p.39).

Esta curva toma una forma que depende del equilibrio y de las variables que fueron inicialmente manejadas (Salazar, Johanna, Revilla & Cesar, 2015, p.40).

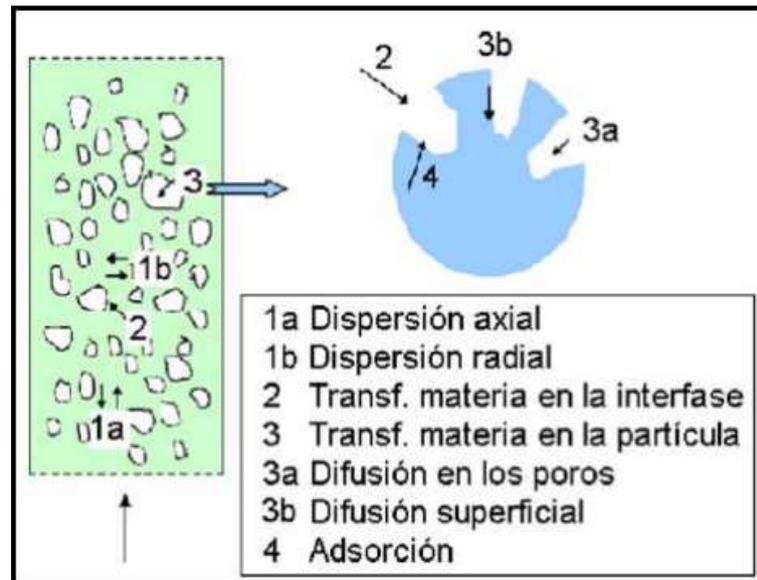


Figura 3. Trasterferencia de contaminantes en el proceso de adsorción. Tomado de (Salazar, Johanna, Revilla & Cesar, 2015, p.41).

2.5.4. Curva de ruptura

La curva de ruptura está determinada por una onda de adsorción, en donde la concentración alcanza un punto máximo en el que se interrumpe el flujo continuo, mediante el nivel de colmatación del soluto o por la cantidad de adsorbato que ingresa al adsorbente más cercano, que va a saturar más rápido que el lecho; mientras que, al más lejano le ocurrirá lo contrario, ya que el adsorbente no se saturara tan rápido. Además, si el área en donde se encuentra el lecho es pequeña, la adsorción será mucho más rápida, de tal manera se puede saber la concentración final con respecto al tiempo, la cantidad de adsorbente y adsorbato que fueron utilizados (Salazar, Johanna, Revilla & Cesar, 2015, p.41).

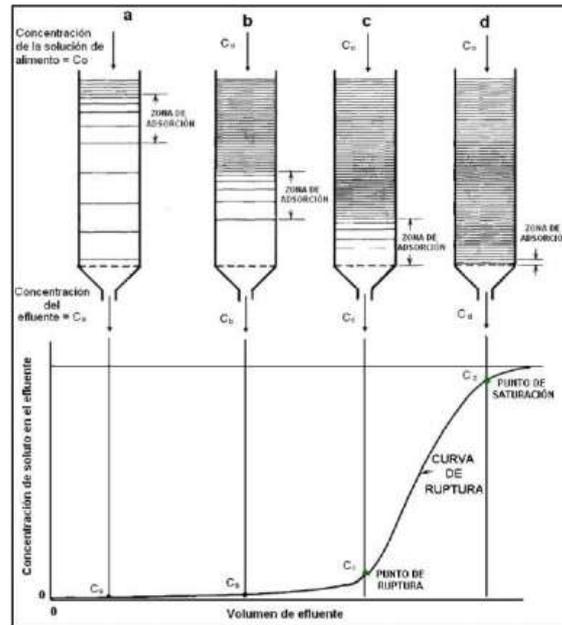


Figura 4. Modelo de adsorción con la curva de ruptura.

Tomado de (Salazar, Johanna, Revilla & Cesar, 2015, p.42)

2.5.5. Factores que pueden afectar a la adsorción

2.5.5.1. El pH

El pH de los metales puede variar según su forma aniónica, misma que es alrededor de (1,5 y 4) o catiónica de (4,5), también, la adsorción depende del tipo del adsorbente que se esté empleando, a más del pH con el que se encuentre el adsorbato (Gallardo, 2017, p.42).

2.5.5.1 Tamaño de partícula

El tamaño de la partícula del materia adsorbente dependerá de la capacidad de la adsorción y de la cinética de la adsorción, por lo que, a menor tamaño las partículas podrán adsorber de mejor manera el contaminante. Además de que se mejora el tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato, debido al mayor número de centros activos en el material, llegado al equilibrio entre el medio sólido y líquido (Gallardo, 2017, p.83).

2.5.5.2. Cantidad del adsorbente

Se debe de establecer un equilibrio entre el adsorbente y el adsorbato, para que el medio adsorbente pueda retener una cantidad adecuada de contaminante al tratar un volumen acorde a las propiedades físicas del medio adsorbente (Gallardo, 2017, p.31, 32).

2.5.5.3. Solubilidad

Mientras mayor sea la solubilidad, será más fuerte el enlace entre el soluto y disolvente, con un menor grado de adsorción, por lo que la adsorción es más alta cuando se disminuye la solubilidad del soluto en el medio disolvente (Andrade, 2015).

2.5.5.4. Velocidad

Se refiere al transporte del fluido contaminado hacia la superficie externa hasta los poros del medio adsorbente, lo que genera el equilibrio entre las fases del adsorbente y el adsorbato (Andrade, 2015).

2.5.5.5. Efectos de la neutralización

El proceso de adsorción y neutralización se efectúa cuando el adsorbente y el medio contaminado son de carga opuesta, para que las partículas coloidales puedan ser desestabilizadas (Gallardo, 2017, p.32, 33).

2.6 Adsorción de flujo continuo a través de un lecho fijo: El Modelo de Bohart y Adams

Si bien este modelo fue estudiado para lechos de carbón activado, el presente trabajo tomó como base el mismo para probar su validez para otro tipo de adsorbente, como es la cáscara de camarón.

Este modelo se enfoca básicamente en el funcionamiento de las columnas de adsorción, con un lecho adsorbente fijo (en este caso la cáscara de camarón) y el contaminante que vendría a ser el adsorbato (en nuestro caso Cromo III), por lo que las columnas de adsorción son alimentadas con agua residual (del proceso de curtido) con una determinada concentración inicial, misma que pasara por el adsorbente en donde se reducirá la concentración del soluto (Ramalho, 2003, p 593).

El modelo establece que, teóricamente, cuando se inicia la operación el medio adsorbente se encontrará fresco y la concentración del efluente será menor a la concentración final que se quiere alcanzar, a medida que pasa el tiempo, se puede establecer la concentración final del efluente con respecto al tiempo, determinándose el punto de ruptura al alcanzar la concentración final deseada. (Ramalho, 2003, p 594).

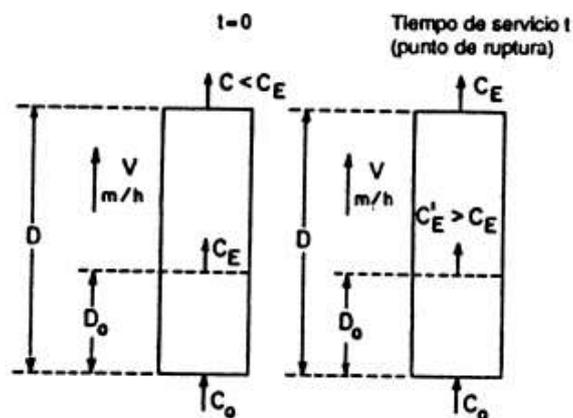


Figura 5. Tránsito de masa del adsorbato en la fase líquida hacia el adsorbente.

Tomado de (Ramalho, 2003, p 594).

A más de la concentración del soluto y la cantidad del medio adsorbente es necesario tomar en cuenta el tiempo de inicio que estará relacionado con la profundidad crítica y real del lecho. Además, la capacidad de adsorción depende mucho del diseño del modelo ya que es la capacidad máxima de retención de contaminante en el medio adsorbente. Las columnas trabajan con un caudal constante e independiente manteniendo la velocidad hasta alcanzar la concentración final por medio del punto de ruptura explicado anteriormente (Ramalho, 2003, p 594).

- Modelo de Bohart y Adams

(Ecuación 4)

$$\left(\ln \left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right)\right) = \ln e^{\left(\frac{K_1 q_0 D}{v} - 1\right)} - K_1 C_0 t$$

Donde:

T= Tiempo de servicio (h).

C_0 = Concentración inicial del contaminante en el fluido (kg/m^3).

C_e = Concentración del contaminante en el efluente (kg/m^3).

D = Profundidad del lecho (m).

q_0 = Capacidad máxima de adsorción de la cáscara de camarón (kg/m^3).

K_1 = Constante de adsorción ($\text{m}^3/\text{kg h}$).

v = Tasa hidráulica ($\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$).

D_0 = Profundidad crítica para $t= 0$ (m).

Las pruebas realizadas en las columnas de adsorción contiene diferentes alturas de lecho fijo, a más de que se trabaja con diferentes velocidades de agua a tratar, lo que permite determinar la capacidad máxima de adsorción que tiene el material adsorbente frente al contaminante adsorbido, también se establece la zona de transferencia de masa que define el aprovechamiento de la columna.

2.7 Tiempo de saturación del lecho

Para determinar el tiempo de saturación del lecho de cáscara de camarón se establece la concentración más baja a la que puede llegar el agua con cromo después de pasar por el medio adsorbente, para lo cual se realizan varias gráficas de la C/C_0 vs T por cada altura de lecho, como en el ejemplo de la Figura 6.

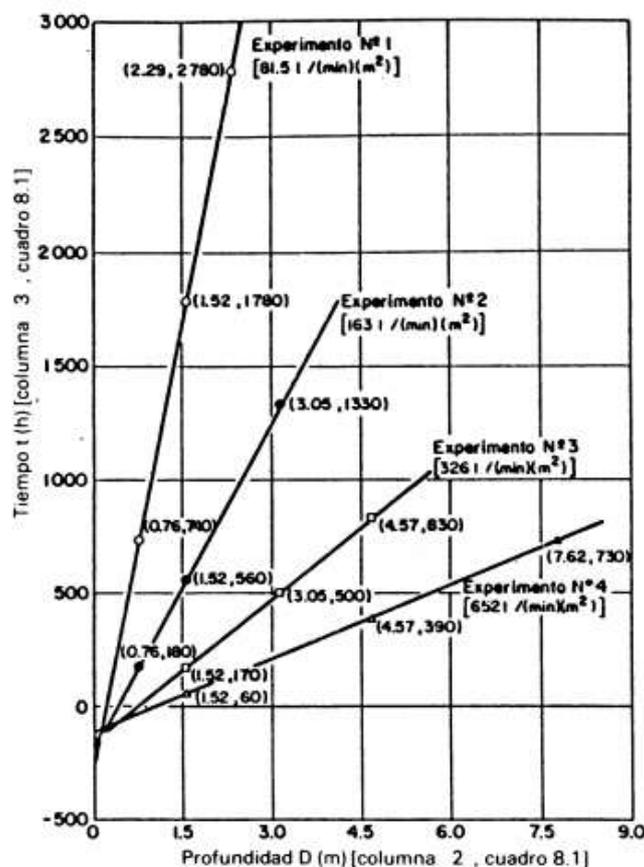


Figura 6. Estadístico t para la constante de adsorción K_1

Tomado de (Ramalho, 2003, p 599).

2.7.1. Tiempo de saturación vs la altura del lecho

Cada velocidad corresponde a los caudales con los que se trabajan en las columnas de adsorción, tiene sus correspondientes variables con respecto a la altura del lecho y el tiempo, para cada velocidad se puede determinar la

pendiente de la respectiva recta y los correspondientes puntos de corte en Y, de esta manera se establecen las diferentes constantes del sistema.

2.8. Determinación de las constantes

A partir del modelo de Bohart - Adams, tomando en cuenta que:

- S: Pendiente de la recta (h/m).
- *i*: Puntos de cortes en Y (h).
- K_1 : Constante de adsorción ($m^3/Kg h$).

Se puede deducir que:

(Ecuación 5)

$$K_1 = -\ln\left(\frac{C_0}{\frac{C_e}{i} C_0}\right)$$

Donde:

C_0 : Concentración inicial (mg/l).

C_e : Concentración final (mg/l).

i: Punto de corte.

- q_0 : Capacidad máxima de adsorción del adsorbente (kg/m^3).

(Ecuación 6)

$$q_0 : V * C_0 * S$$

Donde:

V: Velocidad (m/h).

C_0 : Concentración inicial (mg/l).

S: Pendiente.

- D_0 : Zona de transferencia de masa del lecho (m).

(Ecuación 7)

$$\frac{v}{q_0 * K_1} \ln \frac{C_0}{C_e}$$

Donde:

V: Velocidad (m/h).

q_0 : Capacidad máxima de adsorción del adsorbente (kg/m^3).

K_1 : Constante de adsorción ($\text{m}^3/\text{Kg h}$).

C_0 : Concentración inicial (mg/l).

C_e : Concentración final (mg/l)

2.9. Construcción de la gráfica con los datos experimentales obtenidos

A partir de la gráfica de la tasa superficial vs cada constante previamente establecida (tanto de q_0, K_1, D_0), se obtienen las curvas de correlación, tal como en el ejemplo de la Figura 7.

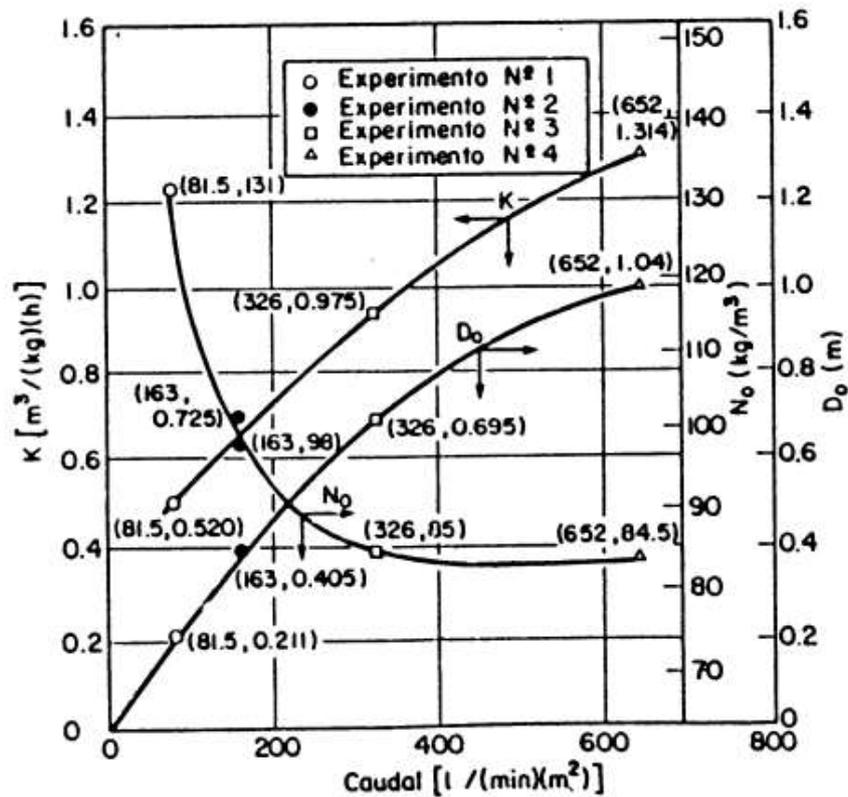


Figura 7. Representación del tiempo en función de la altura del lecho.

Tomado de (Ramalho, 2003, p 601).

2.10. Bioadsorción

La bioadsorción es empleada como base de la eliminación de agentes tóxicos como los metales pesados que se encuentran en las aguas residuales industriales, existen materiales de origen natural que funcionan como adsorbentes que pueden acumular varios tipos de contaminantes bajo varios mecanismos (Tejada, Villabona & Garces, 2015).

Por otra parte, la bioadsorción busca adsorber este tipo de contaminantes por medio de procesos químicos y físicos tales como: la bioacumulación, que permite que la materia toxica se acumule en la parte interna de la biomasa, también se habla de la bioadsorción, donde los agentes metálicos se adhieren a la superficie de la célula de la biomasa a causa de intercambio iónico o precipitación (Tejada, Villabona & Garces, 2015).

Además, la bioadsorción está relacionada con los procesos de adsorción y absorción mismos que actúan como fenómenos que adhieren a las moléculas metálicas a sus capas; por lo general se usa este proceso para el tratamiento de aguas contaminadas con agentes químicos y tóxicos para la salud del hombre, por lo que se pueden usar por ejemplo algas, bacterias, cáscaras de frutas o biopolímeros naturales procedentes de los exoesqueletos de los artrópodos y crustáceos (Tejada, Villabona & Garces, 2015).

2.10.1. Clases de bioadsorción

La clase de bioadsorción se da por el tipo de relación que exista entre el adsorbente y el adsorbato, como por ejemplo, si los iones de un metal son adsorbidos por el adsorbente a causa de la atracción electrostática, este toma el nombre de adsorción de tipo eléctrico. También si los iones metálicos no se adhieren con facilidad a la parte interna o a la superficie de la biomasa se establece que la adsorción no se produjo a causa de las fuerzas de Van Waals, por lo tanto el adsorbente como el adsorbato forman enlaces fuertes que permiten establecer una adsorción química (Appelo & Postma, 2005,p.112, 113).

Además, el tamaño de las partículas toma un rol importante en el proceso de adsorción puesto que existirá un mayor número de centros activos si el tamaño de la partícula es menor y habrá una mayor remoción de contaminante; mientras que, si el tamaño de la partícula es mayor, la eficiencia de remoción será menor ya que la cantidad de adsorbato que puede ser tratado es proporcional a la cantidad y tamaño de poros que se encuentren en la biomasa (Appelo & Postma, 2005, p.114).

2.10.1. Ventajas de la bioadsorción

La bioadsorción es un método práctico que no requiere de altos costos de implementación, es versátil en el proceso de tratamiento de aguas contaminadas, en especial si se trata de metales pesados que se encuentran inmersos en los desechos de las industrias (Tejada, Villabona & Garces, 2015). En comparación con las técnicas convencionales, son procesos de bajos costos, alta eficiencia de remoción de contaminantes, no se usan productos químicos para la eliminación de agentes tóxicos, incluso se puede llegar a la recuperación del metal que está siendo removido en el tratamiento (Das, 2010, p.23).

2.11. Propiedades de los biopolímeros

Los biopolímeros provienen de los recursos naturales que pueden ser aprovechados para desarrollar tecnologías que sustituyan a los polímeros convencionales que provienen de recursos no renovables como por ejemplo el petróleo. Los biopolímeros son productos biodegradables, ya que no requieren de procesos que perjudiquen al medio ambiente como emisiones de gases tóxicos, también no son estables frente a el agua y son sensibles a la degradación térmica (Agro Waste, 2013).

2.12. Quitina

La quitina es un biopolímero que proviene básicamente del exoesqueleto de los crustáceos y artrópodos, es un compuesto natural y uno de los principales polisacáridos más utilizados tanto para la medicina, industria de alimentos e incluso en procesos de tratamiento de aguas residuales industriales, actuando como quelante para contaminantes químicos y como coagulante para los contaminantes físicos. Además, consta de D-glucosamina y la N-acetil-D-glucosamina, lo que permite que sus moléculas sea fibrosas por lo que el material será resistente a varias condiciones (Avila, 2010).

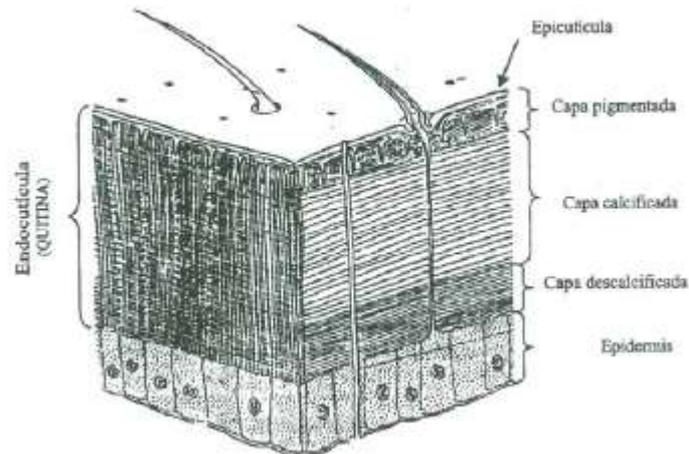


Figura 8. Distribución de la quitina en el exoesqueleto de los crustáceos.

Tomado de (Martinez, 2009).

2.12.1. Características de la quitina

Se lo conoce como un polisacárido que es muy parecido a la celulosa, a más de que es uno de los más utilizados a nivel industrial, se caracteriza por tener un color blanco amarillento, es rígido y poco flexible (Martinez, 2009).

Se produce a nivel mundial por parte de estos organismos alrededor de 100 billones de toneladas de quitina que se encuentra inmersa en los exoesqueletos de los crustáceos y artrópodos, siendo de esta forma un recurso que puede ser altamente aprovechable en varias industrias (Martinez, 2009). En la figura 9 se puede observar el contenido de quitina en crustáceos y moluscos.

Fuente	Contenido quitina (%)	Referencia
<u>Crustáceos</u>		
Cangrejo (Cancer)	72.1 ^c	Tharanathan y Kittur, 2003.
Cangrejo (Carcinus)	64.2 ^b	Tharanathan y Kittur, 2003.
Cangrejo rey (Paralithodes)	35.0 ^b	Tharanathan y Kittur, 2003
Cangrejo azul (Callinectes)	14.0 ^e	Tharanathan y Kittur, 2003
Cangrejo (<i>Sylla cerrata</i>)	23.0 ^b	Oudor-Odote y col., 2005
Camarón (Crangon)	69.1 ^f	Tharanathan y Kittur, 2003
Camarón de Alaska	28.0 ^d	Tharanathan y Kittur, 2003
Camarón (<i>Penaeus</i> spp)	13.1-23.2 ^b	Cira y col., 2002
Langosta (Nephrops)	69.8 ^c	Tharanathan y Kittur, 2003
Langosta (Homarus)	60-75 ^c	Tharanathan y Kittur, 2003
Langosta (<i>Panilirus ornatus</i>)	15.71 ^b	Oudor-Odote y col., 2005
Gamba	67.9-97.0 ^c	Beaney y col., 2005
Gamba (<i>Penaeus monodon</i>)	22.18 ^b	Chandumpai y col., 2004
Gamba (<i>Penaeus indicus</i>)	28.0 ^b	Oudor-Odote y col., 2005
<u>Moluscos</u>		
Concha deproteínizada de Krill	40.2	Tharanathan y Kittur, 2003
Concha de ostra (<i>Ostrea edulis</i>)	3.6	Tharanathan y Kittur, 2003
Concha de almeja	6.1	Tharanathan y Kittur, 2003
Pluma de calamar	41.0	Tharanathan y Kittur, 2003
Pluma de calamar (<i>L. lessoniana</i>)	36.06 ^b	Chandumpai y col., 2004
Pluma de calamar (<i>L. formosana</i>)	36.55 ^b	Chandumpai y col., 2004

Figura 9. Quitina presente en distintos organismos.

Tomado de (Martinez, 2009).

2.12.2. Estructura de la quitina

Está conformada por cadenas lineales de monómeros de glucopiranosas que se encuentran unidas por enlaces de β -(1-4)-2 acetamida-2-desoxi-D-glucopiranosas, mismas que posee un grupo acetoamida. La estructura de la quitina es muy parecida a la de la celulosa, teniendo propiedades físicas y químicas muy similares (Martinez, 2009).

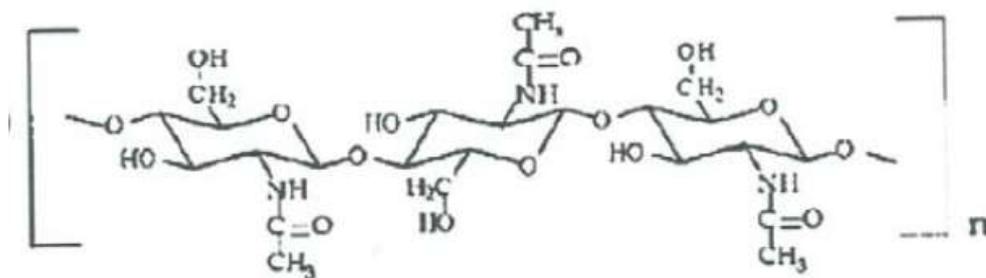


Figura 10. Estructura química de la quitina.

Tomado de (Martinez, 2009).

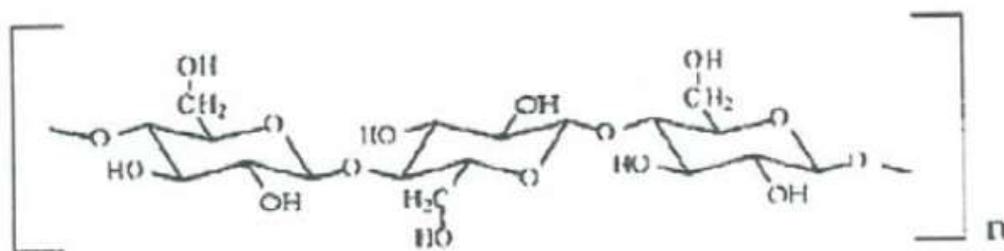


Figura 11. Estructura química de la celulosa.

Tomado de (Martinez, 2009).

2.13. Desechos de exoesqueleto de crustáceos

Cada año a nivel mundial se producen alrededor de 6 a 8 toneladas de exoesqueleto de crustáceos, mismos que terminan en rellenos sanitarios o en botaderos sin dales uso alguno para que pueda ser aprovechado su alto potencial. La cáscara de los crustáceos contiene entre un 15 y 40% de quitina, misma que es soluble en agua; además se usa este producto para la elaboración de cosméticos, fabricación de textiles, fabricación de medicinas, en la biomedicina y para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados (Yan & Chen, 2015).

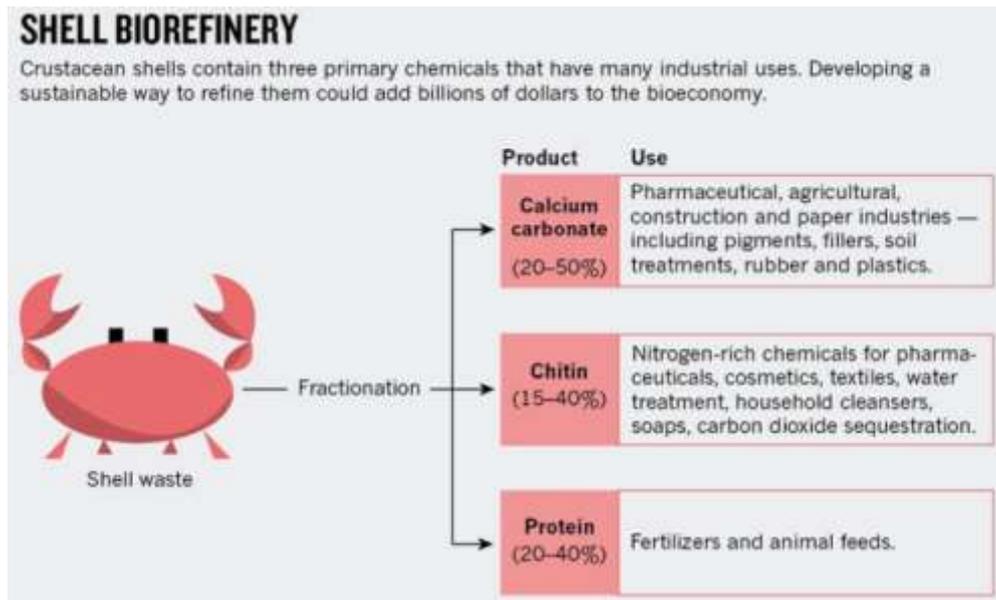


Figura 12. Estructura química de la celulosa.

Tomado de (Yan & Chen, 2015).

Por otra parte, la producción de crustáceos no solo representa un crecimiento económico, sino que también origina problemas en el medio ambiente a causa de la generación de desechos en cuanto a las cascaras de estos animales, puesto a su contenido de quitina que se encuentra inmerso en el exoesqueleto, a más de un 30 y 40% en proteínas y un 30 y 40% de calcio, lo que en altas proporciones podría alterar las propiedades físicas del suelo (Escobar, Ossa, Quintana, & Ospina, 2013).

3. METODOLOGÍA

3.1. Caracterización del agua de curtiembre

El agua de curtiembre fue caracterizada en base a parámetros físicos y químicos. La caracterización de inicio se realizó en un laboratorio acreditado, las muestras fueron obtenidas de la curtiembre “Tenería Inca”, la misma que ha sido tomada directamente del proceso de curtición. Esta muestra de agua se mantuvo a una temperatura ambiente para los análisis previos, en cuanto a concentración de cromo, pH, DBO, DQO, sólidos suspendidos, sólidos sedimentables y turbidez.

De esta manera, se pudo conocer cuál es la concentración inicial del contaminante, es decir del cromo específicamente, que se removerá del agua. Es importante destacar que se determinó la concentración inicial del contaminante previo a cada prueba experimental; de tal manera que, al final de la experimentación, se logró establecer la cantidad de cromo removido mediante la diferencia de cromo inicial y final presente en el agua de curtiembre.

3.2. Proceso colorímetro de determinación de cromo

Para este proceso se realizó la medición de concentración de cromo III de la muestra, siguiendo la marcha de determinación de cromo por quelación con EDTA (Ahumada, Rodríguez, Zamudio & Mojica, 2012). La absorbancia se determinó utilizando como punto cero, agua destilada.

Para la preparación de las soluciones de cromo se utilizó la sal curtiente comercial, cuya base es sulfato básico de cromo, con las siguientes características:

- 33% de basicidad.
- 24% de Cr_2O_3 equivalente a 16,4211% de cromo.

La sal fue pesada en gramos por medio de una balanza analítica, para saber cuál fue la cantidad de cromo a utilizar, se usó la siguiente formula:

(Ecuación 8)

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

Donde:

C: concentración del adsorbato

V: Volumen del adsorbente

- Para este proceso se consideró la preparación de muestras patrón.
- Se preparó medio litro de soluciones de: 5; 3; 1; y, 0,5 g/l de cromo III.

Tabla 3.

Pesos reales obtenidos en la balanza analítica.

Concentración (ppm)	Peso real (gr)
100	0,3070
200	0,6151
500	1,5105
1000	3,0768
2000	6,0584
3000	9,1467
4000	12,184
5000	15,2328

La marcha de determinación de cromo por quelación con EDTA fue la siguiente: Se tomó 10 ml de agua filtrada que se diluyeron con agua destilada en un balón aforado de 100 ml, se tapó y agitó la muestra, luego se tomó 4 ml de la muestra de agua a los que se añadió 6 ml de solución EDTA 0,08 M. Se tapó y agitó la muestra, se dejó actuar por dos horas en proceso de digestión a 70°C; luego de lo cual, la intensidad de color representó la proporción de concentración de cromo. Dicha intensidad de color se midió mediante el uso de un espectrofotómetro a una longitud de onda de 590 nm, con las concentraciones reales y la absorbancia medida. Se determinó la curva de calibración que servirá para determinar la concentración de cromo en las soluciones a lo largo de la experimentación (Ahumada, Rodríguez, Zamudio & Mojica, 2012).



Figura 13. Método colorimétrico.

La concentración real de las soluciones se determinó con la siguiente fórmula:

(Ecuación 9)

$$\frac{\text{Peso } Cr^{+3}(\text{gr}) * 1000}{\text{Volumen (Lt)}}$$

Para determinar el peso del Cr^{+3} se empleó la siguiente formula:

(Ecuación 10)

$$\text{Peso real de cromosal (gr) * Contenido de cromo en cromosal en porcentaje}$$

3.3. Preparación del material adsorbente

El exoesqueleto de camarón a ser utilizado en las columnas, fue previamente lavado, secado y triturado. Una vez hecho esto, se realizaron ensayos de densidad real y densidad aparente a fin de determinar la porosidad del material.

El proceso llevado a cabo en la preparación del material adsorbente fue el siguiente:

- Se utilizó 300 ml de volumen del material adsorbente.
- La cantidad de cáscara a utilizada se secó en la estufa a 105° C por un día.

- En una probeta de 1000 ml se colocó 500 ml de agua, seguido de esto se colocó la cáscara de camarón ya seca.
- Se observó si el volumen de la probeta aumento para poder saber cuál es el volumen real.

Se usó la siguiente fórmula para determinar la porosidad del medio adsorbente:

(Ecuación 11)

$$\% \text{ Porosidad} = 1 - \frac{DA}{DR} * 100$$

Donde:

DA: Densidad aparente.

DR: Densidad real.

3.4. Densidad real

Para la determinación de la densidad real, se tomó en cuenta el volumen que aumento en la probeta, al momento de colocar la cascara seca, para ello se usó la siguiente formula:

(Ecuación 12)

$$DR = \frac{W_{ss}}{V_s}$$

Donde:

DR= Densidad real.

W_{ss}= Peso de la cáscara seca.

V_s= Volumen que incremento en la probeta al colocar el medio adsorbente.

3.5. Densidad aparente

Para determinar la densidad aparente se usó un vaso de precipitación que contuvo 300ml de muestra de material adsorbente, mismo que fue secada en la estufa a 105°C. Se usó la siguiente fórmula:

(Ecuación 13)

$$DA = \frac{W_{ss}}{V_s}$$

Donde:

DA: Densidad aparente.

W_{ss}: Peso de la cáscara seca.

V_s: Volumen inicial de la muestra del material adsorbente.

3.6. Determinación de Isotermas por medio de pruebas batch

Se utilizaron vasos de precipitación de 1000 ml, en donde se colocaron 500 ml de las soluciones preparadas con sal de cromo a distintas concentraciones, cada ensayo contuvo una determinada cantidad de material adsorbente; el procedimiento llevado a cabo fue el siguiente:

- Se pesaron 5, 10 y 20 gr del exoesqueleto de camarón, previamente lavado, secado y triturado, los diferentes pesos fueron colocados en los vasos de precipitación que contenían las distintas soluciones de sal de cromo. El esquema experimental se detalla en la siguiente tabla:

Tabla 4.

Concentraciones de cromo y cantidades de adsorbente utilizados.

		CONCENTRACIONES APROXIMADAS DE CROMO (ppm)							
		100	200	500	1000	2000	3000	4000	5000
CANTIDAD DE ADSORBENTE	5	X	X	X					
	10				X	X	X	X	
	20				X	X	X	X	X

- Se mezcló cada solución con una varilla de agitación y luego se dejó reposar durante 24 horas para que exista el equilibrio entre el material adsorbente y el cromo.
- Pasado este tiempo, se tomó una muestra de cada solución, la cual se filtró al vacío.
- En la muestra filtrada se determinó la cantidad de cromo residual mediante el método colorimétrico descrito anteriormente.
- En base a estos resultados se realizaron las respectivas correlaciones entre la cantidad de cromo retenido por unidad de peso de adsorbente con respecto a la concentración del cromo en el agua; correlaciones que corresponde a los modelos de isothermas lineal, Freundlich, Langmuir y combinada, para ello, se realizó un análisis de regresión lineal usando el programa Excel.



Figura 14. Pruebas batch con el material adsorbente y el adsorbato.

3.7. Análisis de regresión lineal

Para determinar el análisis de regresión lineal se usó el programa EXCEL, estableciéndose el coeficiente de correlación múltiple, coeficiente de determinación R^2 , R^2 ajustado y el error típico, además de los parámetros estadísticos que determinan la validez del ajuste (análisis de varianza, valor p y valor t).

3.8. Uso y aplicación en las columnas de adsorción

Se construyeron dos columnas de adsorción con los siguientes materiales:

- Tubos de PVC de 2 pulgadas de diámetro, uno de 1,10 m y otro de 1,4 m.
- 4 universales de dos pulgadas.
- 4 rejillas plásticas de dos pulgadas.
- Tubería PVC de media pulgada de diámetro.
- 1 unión de media pulgada.
- 5 codos de dos pulgadas.
- 4 neoplos de media pulgada por 10 cm de longitud.
- 2 neoplos de media pulgada por 15 cm de longitud.
- Una universal de media pulgada.
- Tres metros de Manguera de media pulgada.

- Tres llaves de media pulgada.



Figura 15. Columnas de adsorción.

3.8.1. Lecho para cada columna de adsorción

Las alturas establecidas de medio adsorbente para cada ensayo fueron de 30, 60 y 80 cm, utilizando el material lavado secado y triturado. Al colocar el material se requirió de agua limpia para compactar el lecho.

Luego de cada ensayo, se vaciaron las columnas y se limpiaron con agua para el siguiente ensayo.

3.8.2. Determinación de los caudales del agua contaminada

Se usó una bomba de agua de 0,5 HP de potencia, la cual tiene un caudal 40 ml/min, mismo que fue repartido en las columnas de adsorción respectivamente.

Se realizó un bosquejo de los caudales que se utilizarían en cada columna de adsorción acompañados por un determinado lecho fijo, en la tabla 6 se establece el modelo del esquema.

Tabla 5.

Esquema de las variables de trabajo.

Altura de lecho (cm)	Caudal promedio de agua (ml/min)
30	5
	6
	7
	10
60	5
	6
	7
	10
80	5
	6
	7
	10

3.9. Construcción de la curva de ruptura

Para la construcción de la curva de ruptura se siguieron los siguientes pasos:

- Se realizó el ensayo experimental en el transcurso de 4 a 3 horas, en función de la altura del lecho y al caudal establecido. Luego, se realizó la toma de muestra en el tiempo cero, a partir de este, se tomaron las muestras cada 10 minutos y la última hora se realizó el muestreo cada 15 minutos. Al inicio de cada corrida experimental no se logró estabilizar rápidamente el caudal, por lo que transcurrió un tiempo determinado hasta

poder lograr regular el caudal ya establecido; sin embargo, se tomó el tiempo desde que empezó a circular el agua en las columnas de adsorción.

- Por cada muestra obtenida se aplicó el método colorimétrico que se explica en el anexo 1, para determinar la absorbancia y la concentración de cromo final en el agua de curtiembre ya tratada.
- Las curvas de calibración se realizaron graficando la relación de concentración de cada muestra con la concentración inicial, versus el tiempo transcurrido desde el inicio del experimento.
- El punto de ruptura se le tomó cuando la remoción del cromo alcanzó el 80%, es decir cuando C/C_0 sea igual a 0,2, que es la mejor remoción medida que se pudo alcanzar en todas las pruebas.
- Los tiempos se determinaron por interpolación o extrapolación lineal.

3.10. Modelo de Bohart y Adams

3.10.1. Determinación del tiempo de saturación del lecho

Con el tiempo de ruptura (para $C/C_0 = 0,2$), se establecieron las gráficas de tiempo versus altura del lecho, para cada una de las cargas superficiales (velocidades de flujo) del agua residual. Los datos graficados fueron correlacionados mediante análisis de regresión lineal utilizando el programa Excel, a fin de establecer la linealidad de la correlación y posteriormente su pendiente y el punto de intersección con el eje de las ordenadas.

Con la pendiente y el punto de intersección de cada una de las rectas, se procedió al cálculo de la constante de adsorción, la capacidad máxima de adsorción del exoesqueleto de camarón y la zona de transferencia de masa del

lecho adsorbente, para cada velocidad de flujo, siguiendo el modelo de Bohart Y Adams.

Utilizando el programa EXCEL, se realizó la correlación de cada una de los parámetros del modelo (constante de adsorción, capacidad máxima de adsorción y zona de transferencia de masa), con la carga superficial del agua residual, completando de esta manera el modelo para el caso de estudio.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Densidad aparente

Se usó la Ecuación 11 para determinar la densidad aparente

$$DA = \frac{W_{ss}}{V_s}$$

$$DA = \frac{6.30 \text{ gr}}{200 \text{ ml}}$$

$$DA = 0,0315 \frac{\text{gr}}{\text{ml}}$$

La densidad aparente se estableció con el fin de determinar la cantidad óptima del material adsorbente que se tuvo que colocar en las columnas de adsorción de lecho fijo. Para esto se determinó el peso seco de las cáscaras de camarón y el volumen que ocupa la muestra.

4.2. Densidad real

$$DR = \frac{W_{ss}}{V_s}$$

$$DR = \frac{6.20 \text{ gr}}{3 \text{ ml}}$$

$$DR = 2.1 \frac{\text{gr}}{\text{ml}}$$

La densidad real se determinó mediante la Ecuación 10 la que permitió conocer la cantidad de material adsorbente se requeriría para las columnas de adsorción, a más de que este cálculo fue necesario para determinación la porosidad del material.

4.3. Porosidad

Se usó la Ecuación 9 para determinar la porosidad del medio adsorbente:

$$\% \text{ Porosidad} = \frac{DR-DA}{DR} * 100$$

$$\% \text{ Porosidad} = \frac{2.1 \text{ gr/ml} - 0,0315 \text{ gr/ml}}{2.1 \text{ gr/ml}} * 100$$

$$\text{Porosidad} = 0,98\%$$

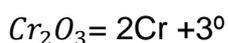
La porosidad se determinó para saber cuáles son las cantidades óptimas de material adsorbente que se tendría que colocar en las columnas de adsorción de lecho fijo, para que de tal manera, se pueda evitar la saturación del medio rápidamente.

4.4. Preparación de las concentraciones en estado batch.

La preparación de las 8 concentraciones de cromo se realizó con las siguientes ecuaciones:

(Ecuación 14)

$$24\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 = (24 \text{ gr Cr}_2\text{O}_3 ; 100 \text{ gr de cromo sal.})$$



(Ecuación 15)

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2 * 52 + 3 * 16$$

$$152 = 104 + 48$$

$$24 \text{ gr Cr}_2\text{O}_3 * 104 \text{ gr Cr}$$

$$\frac{24 \text{ gr } Cr_2O_3 * 104 \text{ gr } Cr}{152 \text{ gr } Cr_2O_3} = 16,42 \text{ gr cromo}$$

A continuación se muestra el cálculo de las siguientes soluciones:

100ppm

$$\frac{100 \text{ mg}}{\text{lt}} = \frac{\text{moles de soluto}}{0,5 \text{ lt}} = 50 \text{ mg de sal de cromo}$$

$$\frac{50 \text{ mg cromo}}{0,1642 \text{ gr cromo}} = \frac{304,5 \text{ mg de sal de cromo}}{1000 \text{ mg}} = 0,30131 \text{ gr de sal de cromo}$$

200 ppm

$$\frac{200 \text{ mg}}{\text{lt}} = \frac{\text{moles de soluto}}{0,5 \text{ lt}} = 100 \text{ mg de sal de cromo}$$

$$\frac{100 \text{ mg cromo}}{0,1642 \text{ gr cromo}} = \frac{609,01 \text{ mg de sal de cromo}}{1000 \text{ mg}} = 0,6064 \text{ gr de sal de cromo}$$

500 ppm

$$\frac{1000 \text{ mg}}{\text{lt}} = \frac{\text{moles de soluto}}{0,5 \text{ lt}} = 250 \text{ mg de sal de cromo}$$

$$\frac{250 \text{ mg cromo}}{0,1642 \text{ gr cromo}} = \frac{1522,53 \text{ de sal de cromo}}{1000 \text{ mg}} = 1,5255 \text{ gr de sal de cromo}$$

1000 ppm

$$\frac{500 \text{ mg}}{\text{lt}} = \frac{\text{moles de soluto}}{0,5 \text{ lt}} = 500 \text{ mg de sal de cromo}$$

$$\frac{500 \text{ mg cromo}}{0,1642 \text{ gr cromo}} = \frac{3045,06 \text{ de sal de cromo}}{1000 \text{ mg}} = 3,0768 \text{ gr de sal de cromo}$$

2000 ppm

$$\frac{2000 \text{ mg}}{\text{lt}} = \frac{\text{moles de soluto}}{0,5 \text{ lt}} = 1000 \text{ mg de sal de cromo}$$

$$\frac{1000 \text{ mg cromo}}{0.1642 \text{ gr cromo}} = \frac{6090,13 \text{ de sal de cromo}}{1000 \text{ mg}} = 6,0901 \text{ gr de sal de cromo}$$

3000 ppm

$$\frac{3000 \text{ mg}}{\text{lt}} = \frac{\text{moles de soluto}}{0.5 \text{ lt}} = 1500 \text{ mg de sal de cromo}$$

$$\frac{1500 \text{ mg cromo}}{0.1642 \text{ gr cromo}} = \frac{9135,20 \text{ de sal de cromo}}{1000 \text{ mg}} = 9,1352 \text{ gr de sal de cromo}$$

4000 ppm

$$\frac{4000 \text{ mg}}{\text{lt}} = \frac{\text{moles de soluto}}{0.5 \text{ lt}} = 2000 \text{ mg de sal de cromo}$$

$$\frac{2000 \text{ mg cromo}}{0.1642 \text{ gr cromo}} = \frac{12180,27 \text{ de sal de cromo}}{1000 \text{ mg}} = 12,1820 \text{ gr de sal de cromo}$$

5000 ppm

$$\frac{5000 \text{ mg}}{\text{lt}} = \frac{\text{moles de soluto}}{0.5 \text{ lt}} = 2500 \text{ mg de sal de cromo}$$

$$\frac{2500 \text{ mg cromo}}{0.1642 \text{ gr cromo}} = \frac{15225,34 \text{ de sal de cromo}}{1000 \text{ mg}} = 15,225 \text{ gr de sal de cromo}$$

4.5. Curva de calibración

Los resultados obtenidos para la realización de la curva de calibración se basaron en la construcción de una gráfica que está en función a la concentración y a la absorbancia obtenida, con una tendencia lineal de $Y = 6474 x$.

A más de ello, se determinó un coeficiente de determinación R^2 de 0.996 aproximando a 1.

Tabla 6.

Concentraciones con las que se trabajaron.

ABSORBANCIA	CONCENTRACIÓN (ppm)
0.016	99.54
0.038	199.15
0.082	501.01
0.132	1010.49
0.325	1996.80
0.484	3003.97
0.596	4000.79
0.778	5032.13

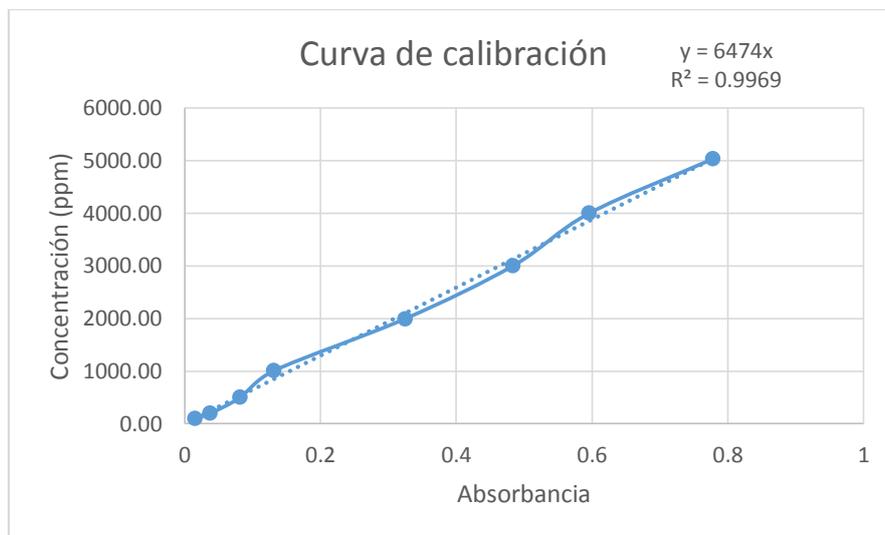


Figura 16. Concentración vs Absorbancia en pruebas batch.

4.5.1. Análisis de regresión lineal para la curva de calibración

Tabla 7.

Análisis de regresión lineal para la curva de calibración

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0.998438469
Coefficiente de determinación R ²	0.996879377
R ² ajustado	0.996359273
Error típico	112.381405
Observaciones	8

En la Tabla 7 se puede observar que el 99% de los datos del coeficiente de determinación se ajustan a la línea de regresión.

Tabla 8.

Análisis de varianza para la curva de calibración

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	24207024.8	24207024.8	1916.69275	9.5079E-09
Residuos	6	75777.4811	12629.5802		
Total	7	24282802.3			

El análisis de varianza en cuanto a la curva de calibración establece un valor F mayor a el valor crítico de F lo que determina que si existe una relación significativa entre las variables.

Tabla 9.

Estadístico t para la curva de calibración

	<i>Coeficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	-6.869681214	60.3267702	-0.11387451	0.91305214
Absorbancia	6486.673786	148.165062	43.7800497	9.5079E-09

En la Tabla 9 se puede observar que el estadístico t es mayor a 2 lo que da a entender que existe una relación significativa entre las variables de concentración y absorbancia, también la probabilidad es menor a 0.05 estableciendo que se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa.

4.6. Análisis de las isotermas

Para el proceso de la realización de las isotermas se tomó en cuenta la cantidad de material adsorbente a utilizar, mismos que fueron de 5, 10 y 20 gr, por otra parte, se establecieron varias concentraciones de agua sintética de cromo prepara las cuales fueron de 100, 200, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 mg/L;

de tal manera se obtuvo el equilibrio entre el contaminante (C eq mg/L) adsorbido por el adsorbente (q gr).

4.6.1. Lectura de la absorbancia

Para este proceso se siguió la metodología de colorimetría anteriormente mencionada, dando como resultado los datos que se encuentran en la Tabla 10.

Tabla 10.

Datos obtenidos de la absorbancia.

Cantidad cáscara (g)	100 ppm	200 ppm	500 ppm	1000 ppm	2000 ppm	3000 ppm	4000 ppm	5000 ppm
0	0.014	0.038	0.070	0.135	0.303	0.448	0.576	0.778
5	0.005	0.011	0.014					
10				0.046	0.120	0.253	0.391	
20				0.009	0.021	0.090	0.222	0.357

4.6.2. Concentración de cromo en equilibrio

La concentración en equilibrio se realizó por medio de la tendencia lineal de $Y=6474x$ por la lectura de la absorbancia en cuanto a la concentración y cantidad de cáscara utilizada.

Tabla 11.

Concentración de cromo en equilibrio (C eq mg/L).

Cantidad cáscara (g)	100 ppm	200 ppm	500 ppm	1000 ppm	2000 ppm	3000 ppm	4000 ppm	5000 ppm
0	90.6	246.0	453.2	870.8	1961.6	2897.1	3729.0	5036.8
5	32.4	71.2	90.6					
10				297.8	776.9	1637.9	2531.3	
20				58.3	136.0	582.7	1437.2	2311.2

4.6.3. Cantidad de cromo (mg)

La cantidad de cromo adsorbida se estableció mediante la concentración de cromo en equilibrio por el volumen de agua de curtiembre usada que fue de 0,5 lt.

Tabla 12.

Cantidad de cromo (mg).

Cantidad cáscara (g)	100 ppm	200 ppm	500 ppm	1000 ppm	2000 ppm	3000 ppm	4000 ppm	5000 ppm
0	45.3	123.0	226.6	435.4	980.8	1448.6	1864.5	2518.4
5	16.2	35.6	45.3					
10				148.9	388.4	819.0	1265.7	
20				29.1	68.0	291.3	718.6	1155.6

4.6.4. Concentración del contaminante en el adsorbente (q mg/g)

La concentración del contaminante se ve reflejada en la cantidad de cromo retenido en la cáscara de camarón.

Tabla 13.

Concentración de cromo en la cascara de camarón. (q mg/g).

Cantidad cáscara (g)	100 ppm	200 ppm	500 ppm	1000 ppm	2000 ppm	3000 ppm	4000 ppm	5000 ppm
5	5.8266	17.4798	36.2544					
10				28.6475	59.2371	62.9597	59.8845	
20				20.3122	45.6417	57.8614	57.2949	68.1389

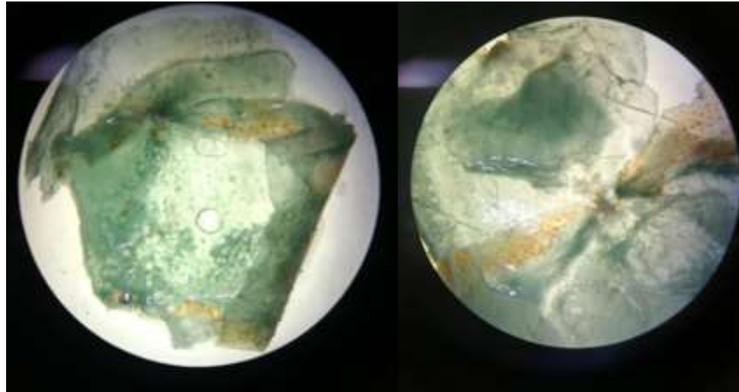


Figura 17. Cáscara de camarón con 4000 y 5000 ppm de cromo III vistas en el estereomicroscopio.

4.7. Medición del pH

Se realizó la medición de pH del agua en contacto con el material adsorbente; una vez que el tratamiento finalizó, la muestra fue filtrada, se determinó una subida de pH hasta un valor alrededor de 7 o mayor en los ensayos ya establecidos. Por otra parte, al medir el pH del agua sin que esta haya estado en contacto con el material adsorbente se obtuvieron resultados ácidos con una tendencia 5 o menor.

Conforme incrementa el pH va aumentando el grupo de los OH^- y el cromo precipita. Cuando se mezcla efluentes ácidos y alcalinos en el curtido, causan una deposición de hidróxido de cromo con un desprendimiento del gas sulfhídrico.

Por lo tanto se puede decir que, las características físico químicas del material adsorbente influenciaron para que el pH suba y de esta manera el cromo se basifique formando hidróxido de cromo, haciendo que este se precipite y se deposite en la cáscara de camarón (Hoinacki & Gutheil, 1978, p 110).

4.8. Isoterma lineal

Tabla 14.

Datos de la concentración en equilibrio respecto a la Isoterma Lineal.

Ceq	q
32,4	5,8266
58,3	20,3122
71,2	17,4798
90,6	36,2544
136,0	45,6417
297,8	28,6475
582,7	57,8614
776,9	59,2371
1437,2	57,2949
1637,9	62,9597
2311,2	68,1389
2531,3	59,8845

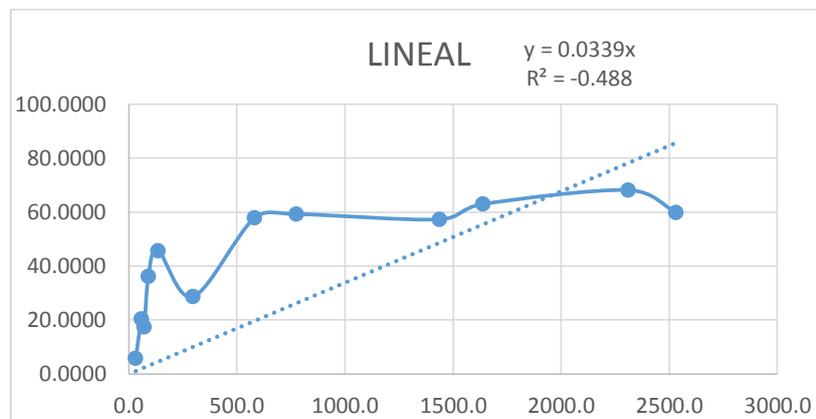


Figura 18. Concentración en equilibrio entre miligramos de adsorbente vs litro de adsorbato.

4.8.1. Regresión lineal

Tabla 15.

Análisis de regresión lineal en la Isoterma Lineal.

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0,85904468
Coeficiente de determinación R ²	0,73795776
R ² ajustado	0,64704867

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Error típico	25,5031668
Observaciones	12

En la Tabla 15 se puede observar el R^2 de 73.79 representando el porcentaje de los datos experimentales que se ajustan a la línea de regresión, o a su vez, significando los valores de la variable independiente que vendría a ser la cantidad de cromo que se encuentra inmersa en la cáscara de camarón, después de haber estado en contacto el adsorbente y el adsorbato por 24 horas en estado batch.

Tabla 16.

Análisis de varianza en la Isoterma lineal.

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	20148,4252	20148,4252	30,9779 649	0,00023879
Residuos	11	7154,5267	650,411518		
Total	12	27302,9519			

Como se puede observar en la Tabla 16 con respecto al análisis de varianza en la isoterma lineal, se obtuvo un valor en F de 30.9779 y un valor crítico de F de 0.00023879, dando a entender que si existe una relación entre las variables tanto de X como en Y.

Tabla 17.

Estadístico t de la Regresión Lineal.

	<i>Coeficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	0	#N/A	#N/A	#N/A
Variable X 1	0,03386784	0,00608501	5,5657852	0,00016872

En la Tabla 17 del estadístico t de la regresión lineal, se establece que t debe ser menor a 2; sin embargo en los datos obtenidos se refleja un valor de 5.5657 superior al valor determinado. Además, la probabilidad establece que debe ser menor a 0.05, por lo que se refleja un valor de 0.00016, por lo tanto, se rechaza

la hipótesis nula ya que los datos experimentales no se ajustan a la recta aceptando la hipótesis alternativa, existiendo una relación significativa entre las variables, a más de que la variable C_{eq} es importante para predecir la variable q (Acuña, 2000).

4.9. Isoterma Langmuir

Tabla 18.

Datos de la concentración en equilibrio respecto a la Isoterma Langmuir.

$1/C_{eq}$	$1/q$
0.0308928	0.17162668
0.01716267	0.04923156
0.01404218	0.05720889
0.01103314	0.02758286
0.00735543	0.02190979
0.00335791	0.03490712
0.00171627	0.01728269
0.0012872	0.01688131
0.00069578	0.01745356
0.00061053	0.01588319
0.00043267	0.01467592
0.00039505	0.01669881

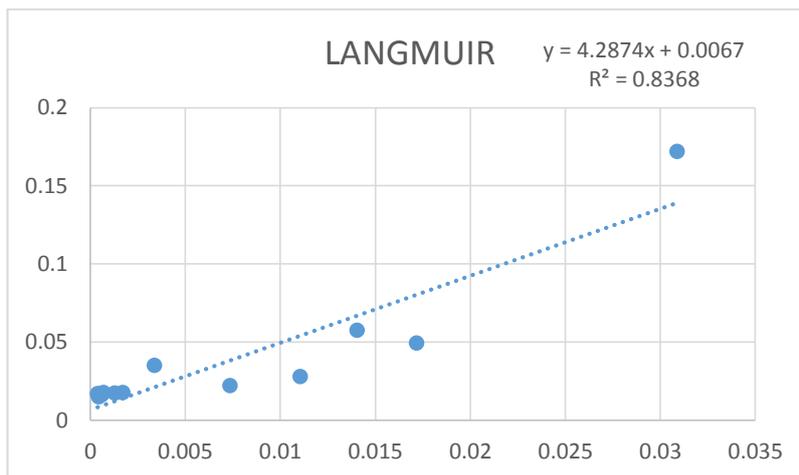


Figura 19. Concentración en equilibrio entre miligramos de adsorbente vs litro de adsorbato.

4.9.1. Regresión lineal

Tabla 19.

Análisis de regresión lineal en la Isoterma Langmuir.

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0.91477129
Coefficiente de determinación R^2	0.836806513
R^2 ajustado	0.820487164
Error típico	0.018735811
Observaciones	12

En la Tabla 19 se puede observar el coeficiente de determinación R^2 de 83.36 representando el porcentaje de los datos experimentales que se ajustan a la línea de regresión, o a su vez, simbolizando los valores de la variable independiente que vendría a ser la cantidad de cromo que se encuentra en la cáscara de camarón después de las pruebas batch.

Tabla 20.

Análisis de varianza en la Isoterma Langmuir.

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.017999781	0.017999781	51.2769552	3.06527E-05
Residuos	10	0.003510306	0.000351031		
Total	11	0.021510087			

En la Tabla 20 del análisis de varianza en la Isoterma de Langmuir, se obtuvo un valor en F de 51.2795 siendo mayor que el valor crítico F de 0.00003, dando a entender que existe una relación entre las variables tanto de X como en Y.

Tabla 21.

Estadístico t de la Regresión Langmuir.

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	0.006653337	0.006997399	0.950829942	0.36410534
Variable X 1	4.287427517	0.59873642	7.160792916	3.0653E-05

En la Tabla 21 del estadístico t de la Isoterma de Langmuir el valor obtenido es de 7.160 mismo que es superior a 2. Además, la probabilidad establece que debe de ser menor a 0.05, en la Isoterma refleja un valor de 0.00003 dando como resultado el rechazo de la hipótesis nula y aceptando la hipótesis alternativa en donde existe una relación significativa entre las variables de $1/C$ eq, $1/q$.

4.10. Isoterma Freundlich

Tabla 22.

Datos de la concentración en equilibrio respecto a la Isoterma de Freundlich.

Log Ceq	Log q
1.510142699	0.765415205
1.765415205	1.30775643
1.85256538	1.242536459
1.957300731	1.559360722
2.13339199	1.659361812
2.473930527	1.45708597
2.765415205	1.76238875
2.890353941	1.772593789
3.15752567	1.758115966
3.214293216	1.799062305
3.363840911	1.8333948
3.403349452	1.777314428

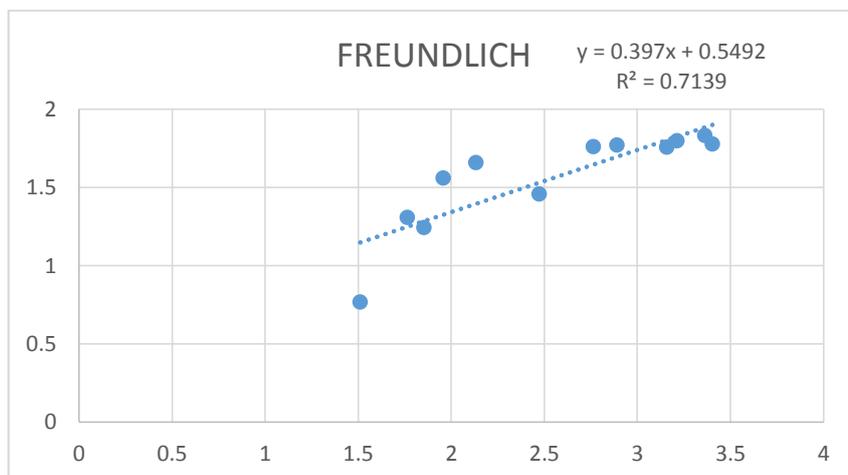


Figura 20. Concentración en equilibrio entre miligramos de adsorbente vs litro de adsorbato.

4.10.1. Regresión lineal

Tabla 23.

Análisis de regresión lineal en la Isoterma Freundlich.

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coficiente de correlación múltiple	0.84491107

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de determinación R^2	0.713874716
R^2 ajustado	0.685262187
Error típico	0.17907103
Observaciones	12

En la Tabla 23 se puede observar el valor del coeficiente de determinación R^2 de 71,38 % de los valores que se ajustan a la línea de regresión.

Tabla 24.

Análisis de varianza en la Isoterma Freundlich.

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.800048707	0.800048707	24.9497250 1	0.000541333
Residuos	10	0.320664339	0.032066434		
Total	11	1.120713045			

El análisis de la varianza de Langmuir que se encuentra en la tabla 21 presenta un valor de F de 24.9497 siendo este mayor que F crítico con un valor de 0.00054 lo que indica que si existe una relación significativa de las variables.

Tabla 25.

Estadístico t de la Regresión Freundlich.

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	0.549224384	0.208443	2.634890035	0.024951855
Variable X 1	0.39700481	0.07948092	4.994969971	0.000541333

En la Tabla 25 referente al estadístico de t, se observa un valor de 4.9949 siendo mayor a 2 por lo que sí existe una relación entre X y Y. Por otra parte, la probabilidad establece que debe ser menor a 0.05 para rechazar la hipótesis nula, por lo que se refleja un valor de 0.00054, esto da a entender que se acepta la hipótesis alternativa teniendo una relación significativa entre Log C eq y Log q.

4.11. Isoterma combinada Langmuir – Freundlich con $n = 1.8$

Tabla 26.

Datos de la concentración en equilibrio respecto a la Isoterma combinada con $n=1.8$.

$1/C_{eq}^n$	$1/q$
0.001913124	0.171626678
0.000664129	0.049231557
0.000462788	0.057208893
0.000299819	0.027582859
0.000144509	0.021909789
3.5231E-05	0.034907121
1.05257E-05	0.017282686
6.27138E-06	0.016881313
2.07231E-06	0.01745356
1.63784E-06	0.015883189
8.81224E-07	0.014675915
7.4812E-07	0.016698812

Hay que aclarar que n se refiere a la medición de la magnitud acumulativa de la energía relacionada con la adsorción.

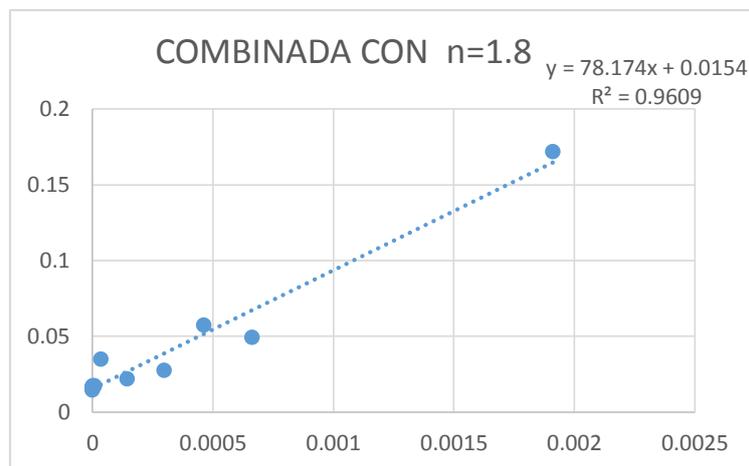


Figura 21. Concentración en equilibrio entre miligramos de adsorbente vs litro de adsorbato con $n=1.8$.

4.11.1. Regresión lineal

Tabla 27.

Análisis de regresión lineal en la Isoterma Freundlich- Langmuir con n=1.8.

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0.980243596
Coeficiente de determinación R ²	0.960877507
R ² ajustado	0.956965257
Error típico	0.009173485
Observaciones	12

En la Tabla 27 se observa el valor de R^2 que consta de un porcentaje del 96.08 representado el rango en el que los datos se ajustan a la línea de regresión.

Tabla 28.

Análisis de varianza en la Isoterma Freundlich-Langmuir con n=1.8.

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.020668558	0.020668558	245.607431	2.29317E-08
Residuos	10	0.000841528	8.41528E-05		
Total	11	0.021510087			

Los valores obtenidos en la Tabla 28 reflejan el valor F de 245.6074 mismo que es mayor a el valor crítico de F de tal manera se establece que existe una relación entre las variables.

Tabla 29.

Estadístico t de la Regresión Freundlich- Langmuir con n=1.8.

	<i>Coeficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	0.015372691	0.003029881	5.073694468	0.00048221
Variable X 1	78.17353275	4.988144062	15.67186749	2.2932E-08

Se puede observar en la Tabla 29 el estadístico t de 15.6718 mismo que es mayor a 2 dando a entender que hay relación entre X y Y. Además, la probabilidad es menor a 0.05 dando como resultado el rechazo de la hipótesis nula, en donde si existe una relación significativa entre las variables, por lo tanto, se acepta la hipótesis alternativa.

4.12. Isotherma combinada Langmuir – Freundlich con $n = 1.5$

Tabla 30.

Datos de la concentración en equilibrio respecto a la Isotherma combinada con = 1.5.

$1/C_{eq}^n$	$1/q$
0.00542983	0.17162668
0.00224842	0.04923156
0.00166399	0.05720889
0.00115891	0.02758286
0.00063083	0.02190979
0.00019458	0.03490712
7.1101E-05	0.01728269
4.6182E-05	0.01688131
1.8353E-05	0.01745356
1.5086E-05	0.01588319
8.9999E-06	0.01467592
7.8519E-06	0.01669881

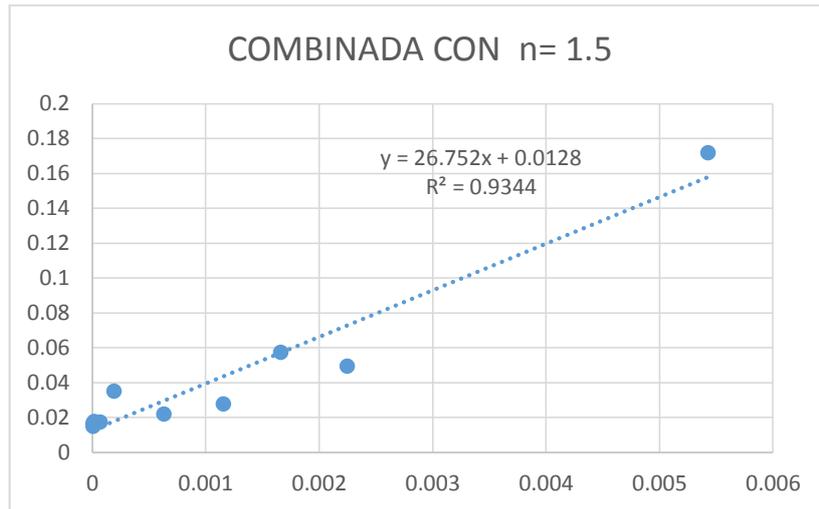


Figura 22. Concentración en equilibrio entre miligramos de adsorbente vs litro de adsorbato con n=1.5

4.12.1. Regresión lineal

Tabla 31.

Análisis de regresión lineal en la Isoterma Freundlich- Langmuir con n=1.5.

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0.96663873
Coefficiente de determinación R ²	0.93439044
R ² ajustado	0.92782948
Error típico	0.01187968
Observaciones	12

En la Tabla 31 se observa que el coeficiente de determinación es del 93% de los valores que se ajustan a la línea de regresión, sin embargo en el análisis de regresión lineal de Freundlich - Langmuir con n de 1.8 se pudo afirmar un porcentaje mayor de R² en donde los datos se adecuan mejor en la línea de regresión.

Tabla 32.

Análisis de varianza en la Isoterma Freundlich- Langmuir con n=1.5.

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.02009882	0.02009882	142.416808	3.0772E-07
Residuos	10	0.00141127	0.00014113		
Total	11	0.02151009			

Se observa en la Tabla 32 como el valor F es mayor que el valor crítico de F constatando, de tal manera que, si hay una relación, entre las variables. No obstante, al compararla con el análisis de varianza en la Isoterma Freundlich-Langmuir con n=1.8 el coeficiente de correlación resulta ser mejor.

Tabla 33.

Estadístico t en la Isoterma Freundlich- Langmuir con n=1.5.

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	0.01282118	0.0040461	3.16877696	0.01000842
1/Ceq ⁿ	26.7517524	2.24166965	11.9338514	3.0772E-07

Se observa en la Tabla 33 un estadístico t de 11.9338514 siendo mayor a 2, lo que indica una relación significativa entre 1/Ceqⁿ y 1/q, de tal manera se rechaza la hipótesis nula puesto a que la probabilidad es menor a 0.05.

Después de haber realizado todo el análisis de la regresión lineal para cada una de las isotermas se estableció que todas rechazan la hipótesis nula y aceptan la hipótesis alternativa con un intervalo del 95 % de confianza.

Si bien se reflejan datos en donde existe una relación significativa entre las variables, se puede decir que el modelo que tubo menor capacidad de absorbancia fue la Isoterma Lineal, misma que presento un coeficiente de correlación del 77%; por otro lado, la Isoterma combinada de Freundlich-Langmuir mostro un coeficiente alto de 98% de correlación; sin embargo, todas

los ensayos constan de un coeficientes de correlación considerablemente altos, lo que indica que se encuentran bien proyectados.

Por otro lado, el análisis de varianza contiene resultados óptimos en cada una de las isotermas con respecto al estadístico t, donde se establece que los valores deben de ser superiores a 2, no obstante, la isoterma que obtuvo un mejor resultado fue la Isoterma combinada de Freundlich - Langmuir.

Además, se tomó en cuenta el mayor valor de determinación (R^2) mismo que fue de la Isoterma combinada de Freundlich - Langmuir con un 98% de datos experimentales que se ajustan a la línea de regresión, dando a entender que este modelo tiene una mejor relación existente entre las variables.

Se comprobó que en las pruebas batch realizadas se requirió de un tiempo de contacto del adsorbente y el adsorbato de 24 horas para que lleguen al equilibrio logrando obtener un 90 % de remoción del contaminante en el agua con cromo sal.

4.13. Caudales promedio de trabajo

Tabla 34.

Caudales promedio.

Altura del lecho (cm)	30	60	80	Caudal promedio (ml/min)
Caudal (ml/min)	4.9	5.2	4.9	5
	6.6	6.8	6.6	6.7
	6.4	6.6	6.4	6.5
	2.6	12.2	12.3	12.4

Se obtuvieron 12 ensayos experimentales, en donde los caudales promedio para el análisis de resultados en las pruebas de estado continuo de las columnas de adsorción se definieron por medio de la potencia de la bomba de agua y el diámetro de las columnas de adsorción, mismos que llegaron a estandarizarse al esquema de las variables del caudal y altura del lecho planteado anteriormente.

4.14. Curvas de ruptura en pruebas de estado continuo en las columnas de adsorción

Se trabajó con cuatro velocidades conjuntamente con una altura de lecho determinada y una concentración inicial ya estandarizada para cada ensayo.

Para la primera experimentación se trabajó con una velocidad de 0.148014393 m/h, la altura del lecho fue de 0.3 m y la concentración inicial fue de 3080.545 mg/l, para esto se realizó la corrida experimental en la columna de adsorción de 2 "in" de diámetro y una altura de 1.11 m, en donde se obtuvieron los siguientes datos en un periodo de tiempo de 4 horas.

Tabla 35.

Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.14 m/h y altura del lecho de 0.3 m.

Tiempo (h)	Fracción Concentración
0.08	0.420315236
0.17	0.485464098
0.25	0.138704028
0.33	0.294220665
0.42	0.306830123
0.50	0.256392294
0.58	0.155516637
0.67	0.119789842
0.75	0.197548161
0.83	0.182837128
0.92	0.153415061
1.00	0.123992995

Tiempo (h)	Fracción Concentración
1.08	0.514886165
1.25	0.647285464
1.42	0.544308231
mínimo	0.119789842

La eficiencia del prototipo fue del 80 % ya que la concentración mínima para este ensayo fue de 0.11 con una ruptura de 0.2. Por otro lado, al trabajar con una altura de lecho de 0.3 m y una velocidad de 0.14m/h se estableció un tiempo de ruptura de 0.93814599 h, para obtener este tiempo se realizó una extrapolación entre el tiempo 0.92 y 1.08 horas como se muestra en la Figura 23.

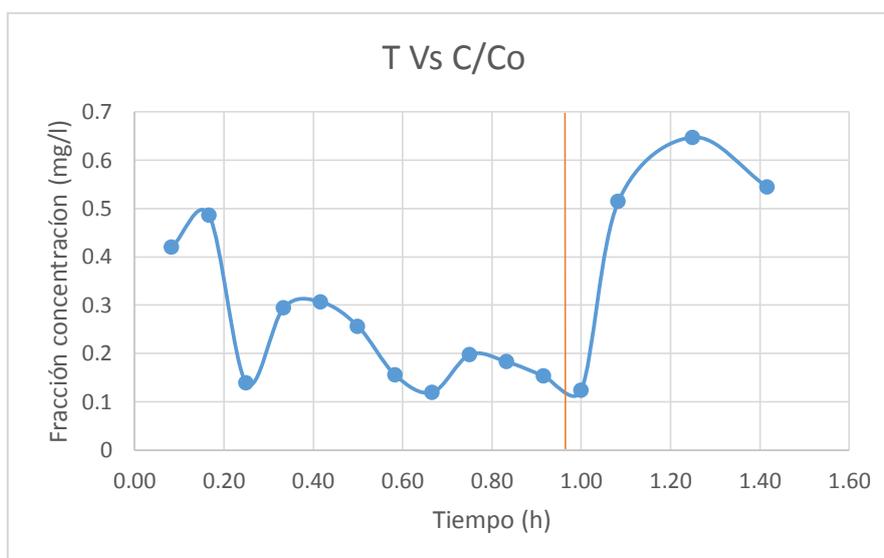


Figura 23. Tiempo de ruptura utilizando una altura de lecho de 0.3 m y una velocidad de 0.14 m/h.

El tiempo que se consideró como punto de toma de muestras, dependió de la regulación del caudal por cada columna de adsorción, es por ello que en este ensayo se realizó la toma de muestras desde de las 0.08 horas.

Para el siguiente ensayo se trabajó con una velocidad de 0.14m/h, la altura del lecho fue de 0.6 m y la concentración inicial fue de 3080.545, para esto se realizó la corrida experimental con un periodo de tiempo de 4 horas en una columna de

PVC de 2 "in" de diámetro y una altura de 1.11 m, se obtuvo los datos de la Tabla 36.

Tabla 36.

Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.14 m/h y altura del lecho de 0.6 m.

Tiempo (h)	Fracción Concentración (mg/l)
0.92	0.327845884
1.08	0.338353765
1.25	0.367775832
1.42	0.220665499
1.58	0.123992995
1.75	0.113485114
1.92	0.090367776
2.08	0.075656743
2.25	0.102977233
2.42	0.081961471
2.58	0.073555166
2.75	0.123992995
3.00	0.172329247
3.25	0.184938704
3.50	0.216462347
3.83	0.277408056
4.08	0.991943958
4.33	1.025569177
4.58	0.926795096
4.83	0.907880911
5.08	0.771278459
Mínimo	0.073555166

La concentración mínima para este ensayo fue de 0.07 mg/l, demostrando de tal manera una eficiencia del 80 % del ensayo, también se trabajó con un lecho del 0.6 m y una velocidad de 0.14 m/h; además, para obtener el tiempo de ruptura se valoraron los tiempos y las concentraciones reflejadas que se encuentran la tabla 29 y por medio de una interpolación entre el tiempo 3.35 y 3.50 h se obtuvo el tiempo de ruptura de 3.36 h que se encuentra en la Figura 24.

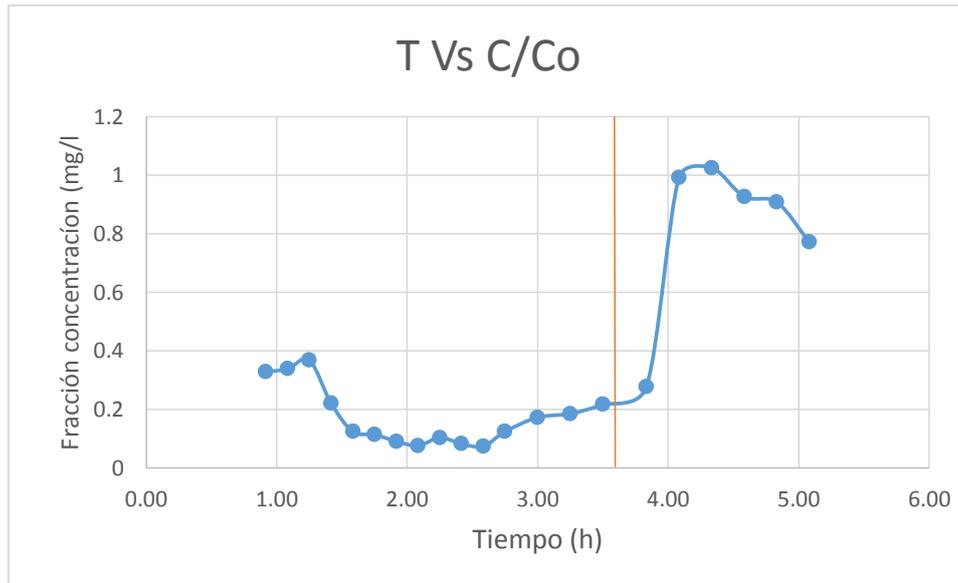


Figura 24. Tiempo de ruptura con un lecho del 0.6 m y una velocidad de 0.14 m/h.

Al iniciar con la experimentación se tomó en cuenta un punto específico de tiempo para la toma de muestra que inicio desde las 0.92 horas ya que se requirió de la regulación del caudal para cada columna de adsorción.

Para el siguiente ensayo se utilizó una velocidad de 0.14 m/h, con una altura 0.8 m y una concentración estándar de 3080.545 mg/l para las corridas experimentales, además se trabajó con una tubería de 1.11 m con 2 "in" de diámetro y se obtuvieron los siguientes datos.

Tabla 37.

Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.14 m/h y altura del lecho de 0.8 m.

Tiempo	Fracción Concentración
1.50	0.029422067
1.67	0.350963222
1.83	0.290017513
2.00	0.271103327
2.17	0.315236427
2.33	0.145008757
2.50	0.168126095

Tiempo	Fracción Concentración
2.67	0.189141856
2.83	0.147110333
3.00	0.163922942
3.17	0.20385289
3.33	0.151313485
3.50	0.102977233
3.75	0.661996497
4.00	0.086164623
4.25	0.401401051
4.58	0.802802102
4.83	0.935201401
5.08	0.991943958
Mínimo	0.029422067

El ensayo tubo una eficiencia de remoción del contaminante de un 80% mismo que llego a una concentración mínima de 0.02 mg/l. Para poder obtener el tiempo de ruptura de 3.84 h se realizó una interpolación entre los tiempos 4.00 y 4.25 h reflejado en la Figura 25.

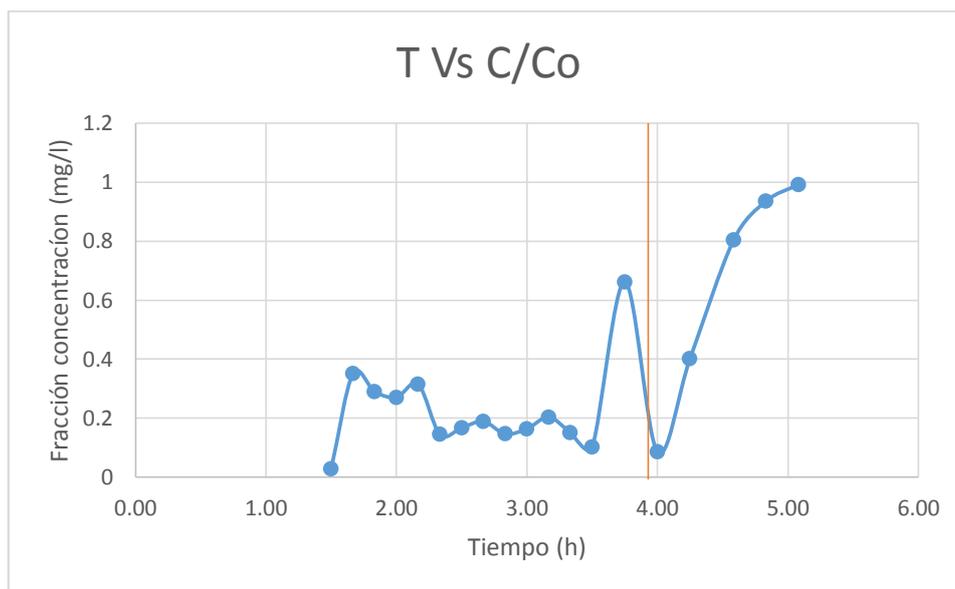


Figura 25. Tiempo de ruptura con velocidad 0.14 m/h y altura del lecho de 0.8 m.

La toma de muestras en este ensayo empezó a las 1.50 horas debido a que se consideró la regulación del caudal determinado, ya establecido para la columna

de adsorción de 1.11 m de altura del tubo PVC y 0.8 m de altura de lecho adsorbente.

En el siguiente ensayo se trabajó con una velocidad de 0.19 m/h, misma que es superior a la primera ya que se utilizó un caudal más alto, también se utilizó un lecho adsorbente de 0.3 m con una concentración inicial de 3080.545 mg/l y se trabajó en columnas de PVC de 1.40 m, se obtuvieron los siguientes datos experimentales reflejados en la siguiente tabla.

Tabla 38.

Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.19 m/h y altura del lecho de 0.3 m.

Tiempo (h)	Fracción Concentración (mg/l)
0.08	0.290017513
0.17	0.50647986
0.25	0.439229422
0.33	0.298423818
0.42	0.422416813
0.50	0.208056042
0.58	0.201751313
0.67	0.229071804
0.75	0.180735552
0.83	0.20385289
0.92	0.277408056
1.08	0.222767075
1.25	0.336252189
1.42	0.420315236
1.58	0.840630473
1.75	0.777583187
Mínimo	0.180735552

El ensayo tubo una eficiencia del 80% mismo que llevo a una concentración mínima de 0.18 mg/l. Se realizó una interpolación entre los tiempos 0.75 y 0.83 h para poder obtener el tiempo de ruptura de 0.81 h mismo que se puede observar en la Figura 26.

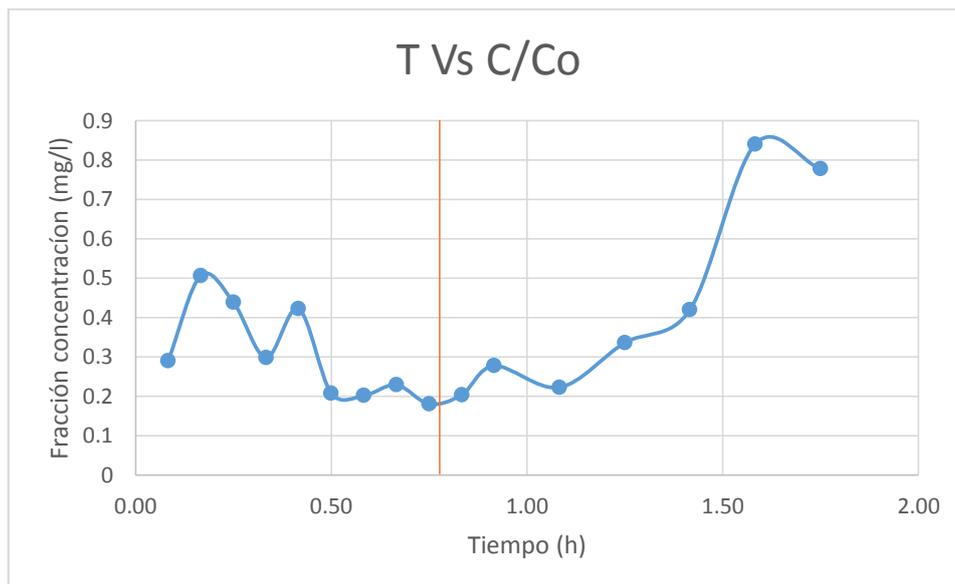


Figura 26. Tiempo de ruptura con una velocidad de 0.19 m/h y un lecho adsorbente de 0.3 m.

La toma de muestras en este ensayo empezó a las 0.08 horas debido a que se consideró el tiempo que se tardó en lograr regular el caudal establecido para la columna de adsorción de 1.40 cm de alto de la tubería PVC y 0.3 m de altura de lecho adsorbente.

Para el siguiente ensayo se trabajó con una velocidad de 0.19 m/h, también se utilizó un lecho adsorbente de 0.6 m con una concentración inicial de 3080.545 mg/l y se trabajó en columnas de PVC de 1.40 m y se obtuvo los siguientes datos experimentales reflejados en la siguiente tabla.

Tabla 39.

Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.19 m/h y altura del lecho de 0.6m

Tiempo (h)	Fracción Concentración (mg/l)
0.75	0.357267951
0.92	0.376182137
1.08	0.401401051
1.25	0.189141856
1.42	0.14290718
1.58	0.134500876

Tiempo (h)	Fracción Concentración (mg/l)
1.75	0.079859895
1.92	0.140805604
2.08	0.100875657
2.25	0.235376532
2.42	0.210157618
2.58	0.281611208
2.75	0.30262697
3.00	0.25849387
3.25	0.327845884
3.50	0.559019264
3.83	0.792294221
4.08	0.922591944
4.33	0.88056042
4.58	0.926795096
4.83	0.909982487
Mínimo	0.079859895

Se realizó una interpolación entre los tiempos 2.08 y 2.25 h para poder obtener el tiempo de ruptura de 2.20 h mismo que se puede observar en la Figura 27. El ensayo tuvo una eficiencia del 80% ya que llegó a una concentración mínima de 0.07 mg/l.

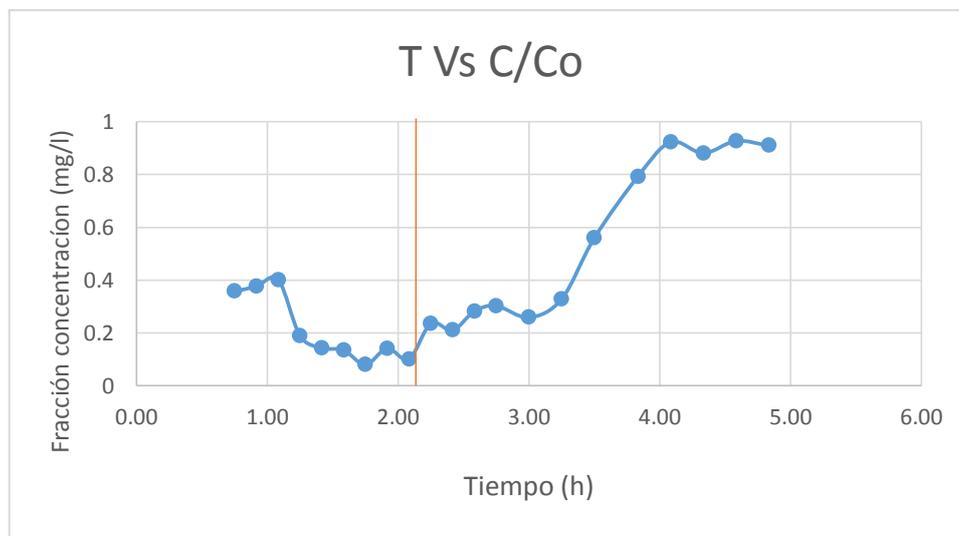


Figura 27. Tiempo de ruptura con una velocidad de 0.19 m/h y 0.6 m de altura de lecho adsorbente.

La toma de muestras en este ensayo empezó a las 0.75 horas debido a que se consideró el tiempo que se tardó en lograr regular el caudal ya establecido para la columna de adsorción de 1.40 m de alto de la tubería PVC y 0.6 m de altura de lecho adsorbente.

En el siguiente ensayo se trabajó con una velocidad de 0.19 m/h, también se utilizó un lecho adsorbente de 0.8 m con una concentración inicial de 3080.545 mg/l y se trabajó en columnas de PVC de 1.40 m, se obtuvo los siguientes datos experimentales reflejados en la siguiente tabla.

Tabla 40.

Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.19 m/h y altura del lecho de 0.8 m

Tiempo (h)	Fracción Concentración (mg/l)
1.50	0.214360771
1.67	0.281611208
1.83	0.420315236
2.00	0.308931699
2.17	0.311033275
2.33	0.334150613
2.50	0.401401051
2.67	0.157618214
2.83	0.287915937
3.00	0.132399299
3.17	0.298423818
3.33	0.226970228
3.50	0.361471103
3.75	0.31943958
4.00	0.792294221
4.25	0.844833625
4.58	0.832224168
4.83	0.874255692
5.08	0.863747811
Mínimo	0.132399299

El ensayo tuvo remoción del contaminante del 80% ya que llegó a una concentración mínima de 0.13 mg/l. Se realizó una interpolación entre los tiempos 3.00 y 3.17 h, obteniendo un tiempo de ruptura de 3.06 h.

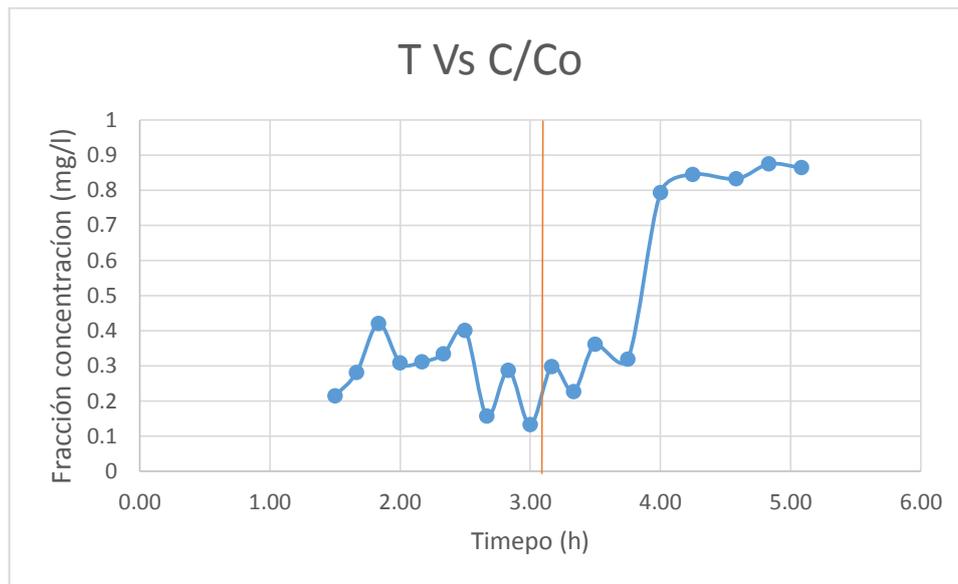


Figura 28. Tiempo de ruptura con una velocidad de 0.19 m/h y un lecho adsorbente de 0.8 m.

La toma de muestras en este ensayo empezó a las 1.50 horas debido a que se consideró el tiempo que se tardó en lograr regular el caudal establecido para la columna de adsorción de 1.40 cm de alto de la tubería PVC y 0.8 m de altura de lecho adsorbente.

El siguiente ensayo se utilizó una velocidad de 0.19 m/h siendo mayor al anterior ensayo experimental, además de trabajo con un lecho adsorbente de 0.3 m y una la concentración inicial de 3080.545 mg/l, para esto se realizó la corrida experimental en una columna PVC de 2 "in" de diámetro y una altura de 1.11 m, en donde se obtuvieron los siguientes datos en un periodo de tiempo de 4 horas.

Tabla 41.

Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.19 m/h y altura del lecho de 0.3 m

Tiempo (h)	Fracción Concentración (mg/l)
0.08	0.294220665
0.17	0.237478109
0.25	0.405604203

Tiempo (h)	Fración Concentración (mg/l)
0.33	0.369877408
0.42	0.445534151
0.50	0.195446585
0.58	0.23117338
0.67	0.31943958
0.75	0.874255692
0.83	0.861646235
0.92	0.893169877
1.08	0.88056042
1.25	0.903677758
1.42	0.771278459
Mínimo	0.195446585

El ensayo logro obtener una concentración mínima de 0.13 mg/l, por lo que se realizó una interpolación entre los tiempos 0.50 y 0.58 h, obteniendo un tiempo de ruptura de 0.51 h.

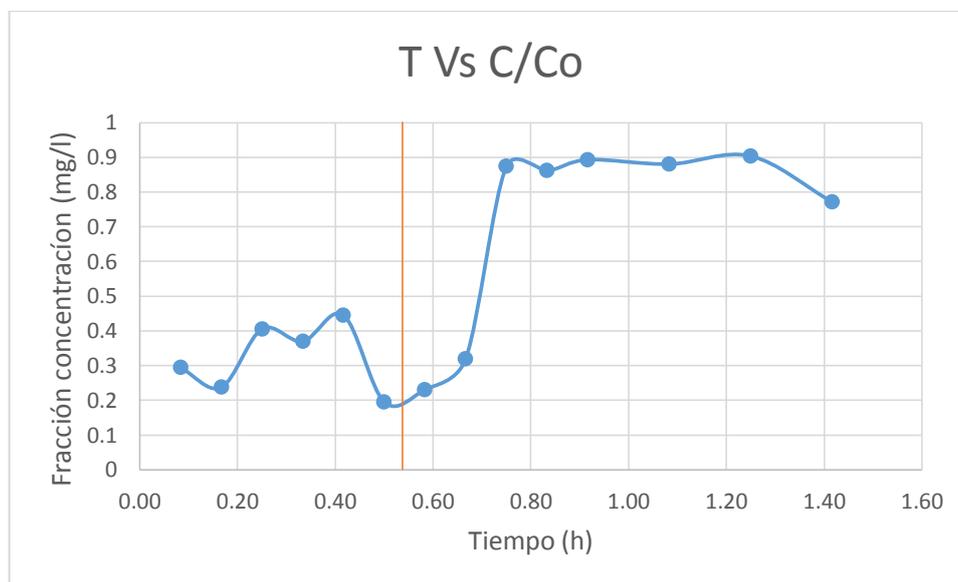


Figura 29. *Tiempo de ruptura una velocidad de 0.19 m/h y una altura de lecho adsorbente de 0.3 m.*

La toma de muestras en este ensayo empezó a las 0.08 horas debido a que se consideró el tiempo que se tardó en lograr regular el caudal establecido para la columna de adsorción de 1.11 cm de alto de la tubería PVC y 0.3 m de altura de lecho adsorbente.

Para el siguiente ensayo se usó una velocidad de 0.19 m/h también se trabajó con un lecho adsorbente de 0.6 m y una la concentración inicial de 3080.545 mg/l, para la experimentación en la columna PVC de 2 "in" de diámetro y una altura de 1.11 m, en donde se obtuvieron los siguientes datos en un periodo de tiempo de 4 horas.

Tabla 42.

Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.19 m/h y altura del lecho de 0.6m.

Tiempo (h)	Fracción Concentración (mg/l)
0.75	0.250087566
0.92	0.357267951
1.08	0.31943958
1.25	0.384588441
1.42	0.287915937
1.58	0.304728546
1.75	0.338353765
1.92	0.27530648
2.08	0.180735552
2.25	0.151313485
2.42	0.269001751
2.58	0.290017513
2.75	0.327845884
3.00	0.401401051
3.25	0.247985989
3.50	0.872154116
3.83	0.794395797
4.08	0.859544658
Mínimo	0.151313485

El ensayo tubo una eficiencia del 80% en donde se obtuvo una concentración mínima de 0.15, para obtener el tiempo de ruptura de 2.31 h se realizó una interpolación entre los tiempos 2.25 y 2.42 h como se indica en la Figura 30.

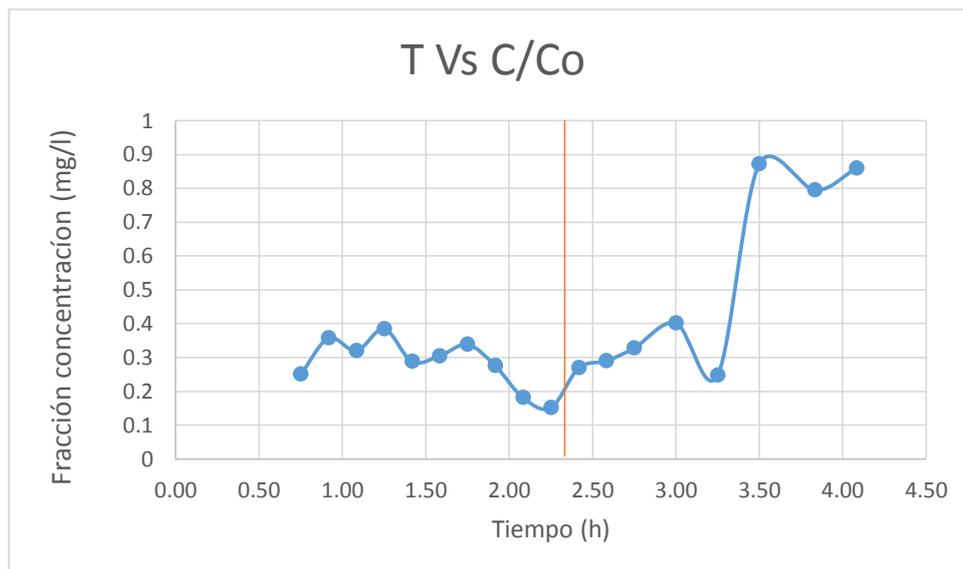


Figura 30. Tiempo de ruptura con velocidad 0.19 m/h y altura del lecho de 0.6m.

Al iniciar con la experimentación de este ensayo se tomó en cuenta un punto específico de tiempo para la toma de muestra que inicio desde las 0.75 horas ya que se requirió de la regulación del caudal para la columna de adsorción.

En el siguiente ensayo de igual manera se manejó la velocidad del anterior ensayo misma que fue de 0.19 m/h también se trabajó con un lecho adsorbente de 0.8m y una la concentración inicial de 3080.545 mg/l, la experimentación se realizó en una columna PVC de 2 "in" de diámetro y una altura de 1.11 m, en donde se obtuvieron los siguientes datos en un periodo de tiempo de 4 horas.

Tabla 43.

Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.19 m/h y altura del lecho de 0.8 m.

Tiempo (h)	Fracción Concentración (mg/l)
1.50	0.327845884
1.67	0.470753065
1.83	0.456042032
2.00	0.264798599
2.17	0.256392294
2.33	0.247985989
2.50	0.208056042
2.67	0.382486865

Tiempo (h)	Fracción Concentración (mg/l)
2.83	0.239579685
3.00	0.252189142
3.17	0.262697023
3.33	0.233274956
3.50	0.27530648
3.75	0.540105079
4.00	0.69352014
4.25	0.979334501
4.58	0.907880911
4.83	0.928896673
5.08	0.977232925
Mínimo	0.208056042

En el ensayo se obtuvo una eficiencia de remoción de contaminante del 80 % con un mínimo de 0.20 mg/l con una ruptura de 0.2, además se realizó una extrapolación entre los tiempos 2.50 y 2.83 h, resultando se esta manera un tiempo de ruptura de 2.41 h tal como lo muestra la Figura 31.

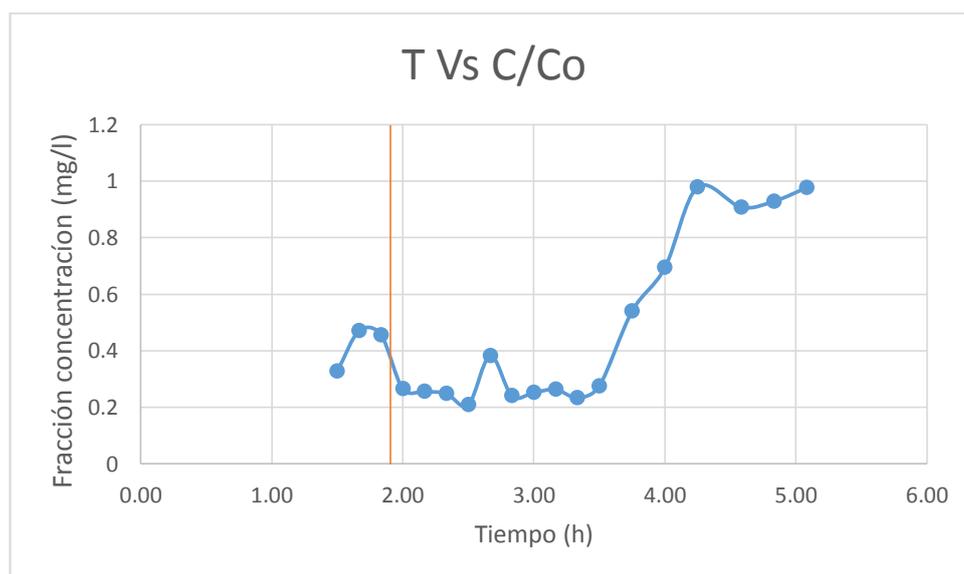


Figura 31. *Tiempo de ruptura con velocidad 0.19 m/h y altura del lecho de 0.8 m.*

La toma de muestras de la experimentación se inició desde 1.50 horas ya que se requirió de la regulación del caudal para la columna de adsorción de 1.11 m de altura de tubería PVC y 0.8 m de altura de lecho adsorbente.

En el último ensayo se utilizó una velocidad de 0.36 m/h, misma que fue la más alta lo cual no permitió que se obtuvieran resultados que puedan marcar un pico representativo alto y bajo de las concentraciones, también se trabajó con una altura de lecho de 0.3 m y una concentración inicial de 3080.545 mg/l en un periodo de tiempo de 4 horas, para esto se obtuvieron los siguientes datos.

Tabla 44.

Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.36 m/h y altura del lecho de 0.3 m.

Tiempo (h)	Fracción Concentración (mg/l)
0.08	0.157618214
0.17	0.222767075
0.25	0.348861646
0.33	0.332049037
0.42	0.36357268
0.50	0.237478109
0.58	0.321541156
0.67	0.369877408
0.75	0.294220665
0.83	0.735551664
0.92	0.846935201
1.00	0.798598949
1.08	0.725043783
1.25	0.80910683
Mínimo	0.157618214

Se obtuvo una eficiencia del 80% llegando a una concentración mínima de 0.15 mg/l, también se obtuvo el tiempo de ruptura de 0.13 h mediante una interpolación de los tiempos 0.08 y 0.17 h como se observa en la Figura 32.

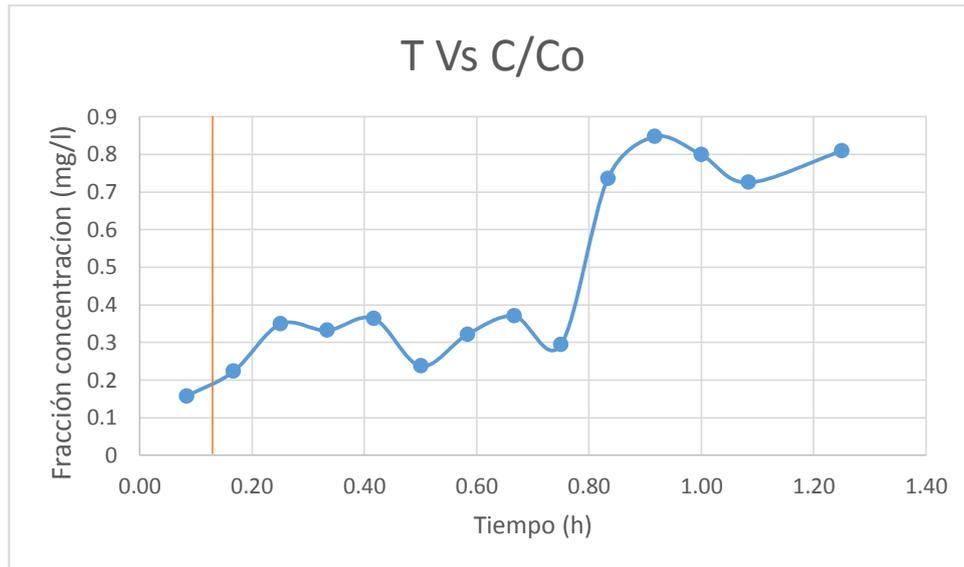


Figura 32. Tiempo de ruptura con velocidad 0.36 m/h y altura del lecho de 0.3 m.

Para la toma de muestras de esta experimentación se inició desde 0.08 horas ya que se requirió de la regulación del caudal para la columna de adsorción de 1.40 m de altura de tubería PVC y 0.3 m de altura de lecho adsorbente, si bien la altura del lecho no fue mayor, la columna llega a saturarse al inicio de la experimentación a causa de las características del material adsorbente y por la concentración del efluente a tratar.

En la siguiente experimentación se utilizó una velocidad de 0.36 m/h con una altura de lecho de 0.6m y una concentración inicial de 3080.545 mg/l en un periodo de tiempo de 4 horas, para esto se obtuvo los siguientes datos.

Tabla 45.

Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.36 m/h y altura del lecho de 0.6 m.

Tiempo (h)	Fracción Concentración (mg/l)
0.50	0.178633975
0.67	0.519089317
0.83	0.615761821
1.00	0.498073555
1.17	0.538003503
1.33	0.487565674

Tiempo (h)	Fracción Concentración (mg/l)
1.50	0.531698774
1.67	0.426619965
1.83	0.254290718
2.00	0.294220665
2.17	0.14290718
2.33	0.416112084
2.50	0.365674256
2.75	0.683012259
3.00	0.615761821
3.25	0.817513135
3.58	0.872154116
3.83	0.867950963
Mínimo	0.14290718

Se obtuvo una concentración mínima de 0.14 mg/l misma que representa una eficiencia del 80%, por otro lado se realizó una interpolación entre los tiempos 0.50 y 0.67 para obtener el punto de ruptura de 0.51 h, tal como se refleja en la Figura 33.

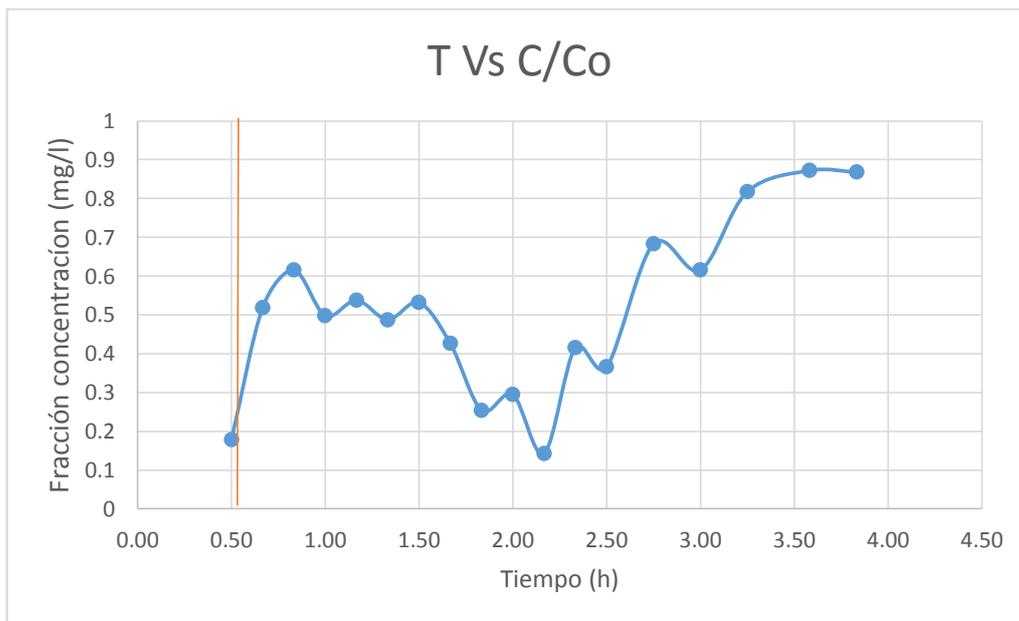


Figura 33. Punto de ruptura con velocidad 0.36m/h y altura del lecho de 0.6 m.

La toma de muestras se realizó en el tiempo 0.50 horas, se trabajó en columnas de PVC de altura 1.40 m, con una altura de lecho de 0.6 m. El tiempo de

saturación de lecho fue al inicio de la experimentación debido al tiempo que se tardó en la regular el caudal provocando que el lecho se vaya saturando rápidamente, también las características naturales del material adsorbente influyen en el proceso de adsorción debido a que es altamente poroso. A más de que, se trabajó con una concentración alta del contaminante.

En la siguiente experimentación se trabajó con una velocidad de 0.36 m/h, también se usó una altura de lecho de 0.3 m y una concentración inicial de 3080.545 mg/l en un periodo de tiempo de 4 horas, para esto se obtuvieron los siguientes datos.

Tabla 46.

Datos para el tiempo de ruptura con velocidad 0.36 m/h y altura del lecho de 0.8 m

Tiempo (h)	fracción Concentración (mg/l)
1.00	0.199649737
1.17	0.296322242
1.33	0.353064799
1.50	0.344658494
1.67	0.271103327
1.83	0.340455342
2.00	0.395096322
2.17	0.371978984
2.33	0.41821366
2.50	0.371978984
2.67	0.634676007
2.83	0.571628722
3.00	0.538003503
3.25	0.590542907
3.50	0.651488616
3.75	0.584238179
4.08	0.672504378
4.33	0.603152364
4.58	0.874255692
Mínimo	0.199649737

En el ensayo se obtuvo una eficiencia del 80% ya que se llegó a obtener una concentración mínima de 0.19 mg/l. además se realizó una interpolación de los

tiempos 1.00 y 1.17 h para establecer el tiempo de ruptura mismo que fue de 1 hora tal como se demuestra en la Figura 34.

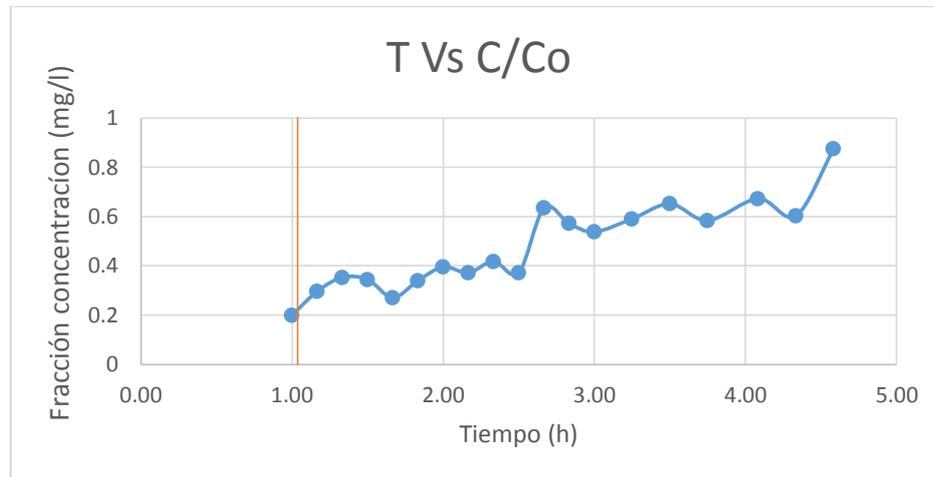


Figura 34. Tiempo de ruptura con velocidad 0.36 m/h y altura del lecho de 0.8 m.

Se realizó la toma de muestras a partir de la primera hora debido a que se trabajó con un caudal mayor y una altura de lecho de 0.8 m lo que impidió obtener las muestras en un periodo de tiempo más corto, haciendo que el lecho adsorbente vaya perdiendo su capacidad de retención del contaminante, esto también hace referencia a las características físicas del material adsorbente ya sea por su porcentaje de porosidad y densidad que influyeron directamente en la adsorción.

4.15. Análisis de regresión lineal con respecto al tiempo Vs altura del lecho.

Para el análisis de regresión lineal se utilizaron los tiempos de ruptura obtenidos en las pruebas respectivas de las columnas de adsorción, además se tomó en cuenta las tres alturas del lecho fijo para determinar la velocidad y las diferentes constantes tanto D_0 , q_0 y K_1 para establecer el diseño del modelo.

Tabla 47.

Primer ensayo Altura Vs Tiempo.

Primer ensayo	
altura (m)	tiempo (h)
0.3	0.93814599
0.6	3.36944444
0.8	3.84027778

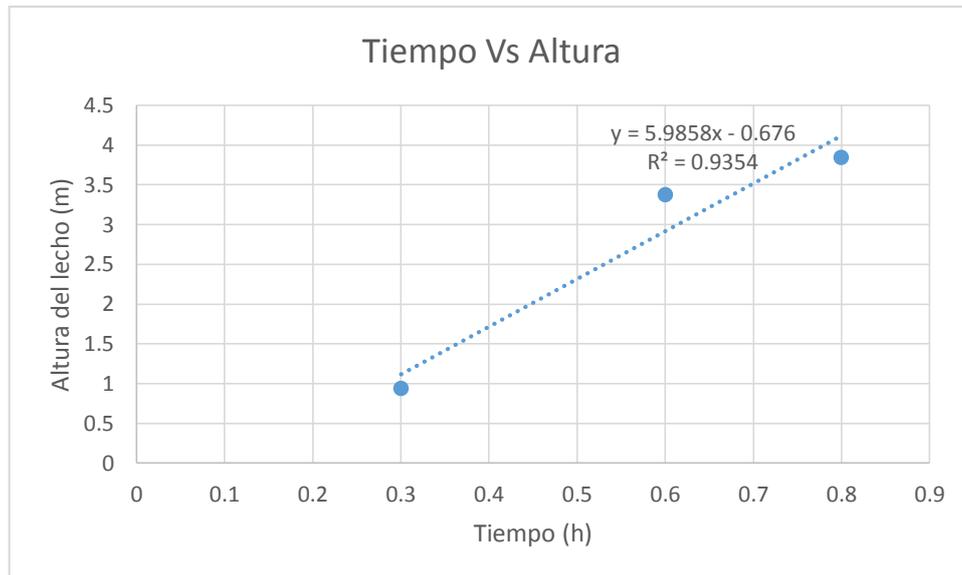


Figura 35. Tiempo Vs altura primer ensayo.

Mediante la construcción de la gráfica de tiempo vs altura se pudo determinar la velocidad de 0.14 m/h, i que es el punto de corte en Y -0.676 y S que es la pendiente de 5.9858.

Tabla 48.

Análisis de regresión lineal en el primer ensayo.

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0.967180196
Coeficiente de determinación R^2	0.935437532
R^2 ajustado	0.870875064
Error típico	0.090431812
Observaciones	3

En la Tabla 48 se puede observar el R^2 de 93.54 representando el porcentaje de los datos experimentales que se ajustan a la línea de regresión, significando los valores de la variable independiente que vienen a ser la cantidad de cromo que se encuentra en la cáscara de camarón, después de haber estado en contacto el adsorbente y el adsorbato en las columnas de adsorción en estado continuo.

Tabla 49.

Análisis de varianza en el primer ensayo.

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.118488754	0.118488754	14.488875	0.16355284
Residuos	1	0.008177913	0.008177913		
Total	2	0.126666667			

El análisis de la varianza en la Tabla 49 representa un valor de F de 14.488875 siendo este mayor que el F crítico de 0.163552848 lo que indica que si existe una relación significativa de las variables.

Tabla 50.

Estadístico t en el primer ensayo.

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	0.142230996	0.123123302	1.155191539	0.45423712
tiempo (h)	0.156274866	0.041055543	3.806425489	0.16355285

En la Tabla 50 se establece el estadístico t de 3.806425489 mismo que es mayor a 2 dando a entender que hay relación entre las X y Y. Además, la probabilidad es mayor a 0.05 dando como resultado la aceptación de la hipótesis nula en donde no existiendo una relación significativa entre las variables, por lo tanto, se rechaza la hipótesis alternativa.

Tabla 51.

Segundo ensayo Altura Vs Tiempo.

Segundo ensayo	
altura (m)	tiempo (h)
0.3	0.81944444
0.6	2.20616319
0.8	3.06786217

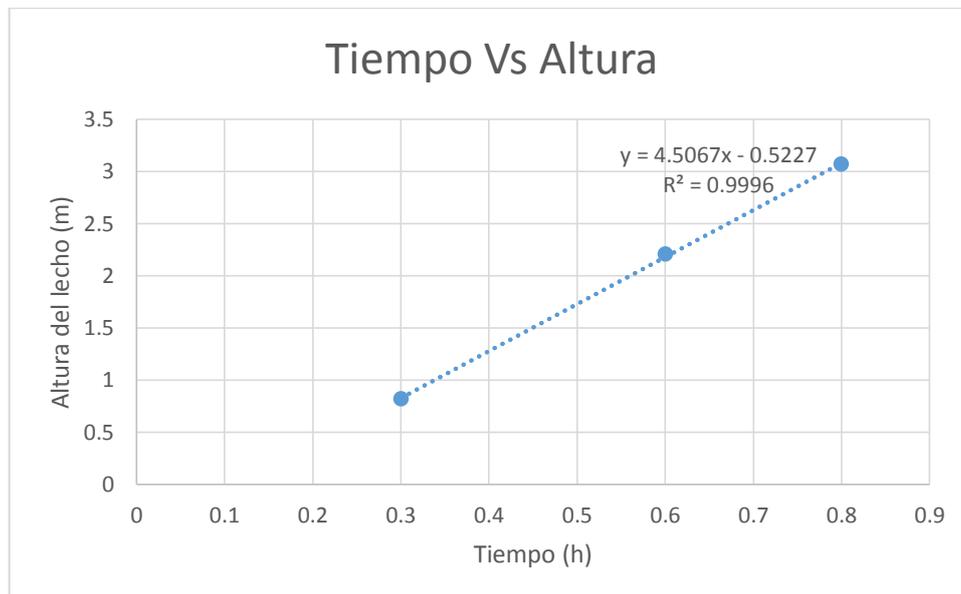


Figura 36. Tiempo Vs altura segundo ensayo.

Mediante la Figura 36 de tiempo vs altura se pudo determinar la segunda velocidad de 0.19143195m/h , i que es el punto de corte en Y -0.5227 , S que es la pendiente de 4.5067 .

Tabla 52.

Análisis de regresión lineal en el segundo ensayo.

Estadísticas de la regresión	
Coeficiente de correlación múltiple	0.999818629
Coeficiente de determinación R^2	0.999637291
R^2 ajustado	0.999274583
Error típico	0.006778133
Observaciones	3

Se puede observar en la Tabla 52 un R^2 de 99.9 representando el porcentaje de los datos experimentales que se ajustan a la línea de regresión, significando los valores de la variable independiente que vienen a ser la cantidad de cromo que se encuentra en la cáscara de camarón, después de haber estado en contacto el adsorbente y el adsorbato en las columnas de adsorción en estado continuo.

Tabla 53.

Análisis de varianza en el segundo ensayo.

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.126620724	0.126620724	2756.03467	0.01212509
Residuos	1	4.59431E-05	4.59431E-05		
Total	2	0.126666667			

En la Tabla 53 se refleja el valor de F de análisis de la varianza en la tabla 53 representado un valor de F de 2756.03467 siendo este mayor que el F crítico de 0.012125098 lo que indica que si existe una relación significativa de las variables.

Tabla 54.

Estadístico t en el segundo ensayo.

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	0.116137852	0.009431982	12.31319738	0.05158901
tiempo (h)	0.221809	0.004225098	52.49794917	0.0121251

En la Tabla 54 se establece el análisis del estadístico t de 52.49794917 siendo este mayor a 2, de esta manera se establece que si hay relación entre las variables, por otro lado la probabilidad es menor a 0.05 lo que da a entender que se rechaza la hipótesis nula y aceptando la hipótesis alternativa en donde existe una relación significativa entre las variables.

Tabla 55.

Tercer ensayo Altura Vs Tiempo.

Tercero ensayo	
altura (m)	tiempo (h)
0.3	0.51062092
0.6	2.31894841
0.8	2.41481481

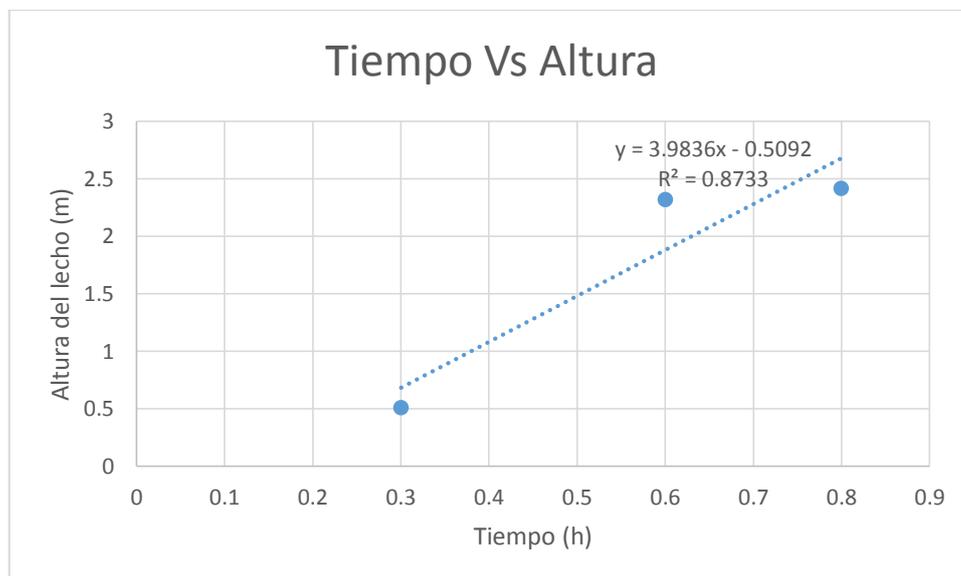


Figura 37. Tiempo Vs altura tercer ensayo.

Mediante la Figura 37 se pudo determinar la velocidad de 0.19 m/h, i que es el punto de corte en Y -0.5092, S que es la pendiente de 3.9836.

Tabla 56.

Análisis de regresión lineal en el tercer ensayo.

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0.934500946
Coefficiente de determinación R^2	0.873292018
R^2 ajustado	0.746584035
Error típico	0.126687323
Observaciones	3

Se obtuvo un R^2 de 87.32 representando el porcentaje de los datos experimentales que se ajustan a la línea de regresión, siendo estos los valores

de la variable independiente que vienen a ser la cantidad de cromo que se encuentra en la cáscara de camarón, después de haber estado en contacto el adsorbente y el adsorbato en estado continuo.

Tabla 57.

Análisis de varianza en el tercer ensayo.

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.110616989	0.110616989	6.8921626	0.231692575
Residuos	1	0.016049678	0.016049678		
Total	2	0.126666667			

En la Tabla 57 se refleja el análisis de varianza que determina un valor de F de 6.8921626 siendo este mayor que el F crítico de 0.231692575 lo que indica que si existe una relación significativa de las variables.

Tabla 58.

Estadístico t en el tercer ensayo.

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	0.183438987	0.163274783	1.123498576	0.46301708
tiempo (h)	0.219221744	0.083503729	2.62529286	0.23169257

En la Tabla 58 se establece el análisis del estadístico t con un valor de 2.62529286 siendo este mayor a 2, dando a entender que si existe una relación entre las variables, también la probabilidad establece un valor de 0.23169257 lo que establece que la probabilidad es mayor a 0.05 dando como resultado la aceptación de la hipótesis nula en donde no existiendo una relación significativa entre las variables.

Tabla 59.

Cuarto ensayo Altura Vs Tiempo.

Cuarto ensayo	
altura (m)	tiempo (h)
0.3	0.1375448
0.6	0.51045953
0.8	1.00060386

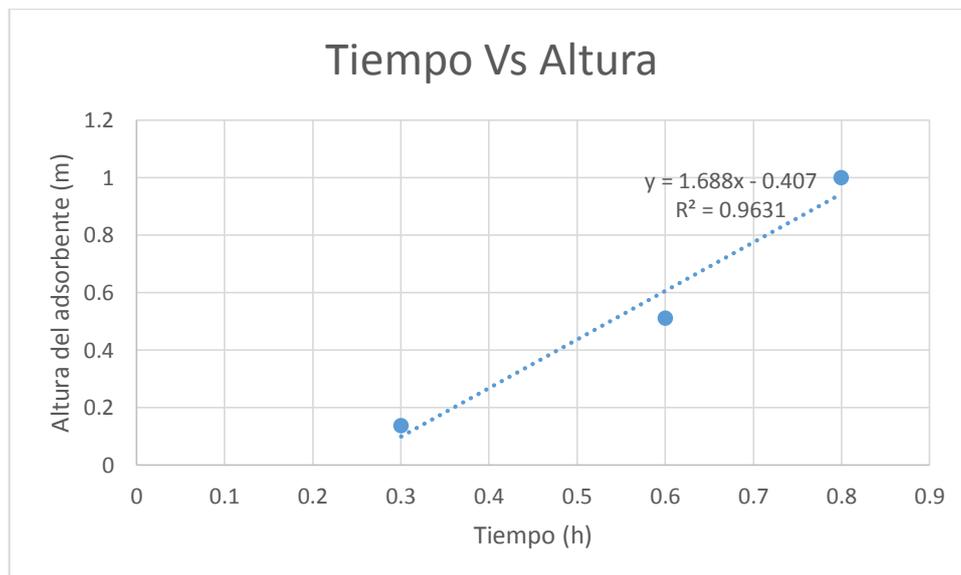


Figura 38. Tiempo Vs altura cuarto ensayo.

En la Figura 38 se determina una velocidad de 0.36 m/h, *i* que es el punto de corte en Y -0407 y *S* que es la pendiente de 3.1.688.

Tabla 60.

Análisis de regresión lineal en el cuarto ensayo.

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0.981390554
Coefficiente de determinación R ²	0.963127419
R ² ajustado	0.926254837
Error típico	0.068341254
Observaciones	3

En la Tabla 60 se establece un R^2 de 96.31 representando el porcentaje de los datos experimentales que se ajustan a la línea de regresión, representando la cantidad de cromo que se encuentra en la cáscara de camarón, después de haber estado en contacto el adsorbente y el adsorbato en las columnas de adsorción en estado continuo.

Tabla 61.

Análisis de varianza en el cuarto ensayo.

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.12199614	0.12199614	26.1204228	0.123009218
Residuos	1	0.004670527	0.004670527		
Total	2	0.126666667			

En la Tabla 61 se establece el análisis de varianza en donde se presenta el valor de F de 26.1204228 siendo este mayor que el valor crítico de F de 0.123009218, dando a entender que si existe significancia entre las variables.

Tabla 62.

Estadístico t en el cuarto ensayo.

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	0.253112649	0.072943802	3.469967851	0.17862555
tiempo (h)	0.570579505	0.111641604	5.110814299	0.12300922

En la Tabla 62 el estadístico t representa un valor superior a 2 mismo que es de 5.110814299, lo que determina que hay relación entre las variables, por otro lado la probabilidad es mayor a 0.05 lo que indica se acepta la hipótesis nula demostrando de esta manera que no hay una significancia entre las variables.

En el proceso de regresión lineal de los ensayos se refleja una relación significativa entre las variables, por lo que se puede corroborar que el coeficiente de correlación es elevado, indicando que cada uno de los modelos se encuentran correctamente proyectados.

Por otro lado, el análisis de varianza contiene resultados óptimos en cada una de los modelos con respecto al estadístico t, donde se establece que los valores deben ser mayores a 2; sin embargo el mejor modelo fue el del segundo ensayo.

El mayor valor de (R^2) de todos los ensayos resulto ser el del segundo ensayo con un valor de casi 1 determinado que los datos experimentales que se ajustan a la línea de regresión, siendo este el modelo que tiene una mejor relación existente entre las variables.

También en el segundo ensayo se comprobó que la probabilidad es menor a 0.05 lo que da a entender que se rechaza la hipótesis nula y aceptando la hipótesis alternativa existiendo de esta manera una relación significativa entre las variables, mientras que en el primero, tercero y cuarto ensayo se acepta la hipótesis nula, dando a entender que no existe una relación representativa de las variables.

4.16. Procesamiento de la Isoterma

Para este proceso se tomaron en cuenta las pruebas en las columnas de adsorción mismas que fueron establecidas por medio de un flujo continuo, a más de que se trabajó con alturas de lecho específicas para cada ensayo con su respectivo caudal, se usó el siguiente esquema experimental.

Tabla 63.

Esquema de las columnas de adsorción.

Velocidad (m/h)	Altura del lecho (m)	Tiempo de ruptura (h)
0.148014393	0.3	0.938145995
	0.6	3.369444444
	0.8	3.840277778
0.191431948	0.3	0.510620915
	0.6	2.318948413
	0.8	2.414814815
0.197352524	0.3	0.819444444
	0.6	2.206163194

Velocidad (m/h)	Altura del lecho (m)	Tiempo de ruptura (h)
	0.8	3.067862166
0.366088932	0.3	0.137544803
	0.6	0.510459534
	0.8	1.000603865

En la Tabla 63 se puede observar el esquema de las columnas de adsorción mismo que está conformado por las 4 velocidades con las que se trabajaron en los ensayos experimentales, al igual que las alturas fueron establecidas inicialmente según la porosidad y la densidad aparente de la cáscara de camarón, gracias a estas constantes se pueden definir el tiempo de ruptura con la aplicación de interpolación y extrapolación.

4.16. Determinación de las constantes

Tabla 64.

Constantes del modelo Bohart y Adams.

v (m/h)	S	q ₀ (kg/m ³)	i	K ₁ (m ³ /Kg h)	D ₀ (m)
0.14801439	5.9858	2.72931529	-0.676	0.665704057	0.11293394
0.19143195	4.5067	2.65766738	-0.5227	0.860944982	0.11598287
0.19735252	3.9836	2.42184289	-0.5092	0.883770507	0.12782408
0.36608893	1.668	1.88109272	-0.407	1.105690276	0.2440048

Para la obtención de las diferentes constantes se requirió de la elaboración de las gráficas altura del lecho Vs tiempo para conseguir *i* que son los puntos de cortes en Y, las pendientes (S) y las velocidades que ya estaban predeterminadas al inicio de cada ensayo con su respectivo caudal para las columnas de adsorción.

Se pudo determinar las ecuaciones para cada constante K_1 , D_0 y q_0 en base al prototipo de Bohart y Adams.

- **Modelo para q_0**

(Ecuación 16)

$$q_0 = 1.2331 v^{-0.43}$$

Tabla 65.

Modelo para la constante q_0 .

v (m/h)	q ₀ (kg/m ³)
0.148014393	2.729315289
0.191431948	2.657667381
0.197352524	2.421842891
0.366088932	1.881092721

Mediante el modelo de Bohart y Adams se ha establecido la ecuación de la constante de capacidad máxima de adsorción q_0 , misma que se determinó en función de la velocidad, lo que estableció la cantidad de cromo que logró ser retenido en las cáscaras de camarón en un periodo de tiempo determinado con una la altura del lecho adsorbente ya establecida.

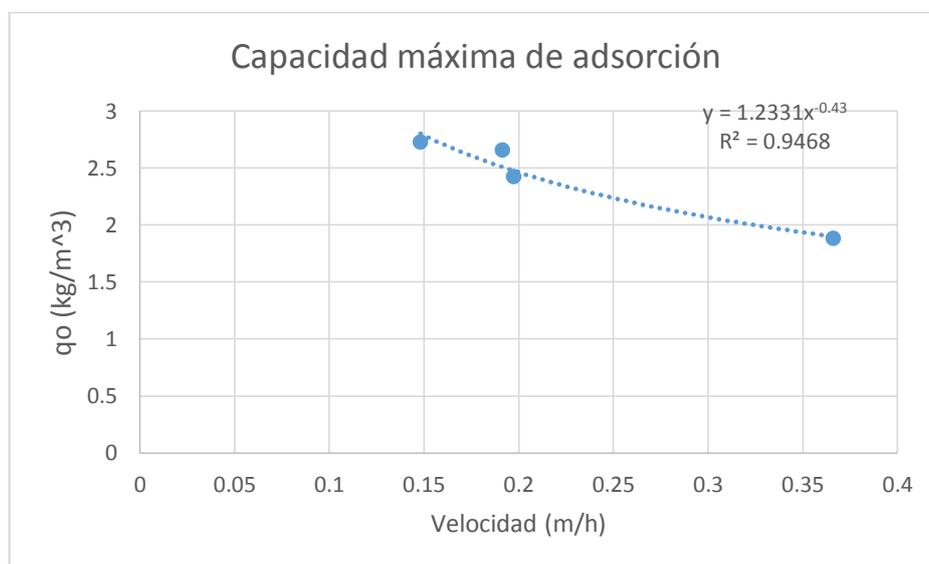


Figura 39. Capacidad máxima de adsorción de la cáscara de camarón.

Tabla 66.

Linealización de la ecuación en la capacidad máxima de adsorción.

v (m/h)	q ₀ (kg/m ³)	log v	log q ₀
0.148014393	2.729315289	-0.83	0.44
0.191431948	2.657667381	-0.72	0.42
0.197352524	2.421842891	-0.70	0.38
0.366088932	1.881092721	-0.44	0.27

Para la interpretación del análisis de la capacidad máxima de adsorción se realizó una linealización de la ecuación, misma que por medio de un análisis de regresión lineal se logró interpretar los resultados para ver si existe una relación significativa entre las variables establecidas.

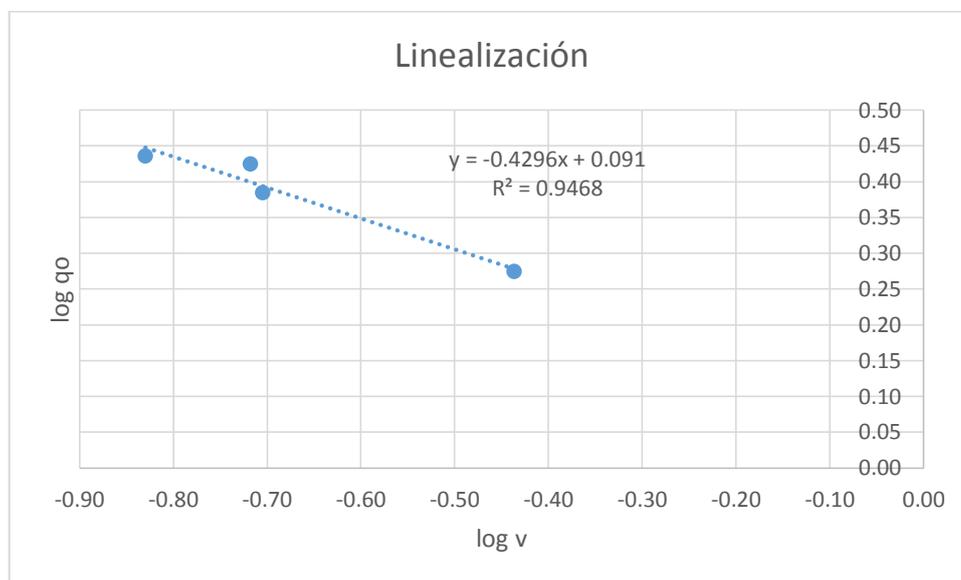


Figura 40. Linealización de la ecuación para q_0 .

Tabla 67.

Análisis de regresión lineal para la capacidad máxima de adsorción q_0 .

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0.973041708
Coeficiente de determinación R^2	0.946810166
R^2 ajustado	0.920215248
Error típico	0.020813261
Observaciones	4

En la Tabla 67 se establece el análisis de regresión lineal presentado un coeficiente de determinación del 94,68 %, determinado que gran parte de los datos obtenidos se ajustan a la línea de regresión.

Tabla 68.

Análisis de varianza para la capacidad máxima de adsorción q_0 .

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.015422137	0.015422137	35.6011699	0.02695829
Residuos	2	0.000866384	0.000433192		
Total	3	0.01628852			

Para el análisis de varianza se tomó en cuenta el resultado de F el cual es mayor al valor crítico de F, dando a entender que si hay una relación entre las variables $\log v$ y $\log q_0$, o a su vez establece como el modelo se asocia a los resultados obtenidos.

Tabla 69.

Estadístico t para la capacidad máxima de adsorción q_0 .

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	0.090983208	0.049507372	1.837770916	0.20748932
$\log v$	-0.429617369	0.072002852	-5.966671594	0.02695829

El estadístico t establece un valor de -5.966671594 el cual debe ser mayor a dos, esto determina que los datos no se ajustan a las variables $\log v$ y $\log q_0$. Sin embargo lado existe una probabilidad de 0.02695829 dando a entender que se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa lo que indica que si existe una relación significativa entre las variables.

- **Modelo para D_0**

(Ecuación 17)

$$D_0 = 0.58877 v^{0.9169}$$

Tabla 70.

Modelo para la constante D_0 .

v (m/h)	Do (m)
0.148014393	0.112933944
0.191431948	0.11598287
0.197352524	0.127824079
0.366088932	0.244004796

Se logró establecer la ecuación de la zona de transferencia de masa D_0 , misma que hace referencia al aprovechamiento de la columna de adsorción que dependerá del caudal, si este es menor y la zona de transferencia es pequeña existirá una mejor remoción del contaminante con un tiempo de ruptura idóneo, pero si se trabaja con un caudal mayor con una zona de transferencia pequeña no existirá un aprovechamiento óptimo de la columna de adsorción y el tiempo de ruptura será inmediato.

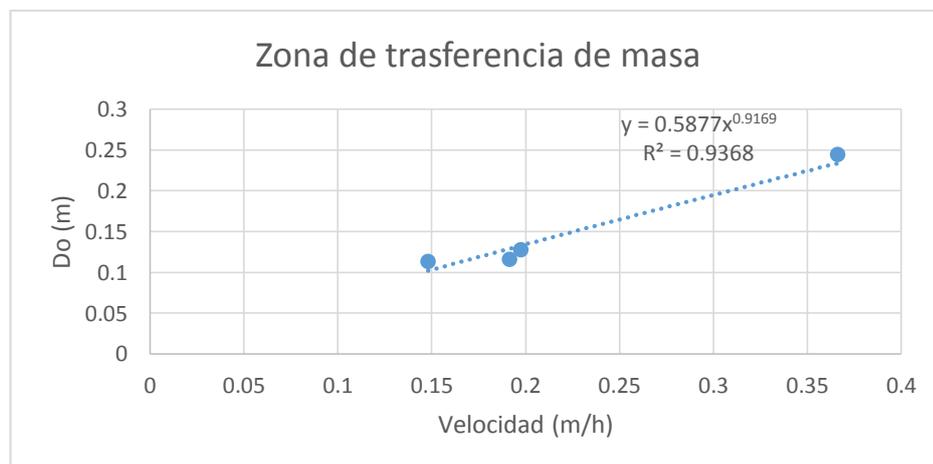


Figura 41. Zona de transferencia de masa.

Tabla 71.

Linealización de la ecuación en la zona de transferencia de masa.

v (m/h)	Do (m)	log v	log Do
0.148014393	0.112933944	-0.83	-0.95
0.191431948	0.11598287	-0.72	-0.94
0.197352524	0.127824079	-0.70	-0.89
0.366088932	0.244004796	-0.44	-0.61

Se realizó una linealización de la ecuación potencial de la zona de transferencia de masa para que se puedan analizar por medio de un análisis de regresión lineal la relación de significancia de los datos con las variables.

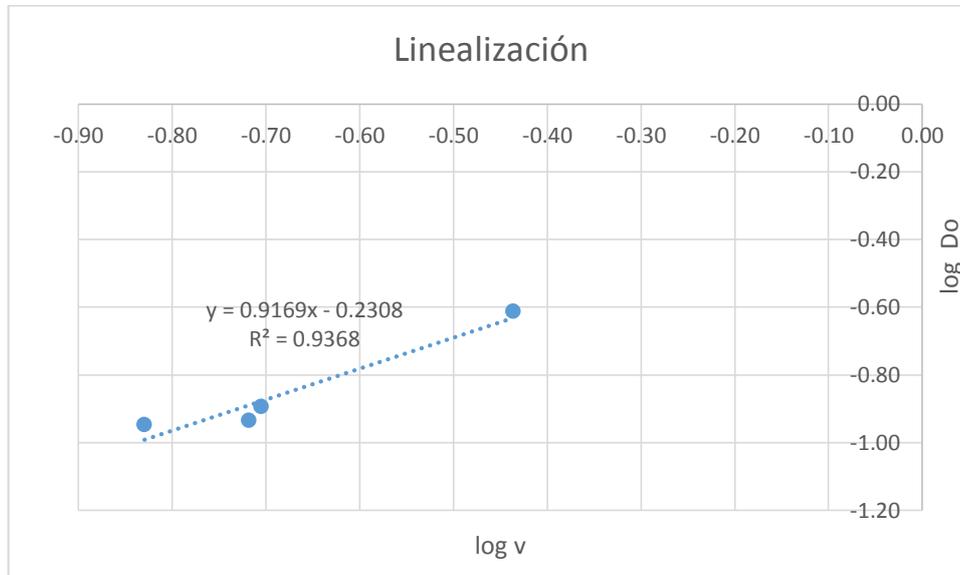


Figura 42. Linealización de la ecuación para D_0 .

Tabla 72.

Análisis de regresión lineal para la zona de transferencia de masa.

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0.967908925
Coefficiente de determinación R^2	0.936847687
R^2 ajustado	0.90527153
Error típico	0.04865792
Observaciones	4

Mediante la regresión lineal se obtuvo un coeficiente de determinación del 93.68% de los datos que lograron ajustarse a la línea de regresión.

Tabla 73.

Análisis de varianza para la zona de transferencia de masa.

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.070245224	0.070245224	29.6694654	0.032091075
Residuos	2	0.004735186	0.002367593		
Total	3	0.07498041			

El análisis de varianza hace referencia a que el valor F debe ser mayor que el valor crítico de F para que exista una relación favorable del modelo y los resultados obtenidos, como se observa en la tabla 61, el valor de F es de 29.6694654 y el valor crítico de F es de 0.032091075 lo que da a entender que si hay relación entre las variables.

Tabla 74.

Estadístico t para la zona de transferencia de masa.

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	-0.230846174	0.115739945	-1.994524665	0.18425056
log v	0.916891523	0.16833061	5.446968464	0.03209108

En la Tabla 74 se valora el estadístico t para la zona de transferencia de masa mismo que es de 5.446968464, dando a entender que si existe una relación significativa entre log v y log D_0 ya que este es mayor a 2. También se obtuvo una probabilidad de 0.03209108, lo que establece que se rechace la hipótesis nula y se acepte la hipótesis alternativa por lo que sí existe una relación significativa entre las variables.

- **Modelo para K_1**

(Ecuación 18)

$$K_1 = 1.913 v^{0.5127}$$

Tabla 75.

Modelo para la constante K_1 .

v (m/h)	K_1 (m ³ /Kg h)
0.148014393	0.665704057
0.191431948	0.860944982
0.197352524	0.883770507
0.366088932	1.105690276

Por medio del modelo de Bohart y Adams se logró obtener la ecuación para la constante K_1 , misma que se ha determinado en función de la velocidad, además esta constante dependió de la velocidad de adsorción en cuanto a la cantidad del medio adsorbente y el adsorbato que se utilizaron en los tratamientos.

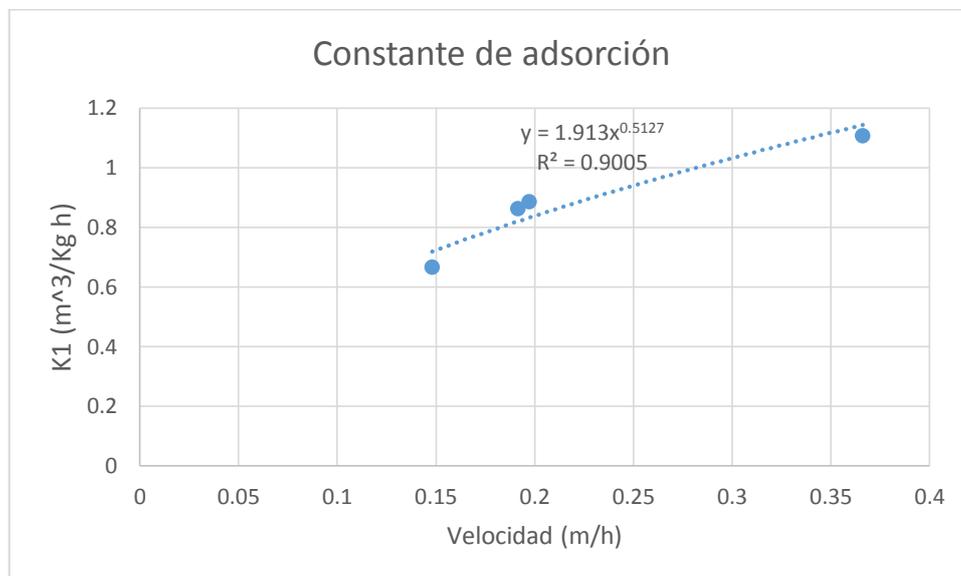


Figura 43. Linealización de la ecuación para K_1 .

Tabla 76.

Linealización de la ecuación en la constante de adsorción K_1 .

v (m/h)	K_1 (m ³ /Kg h)	log v	log K_1
0.148014393	0.665704057	-0.83	-0.18
0.191431948	0.860944982	-0.72	-0.07
0.197352524	0.883770507	-0.70	-0.05
0.366088932	1.105690276	-0.44	0.04

Se realizó la linealización de la ecuación de la constante de adsorción K_1 para poder realizar la evaluación de regresión lineal que representa el modelo y de tal manera estimar la existencia de la significancia entre las variables.

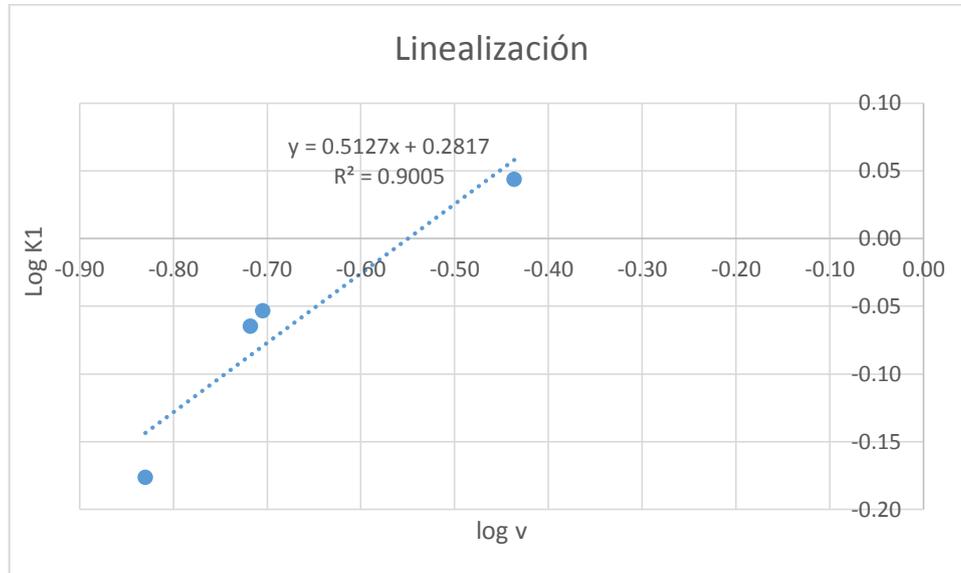


Figura 44. Constante de adsorción.

Tabla 77.

Análisis de regresión lineal para la constante de adsorción (K_1).

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0.948930353
Coefficiente de determinación R^2	0.900468814
R^2 ajustado	0.850703222
Error típico	0.034842227
Observaciones	4

En la Tabla 77 se estableció el coeficiente de determinación de 90% mismo que determina que gran parte de los datos se ajustan a la línea de regresión.

Tabla 78.

Análisis de varianza para la constante de adsorción (K_1).

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.015422137	0.015422137	35.6011699	0.026958292

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Residuos	2	0.000866384	0.000433192		
Total	3	0.01628852			

Para el análisis de varianza se tomó en cuenta el valor F de 35.6011699 el cual es mayor a el valor crítico de F, dando a entender que si hay una relación significativa entre las variables de X y Y.

Tabla 79.

Estadístico t para la constante de adsorción K_1 .

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	0.090983208	0.049507372	1.837770916	0.20748932
log v	-0.429617369	0.072002852	-5.966671594	0.02695829

El análisis del estadístico t para la constante de adsorción se obtuvo un valor de -5.966671594 siendo este menor a 2; sin embargo, se establece que la probabilidad es menor a 0.05 lo que determina que se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa, dando a entender que si hay una relación significativa entre las variables.

Al haber utilizado el modelo de Bohart y Adams como base para la determinación de las ecuaciones para cada constante, se pudo evidenciar que el modelo no solo es idóneo para lechos de carbón activado, sino que también para el lecho de cáscara de camarón como material adsorbente. De esta manera se realizó la linealización de las ecuaciones por medio de regresión lineal, para determinar la eficiencia de cada modelo. Se obtuvieron resultados favorables, ya que gran parte de los datos se ajustaron adecuadamente a la línea de regresión y se estableció de tal manera una relación significativa entre las variables.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

La caracterización del agua en la etapa de curtido en cuanto la concentración de cromo III según los resultados obtenidos en el laboratorio OSP fueron de 2400 mg/l y los resultados realizados en el laboratorio de aguas fue de 3080.545 mg/l, lo que estableció que no se cumplen con los límites máximos permisibles para descarga de este tipo de efluentes en el alcantarillado establecido por el libro VI anexo 1 de la Norma de Calidad Ambiental de descargas de efluentes.

La isoterma combinada de Freundlich-Langmuir fue la que obtuvo un coeficiente de determinación de un 98% de los datos experimentales que se ajustan a la línea de regresión, en cuanto a los ml de cromo adsorbidos por cada gramo de adsorbente empleado, entendiéndose así que, este modelo fue el mejor en cuanto a la relación existente entre las variables.

Se utilizó el medio colorimétrico para medir la absorbancia, mismo que demostró el 95% de confiabilidad al realizar el análisis de los datos tanto para el tratamiento en estado batch y de flujo continuo a más de ello, fue un procedimiento de bajo costo.

Las curvas obtenidas a partir de las diferentes constantes, se ajustaron a una función potencial, para posteriormente adecuarla a una estandarización lineal, misma que permitió determinar que los resultados obtenidos, se adaptan a los lineamientos establecidos por el modelo Bohart y Adams.

También, se pudo concluir que, a medida que se utilizaba un mayor caudal y a su vez tomando en consideración que la velocidad aumentaba en las columnas de adsorción, la cáscara de camarón reflejaba una disminución en su capacidad de remoción del contaminante.

El modelo de Bohart y Adams fue la base para poder determinar las diferentes ecuaciones para las constantes K_1 , D_0 y q_0 , además se concluyó que este modelo

no solo funciona para lechos de carbón activado sino que también se logró ajustar los datos obtenidos de la experimentación en las columnas de adsorción con cáscara de camarón como material adsorbente. Además se realizó una linealización de las ecuaciones para la interpretación de los resultados obtenidos lo que concluyo que gran parte de los datos tienen una relación significativa entre las variables.

5.2 Recomendaciones

Se recomienda preparar el material adsorbente adecuadamente en cuanto a sus características físicas (lavado, secado, triturado), para que haya una mejor adsorción del contaminante, a más de lograr un tiempo de residencia mayor entre el contaminante y el medio adsorbente, ya sea si se trabaja en estado batch o continuo.

Se recomienda trabajar con velocidades generalmente bajas, en procesos de estado continuo del fluido, para que de esta manera se pueda alcanzar el equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente.

Se recomienda armar el filtro conjuntamente con una base de arena que permita mejorar el tiempo de residencia del cromo III con la cáscara de camarón.

Se recomienda el uso de una bomba con mayor potencia que permita tener una adecuada circulación del efluente en las columnas de adsorción, a más de trabajar con alturas del lecho adsorbente adecuadas para evitar una caída de presión y así mejorar el modelo, aumentado el caudal y la altura del lecho de cáscara de camarón.

Se recomienda el uso de un software especializado para establecer un análisis de regresión lineal para poder determinar la significancia que tienen las variables con los modelos establecidos.

El proyecto tuvo un gran alcance e interés por parte de la comunidad, por lo que se recomienda realizar la investigación de la recuperación del cromo III que se encuentra inmerso en la superficie de las cáscaras de camarón. Mediante varios procesos que impliquen la calcinación de la cascara para la obtención del cromo III y de esta manera se pueda reutilizar este metal nuevamente en la industria.

REFERENCIAS

- Acuña, E. (2000). Regresión lineal. Recuperado el 28 de septiembre del 2018 de http://cmap.upb.edu.co/rid=1236389324046_914980216_2868/Tema1.Analisis.Regresion.Lineal1.pdf.
- Agro Waste. (2013). Biopolímeros. Recuperado el 02 de octubre de 2018 de <http://www.agrowaste.eu/wpcontent/uploads/2013/02/BIOPOLIMEROS.pdf>.
- Ahumada, A. Rodríguez, L. Zamudio, S. Mojica, C. (2012). Remoción de cromo hexavalente de aguas contaminadas usando quitosano obtenido de exoesqueleto de camarón. Recuperado el 13 de noviembre de 2018 de <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309028756008>
- Andrade, C. (2015). Tratamiento de aguas contaminadas con crudo utilizando quitosano como adsorbente. Recuperado el 04 de octubre de 2018 de <http://www.dspace.uce.edu.ec:8080/bitstream/25000/5636/1/T-UCE.pdf>
- Appelo, C. Postma, D. (2005). Geochemistry, groundwater and pollution. (2^a ed.). London: CRC. Pess.
- Avila, J. (2010). Revista iberoamericana de Polimeros. Recuperado el 10 de octubre de 2018 de https://www.researchgate.net/profile/Bernard_Binks/publication/255671706_ELABORACION_Y_CHARACTERIZACION_DE_EMULSIONES_ESTABILIZADAS_POR_POLIMEROS_Y_AGENTES_TENSIOACTIVOS/links/53ea018f0cf2fb1b9b675026.pdf.
- Buitrón, D. (2015). Biosorción de cromo y níquel en aguas contaminadas usando quitosano. Universidad Central del Ecuador.
- Cabrera, H. Garcés, M. y Paredes. (2012). Proyecto de desarrollo de capacidades para el uso Seguro de las Aguas Servidas en Agricultura. Recuperado el 20 de octubre de 2018 de

http://ais.unwater.org/ais/pluginfile.php/378/mod_page/content/144/EC_UADOR_producci%C3%B3n_de_agua_servidas_tratamiento_y_uso.pdf.

CEPIS. (1996). "Informe Técnico sobre Minimización de Residuos en una Curtiembre". Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. Recuperado el 12 de octubre de 2018 de <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/scan/005343/005343-03.pdf>

Fundacion Natura. (1991). Industria de cueros (a base de sales de cromo, con agentes vegetales). Recuperado el 24 de octubre de 2018 de <http://www.ambiente.gob.ec/wpcontent/uploads/downloads/2013/03/PART2.pdf>

Damià, L., & López, M. J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes y Panel Científico Técnico de Seguimiento de La Política Del Agua. Recuperado el 30 de octubre de 2018 de <https://doi.org/10.1109/TGRS.2011.2120615>

Das, N. (2010). *Recovery of precious metals through biosorption. Scientific magazine Hydrometallurgy*, 1-(4), 180-189.

Duarte, E. (2009). Quitosan obtenido de desechos de camaron. *Studies of chromium removal from tannery wastewaters by chitosan biosorbents obtained shrimp*. Recuperado el 06 de noviembre de 2018 de <https://www.redalyc.org/pdf/849/84916714054.pdf>

Escobar, D. Ossa, C. Quintana, M. y Ospina, W. (2013). Optimización de un protocolo de extracción de quitina y quitosano desde caparazones de crustáceos. Recuperado el 10 de noviembre de 2018 de <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&AN=89861734&lang=es&site=ehost-live>

Gallardo, M. (2017). Coagulantes y floculantes naturales usados en la reducción de turbidez, sólidos suspendidos, colorantes y metales pesados en

aguas residuales. Universidad Distrital Francisco José de Calda.

Hoinacki, E. Gutheil, N. (1978). *Peles e Couros Origens Difeitos Industrializacao. Direitos de edicao reservados ao Centro Tecnológico do Couro, Calçados e Afins* Rua Joaquim Soares, 540- 3.º andar 93000-Novo Hamburgo-RS. Brasilia.

INTEC, (2000) “Generación de Capacidades Nacionales en Tecnologías Aplicables a Residuos Industriales para el Sector Curtiembre. Recuperado el 05 de noviembre de 2018 de <http://www.bvsde.paho.org/bvsarp/e/fulltext/curtido/curtido.pdf>.

Martinez, P. (2009). Generalidades de Quitina y Quitosano .Recuperado el 15 de noviembre de 2018 de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S0185-33092010000200007&script=sci_arttext&tlng=en.pdf.

Mendez, R. Vidal, S. Lorber, K. Márquez, F. (2007). Producción limpia en la industria de curtiembre. Recuperado el 08 de noviembre de 2018 de https://www.researchgate.net/profile/Gladys_Vidal/publication/322851783_Produccion_limpia_en_la_Industria_de_curtiembre/links/5a728c03458515512075f2a9/Produccion-limpia-en-la-Industria-de-curtiembre.pdf

Molina, N. Aguilar, P. Cordovez, C. (2010). Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana. *Revista Ciencia y Tecnología para la Salud Visual y Ocular*, 8(1), 77–87.

Muñoz, M. Durán, F. González, M. (2017). Análisis del sector camaronero ecuatoriano y sus ventajas competitivas y comparativas para encarar un mercado internacional competitivo. Recuperado el 14 de noviembre de 2018 de <http://investigacion.utmachala.edu.ec/proceedings/index.php/utmach/article/view/221/192>

Lazo, J. Navarro, A. Sun-Kou, M. Llanos, B. (2008). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol.

Recuperado el 20 de diciembre de 2018 de http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2008000100002

Linares, R. Guadalupe, E. Rodríguez, R. (2009). Adsorción y desorción de cromo hexavalente en relaves mineros. Revista del instituto de Investigaciones FIGMMG, 12, (108), 116.

Ley Orgánica de Recursos Hídricos Usos y Aprovechamiento del Agua. (2014). Registro Oficial Suplemento 305 de 06-ago.-2014. Recuperado el 19 de diciembre de 2018 de <https://www.agua.gob.ec/wp-content/uploads/2012/10/REGLAMENTO-LEY-RECURSOS-HIDRICOS-USOS-Y-APROVECHAMIENTO-DEL-AGUApdf.pdf>.

Ramalho, R. (2003). Tratamiento de aguas residuales. (2^a ed.) Barcelona, España: Reverté. S.A.

Ponce, J. (2006). Adsorción. Recuperado el 28 de diciembre de 2018 de <https://www.redalyc.org/pdf/467/46718150002.pdf>

Pueyo, A. (2016). Medio ambiente y exposición laboral a los agentes físicos, químicos o biológicos. Universidad Miguel Hernández

Rojas, R. (2002). Gestion integral de tratamiento de aguas residuales. Recuperado el 27 de diciembre de 2018 de https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/41228623/2002_Sistema_de_tratamiento_de_aguas_residuales.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1550611111&Signature=IFTJAp184xaQrYeggzZz%2B2L%2FPvE%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DSistema_de_tratamiento_de_aguas_residual.pdf

Salazar, C. Johanna, S. Revilla, O. & Cesar, J. (2015). "M Odelamiento Y Simulación De Una Columna De Adsorción De Lecho Fijo Para La Remoción De Cr (Vi) De Soluciones Acuosas Utilizando Aserrín Como

Adsorbente. Universidad de San Agustín de Arequipa.

Salinas, V. (2014). El Cuero y producción industrial, artesanal en el Ecuador. Univercidad del Azuay.

SGAC. (2007). Diseño de un programa de monitoreo de las descargas de aguas residuales industriales en la franja costera. Recuperado el 20 de noviembre de 2018 de <http://simce.ambiente.gob.ec/sites/default/files/documentos/belen/Informe Final Descargas aguas residuales.pdf>.

Tejada, T. Villabona, A. Garces, I. (2015). *Adsorption of heavy metals in waste water using biological materials*. Recuperado el 09 de diciembre de 2018 de <https://doi.org/10.22430/22565337.209>

Yan, N. & Chen, X. (2015). *Don't waste seafood waste Nature*. Recuperado el 20 de diciembre de 2018 de <https://doi.org/10.1038/524155a>

ANEXOS

Anexo N° 1. Análisis físico químico del agua residual de la industria de curtiembre en el laboratorio OSP.



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
OFERTA DE SERVICIOS Y PRODUCTOS

LABORATORIO DE QUÍMICA AMBIENTAL
INFORME DE RESULTADOS

INF. LAB. AMB 4799
ORDEN DE TRABAJO No. 00661

ENCARGADO POR:	MICHAEL CORDERO				
DIRECCIÓN DEL CLIENTE:	ISLANDIA				
MUESTRA DE:	AGUA				
DESCRIPCIÓN:	AGUA RESIDUAL				
FECHA DE RECEPCIÓN:	16/12/2018	FECHA DE RECEPCIÓN:	2018		
FECHA DE ANÁLISIS:	DEL 16/12/2018 AL 21/12/2018				
FECHA DE ENTREGA DE RESULTADOS A LA SECRETARÍA:	24/12/2018				
(CARACTERÍSTICAS DE LA MUESTRA)					
CARACTERÍSTICA:	TIPO	ESTADO	COLORES	OPACIDAD	OLOROR
OBSERVACIONES:	* Los resultados se refieren a la muestra tomada por el cliente e integrada al personal técnico del OSP. * La fecha de recepción corresponde a la fecha en la cual se ingresó la orden de trabajo.				

RESULTADOS

PARAMETROS	UNIDADES	RESULTADOS	MÉTODOS	RENTABILIDAD %
* OROTO TOTAL	mg/L	99.00	MAM-11 / NHA 1211 MODIFICADO	-
* DBO5	mg/L	1.03	MAM-08 / NHA 1210 MODIFICADO	-
* DQO	mg/L	16.05	MAM-19 / MRO 112.28.112 MODIFICADO	-
POTENCIAL REDUCTIVO	-	3.8	MAM-34 / NHA 828-H MODIFICADO	3.00
SÓLIDOS SUSPENSIBLES	mg/L	10	MAM-36 / NHA 2547 MODIFICADO	2.00
SÓLIDOS DISUELTOS	mg/L	4.09	MAM-31 / NHA 2546 MODIFICADO	3.00
* TURBIDEZ	NTU	108	MAM-18 / MÉTODO BÁSICO MODIFICADO	-

* Laboratorio de ensayo acreditado por el SAE con acreditación N° OAE LE IC 04-002

* Los ensayos marcados con * / no están incluidos en el alcance de la acreditación del SAE



EL ALICAPPA
JEFE DE AREA DE AMBIENTAL





RAM-4.1.04

Dirección: Pírcamo Viter y Otero - Viter, Guayaquil - Teléfono: 2332-302 / 2332-406 ext. 14, 16, 20, 21, 22
 Teléfono: 2334-140 - Web: www.jugamosmas.org.ec - Email: laboratorio@jugamosmas.org.ec

Anexo N° 2. Reporte de prensa

RESIDUO DEL CRUSTÁCEO TIENE QUITINA QUE ABSORBE METALES

La cáscara del camarón descontamina el agua

Pruebas realizadas en laboratorio han sido positivas. Se utiliza un filtro para limpiar el líquido.

Utilizar los desechos que genera la industria camaronera para purificar aguas residuales a un bajo costo es posible en Ecuador. Un proyecto, que se inició en las aulas de clase, propone convertir la cáscara de camarón en una alternativa sostenible, sustentable y amigable con el medioambiente.

La iniciativa es de María Fernanda Morales, estudiante de Ingeniería Ambiental de la Universidad de las Américas (UDLA), en Quito. Ella comen-

ta que la idea surgió para su tesis "Investigamos y aproximadamente de seis a ocho toneladas de cáscara de camarón se desechan al año en Ecuador y no se aprovechan".

Los residuos del crustáceo tienen una sustancia llamada quitina que, entre sus propiedades estaría la absorción de metales pesados, como mercurio, níquel, cromo, plomo y cobre.

El proceso se inicia con el lavado, secado y triturado de la cáscara hasta que quedan pequeñas hojuelas que luego se ubican dentro de un filtro tipo tubería, cuyo tamaño dependerá del caudal a tratar.

Luego, el agua contaminada es enviada por el filtro que al instante absorbe los residuos.

Morales realizó un estudio en el que tomó una muestra de agua residual de una curtiembre (lugar que convierte las pieles de los animales en cuero) en la ciudad de Ambato. Escogió esta industria debido a la cantidad de cromo que utiliza para procesar el cuero y confeccionar textiles o calzados.

"Hemos logrado a remover hasta un 90% del contaminante en aguas utilizadas para curtir pieles", afirma Daniel Hidalgo, docente de la UDLA.

Esta muestra presentaba cuatro gramos de cromo por litro de agua. Este tipo de metal tiene un gran impacto en personas que se exponen a él. Un alto nivel de cromo puede generar las patologías de Menkes, Wilson y alfileros.

"El agua puede reutilizarse para procesos industriales de varios sectores económicos del país e incluso mercados abstrayendo agua y dinero. Además que se cuida el medioambiente", señala Morales.

La estudiante sostiene que el proceso de filtrado del líquido no generaría mayores costos a los empresarios.

"Para mi estudio me regalaban las cáscaras en restaurantes y los materiales para armar el filtro me costaron unos \$ 40. La cáscara se bota, es un desecho que sería aprovechado, es lo interesante de la idea. Solo se necesita limpiar muy bien la cáscara con agua", afirma.

El principal objetivo de la investigación, aparte de establecer la viabilidad de la utilización de la cáscara, es levantar datos para poder implementar un filtro a escala industrial.

"El tiempo de saturación del filtro (cuando la cáscara ya no tiene la capacidad de absorber más metales) en laboratorio ha sido de dos horas, pero a nivel industrial el tiempo de saturación será mayor porque se utilizarían más cantidades de cáscara en diferentes tipos de caudal. Con esto podemos reducir los metales que llegan a los ríos", explica Hidalgo.

Morales sostiene que empezará a contactarse con empresarios para que inviertan en su idea. "No quiero que solo se quede en laboratorio, sino incursionar en las empresas más grandes no solo de curtiembre, sino en otras que generen un alto índice de contaminación en sus procesos de producción".

Este sistema de filtrado también podría utilizarse para limpiar afluentes contaminados por los químicos de la minería informal o para tratar aguas residuales del sistema de alcantarillado de las ciudades.

ESTUDIANTE

EDAD:

24 años

PROFESIÓN:

Estudiante de Ingeniería Ambiental en la Universidad de las Américas.

INVESTIGACIÓN:

Morales analizó el uso de varios productos que se derivan de la quitina para empezar su investigación.



Arriba. Agua contaminada con cromo fue purificada con cáscara de camarón en pruebas de laboratorio. Abajo. La estudiante universitaria María Fernanda Morales realizó el estudio.

Anexo N° 3. Obtención de los residuos de cascara de camarón y preparación para el proceso experimental.



1. Recolección de la cáscara de camarón.



2. Limpieza de la cáscara de camarón.



3. Cáscara lavada y secada en la estufa a 105° C.



4. Cáscara de camarón ya seca.

Anexo N° 4. Preparación del agua sintética de cromo con sus análisis y experimentación respectiva.



5. Peso en gramos de sal de cromo.



6. Dilución en medio litro de la sal de cromo a diferentes concentraciones.



7. Experimentación en estado batch.



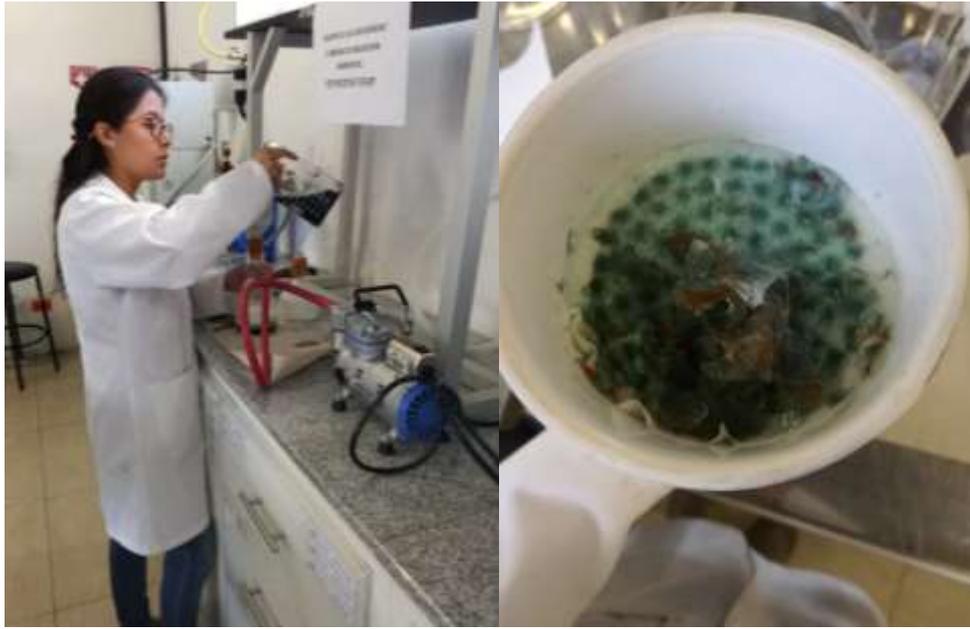
8. Estado en equilibrio del adsorbente y adsorbato.



9. Filtración de la muestra después de 24 horas.



10. Muestras ya filtradas después del estado de equilibrio.



11. Filtración de las muestras.



12. Dilución de las muestras ya filtradas.



13. Digestión de las muestras a 60° por 2 horas.

Anexo N° 5. Análisis experimental en columnas de adsorción con agua residual de curtiembre.



14. Agua de curtiembre de la fase de curtido



15. Colocación del material adsorbente en las columnas de adsorción y obtención de las muestras en tiempos determinados.



16. Obtención de muestras ya diluidas en un periodo de tiempo determinado.



17. Cáscara de camarón después de la adsorción de cromo III.

