

Trabajo Fin de Máster

Máster en Ingeniería Química

DISEÑO DE SISTEMAS DE REACTORES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS MEDIANTE ADSORCIÓN SOBRE SÓLIDOS EN POLVO

MEMORIA

Enero de 2021

Autor: Rafael Castellano Perdomo

Director: Vicenç Martí Gregorio

Convocatoria: Enero 2021

Departamento de Ingeniería Química
R2EM



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a mi tutor Vicenç Martí, por la dedicación que ha brindado a este trabajo. Con su conocimiento, ideas y rigor me guió en la realización de este trabajo. Gracias por la paciencia que has tenido.

Resumen

Las aguas residuales procedentes de la actividad industrial y de la actividad agraria suponen un importante problema para la salud de las personas y para el medioambiente, pues transportan una amplia variedad de compuestos contaminantes que deben ser eliminados. Entre estos contaminantes se encuentran compuestos orgánicos y microcontaminantes, como el fenol y la atrazina, cuya eliminación mediante la aplicación de métodos convencionales, tales como coagulación y floculación u oxidación, no resultan eficientes. En contraste, la adsorción se ha convertido en una alternativa relativamente sencilla y de gran versatilidad, por la gran cantidad de adsorbentes disponibles, para la eliminación de este tipo de contaminantes.

En el presente trabajo se pretende desarrollar de forma teórica el diseño de un sistema de tratamiento aguas residuales para la eliminación de contaminantes mediante adsorción con carbón activo. Para ello se modelan matemáticamente cuatro sistemas de reacción diferentes: reactor batch, reactor de tanque agitado continuo (CSTR) de un efecto, CSTR de dos efectos y adsorción en columna. Se estudia así el equilibrio y la cinética adsorción de dos contaminantes, fenol y atrazina, a partir de los correspondientes balances de materia. Además, se analiza el desempeño con dos tipos distintos de carbón activo, pulverizado (PAC) y granular (GAC), como adsorbente. Por tanto, estos sistemas se aplican a dos casos de estudio diferentes, comparándose la eficiencia de los mismos, de manera que se pueda determinar la alternativa más adecuada para la eliminación de los contaminantes propuestos de aguas residuales.

Resum

Les aigües residuals de l'activitat industrial i de l'activitat agrícola suposen un important problema per a la salut humana i el medi ambient, ja que poden transportar una gran varietat de compostos contaminants que cal eliminar. Aquests contaminants inclouen compostos orgànics i microcontaminants, com el fenol i la atrazina, l'eliminació dels quals mitjançant l'aplicació de mètodes convencionals, com la coagulació i la floculació o l'oxidació, no són eficients. Per altre banda, l'adsorció s'ha convertit en una alternativa relativament senzilla i versàtil, per la gran quantitat d'adsorbents disponibles, per a l'eliminació d'aquest tipus de contaminants.

En el present treball es pretén desenvolupar de forma teòrica el disseny d'un sistema de tractament d'aigües residuals per a l'eliminació de contaminants mitjançant adsorció amb carbó actiu. Per fer-ho, es modelen matemàticament quatre sistemes de reacció diferents: reactor per lots, reactor de tanc agitat continu (CSTR) d'un efecte, CSTR de dos efectes i adsorció en columnes. Això estudia l'equilibri i la cinètica d'adsorció cinètica de dos contaminants, fenol i atrazine, a partir dels corresponents balanços de matèria. A més, s'analitza el rendiment amb dos tipus diferents de carbó actiu, pulveritzat (PAC) i granular (GAC), com adsorbent. Per tant, aquests sistemes s'apliquen a dos casos d'estudi diferents, comparant la seva eficiència, de manera que es pugui determinar l'alternativa més adequada per a l'eliminació de contaminants d'aigües residuals proposades.

Abstract

Wastewater from industrial activity and agricultural activity is a major problem for human health and the environment, transporting a wide variety of pollutant compounds that need to be removed. These contaminants include organic and micropollutants compounds, such as phenol and atrazine, whose elimination by applying conventional methods, such as coagulation and flocculation or oxidation, are not efficient. In contrast, adsorption has become a relatively simple and versatile alternative, by the large number of adsorbents available, for the elimination of this kind of contaminants.

This work aims to theoretically develop the design of a wastewater treatment system for the removal of contaminants by adsorption with active carbon. To do this, four different reaction systems are mathematically modeled: batch reactor, one-effect continuous stirred-tank reactor (CSTR), two-effect CSTR, and column adsorption. Thus, equilibrium and kinetics of adsorption of two contaminants, phenol and atrazine, are studied from the corresponding mass balances. In addition, performance is analyzed with two different types of activated carbon, pulverized (PAC) and granular (GAC), as adsorbent. These systems, therefore, apply to two different case studies, comparing their efficiency, so that the most appropriate alternative for the disposal of proposed wastewater contaminants can be determined.

Lista de Figuras

2.1. Modelo sistema continuo de un efecto.	14
2.2. Modelo sistema continuo de dos efectos.	17
3.1. Comparativa rendimiento sistema batch con PAC (atrazina) para diferentes tiempos de reacción.	23
3.2. Comparativa rendimiento sistema batch con GAC (atrazina) para diferentes tiempos de reacción.	24
3.3. Comparativa rendimiento sistema batch con PAC (fenol) para diferentes tiempos de reacción.	25
3.4. Comparativa rendimiento sistema batch con GAC (fenol) para diferentes tiempos de reacción.	26
3.5. Rendimiento eliminación atrazina vs. tiempo de residencia τ . Sistema en continuo (CSTR un efecto).	28
3.6. Rendimiento eliminación fenol vs. tiempo de residencia τ . Sistema en continuo (CSTR un efecto).	28
3.7. Volumen CSTR para eliminar 90 % de atrazina. Sistema en continuo (CSTR dos efectos).	30
3.8. Volumen CSTR para eliminar 90 % de fenol. Sistema en continuo (CSTR dos efectos).	31
A.1. Validación parámetros de equilibrio sistema Atrazina-PAC.	44
A.2. Validación parámetros cinéticos sistema Atrazina-PAC.	45

Lista de Tablas

3.1. Datos iniciales del caso de estudio.	21
3.2. Parámetros de equilibrio y cinéticos para los sistemas CA-Atrazina y CA-Fenol.	22
3.3. Resultados sistema de tratamiento columna de adsorción con GAC.	32
4.1. Resultados casos de estudio.	33
4.2. Costes de personal.	37
4.3. Costes de equipo y licencia.	37
4.4. Coste total del proyecto.	38
A.1. Datos determinación isoterma de equilibrio.	43
A.2. Parámetros experimentales isoterma de Langmuir.	43
A.3. Datos determinación parámetros cinéticos.	44
A.4. Parámetros experimentales cinética orden 2.	45
B.1. Cálculos sistema batch PAC-Atrazina. $t_r = 10h$	47
B.2. Cálculos sistema batch GAC-Atrazina. $t_r = 600h$	49
B.3. Cálculos sistema batch PAC-Fenol. $t_r = 4h$	50
B.4. Cálculos sistema batch GAC-Fenol. $t_r = 105h$	51
C.1. Cálculos sistema en continuo (CSTR un efecto) atrazina. $Q_{SS0} = 30L/h$	52
C.2. Cálculos sistema en continuo (CSTR un efecto) fenol. $Q_{SS0} = 20L/h$	54
C.3. Cálculos sistema en continuo (CSTR dos efectos) atrazina. $Q_{SS0} = 30L/h$	54
C.4. Cálculos sistema en continuo (CSTR dos efectos) fenol. $Q_{SS0} = 20L/h$	55

Índice

Agradecimientos	I
Resumen	III
Resum	V
Abstract	VII
Lista de Figuras	IX
Lista de Tablas	XI
1. Introducción	1
1.1. Objetivos	2
1.2. Alcance del Proyecto	2
2. Estado del Arte	3
2.1. Contaminantes Orgánicos en Aguas Residuales	3
2.1.1. Microcontaminantes	3
2.2. Adsorción	5
2.2.1. Carbón Activo Pulverizado	6
2.2.2. Carbón Activo Granular	7
2.3. Aplicaciones del Carbón Activo	7
2.3.1. Compuestos Organo-Volátiles	7
2.3.2. Productos Químicos Orgánico Semivolátiles	8
2.4. Mecanismo de Adsorción	8
2.4.1. Equilibrio de Adsorción	9
2.4.2. Cinética de Adsorción	10
2.5. Balances de Materia	12
2.5.1. Reactor Batch	12
2.5.2. Sistema Continuo	14
2.5.3. Columna de Adsorción	19
3. Casos de Estudio	21
3.1. Planteamiento	21
3.2. Caracterización Carbón Activo	21
3.2.1. PAC-Atrazina	21
3.2.2. GAC-Atrazina	22
3.2.3. PAC-Fenol	22
3.2.4. GAC-Fenol	22
3.2.5. Parámetros de Equilibrio y Cinética Carbón Activo	22
3.3. Diseño de Reactores para el Caso de Estudio	23
3.3.1. Sistema Batch	23
3.3.2. Sistema en Continuo (CSTR de Un Efecto)	26
3.3.3. Sistema en Continuo (CSTR de Dos Efectos)	29
3.3.4. Columna de Adsorción	30
4. Análisis de Resultados	33

Conclusiones y Líneas Futuras	35
Memoria Económica	37
Bibliografía	38
Anexos	41
A. Anexo I: Validación de Cálculos Batch	43
A.1. Isoterma de equilibrio	43
A.2. Cinética de adsorción	44
B. Anexo II: Cálculos Sistema Batch	47
B.1. PAC-Atrazina	47
B.2. GAC-Atrazina	49
B.3. PAC-Fenol	50
B.4. GAC-Fenol	51
C. Anexo III: Cálculos Sistemas Continuos	52
C.1. Sistema Continuo Un Efecto	52
C.2. Sistema Continuo Dos Efectos	54
D. Anexo IV: Detalle de Cálculos en Excel®	57

1. Introducción

Los microcontaminantes consisten en una amplia variedad de sustancias antropogénicas y, también naturales que incluyen pesticidas, productos de cuidado personal, fármacos, hormonas esteroideas y químicos industriales. Los microcontaminantes típicamente se presentan en cantidades traza en el medio y provienen principalmente de aguas residuales de origen agrícola, urbano e industrial. Se consideran un peligro ecológico y para la salud pública pues, si no se tratan adecuadamente, acaban contaminando el medioambiente, principalmente los ríos. La baja concentración en que se presentan y la enorme diversidad de los mismos supone un reto para los procesos de tratamiento de agua convencionales, pues no están específicamente optimizados para eliminar esta gran diversidad de contaminantes (1).

La atrazina es un herbicida selectivo que se utiliza para el control de maleza en diferentes cultivos agrícolas. Este herbicida se usa también en áreas no agrarias. Se introdujo en el mercado en 1950 y, desde entonces, se ha convertido en el herbicida más ampliamente utilizado en aplicaciones agrícolas y forestales, entre 70.000-90.000 toneladas anuales, si bien, desde 2004 está prohibida su utilización en la Unión Europea. Debido a su elevado tiempo de vida medio, estabilidad química en suelos y acuíferos, movilidad aparente, solubilidad moderada en agua y potencial de lixiviación, la atrazina se detecta frecuentemente en aguas superficiales, subterráneas e incluso en redes de agua potable excediendo los límites de concentración permitidos (1, 2).

Se ha reportado como tóxica para animales y humanos en diferentes estudios, siendo clasificada por USEPA como un compuesto potencialmente cancerígeno para los seres humanos. Este organismo ha establecido el nivel máximo para este contaminante en agua potable en $3 \mu\text{g}/\text{L}$, mientras que en la Unión Europea el nivel recomendado de atrazina en agua potable es de $0,1 \mu\text{g}/\text{L}$ (1).

Los fenoles, por otro lado, se detectan en una gran variedad de aguas residuales industriales procedentes de refinerías, unidades de coquización, procesamiento de carbón, farmacéuticas, industrias plásticas, papeleras y de pinturas, entre otras. Los compuestos fenólicos se consideran contaminantes ya que son dañinos para los organismos a bajas concentraciones y muchos de ellos se han clasificado como contaminantes peligrosos debido a sus efectos sobre la salud humana. La regulación de la EPA indica una concentración máxima de fenoles de $1\text{mg}/\text{L}$ en aguas residuales (3, 4).

Se han sugerido una gran cantidad de procesos para eliminar atrazina y fenol de las aguas residuales de partida, entre los que se incluye coagulación y floculación, oxidación, separación con membranas, biosorción y adsorción. Los primeros tres procesos mencionados tienen como desventajas el elevado coste capital y operacional, la producción de una gran cantidad de metales pesados en lodos, y la posibilidad de que se generen contaminantes secundarios (con elevados costes de eliminación asociados). En contraste, las técnicas de biosorción y adsorción son los métodos preferidos debido a su simplicidad y a la gran variedad de adsorbentes disponibles. La adsorción con carbón activo y biomasa es mucho más ventajosa debido a la elevada área superficial específica y volumen poroso que presentan, bajo coste y simplicidad de los diseños. La adición de carbón activo pulverizado (PAC) a los procesos de fangos activos propicia la obtención de un agua residual tratada de mayor calidad, un sistema más estable y la producción de agua reutilizable (2, 3, 5, 6).

1.1. Objetivos

El objetivo de este trabajo es el desarrollo teórico de un sistema de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes mediante adsorción con carbon activo pulverizado (PAC) y carbón activo granular (GAC). Para ello se estudian diferentes tipos de reactores (batch, CSTR de un efecto, CSTR de dos efectos y columna de adsorción) y se compara la eficiencia de ambos tipos de adsorbentes.

Este estudio se aplica, en concreto, a dos contaminantes: atrazina y fenol.

1.2. Alcance del Proyecto

Diseño a nivel matemático de un sistema de tratamiento mediante adsorción de un efluente acuoso contaminado, aplicado a los contaminantes atrazina y fenol.

Modelización y validación de diferentes sistemas de reactores ideales para el tratamiento de un efluente contaminado, para dos casos de estudio.

Optimización de dichos sistemas de reactores aplicada a los dos casos de estudio propuestos.

No se incluye como parte del alcance del trabajo el diseño detallado de los reactores modelados.

2. Estado del Arte

2.1. Contaminantes Orgánicos en Aguas Residuales

En aguas residuales industriales, agrícolas o urbanas se puede encontrar un amplio rango de compuestos orgánicos, tanto naturales como contaminantes antropogénicos. Entre estos últimos se incluyen compuestos que se han categorizado como compuestos organo-volátiles o productos químicos orgánicos sintéticos semivolátiles, así como numerosos compuestos orgánicos contaminantes de creciente preocupación, los microcontaminantes (2, 4).

2.1.1. Microcontaminantes

Los avances en los métodos analíticos ha permitido la detección de un creciente número de microcontaminantes en concentraciones traza en aguas a nivel global. Estos compuestos no se eliminan correctamente con los tratamientos de aguas residuales convencionales, muchos no se degradan completamente y persisten en el medio acuático (1, 2). Como ya se ha comentado, los microcontaminantes abarcan una amplia variedad de compuestos orgánicos que se pueden dividir en:

Compuestos Organo-Volátiles

Los compuestos organo-volátiles se utilizan en una gran variedad de procesos industriales. Se trata de compuestos de relativo bajo peso molecular con una elevada presión de vapor, por lo que se volatilizan y evaporan fácilmente desde el agua al aire. Así, se hayan principalmente en aguas subterráneas procedentes de aguas residuales que hayan permeado al subsuelo (2).

Los principales compuestos organo-volátiles que se tratan con carbón activo son:

- TCE y PCE.
- Compuestos BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno).
- MTBE.

Productos Químicos Orgánicos Semivolátiles

Todo compuesto orgánico antropogénico se podría clasificar como producto químico orgánico sintético. Sin embargo, la definición se limita a aquellos regulados en estándares de calidad del agua (2).

- Pesticidas.
- Disolventes y desengrasantes metálicos.
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs).

- Bifenoles policlorados (PCBs).
- Disruptores endocrinos.
- Fármacos y productos de cuidado personal.

A continuación se detallan las siguientes familias de contaminantes orgánicos semivolátiles:

Pesticidas:

Son sustancias o mezclas de sustancias que se utilizan con fines agrícolas con la intención de prevenir, destruir, repeler o mitigar plagas. Se transportan desde la tierra a aguas superficiales o subterráneas debido a la lluvia o al riego, causando graves efectos ambientales. Se trata de contaminantes estacionales (2).

Una vez alcanzan el medio acuático pueden ser transformados química o biológicamente, tomados por un organismo acuático, adheridos a partículas en suspensión y sedimentar, o volatilizar a la atmósfera (2).

Respecto a la salud pública, depende del tipo de pesticida, la concentración y el tiempo de exposición. Pueden llegar a afectar al sistema nervioso y endocrino, e incluso resultar cancerígenos (2).

La atrazina es uno de los pesticidas que se detectan más comúnmente. Se trata de un disruptor endocrino que puede interferir la actividad hormonal y el desarrollo de los órganos reproductivos. A pesar de estar prohibida su utilización desde 2004 en la Unión Europea, aún hoy en día se encuentra en aguas residuales (1, 2).

Como se ha mencionado anteriormente, la atrazina es uno de los pesticidas más utilizados mundialmente. Se ha clasificado como compuesto cancerígeno y como sustancia peligrosa para el medioambiente (7).

Compuestos fenólicos:

Respecto a los fenoles, como se ha comentado anteriormente, los compuestos fenólicos se encuentran en aguas residuales de múltiples industrias. Estos compuestos tienen una elevada toxicidad y suponen un gran riesgo para la salud humana y el medioambiente. Pueden causar efectos negativos en cerebro, sistema digestivo, ojos, corazón, riñones, hígado, pulmones y piel, así como causar daños genéticos (4).

Fármacos y productos de cuidado personal:

Los fármacos son productos químicos que se utilizan para diagnóstico, tratamiento, alteración o prevención de enfermedades y que afectan el funcionamiento del cuerpo humano. Se incluyen entre estos contraceptivos, antibióticos, calmantes, antidepresivos y antiepilépticos. Los productos de cuidado personal incluyen un amplio abanico de sustancias, tales como fragancias, cremas cutáneas o desinfectantes. Han recibido especial atención debido a su detección en fuen-

tes de suministro de agua, procedentes de aguas residuales urbanas (2).

Los principales microcontaminantes que se encuentran en aguas residuales industriales, agrícolas o urbanas son aquellos clasificados como contaminantes orgánicos semivolátiles. Además, atendiendo al origen del efluente contaminado varía la presencia de uno u otro tipo de compuesto. Así:

En aguas residuales industriales:

- Disolventes y desengrasantes metálicos.
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs).
- Bifenoles policlorados (PCBs).
- Disruptores endocrinos.

En aguas residuales agrícolas:

- Pesticidas.
- Disolventes y desengrasantes metálicos.
- Disruptores endocrinos.

En aguas residuales urbanas:

- Fármacos.
- Productos de cuidado personal.

2.2. Adsorción

La adsorción es el proceso de acumulación de una sustancia (adsorbato) en la superficie de un sólido (adsorbente). La superficie del adsorbente comprende los denominados sitios activos, en los cuales, debido a su estructura electrónica, se pueden unir moléculas procedentes de la fase líquida o gaseosa por fuerzas físicas, principalmente. Se trata de un proceso exotérmico (2, 8, 9).

El corazón de los procesos de adsorción es típicamente un medio sólido poroso. La utilización de los medios porosos se basa simplemente en la elevada superficie o volumen microporoso que proveen, con lo que se tiene una alta capacidad de adsorción (10).

Los medios porosos están asociados con poros de pequeño tamaño y, por ello, las moléculas tienen que abrirse camino al área superficial interior o volumen microporoso. La subdivisión de los tipos de poros se realiza de acuerdo al ancho y la función de los mismos (9), así:

- Mesoporos: 500-20 Å.

- Microporos: 20-8 Å.
- Sub-microporos: Poros con diámetros del mismo orden de magnitud que el tamaño de la molécula.

El tamaño y el carácter del sistema poroso no solo determina el equilibrio de adsorción sino también el transporte de masa de adsorbatos desde la superficie externa hasta el interior de la partícula. Antes de penetrar en el sistema poroso, el adsorbato tiene que difundir a través de la capa límite que rodea la partícula de adsorbente. El espesor de esta película depende de las condiciones de flujo (9). En el interior del sistema poroso se producen tres tipos de difusión:

1. Difusión a través del espacio libre de los poros, decrece con el radio de poro.
2. Difusión superficial, la difusión de adsorbato a lo largo de la superficie. La velocidad de transporte másico por migración superficial es muy baja, la difusión superficial sólo tiene importancia en poros extremadamente estrechos, en los que la superficie interna es relativamente grande frente al volumen de poro.
3. Difusión en sitios activos.

Este trabajo se centra en el uso de adsorbentes carbonáceos para la eliminación de contaminantes de efluentes acuosos. Este término se refiere a materiales altamente porosos formados principalmente por carbón, con una gran superficie interna y los cuales, debido a las propiedades de su superficie, adsorben compuestos orgánicos, y otros compuestos no polares, presentes en una fase líquida o gaseosa (9).

En los siguientes apartados se introducirán el carbón activo pulverizado (PAC) y el carbón activo granulado (GAC).

2.2.1. Carbón Activo Pulverizado

El PAC, con un tamaño de partícula en torno a 24 μm , se puede añadir en distintos puntos a lo largo de los procesos de tratamiento de agua, de forma que se dé el tiempo suficiente para que la adsorción tenga lugar. Luego, se elimina el PAC por sedimentación y/o filtración. Se utiliza principalmente para el tratamiento de compuestos que originan olor y sabor desagradables y para el tratamiento de bajas concentraciones de pesticidas y otros microcontaminantes orgánicos. La utilidad del PAC reside en que puede ser empleado de forma periódica (cuando se necesite) en plantas de tratamiento de agua convencionales con mínimo coste de capital. Por ejemplo, se puede utilizar durante los meses estivales en aguas superficiales que contengan compuestos de olor y sabor procedentes del florecimiento de algas. También se puede utilizar para eliminar contaminantes químicos (pesticidas y herbicidas), en primavera (8).

Principios de procesos PAC:

El carbón activo se ha utilizado para el tratamiento de agua mediante adsorción debido a su gran área superficial. En los procesos de fangos activos con PAC, el adsorbente se añade directamente al tanque de aireación o se mezcla con la corriente líquida de entrada del tanque. La eliminación de contaminantes se logra y se potencia mediante una combinación de biodegrada-

dación y adsorción. Si bien el sistema necesita aporte continuo de carbón activo fresco, la mayor parte del mismo se recupera con el fango activado. Con este proceso combinado de biodegradación y adsorción se pueden eliminar contaminantes orgánicos de forma más eficaz que en el caso de la aplicación de cada uno de ellos de forma individual (5).

La eliminación de contaminantes se alcanza y potencia, como se ha dicho previamente, mediante la combinación de procesos de biodegradación y adsorción. Este hecho se debe al aparente efecto sinérgico que se origina de la estimulación de la actividad biológica a través de la eliminación de sustancias inhibitoras o concentración de nutrientes y de la biorregeneración de la capacidad adsorptiva del carbón activo (5).

2.2.2. Carbón Activo Granular

El carbón activo granular se utiliza normalmente en columnas de lecho fijo para la eliminación de contaminantes en aguas residuales industriales o urbanas. El proceso no es estacionario y la concentración del efluente aumenta con el tiempo. Una vez se ha alcanzado la concentración objetivo del efluente, se para la operación y se elimina el adsorbente de la columna. A continuación, se añade GAC fresco o reactivado (2).

Debido a que el GAC del reactor de lecho fijo se encuentra en equilibrio con el contaminante, la eliminación es más eficaz que en el caso de la utilización de PAC en un sistema de mezcla continua. Sin embargo, se debe resaltar que los mayores costes asociados a la utilización de sistemas GAC hace que sea menos atractivo. Los usos más comunes del GAC son para el control de contaminantes de aguas subterráneas (compuestos organo-volátiles), compuestos de olor y sabor, pesticidas y precursores de subproductos desinfectantes (2).

2.3. Aplicaciones del Carbón Activo

El carbón activo se puede implementar en plantas de tratamiento de aguas residuales de varias formas. Como PAC, en suspensión, o como GAC, en reactores de lecho fijo (2).

De entre todas las tecnologías disponibles para la eliminación de microcontaminantes, la adsorción con carbón activo es la que se utiliza más ampliamente debido a su bajo coste de capital, simplicidad de diseño, elevada eficiencia de eliminación y operabilidad (1).

En general, el PAC se utiliza principalmente para el tratamiento de aguas residuales urbanas. El GAC, en cambio, se ha demostrado particularmente efectivo para el control de múltiples microcontaminantes, debido a que se requiere la eliminación de una gran cantidad de contaminantes, todos con concentraciones variables (2). Por tanto, el rango de aplicación de este adsorbente es más amplio.

2.3.1. Compuestos Organo-Volátiles

El uso de carbón activo se reconoce como un método efectivo para la eliminación de compuestos organo-volátiles de aguas residuales, tales como TCE y PCE, entre otros.

Como PAC se utiliza principalmente para el tratamiento de efluentes contaminados de origen industrial, en los que la presencia de COV's responde a derrames o incidentes intermitentes. En cambio, como GAC se emplea comúnmente para el tratamiento de aguas subterráneas, mediante el uso de múltiples contactores de adsorción, que se suelen disponer configurados en serie. Se utilizan como tratamiento terciario o como etapa de refinado tras extracción con aire (2).

2.3.2. Productos Químicos Orgánico Semivolátiles

En Aguas Residuales Industriales

Entre los diferentes procesos utilizados para la eliminación de fenoles de aguas residuales la adsorción con carbón activo es el método más versátil y ampliamente usado para eliminar el fenol de las aguas residuales industriales (3, 11).

En Aguas Residuales Agrícolas

En cuanto al tratamiento de aguas residuales agrícolas, tanto el PAC como el GAC se han demostrado altamente efectivos para la eliminación de ciertos pesticidas. Por un lado, los procesos PAC se emplean con mayor frecuencia para el tratamiento de contaminantes estacionales, debido a que se pueden implementar junto a los procesos de tratamiento de aguas convencionales con bajo coste de capital adicional. Por otro lado, respecto a los procesos GAC, se trata de la mejor tecnología disponible para la eliminación de químicos orgánico sintéticos. Se han utilizado para la eliminación de pesticidas como tratamiento primario o como barrera secundaria tras la adición de PAC o de procesos de oxidación avanzada (2)

En Aguas residuales Urbanas

Para el tratamiento de aguas residuales urbanas, se utiliza típicamente PAC, como comentado previamente. Estudios han demostrado que si se aumenta las dosis típicas de PAC en los procesos de tratamiento de aguas contaminadas basados en carbón activo, aumenta considerablemente la eliminación de disruptores endocrinos, fármacos y productos de cuidado personal. Dosis a partir de 20mg/L eliminan de forma efectiva más del 80 % de los compuestos estudiados (2).

2.4. Mecanismo de Adsorción

Los procesos de separación por adsorción se basan principalmente en tres diferentes mecanismos: estérico, equilibrio y cinética (10).

- Mecanismo estérico de separación: el sólido poroso tiene poros de un tamaño tal que permite el paso de pequeñas moléculas mientras que se excluye a las de mayor tamaño.
- Mecanismo de equilibrio se basa en la capacidad del sólido para acomodar diferentes especies.



- Mecanismo cinético se basa en la velocidad de difusión de las diferentes especies en el poro.

La superficie del adsorbente comprende los denominados sitios activos, en los cuales, debido a su estructura electrónica, se da la unión de las moléculas de adsorbato de la fase líquida o gaseosa a las partículas de adsorbente por fuerzas físicas principalmente. Se trata de un proceso exotérmico (9).

2.4.1. Equilibrio de Adsorción

El equilibrio de adsorción es la información más importante a la hora de comprender los procesos de adsorción. Se alcanza el equilibrio cuando, bajo unas determinadas condiciones de concentración y temperatura, un porcentaje de los sitios activos disponibles se ocupan por moléculas de adsorbato (9, 10).

Isoterma de Langmuir (10):

Se trata del primer modelo teórico coherente de adsorción, desde un punto de vista cinético.

Las asunciones del modelo son las siguientes:

1. Superficie homogénea: La energía de adsorción es constante en todos los sitios activos.
2. La adsorción es localizada: Los átomos o moléculas se adsorben en sitios definidos y localizados.
3. Cada sitio activo puede acomodar una única molécula o átomo.

La teoría de Langmuir se basa en el principio cinético de que la velocidad de adsorción de un átomo o molécula es igual a la velocidad de desorción. Igualando ambas expresiones se alcanza la ecuación de equilibrio de Langmuir:

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_{max} \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde:

q_e = Cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio ($\mu\text{g}/\text{g}$).

C_e = Concentración de contaminante (adsorbato) en equilibrio en la disolución ($\mu\text{g}/\text{L}$).

K_L = Constante de adsorción de Langmuir ($\text{L}/\mu\text{g}$).

q_{max} = Capacidad máxima de adsorción del material ($\mu\text{g}/\text{g}$).

Isoterma de Freundlich (6):



La isoterma de Freundlich es un modelo empírico que asume la existencia de centros de adsorción heterogéneos en la superficie del adsorbente.

La forma lineal de esta isoterma se representa mediante la ecuación:

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \cdot \log(C_e) \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde:

q_e = Cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente en equilibrio ($\mu\text{g}/\text{g}$).

C_e = Concentración de adsorbato en equilibrio en la disolución ($\mu\text{g}/\text{L}$).

K_f = Constante de la isoterma de Freundlich (L/g).

n = Exponente de Freundlich, que sirve para describir la fuerza de la adsorción.

Típicamente, los valores de $1/n$ varían entre 0 y 1, en caso de que el valor de $1/n$ sea cercano a 0, la intensidad de adsorción es mayor.

2.4.2. Cinética de Adsorción

El papel de la difusión en los procesos de adsorción es importante puesto que la velocidad del proceso se ve limitada por la capacidad de las moléculas de adsorbato para difundir en el interior de las partículas de adsorbente (10).

Como ya se ha mencionado, la eliminación de un compuesto mediante el uso de carbón activo es un proceso que sigue tres pasos (2):

Transferencia de materia externa: Se da desde el seno de líquido hasta la capa hidrodinámica que rodea la partícula de carbón activo. Puede ser importante o llegar a controlar la cinética del proceso cuando el flujo a través de un lecho de GAC es muy pequeño o cuando el mezclado en un reactor con PAC es bajo.

Transferencia de materia interna: Se transporta el adsorbato desde la superficie externa de la partícula de carbón activo hasta los sitios activos.

Adsorción: La reacción se considera instantánea. Por lo que este paso no es limitante para la velocidad del proceso.

Tanto la transferencia de materia externa como la interna son fenómenos basados en la difusión, donde la fuerza impulsora es el gradiente de concentración del adsorbato.

En general, la transferencia de materia interna es más lenta y, por tanto, controla el proceso. Ésta ocurre en el fluido contenido en el poro o en las paredes porosas de la partícula de carbón activo. En sendos casos depende de la estructura porosa del carbón activo y las propiedades del adsorbato.



Como factores que afectan la cinética de adsorción se consideran:

- El tamaño del adsorbente.
- El coeficiente de difusión del adsorbato.
- La concentración inicial del adsorbato en la fase líquida.
- La agitación del sistema.

En el anexo **A.2. Cinética de adsorción** se valida que el modelo cinético que mejor representa la evolución temporal del proceso de adsorción atrazina-PAC es el modelo cinético de segundo orden, que se define de acuerdo a la ecuación Ec. 2.3:

$$\frac{dq}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Donde:

q = Cantidad de adsorbato eliminado por unidad de masa de adsorbente en un tiempo t ($\mu\text{g}/\text{g}$).

K_2 = Constante de pseudo-segundo orden, determinada experimentalmente ($\text{g}/\mu\text{g} \cdot \text{h}$).

A partir de la Ec. 2.3 y haciendo el cambio $Q = q_e - q$ y $dQ = dq$, se obtiene la integral de la ecuación:

$$- \int_{Q_0=q_e-q_0}^{Q=q_e-q} \frac{dQ}{Q^2} = K_2 \cdot \int_0^t dt \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Si se resuelve la ecuación anterior desde $t = 0$ a $t = t$ se obtiene la ecuación Ec. 2.5:

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e - q_0} + K_2 \cdot t \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Donde:

q = Cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente tras un tiempo determinado ($\mu\text{g}/\text{g}$).

q_0 = Cantidad inicial de adsorbato por unidad de masa de adsorbente ($\mu\text{g}/\text{g}$).

K_2 = Constante de pseudo-segundo orden, determinada experimentalmente ($\text{g}/\mu\text{g} \cdot \text{h}$).

t = Tiempo determinado de duración del proceso de adsorción (h).

Finalmente, si se reagrupan los términos, se obtiene la ecuación Ec. 2.6, que permite calcular la cantidad de adsorbato eliminado para cualquier tiempo t determinado:

$$q = q_e - \frac{q_e - q_0}{1 + (q_e - q_0) \cdot K_2 \cdot t} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

2.5. Balances de Materia

2.5.1. Reactor Batch

En este apartado se ha calculado el balance de materia en el reactor discontinuo, donde se parte de unos valores de q_0 y C_0 en el instante inicial que evolucionan con el tiempo obteniéndose una serie de valores q y C .

La ecuación Ec. 2.7 representan el balance de transferencia de materia del contaminante entre las fases líquida y sólida en un sistema cerrado:

$$dq = \frac{-dC}{m} \cdot V \quad (\text{Ec. 2.7})$$

Considerando el volumen y la masa de adsorbente constantes, se obtiene la siguiente expresión:

$$q - q_0 = \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C) \quad (\text{Ec. 2.8})$$

Donde:

q = Cantidad de contaminante eliminado por unidad de masa de adsorbente ($\mu\text{g}/\text{g}$).

q_0 = Cantidad inicial de contaminante por unidad de masa de adsorbente ($\mu\text{g}/\text{g}$).

C = Concentración del contaminante presente en la disolución ($\mu\text{g}/\text{L}$).

C_0 = Concentración del contaminante inicial en la disolución ($\mu\text{g}/\text{L}$).

V = Volumen de disolución de contaminante en el reactor (L).

m = Masa de adsorbente (g).

Etapa 1: Cálculo de equilibrio

En el equilibrio la expresión Ec. 2.8 se transforma en la Ec. 2.9:

$$q_e - q_0 = \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C_e) \quad (\text{Ec. 2.9})$$

Puesto que se cumple también la isoterma de adsorción, en el caso de Langmuir se puede igualar q_e a la expresión Ec. 2.1. Igualando ambas expresiones se obtiene finalmente una ecuación de segundo grado en C_e con los siguientes términos:



- **Término en C_e^2 (a):** $a = V/m \cdot K_L$
- **Término en C_e (b):** $b = (q_{max} - q_0) \cdot K_L + (1 - C_0 \cdot K_L) \cdot V/m$
- **Término independiente (c):** $c = -(q_0 + V/m \cdot C_0)$

La solución de esta ecuación ha de ser positiva, por tanto valdrá:

$$C_e = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4 \cdot a \cdot c}}{2 \cdot a} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

Una vez calculado C_e , mediante la expresión Ec. 2.9 se obtiene el valor de q_e .

Etapa 2: Cálculo valor de cinética

A partir de la Ec. 2.5 se obtiene:

$$q_t = q_e - \frac{q_e - q_0}{1 + (q_e - q_0) \cdot K_2 \cdot t} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

Como ya se dispone de q_e de la etapa 1 y de q_0 se puede obtener el valor de q_t de la expresión Ec. 2.11.

Una vez obtenido q_t se puede obtener C_t a partir de la Ec. 2.8.

Etapa 3: Cálculo de volumen

Finalmente, se ha de calcular el volumen de batch de acuerdo al tiempo total de operación. Para ello, mediante la expresión Ec. 2.12 se calcula primero el número de operaciones diarias.

$$OD = \frac{24}{t_{pm} + t_r + t_l} \quad (\text{Ec. 2.12})$$

Donde:

OD = Operaciones por día (dia^{-1}).

t_{pm} = Tiempo puesta en marcha (h).

t_r = Tiempo de reacción (h).

t_l = Tiempo de limpieza (h).

Teniendo en cuenta que se deben tratar $24m^3/d$ de efluente contaminado, el volumen de batch se obtiene de la expresión Ec. 2.13.

$$V = \frac{24}{OD} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

El cálculo de los tiempos de puesta en marcha y de limpieza es estimado de en función del volumen de carga del reactor batch.

Los cálculos de este apartado se han integrado en una hoja Excel® de Microsoft.

2.5.2. Sistema Continuo

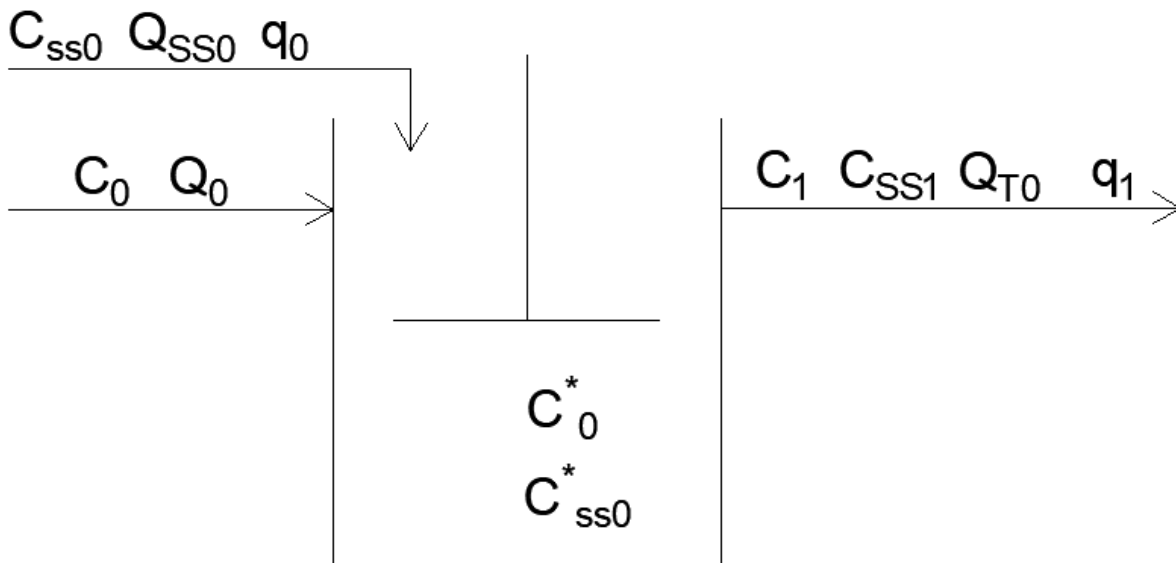


Figura 2.1: Modelo sistema continuo de un efecto.

Parámetros reactor continuo de un efecto:

Previamente a plantear los balances de materia del contaminante, deben describirse una serie de variables que aparecen en el sistema planteado en la Figura 2.1:

C_0 = Concentración inicial del contaminante en el efluente a tratar ($\mu\text{g}/\text{L}$).

Q_0 = Caudal de entrada del efluente a tratar (L/h).

q_0 = Cantidad inicial de adsorbato por unidad de masa de adsorbente ($\mu\text{g}/\text{g}$).

C_{SS0} = Concentración de adsorbente inicial en la corriente de alimentación (g/L).

Q_{SS0} = Caudal de suspensión de adsorbente de entrada (L/h).

Se definen, a continuación, los parámetros equivalentes de entrada:

C_0^* = Concentración de contaminante equivalente a la entrada del reactor ($\mu\text{g}/L$). Se obtiene al desarrollar la expresión Ec. 2.14, a partir de un balance de materia en la entrada del reactor:

$$C_0^* = \frac{C_0 \cdot Q_0}{Q_0 + Q_{SS0}} \quad (\text{Ec. 2.14})$$

Q_{T0} = Caudal total de entrada al reactor (L/h). $Q_{T0} = Q_0 + Q_{SS0}$.

C_{SS0}^* = Concentración de adsorbente equivalente a la entrada del reactor (g/L). Se obtiene al desarrollar la expresión Ec. 2.15, a partir de un balance de materia en la entrada del reactor:

$$C_{SS0}^* = \frac{C_{SS0} \cdot Q_{SS0}}{Q_0 + Q_{SS0}} \quad (\text{Ec. 2.15})$$

Mientras que a la salida del reactor se definen las siguientes variables:

C_1 = Concentración de contaminante presente en la disolución a la salida del reactor ($\mu\text{g}/L$).

Q_1 = Caudal de salida del reactor (L/h). $Q_1 = Q_{T0}$.

q_1 = Cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente en el caudal de salida del reactor ($\mu\text{g}/g$).

C_{SS1} = Concentración de adsorbente en el caudal de salida del reactor (g/L). $C_{SS1} = C_{SS0}^*$.

Para lograr definir el valor de q_1 se debe plantear un balance de componentes en el sistema estacionario de acuerdo a la ecuación Ec. 2.16:

$$Q_{SS0} \cdot C_{SS0} \cdot q_0 + Q_0 \cdot C_0 = Q_{T0} \cdot C_{SS0}^* \cdot q_1 + Q_{T0} \cdot C_1 \quad (\text{Ec. 2.16})$$

Si se combina esta ecuación con las expresiones Ec. 2.14 y Ec. 2.15, se obtiene la siguiente expresión simplificada de la ecuación:

$$q_1 = q_0 + \frac{(C_0^* - C_1)}{C_{SS0}^*} \quad (\text{Ec. 2.17})$$

Balances de materia reactor continuo:

Una vez que se han definido estas variables, se plantea un balance de equilibrio para el sistema propuesto, representado por la ecuación Ec. 2.18:

$$Q_1 \cdot \Delta t \cdot (C_0^* - C_{e1}) = Q_1 \cdot \Delta t \cdot C_{SS0}^* \cdot (q_{e1} - q_0) \quad (\text{Ec. 2.18})$$

Si se opera y simplifica, se alcanza la siguiente expresión:



$$(C_0^* - C_{e1}) = C_{SS0}^* \cdot (q_{e1} - q_0) \quad (\text{Ec. 2.19})$$

Etapa 1: Cálculo de equilibrio

A partir de la expresión Ec. 2.19 y si se utiliza la ecuación Ec. 2.1 en equilibrio, se obtiene la ecuación Ec. 2.20:

$$q_0 + \frac{C_0^* - C_{e1}}{C_{SS0}^*} = \frac{K_L \cdot q_{max} \cdot C_{e1}}{1 + K_L \cdot C_{e1}} \quad (\text{Ec. 2.20})$$

Si se opera la ecuación y agrupan variables se alcanza la siguiente expresión:

$$q_0 + \frac{C_0^*}{C_{SS0}^*} + \left[\left(q_0 + \frac{C_0^*}{C_{SS0}^*} \right) \cdot K_L - \frac{1}{C_{SS0}^*} - \frac{C_{e1}}{C_{SS0}^*} \cdot K_L \right] \cdot C_{e1} = K_L \cdot q_{max} \cdot C_{e1} \quad (\text{Ec. 2.21})$$

Finalmente, si se opera y agrupan variables de nuevo se obtiene la ecuación de segundo grado de la expresión anterior, la ecuación Ec. 2.22:

$$\frac{K_L}{C_{SS0}^*} \cdot C_{e1}^2 + \left[K_L \cdot q_{max} - \left(q_0 + \frac{C_0^*}{C_{SS0}^*} \right) \cdot K_L + \frac{1}{C_{SS0}^*} \right] \cdot C_{e1} - \left(q_0 + \frac{C_0^*}{C_{SS0}^*} \right) = 0 \quad (\text{Ec. 2.22})$$

Cuando se obtiene el valor de C_{e1} , se calcula q_{e1} mediante la expresión Ec. 2.19.

Etapa 2: Cálculo valor de cinética

Una vez definido el balance de materia para el equilibrio, se introduce la expresión cinética que determina la evolución temporal del sistema. La evolución temporal de este proceso viene determinado por un modelo cinético de segundo orden (1) que se representa mediante la ecuación Ec. 2.27.

Previamente a desarrollar las expresiones cinéticas del sistema bajo estudio, se debe definir una nueva variable, el tiempo de residencia τ , que determina el tiempo que se tarda en llenar el volumen del reactor con el caudal de entrada definido. Se determina mediante la expresión Ec. 2.23:

$$\tau_1 = \frac{V_1}{Q_{T0}} \quad (\text{Ec. 2.23})$$

Si se realiza un balance de materia a la salida del reactor continuo se obtiene la ecuación Ec. 2.24. Ahora, se introduce la expresión Ec. 2.23 en ésta y se opera, así se alcanza la expresión Ec. 2.25:



$$(Q_0 + Q_{SS0}) \cdot q_0 \cdot C_{SS0}^* + V_1 \cdot K_2 \cdot (q_{e1} - q_1)^2 = (Q_0 + Q_{SS0}) \cdot q_1 \cdot C_{SS1} \quad (\text{Ec. 2.24})$$

Como $C_{SS0}^* = C_{SS1}$:

$$q_0 + \tau_1 \cdot K_2 \cdot (q_{e1} - q_1)^2 = q_1 \quad (\text{Ec. 2.25})$$

Donde:

τ = Tiempo de residencia del reactor continuo (h).

Cuando se desarrolla la ecuación Ec. 2.25 se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{q_1}{K_2 \cdot \tau_1} - \frac{q_0}{K_2 \cdot \tau_1} = q_{e1}^2 - 2 \cdot q_{e1} \cdot q_1 + q_1^2 \quad (\text{Ec. 2.26})$$

Finalmente, se agrupan variables y se opera, obteniéndose la ecuación de segundo grado Ec. 2.27:

$$q_1^2 - \left(2 \cdot q_{e1} + \frac{1}{K_2 \cdot \tau_1} \right) \cdot q_1 + q_{e1}^2 + \frac{q_0}{K_2 \cdot \tau_1} = 0 \quad (\text{Ec. 2.27})$$

De la expresión Ec. 2.27 se calcula q_1 y luego se aplica la expresión Ec. 2.19 del balance entre sólido y líquido a la salida del reactor para calcular C_1 mediante la expresión Ec. 2.28:

$$C_1 = C_0^* - C_{SS0}^* \cdot (q_1 - q_0) \quad (\text{Ec. 2.28})$$

Finalmente Q_1 , C_1 y q_1 definen la salida del reactor CSTR.

Parámetros reactor continuo de dos efectos:

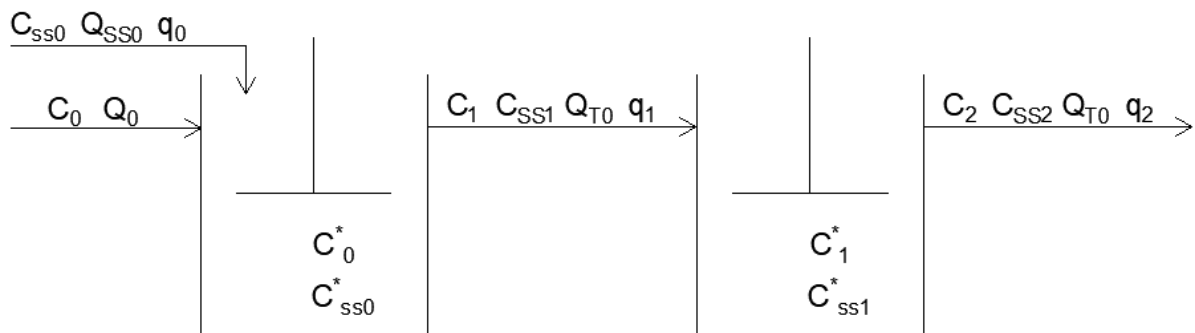


Figura 2.2: Modelo sistema continuo de dos efectos.

Para determinar los parámetros del segundo reactor CSTR, de acuerdo a la Figura 2.2, se realizan los siguientes cambios de variable:

C_1 = Concentración de contaminante en el caudal de entrada al segundo reactor ($\mu g/L$).
 $C_1 = C_0^*$.

Q_1 = Caudal de entrada al segundo reactor (L/h). $Q_1 = Q_{T0}$.

C_{SS1} = Concentración de adsorbente en el caudal de entrada al segundo reactor (g/L).
 $C_{SS1} = C_{SS0}^*$.

q_1 = Cantidad de contaminante por unidad de masa de adsorbente en el caudal de entrada al segundo reactor ($\mu g/g$).

Mientras que a la salida del segundo reactor se definen las siguientes variables:

C_2 = Concentración de contaminante presente en la disolución a la salida del segundo reactor ($\mu g/L$).

Q_2 = Caudal de salida del segundo reactor (L/h). $Q_2 = Q_{T0}$.

q_2 = Cantidad de contaminante por unidad de masa de adsorbente en el caudal de salida del segundo reactor ($\mu g/g$).

C_{SS2} = Concentración de adsorbente en el caudal de salida del segundo reactor (g/L).

Si se aplica la ecuación Ec. 2.17 a la salida del segundo reactor, se obtiene la siguiente expresión, que define el valor de q_2 :

$$q_2 = q_1 + \frac{(C_1 - C_2)}{C_{SS1}^*} \quad (\text{Ec. 2.29})$$

Balance de materia reactor continuo:

Ahora, si se plantea un balance de equilibrio como para el sistema continuo de un efecto, se obtiene la expresión Ec. 2.30:

$$(C_1 - C_{e2}) = C_{SS0}^* \cdot (q_{e2} - q_1) \quad (\text{Ec. 2.30})$$

Etapa 1: Cálculo de equilibrio

A partir de la expresión Ec. 2.30 y si se utiliza la ecuación Ec. 2.1 en equilibrio, se obtiene la ecuación Ec. 2.31:

$$q_1 + \frac{C_1 - C_{e2}}{C_{SS0}^*} = \frac{K_L \cdot q_{max} \cdot C_{e2}}{1 + K_L \cdot C_{e2}} \quad (\text{Ec. 2.31})$$



Si se opera la ecuación y agrupan variables se alcanza la siguiente expresión:

$$q_1 + \frac{C_1}{C_{SS0}^*} + \left[\left(q_1 + \frac{C_1}{C_{SS0}^*} \right) \cdot K_L - \frac{1}{C_{SS0}^*} - \frac{C_{e2}}{C_{SS0}^*} \cdot K_L \right] \cdot C_{e2} = K_L \cdot q_{max} \cdot C_{e2} \quad (\text{Ec. 2.32})$$

Finalmente, si se opera y agrupan variables de nuevo se obtiene la ecuación de segundo grado de la expresión anterior, la ecuación Ec. 2.33:

$$\frac{K_L}{C_{SS0}^*} \cdot C_{e2}^2 + \left[K_L \cdot q_{max} - \left(q_1 + \frac{C_1}{C_{SS0}^*} \right) \cdot K_L + \frac{1}{C_{SS0}^*} \right] \cdot C_{e2} - \left(q_1 + \frac{C_1}{C_{SS0}^*} \right) = 0 \quad (\text{Ec. 2.33})$$

Cuando se obtiene el valor de C_{e2} , se calcula q_{e2} mediante la expresión Ec. 2.30.

Etapa 2: Cálculo valor de cinética

De los balances de materia para un único reactor CSTR, se define la ecuación Ec. 2.34, aplicando los parámetros que determinan este segundo reactor a la ecuación Ec. 2.27:

$$q_2^2 - \left(2 \cdot q_{e2} + \frac{1}{K_2 \cdot \tau_2} \right) \cdot q_2 + q_{e2}^2 + \frac{q_1}{K_2 \cdot \tau_2} = 0 \quad (\text{Ec. 2.34})$$

De la expresión Ec. 2.34 se calcula q_2 y luego se aplica la expresión Ec. 2.30 del balance entre sólido y líquido a la salida del segundo reactor para calcular C_2 mediante la expresión Ec. 2.35:

$$C_2 = C_1 - C_{SS0}^* \cdot (q_2 - q_1) \quad (\text{Ec. 2.35})$$

Finalmente Q_2 , C_2 y q_2 definen la salida del segundo reactor CSTR.

2.5.3. Columna de Adsorción

Para explicar el proceso de adsorción de contaminantes mediante contactores GAC, se partirá de la hipótesis de ruptura súbita. La ecuación Ec. 2.36 modela el comportamiento de este sistema de acuerdo a la hipótesis propuesta:

$$C_0 \cdot Q \cdot t_r = C_e \cdot Q \cdot t + q_e \cdot m \quad (\text{Ec. 2.36})$$

Donde:

C_0 = Concentración inicial del contaminante en el efluente a tratar ($\mu\text{g}/\text{L}$).



C_e = Concentración de contaminante promedio a la salida del contactor ($\mu g/L$).

q_e = Cantidad de contaminante por unidad de masa de adsorbente en equilibrio con C_0 ($\mu g/g$).

Q = Caudal del efluente a tratar (L/h).

t_r = Tiempo de ruptura (h).

m = Masa de adsorbente en el contactor (g).

A partir de la ecuación anterior, se define el ratio de uso de carbón activo como:

$$\frac{m}{Q \cdot t_r} = \frac{C_0 - C_e}{q_e} \approx \frac{C_0}{q_e} \quad (\text{Ec. 2.37})$$

También debe definirse un parámetro importante para el diseño de los contactores de carbón activo. En la ecuación Ec. 2.38 se define el tiempo que el efluente tratado se encuentra en contacto con el adsorbente que se denomina *Empty Bed Contact Time*:

$$EBCT = \frac{V_b}{Q} \quad (\text{Ec. 2.38})$$

Donde:

$EBCT$ = Empty bed contact time (h).

V_b = Volumen del contactor vacío (m^3).

Q = Caudal del efluente a tratar (L/h).

3. Casos de Estudio

3.1. Planteamiento

El objetivo del trabajo es el desarrollo de dos sistemas de tratamiento de 1000L/h de aguas residuales para la eliminación de atrazina y fenol, respectivamente. Para ello se supone un caudal de agua residual contaminada que será tratada mediante el uso de carbón activo, de forma que se logre eliminar el 90 % de la carga contaminante presente. En la tabla 3.1 se muestran los datos de partida del efluente a tratar en el caso de estudio.

Tabla 3.1: Datos iniciales del caso de estudio.

Datos Iniciales		
Parámetro	Atrazina	Fenol
C_0 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	300	1000
Q_0 (L/h)	1000	1000
q_0 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	0	0

Para llevar a cabo el caso de estudio propuesto, se han planteado cuatro métodos de tratamiento diferentes, así se pretende determinar cuál de ellos resulta más apropiado para la eliminación de los dos contaminantes mencionados. Los sistemas de tratamiento que se van a estudiar son los siguientes:

- Sistema batch con PAC y GAC
- Sistema en continuo (sistema CSTR de un efecto) con PAC.
- Sistema en continuo (sistema CSTR de dos efectos) con PAC.
- Columna de adsorción con GAC.

3.2. Caracterización Carbón Activo

En este apartado, se procede a la caracterización de los diferentes adsorbentes tomados como referencia para el desarrollo del caso de estudio, en base a parámetros de equilibrio y cinética de adsorción que se han obtenido en estudios bibliográficos previos.

3.2.1. PAC-Atrazina

Para el sistema PAC-Atrazina, se ha tomado como referencia un carbón activo utilizado en estudios previos (1), producido a partir de carbón de roble de origen indio e iraní. Este carbón primero se lava con agua corriente y, después, se hierva en agua destilada durante una hora para eliminar ceniza e impurezas y, finalmente, se seca en un horno a 110°C durante una noche. Tras este proceso se muele y tamiza en partículas discretas de menos de 300 μm de diámetro. En

el **Anexo I**, se presenta la validación de los parámetros de equilibrio y cinéticos de este sistema PAC-Atrazina.

3.2.2. GAC-Atrazina

Respecto al sistema GAC-Atrazina, se ha tomado como referencia un carbón activo granulado de la marca Alfa-Aesar, cuyos parámetros se extraen de ensayos previos (7).

3.2.3. PAC-Fenol

En cuanto al sistema PAC-Fenol, se ha tomado como referencia un carbón activo pulverizado procedente de carbón de bambú. Previo a su utilización, este carbón se ha triturado y se ha limpiado de impurezas y cenizas en agua destilada a 80°C (4).

3.2.4. GAC-Fenol

Por último, para el sistema GAC-Fenol, se ha tomado como referencia un carbón activo granulado procedente de virutas de mimbre. El proceso de producción es similar al de aquel del sistema PAC-Atrazina. La materia prima se carboniza a 700°C en una atmósfera de nitrógeno durante una hora. A continuación, el carbón se impregna con KOH y se deshidrata en un horno durante la noche a una temperatura de 105°C. El carbón seco se piroliza a 850°C. Finalmente, se deja enfriar el producto y se limpia de impurezas con agua desionizada (3).

3.2.5. Parámetros de Equilibrio y Cinética Carbón Activo

En la Tabla 3.2 se recogen los parámetros de equilibrio y cinética de los diferentes adsorbentes caracterizados previamente, para realizar, así, los cálculos de diseño de los reactores que comprenden el caso de estudio.

Tabla 3.2: Parámetros de equilibrio y cinéticos para los sistemas CA-Atrazina y CA-Fenol.

Equilibrio y Cinética de Adsorción				
Parámetro	Atrazina		Fenol	
	PAC	GAC	PAC	GAC
K_L (L/ μ g)	$2,34 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,188 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
q_{max} (μ g/g)	46350	529300	45454,5	149250
K_2 (g/ μ g · h)	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-4}$	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$
Referencia	(1)	(7)	(4)	(3)

3.3. Diseño de Reactores para el Caso de Estudio

3.3.1. Sistema Batch

El primer sistema de tratamiento que se propone para la eliminación de ambos contaminantes consiste en un reactor batch.

Como la cinética y el equilibrio son independientes de la escala, se supondrá que el reactor se carga con un volumen $V = 1000L$ de efluente contaminado y se añade una dosis de adsorbente. Sometido el sistema a agitación, se determina el porcentaje de contaminante eliminado para un tiempo de reacción establecido.

Como ya se ha comentado, se pretende lograr la eliminación del 90 % del contaminante presente en el efluente inicial. Así, se va a estudiar la relación entre la dosis de adsorbente añadida y el rendimiento de eliminación de los contaminantes, para diferentes tiempos de reacción.

PAC-Atrazina:

La Figura 3.1 recoge los resultados de este estudio para el contaminante atrazina con PAC como adsorbente. Para la construcción de esta gráfica se han considerado los balances de equilibrio y cinéticos descritos en las ecuaciones Ec. 2.7 y Ec. 2.11.

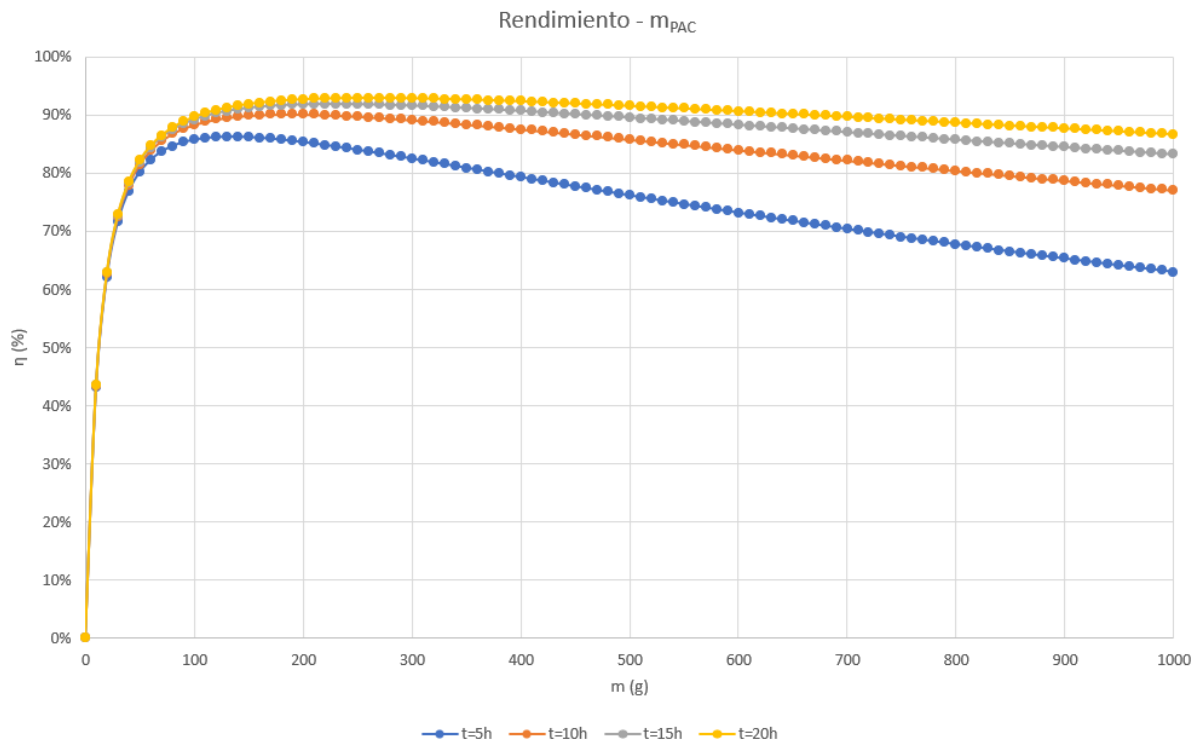


Figura 3.1: Comparativa rendimiento sistema batch con PAC (atrazina) para diferentes tiempos de reacción.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se determina que la dosis óptima es de $0,16g/L$ de PAC,

con un tiempo de reacción de $10h$. Por debajo de este tiempo de reacción no es posible alcanzar la eliminación del 90 % del contaminante.

Una vez determinado el tiempo de operación del reactor Batch con PAC como adsorbente, se estima un tiempo de limpieza de $4h$ y, de $2h$ para puesta en marcha. Por lo que el tiempo total de operación de cada lote será de $16h$.

Para comparar este sistema con los otros sistemas propuestos, deben tratarse $24.000L/d$. Por tanto, puesto que se dan 1,5 operaciones/día, se necesita un volumen total de batch de $16m^3$.

GAC-Atrazina

La Figura 3.2 muestra los resultados de este mismo estudio, utilizando GAC como adsorbente para la eliminación de atrazina. Como puede verse, el tiempo de reacción requerido aumenta en gran medida respecto al adsorbente pulverizado, ya que el parámetro cinético K_2 es menor para este adsorbente.

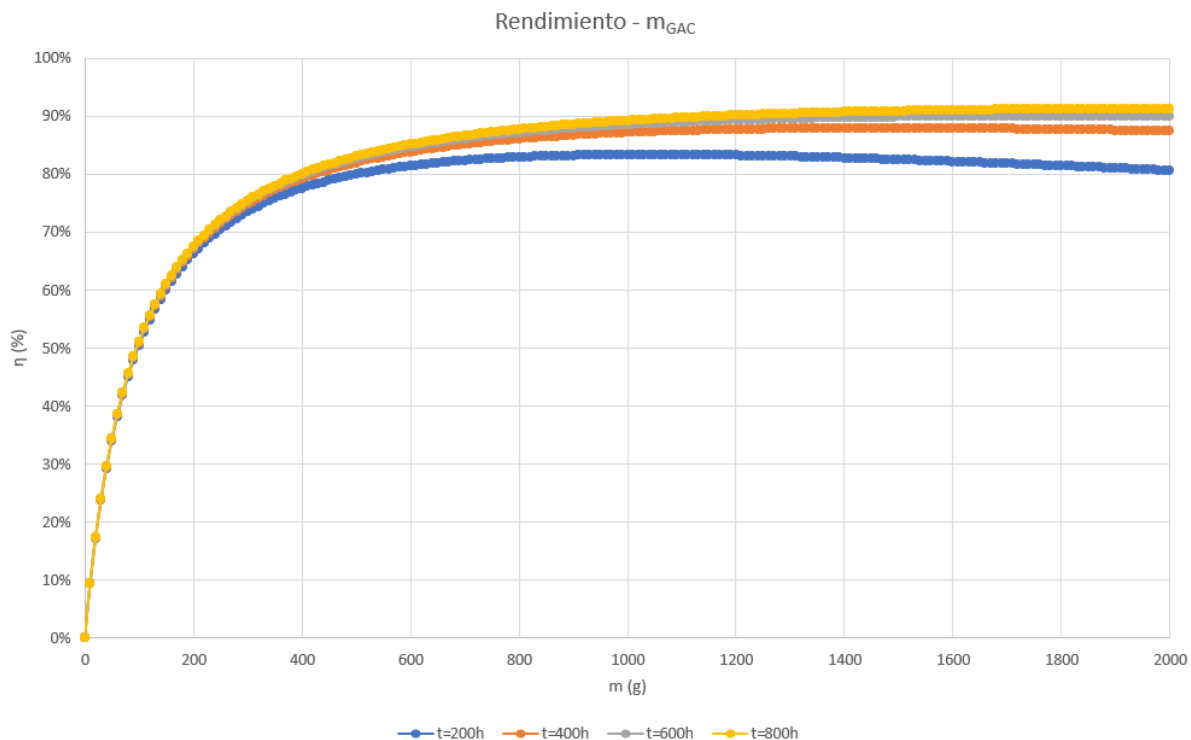


Figura 3.2: Comparativa rendimiento sistema batch con GAC (atrazina) para diferentes tiempos de reacción.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se determina que la dosis óptima es de $1,74g/L$ de GAC, con un tiempo de reacción de $600h$. Por debajo de este tiempo no se logra alcanzar el objetivo de eliminación del contaminante.

En este caso, si se desprecian los tiempos de limpieza y puesta en marcha, se dan 0,04 operaciones/día, por lo que se necesita un volumen total de batch de $600m^3$, para tratar $24.000L/d$ de

efluente contaminado.

PAC-Fenol:

La Figura 3.3 recoge los resultados de este estudio para el contaminante fenol con PAC como adsorbente.

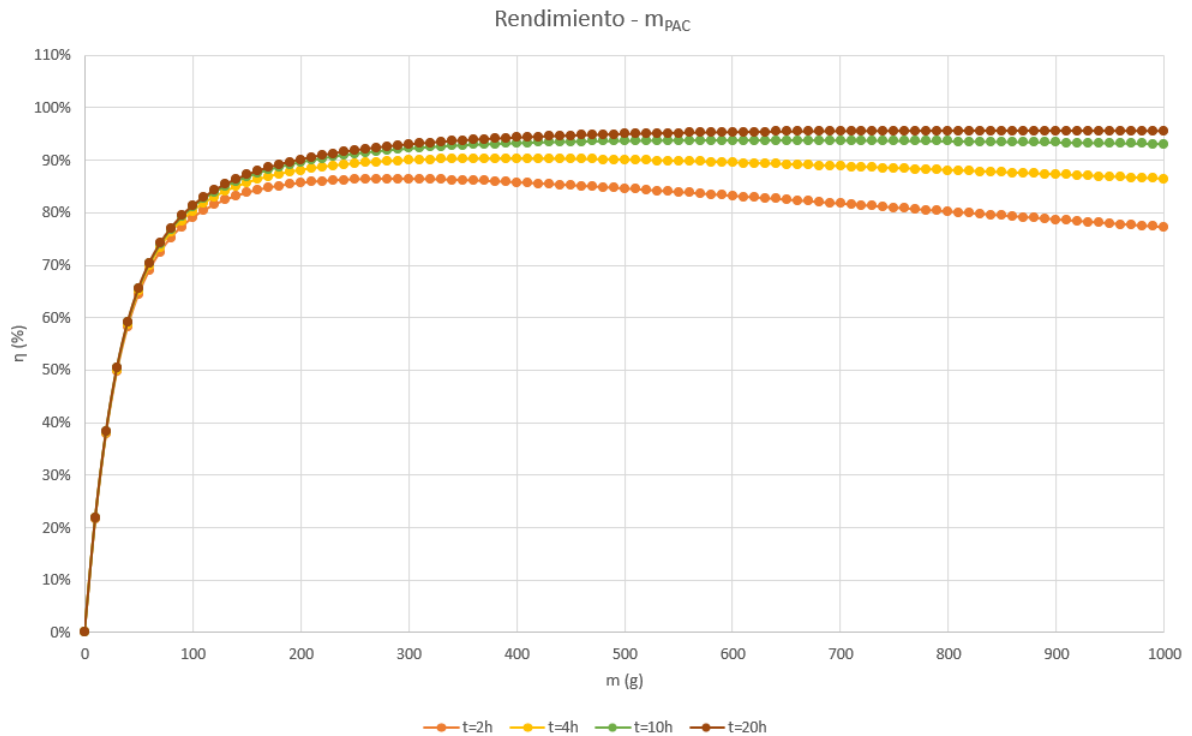


Figura 3.3: Comparativa rendimiento sistema batch con PAC (fenol) para diferentes tiempos de reacción.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se determina que la dosis óptima es de $0,31g/L$ de PAC, con un tiempo de reacción de $4h$. Por debajo de este tiempo de reacción no es posible alcanzar la eliminación del 90 % del contaminante.

En este caso, se estima un tiempo de limpieza de $2h$ y un tiempo de puesta en marcha de $2h$. Así el tiempo total de operación de cada lote será de $8h$.

Para llevar este sistema a comparativa con los sistemas en continuo propuestos deben tratarse $24.000L/d$. Por tanto, puesto que se dan 3 operaciones/día, se necesita un volumen total de batch de $8m^3$.

GAC-Fenol

La Figura 3.4 recoge los resultados de este estudio para el contaminante fenol con GAC como adsorbente. De nuevo, el menor valor del parámetro cinético K_2 para el adsorbente granular, hace que aumente en gran medida el tiempo de reacción requerido.

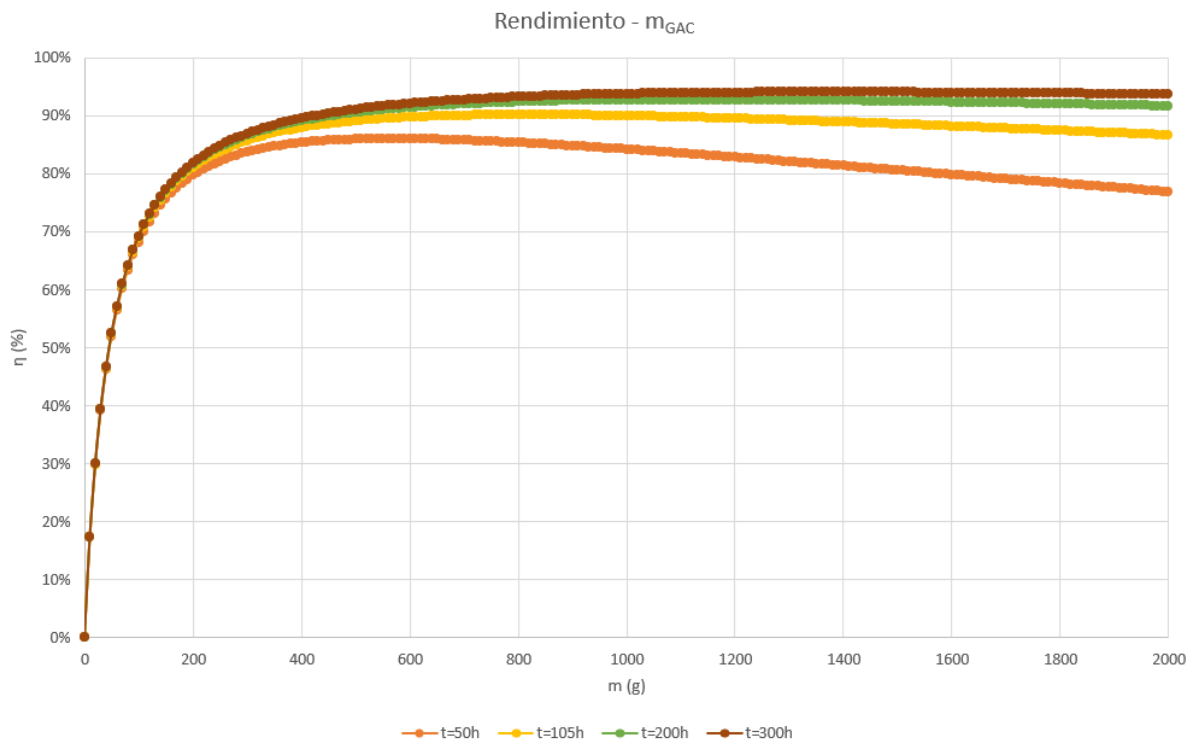


Figura 3.4: Comparativa rendimiento sistema batch con GAC (fenol) para diferentes tiempos de reacción.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se determina que la dosis óptima es de $0,69\text{g}/\text{L}$ de GAC, con un tiempo de reacción de 105h . Por debajo de este tiempo de reacción no es posible alcanzar la eliminación del 90 % del contaminante.

Para este reactor, se estima un tiempo de limpieza de 10h y un tiempo de puesta en marcha de 5h . Así el tiempo total de operación de cada lote será de 120h .

De nuevo, para comparar este sistema con aquellos en continuo propuestos en deben tratarse $24.000\text{L}/\text{d}$. Por tanto, puesto que se dan $0,2$ operaciones/día, se necesita un volumen total de batch de 120m^3 .

3.3.2. Sistema en Continuo (CSTR de Un Efecto)

El siguiente sistema de tratamiento que se propone para ambos casos de estudio consiste en un reactor agitado de mezcla perfecta, de acuerdo a la Figura 2.1.

En la Tabla 3.1 y la Tabla 3.2 se recogen los parámetros iniciales del sistema propuesto. Se supone una corriente de entrada de efluente contaminado que se trata mediante dosificación de PAC en otra corriente acuosa de entrada (Q_{SS0}) con una concentración de PAC (C_{SS0}).

En este caso, el equilibrio es independiente de la escala, no así la cinética, debido a que el tiempo de residencia depende del volumen del reactor.

El rendimiento de eliminación de contaminante en el sistema en continuo de un efecto se calcula mediante la siguiente expresión Ec. 3.1:

$$\eta = \frac{Q_0 \cdot C_0 - (Q_0 + Q_{SS0}) \cdot C_1}{Q_0 \cdot C_0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Para lograr el objetivo de eliminación del 90 % del contaminante presente en el efluente inicial, se ha evaluado el rendimiento de adsorción para diferentes caudales de adsorbente Q_{SS0} . Así, se ha dividido el cálculo en dos etapas, equilibrio y cinética:

Equilibrio:

Se ha tomado como punto de partida los resultados obtenidos para el sistema batch. Así, se han tomado diferentes caudales de alimentación de adsorbente Q_{SS0} y se ha determinado la carga de adsorbente requerida, en dicho caudal, de forma que la concentración C_{SS0}^* de PAC en el reactor sea de $0,16g/L$, para el caso PAC-Atrazina, y de $0,31g/L$, para el caso PAC-Fenol. Una vez determinada la carga de adsorbente en la corriente de alimentación, se han calculado los parámetros de equilibrio del sistema, C_e y q_e , con los coeficientes de la ecuación cuadrática Ec. 2.22 y la ecuación de equilibrio Ec. 2.19.

Cinética:

Toda vez se han definido los parámetros de equilibrio del sistema, se procede a los cálculos cinéticos. Para ello, se ha ido variando el tiempo de residencia τ de la solución en el reactor para definir los parámetros cinéticos del sistema q_1 y C_1 , mediante la ecuación cuadrática Ec. 2.27 y la ecuación de equilibrio a la salida del reactor Ec. 2.28, respectivamente. De esta forma se ha determinado el tiempo (volumen) mínimo necesario para lograr una eliminación del 90 % del contaminante inicial, en ambos casos de estudio.

PAC-Atrazina

En la Figura 3.5 se muestra la evolución del rendimiento del sistema según aumenta el tiempo de residencia del efluente contaminado en el reactor para los diferentes caudales de alimentación que se han estudiado, para el caso del contaminante atrazina.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se determina que el tiempo de residencia mínimo para alcanzar la eliminación del 90 % de la atrazina presente en el efluente contaminado inicial es de $218h$. Este resultado se alcanza con un reactor de volumen $V = 219m^3$ y con dosificación de PAC en una corriente de $5L/h$, con una carga de $32,2g/L$.

PAC-Fenol

Para el caso del contaminante fenol, en la Figura 3.6 se observa la relación entre el rendimiento de adsorción y el tiempo de residencia τ para los diferentes caudales que se han estudiado.

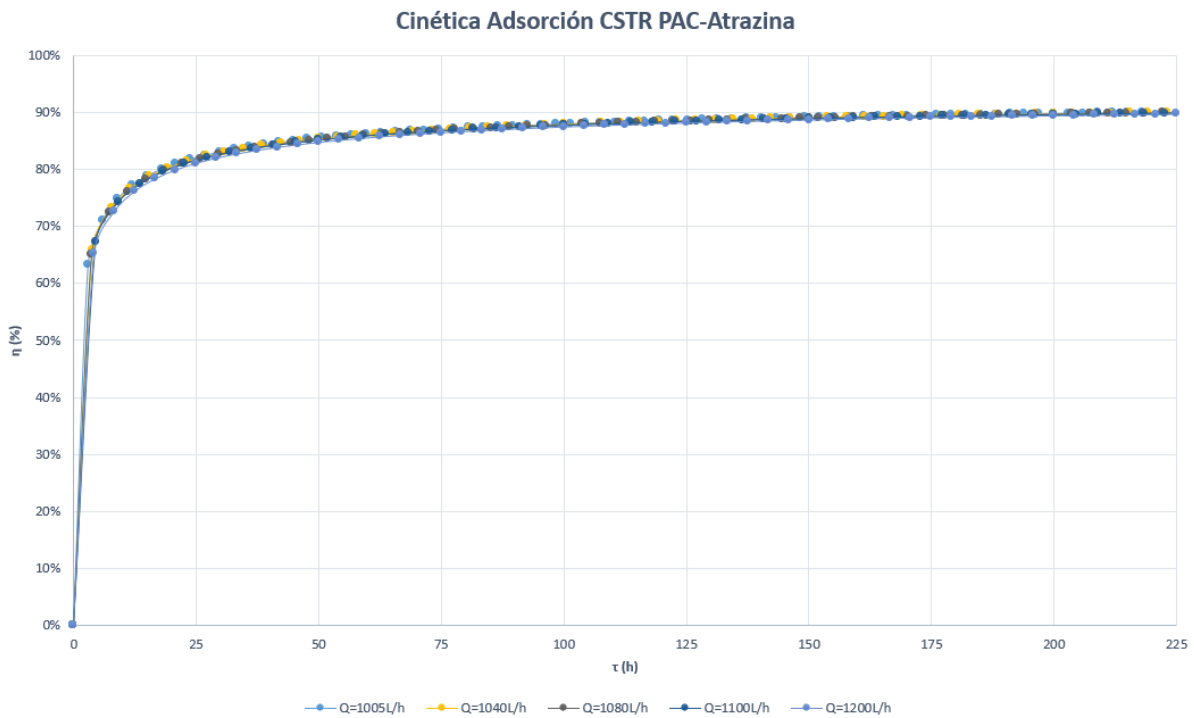


Figura 3.5: Rendimiento eliminación atrazina vs. tiempo de residencia τ . Sistema en continuo (CSTR un efecto).

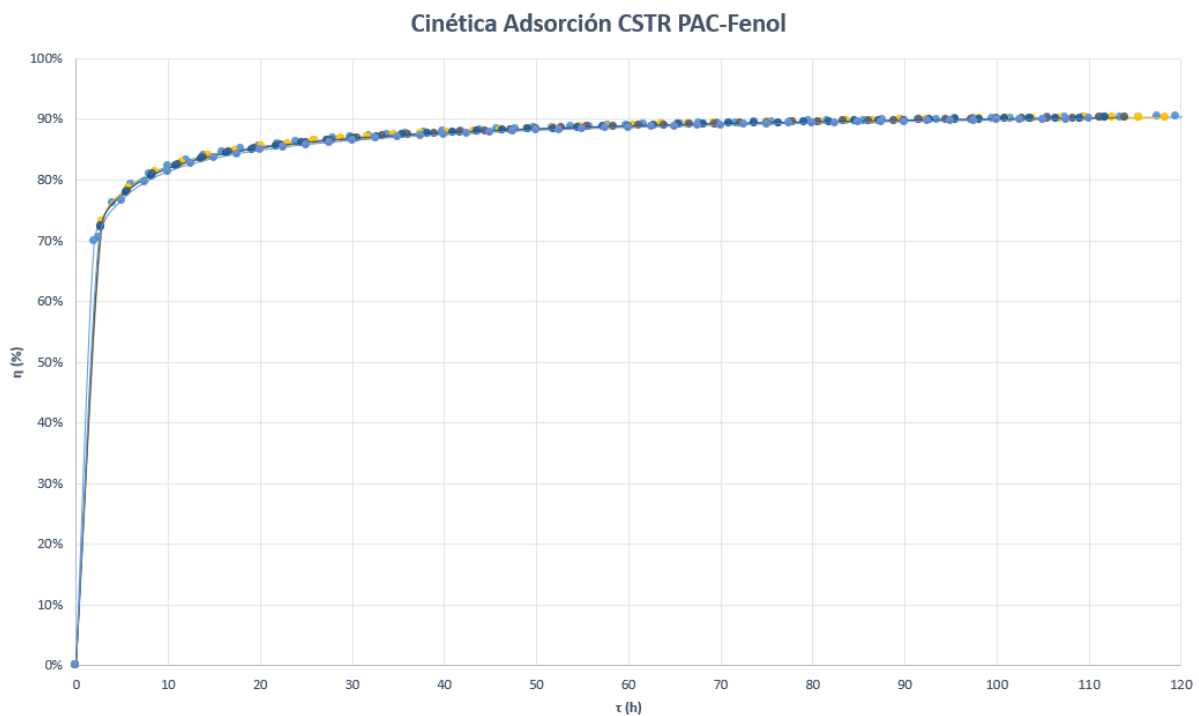


Figura 3.6: Rendimiento eliminación fenol vs. tiempo de residencia τ . Sistema en continuo (CSTR un efecto).

De acuerdo a los resultados obtenidos, se determina que el tiempo de residencia mínimo para alcanzar la eliminación del 90 % del fenol presente en el efluente contaminado inicial es de $96h$. Este resultado se alcanza con un reactor de volumen $V = 96m^3$ y con dosificación de PAC en una corriente de $5L/h$, con una carga de adsorbente de $62g/L$.

3.3.3. Sistema en Continuo (CSTR de Dos Efectos)

El tercer sistema de tratamiento que se propone se basa en dos diferentes reactores agitados de mezcla perfecta dispuestos en serie, de acuerdo a la Figura 2.2. Se trata de un sistema que pretende mejorar el desempeño respecto al sistema de un único reactor CSTR.

De nuevo los parámetros iniciales del sistema son aquellos que se recogen en la Tabla 3.1 y la Tabla 3.2. Además, para desarrollar este sistema se ha partido de los resultados obtenidos para el sistema con un único reactor CSTR. Por tanto, se aceptan los resultados de las etapas de equilibrio y de cinética del sistema continuo de un efecto como los propios del primer reactor CSTR que integra este modelo de dos efectos.

Como se ha comentado, para mejorar el desempeño respecto al CSTR de un efecto se añade un segundo reactor CSTR en serie, de diferente volumen al anterior. Así, en aquellos reactores CSTR cuyo volumen resultara en un tiempo de residencia τ_1 insuficiente para alcanzar el objetivo de eliminación de contaminante, se calcula el volumen adicional V_2 necesario para lograr eliminar el 90 % del contaminante presente en el efluente contaminado, para ambos casos de estudio.

En este caso el rendimiento de eliminación de contaminante se calcula mediante la expresión:

$$\eta = \frac{Q_0 \cdot C_0 - (Q_0 + Q_{SS0}) \cdot C_2}{Q_0 \cdot C_0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Si se fija este rendimiento en el 90 %, se define el valor de concentración de contaminante a la salida del segundo reactor, C_2 . A continuación, mediante la ecuación de equilibrio Ec. 2.35 a la salida del mismo se obtiene el valor del parámetro q_2 . De esta manera, se ha definido la salida del segundo CSTR, por lo que si se aplica la ecuación cuadrática Ec. 2.34 se determina el tiempo de residencia τ_2 de la solución. Finalmente, con la ecuación Ec. 2.23 se determina el volumen V_2 del segundo reactor CSTR requerido para lograr el objetivo de eliminación de contaminante, para ambos casos de estudio.

PAC-Atrazina

La Figura 3.7 recoge los resultados obtenidos para el caso de estudio PAC-Atrazina. El volumen total mínimo de los dos reactores requerido para lograr la eliminación del 90 % de la atrazina presente en el efluente contaminado inicial es de $43m^3$, con un tiempo de residencia total τ de $42h$. Este resultado se alcanza cuando se añade un reactor CSTR de $V_2 = 25m^3$ dispuesto en serie tras un primer reactor de $V_1 = 18m^3$.

De nuevo, la alimentación de PAC correspondiente a este resultado es de $5L/h$, con una carga de adsorbente de $32,2g/L$.

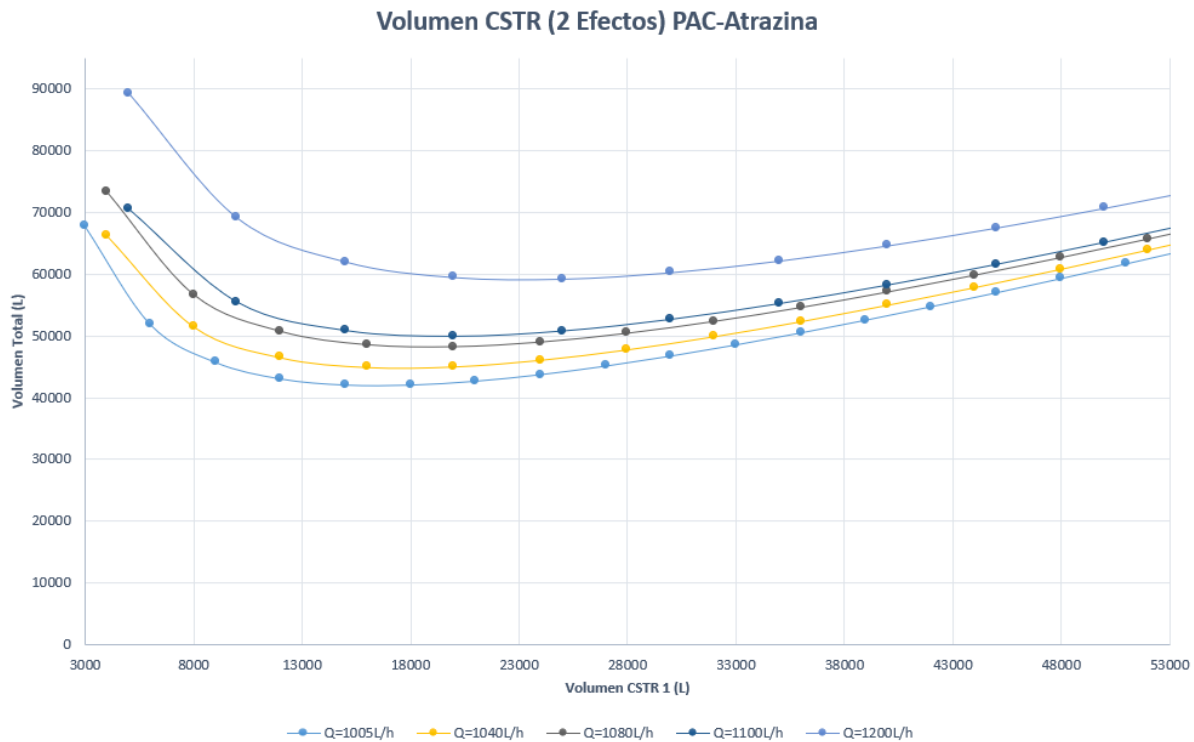


Figura 3.7: Volumen CSTR para eliminar 90 % de atrazina. Sistema en continuo (CSTR dos efectos).

PAC-Fenol

Para el caso PAC-Fenol, la Figura 3.8 recoge los resultados obtenidos. El volumen total mínimo requerido para lograr la eliminación del 90 % del fenol presente en el efluente contaminado inicial es de $17,5m^3$, con un tiempo de residencia total τ de $17,4h$. Primero se dispone un reactor CSTR de $V_1 = 6m^3$, seguido de un segundo reactor de $V_2 = 11,5m^3$.

Como en el sistema continuo de un efecto, este resultado se obtiene con una corriente de alimentación de PAC de $5L/h$, con una carga de adsorbente de $62g/L$.

3.3.4. Columna de Adsorción

El último método que se propone para el estudio consiste en un sistema en continuo con una columna de adsorción o contactor de lecho fijo. En este caso se utiliza GAC como adsorbente y se asume equilibrio mientras se supere un determinado tiempo de contacto vacío (EBCT).

Los parámetros iniciales del sistema propuesto se han recogido en la Tabla 3.1 y la Tabla 3.2.

Los cálculos de este sistema de adsorción se han dividido en tres etapas:

Cálculo masa de GAC: Para determinar la masa de GAC requerida por el sistema para tratar el efluente contaminado, se debe calcular primero el volumen del contactor. Mediante la ecuación Ec. 2.38, se calcula el volumen V_b , variando el tiempo EBCT entre 6 y 60 minutos. Luego, a través

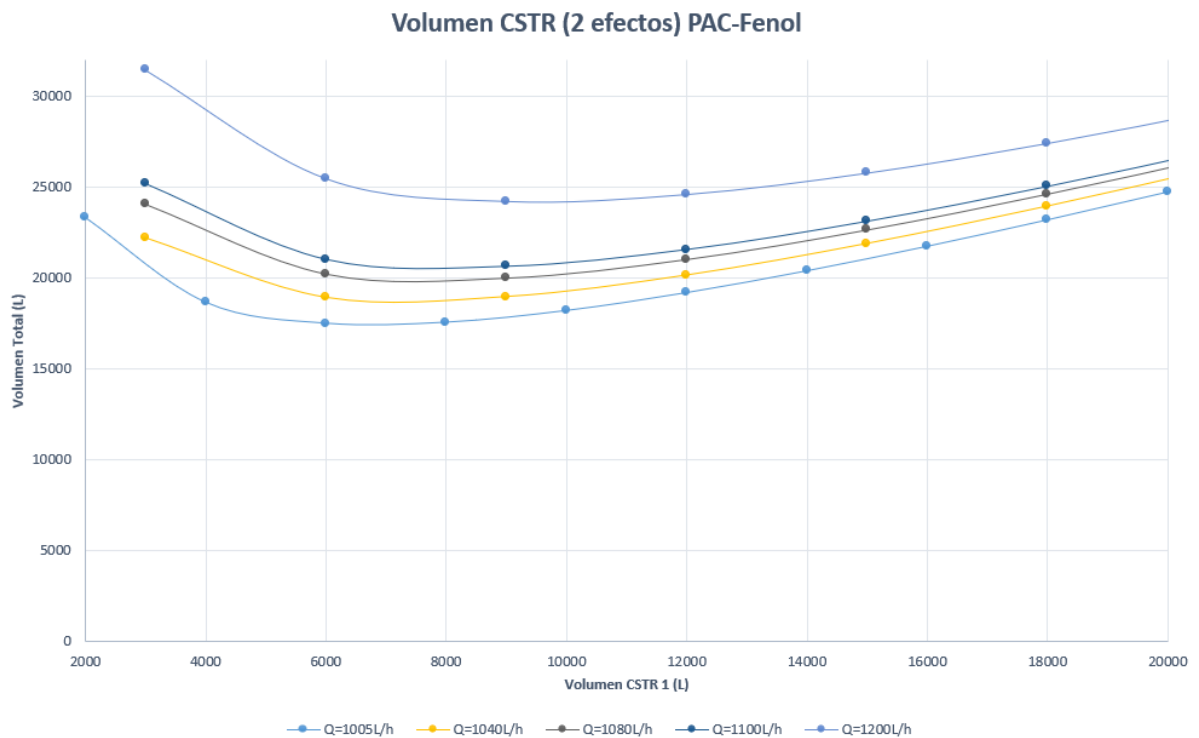


Figura 3.8: Volumen CSTR para eliminar 90 % de fenol. Sistema en continuo (CSTR dos efectos).

de la siguiente expresión, se calcula la masa de adsorbente en el contactor:

$$m = \rho_b \cdot V_b \quad (\text{Ec. 3.3})$$

En cuanto a la densidad aparente del material, se ha tomado el valor medio de los GAC comerciales, $\rho_b = 450 \text{ g/L}$, para ambos casos de estudio.

Cálculo tiempo de ruptura t_r : Una vez determinada la masa de carbón activo necesaria, se procede a determinar el tiempo de ruptura (breakthrough 5 % de C_0), aplicando la ecuación Ec. 2.37 y la isoterma de equilibrio de Langmuir Ec. 2.1.

Cálculo tiempo de residencia τ : Finalmente, se calcula el tiempo de residencia del efluente en el contactor mediante la siguiente expresión que relaciona el tiempo de contacto en vacío y la densidad aparente del adsorbente:

$$\tau = EBCT \cdot \epsilon_b = EBCT \cdot \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_m}\right) \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Para el caso de estudio con atrazina como contaminante se ha utilizado el valor de densidad del material $\rho_m = 1950 \text{ g/L}$, recogido en la bibliografía (7). En el caso del contaminante fenol no se ha encontrado un valor referenciado por lo que se ha utilizado el valor medio de los GAC comerciales, $\rho_m = 1250 \text{ g/L}$.

La Tabla 3.3 recoge los resultados obtenidos para ambos casos de estudio.

Tabla 3.3: Resultados sistema de tratamiento columna de adsorción con GAC.

Columna de Adsorción con GAC								
<i>EBCT</i> (min)	Atrazina				Fenol			
	V_b (m ³)	t_r (dias)	$m/(Q_t \cdot t_r)$ (g/L)	τ (h)	V_b (m ³)	t_r (dias)	$m/(Q_t \cdot t_r)$ (g/L)	τ (h)
6	0,10	21	2,17	0,08	0,10	41	1,11	0,06
12	0,20	42	2,17	0,15	0,20	81	1,11	0,13
20	0,33	69	2,17	0,26	0,33	135	1,11	0,21
30	0,50	104	2,17	0,38	0,50	203	1,11	0,32
60	1,00	208	2,17	0,77	1,00	406	1,11	0,64

Para que este sistema pueda funcionar en continuo sin paradas, se propone utilizar dos contactores dispuestos en paralelo, de modo que funcionen alternativamente.

4. Análisis de Resultados

La Tabla 4.1 recoge los resultados de ambos casos de estudio obtenidos para cada uno de los sistemas propuestos.

Tabla 4.1: Resultados casos de estudio.

Resultados Casos de Estudio						
Sistema	Atrazina			Fenol		
	V (m^3)	τ (h)	m/($Q_0 \cdot t$) (g/L)	V (m^3)	τ (h)	m/($Q_0 \cdot t$) (g/L)
Batch (PAC)	16	10	0,16	8	4	0,31
Batch (GAC)	600	600	1,74	120	105	0,69
CSTR Un Efecto	219	218	0,16	96	96	0,31
CSTR Dos Efectos	43	42	0,16	17,5	17,4	0,31
Columna Adsorción	1	0,77	2,17	1	0,64	1,11

A la vista de los resultados obtenidos se comprueba que el sistema de eliminación de contaminantes mediante el uso de carbón activo que da mejores resultados es el sistema de columnas de adsorción con GAC, suponiendo reacción completa en un EBCT = 1h y ruptura súbita.

Esto se debe a que la hipótesis asumida supone que se adsorbe el contaminante de manera instantánea. Así bajo la hipótesis de ruptura súbita se consigue el objetivo de eliminación de contaminante en menos tiempo y con menos espacio requerido, sin embargo el consumo de adsorbente es el más elevado, de entre todos los sistemas propuestos.

En cuanto al resto de sistemas de reacción propuestos, se analizan los resultados a continuación:

Si se compara el volumen necesario para lograr el objetivo de eliminación establecido, el sistema batch es el que necesita el menor volumen. Cabe destacar la importante reducción de volumen que se da al añadir el segundo efecto en caso del sistema continuo CSTR.

Respecto al uso de carbón activo, aquellos sistemas de reacción en los que se requiere una menor dosificación de adsorbente son los que utilizan PAC como adsorbente, pues, como puede deducirse al comparar las constantes cinéticas K_2 , la velocidad de adsorción es mayor que si se utiliza GAC como adsorbente.

Si se pone el foco en el tiempo de operación, de nuevo, el sistema batch es el que requiere menor tiempo para eliminar el contaminante presente en ambos casos de estudio, aún teniendo en cuenta los tiempos necesarios para carga, descarga y limpieza entre lotes.

Conclusiones y Líneas Futuras

Conclusiones

Se ha estudiado el equilibrio y cinética de adsorción de dos contaminantes a partir de los correspondientes balances de materia. Se han planteado dos casos de estudio, atrazina y fenol, para los cuales se han modelado matemáticamente cuatro sistemas de reactores de adsorción con carbón activo diferentes. Las conclusiones que se pueden extraer del presente trabajo son las siguientes:

- El sistema batch pone de manifiesto la enorme diferencia de velocidad de adsorción de los dos adsorbentes utilizados, siendo mayor la correspondiente al PAC. Así, la utilización de GAC en para el tratamiento de aguas residuales mediante sistemas de reactores agitados, tanto continuos como discontinuos, es una opción totalmente descartada.
- El tratamiento de aguas residuales en reactores discontinuos mediante adsorción con PAC se ha demostrado una opción totalmente válida para la adsorción de microcontaminantes, cuya baja concentración supone un gran problema para su eliminación.
- En este trabajo, se ha determinado la dosis óptima de adsorbente requerida para los sistemas de reactores continuos a partir de los resultados obtenidos en el reactor discontinuo, así se pone de manifiesto la utilidad que tienen para los estudios de adsorción de contaminantes orgánicos y microcontaminantes.
- El sistema de reacción continua de un solo efecto no se puede considerar una opción eficiente para la eliminación de los contaminantes estudiados en este trabajo. Si bien es cierto que esta opción presenta un consumo de adsorbente bajo, las necesidades de volumen y tiempo de residencia requeridas no favorecen la utilización de este sistema.
- El sistema de reacción continua de dos efectos, por otra parte, disminuye notablemente el volumen requerido para el tratamiento de aguas residuales mediante reactores agitados, convirtiendo este tipo de procesos en una opción válida para la eliminación de contaminantes orgánicos y microcontaminantes.
- Finalmente, comparando las alternativas estudiadas en este trabajo, se concluye que el sistema de contactores GAC se ha demostrado como la mejor opción para la eliminación de los contaminantes estudiados de aguas residuales. Aún considerando la simplificación de la hipótesis asumida para el diseño de los contactores GAC, no cabe duda de que esta tecnología puede ser un importante recurso para la eliminación de los contaminantes estudiados, que, debe destacarse, suponen una gran problemática en las plantas de tratamiento de aguas residuales puesto que los métodos convencionales que se utilizan no son efectivos para la eliminación de los mismos.

Líneas Futuras

Atendiendo al trabajo expuesto, se presentan algunas líneas futuras de investigación que pueden ser objeto de interés:

- Llevar a cabo este estudio de adsorción u otro similar, de forma experimental.
- Realizar un estudio de adsorción multicomponente para diferentes microcontaminantes presentes en un efluente acuoso, tanto bibliográfico como experimental.
- Diseño de un sistema de recuperación y/o regeneración de carbón activo saturado.

Memoria Económica

En este capítulo se procede a describir y detallar los costes asociados al proyecto realizado. Para ello se dividen en tres partidas principales. Primero se presentan los costes de personal, a continuación los costes de equipos y, finalmente los costes indirectos.

La duración del proyecto comprende desde agosto de 2020 hasta enero de 2021, ambos inclusive, lo que supone un total de 6 meses, es decir, **24 semanas**.

Coste de Personal

Dentro de los costes de personal se incluyen las horas dedicadas por el alumno y el tutor del proyecto. El desglose de los mismos se presenta en la Tabla 4.2:

Tabla 4.2: Costes de personal.

Personal	Tiempo Semanal (h/semana)	Tiempo Total (h)	Remuneración (€/h)	Total (€)
Tutor	1	24	30,00	720,00
Alumno	13	312	9,00	2808,00
Coste Total de Personal				3528,00

Coste de Equipo

Tabla 4.3: Costes de equipo y licencia.

Equipo	Precio de Equipo (€)	Vida Útil (años)	Tiempo de Uso (años)	Total (€)
Ordenador	800	3	0,5	133,34
Licencia de Microsoft Office			0,5	99,00
Coste Total de Equipo y Licencia				232,34

Costes Indirectos

Los costes indirectos se refieren al mantenimiento de las instalaciones, personal de limpieza, mantenimiento de equipos, impuestos, gastos de servicios (agua, calefacción, electricidad) y demás servicios auxiliares. Se estiman como un 20 % del coste directo de realización del proyecto. Por tanto, los gastos asociados a la partida de costes indirectos se calculan mediante la siguiente expresión:

$$\text{Costes Indirectos} = (3528,00 + 232,34) \cdot 0,2 = 752,07\text{€}$$

Finalmente, en la Tabla 4.4, se muestra un resumen de los costes totales de realización del trabajo fin de máster:

Tabla 4.4: Coste total del proyecto.

Costes de Personal (€)	3528,00
Coste de Equipo y Licencia (€)	232,34
Costes Indirectos (€)	752,07
Coste Total (Sin Impuestos) (€)	4512,41
Impuestos (I.V.A. 21 %) (€)	947,61
Total Proyecto (€)	5460,02

Bibliografía

- (1) Shirmardi, M., Alavi, N., Lima, E. C., Takdastan, A., Mahvi, A. H., y Babaei, A. A., (2016). Removal of atrazine as an organic micro-pollutant from aqueous solutions: a comparative study. *Process Safety and Environmental Protection* 103, 23-35.
- (2) Chowdhury, Z. K., *Activated carbon: solutions for improving water quality*; American Water Works Association: United States of America, 2013.
- (3) Hameed, B., y Rahman, A., (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of hazardous materials* 160, 576-581.
- (4) Ma, Y., Gao, N., Chu, W., y Li, C., (2013). Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 7, 158-165.
- (5) Jafarinejad, S., (2017). Activated sludge combined with powdered activated carbon (PACT process) for the petroleum industry wastewater treatment: a review. *Chem. Int* 3, 268.
- (6) Sekulić, M. T., Pap, S., Stojanović, Z., Bošković, N., Radonić, J., y Knudsen, T. Š., (2018). Efficient removal of priority, hazardous priority and emerging pollutants with *Prunus armeniaca* functionalized biochar from aqueous wastes: experimental optimization and modeling. *Science of the Total Environment* 613, 736-750.
- (7) Rambabu, N., Guzman, C. A., Soltan, J., y Himabindu, V., (2012). Adsorption characteristics of atrazine on granulated activated carbon and carbon nanotubes. *Chemical Engineering & Technology* 35, 272-280.
- (8) Metcalf & Eddy, I., Asano, T., Burton, F. L., Leverenz, H., Tsuchihashi, R., y Tchobanoglous, G., *Water reuse*; McGraw-Hill Professional Publishing: California, United States of America, 2007.
- (9) Jüntgen, H. L., (1977). New applications for carbonaceous adsorbents. *Carbon* 15, 273-283.
- (10) Do Duong, D., *Adsorption Analysis: Equilibria And Kinetics*; World Scientific: London, United Kingdom, 1998; vol. 2.
- (11) Liu, Q.-S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J.-P., y Li, N., (2010). Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical engineering journal* 157, 348-356.

Anexos

A. Anexo I: Validación de Cálculos Batch

En el presente anexo se procede a validar los cálculos realizados para determinar el equilibrio y la cinética del proceso de adsorción de atrazina contenida en una solución acuosa utilizando PAC como adsorbente. Para dichos cálculos se ha tomado como referencia el artículo (1), citado en la bibliografía.

A.1. Isoterma de equilibrio

Para determinar el tipo de isoterma de adsorción que describe de manera más correcta la distribución de moléculas de adsorbato entre la fase líquida y la fase sólida cuando el proceso de adsorción atrazina-PAC alcanza el equilibrio, se lleva a cabo un experimento en el que se toma un volumen de disoluciones acuosas de atrazina a diferentes concentraciones y temperaturas. En la Tabla A.1 se recogen las condiciones del experimento:

Tabla A.1: Datos determinación isoterma de equilibrio.

Datos Experimento	
V (mL)	50
C_{atrazina} (mg/L)	0-150
m_{PAC} (g/L)	2
t (min)	150

Mediante predicción no lineal se determina que el modelo de Langmuir se ajusta en gran medida a los resultados del experimento. En la Tabla A.2 se recogen los parámetros de equilibrio del modelo de Langmuir obtenidos tras el experimento llevado a cabo en el artículo mencionado:

Tabla A.2: Parámetros experimentales isoterma de Langmuir.

Datos Experimento		
Parámetros	T=20°C	T=40°C
q_{max} (mg/g)	46,35	48,71
K_L (L/mg)	2,34	1,43

Con estos datos se han representado las isotermas de equilibrio mediante cálculo en hoja Excel®. Así, se validan los cálculos realizados mediante comparativa visual. En la Figura A.2 se muestran las curvas obtenidas mediante cálculo en hoja Excel y las curvas presentadas en el artículo de referencia:

Tras los cálculos de equilibrio, se procede a validar ahora los cálculos cinéticos del proceso de adsorción atrazina-PAC en disolución acuosa.

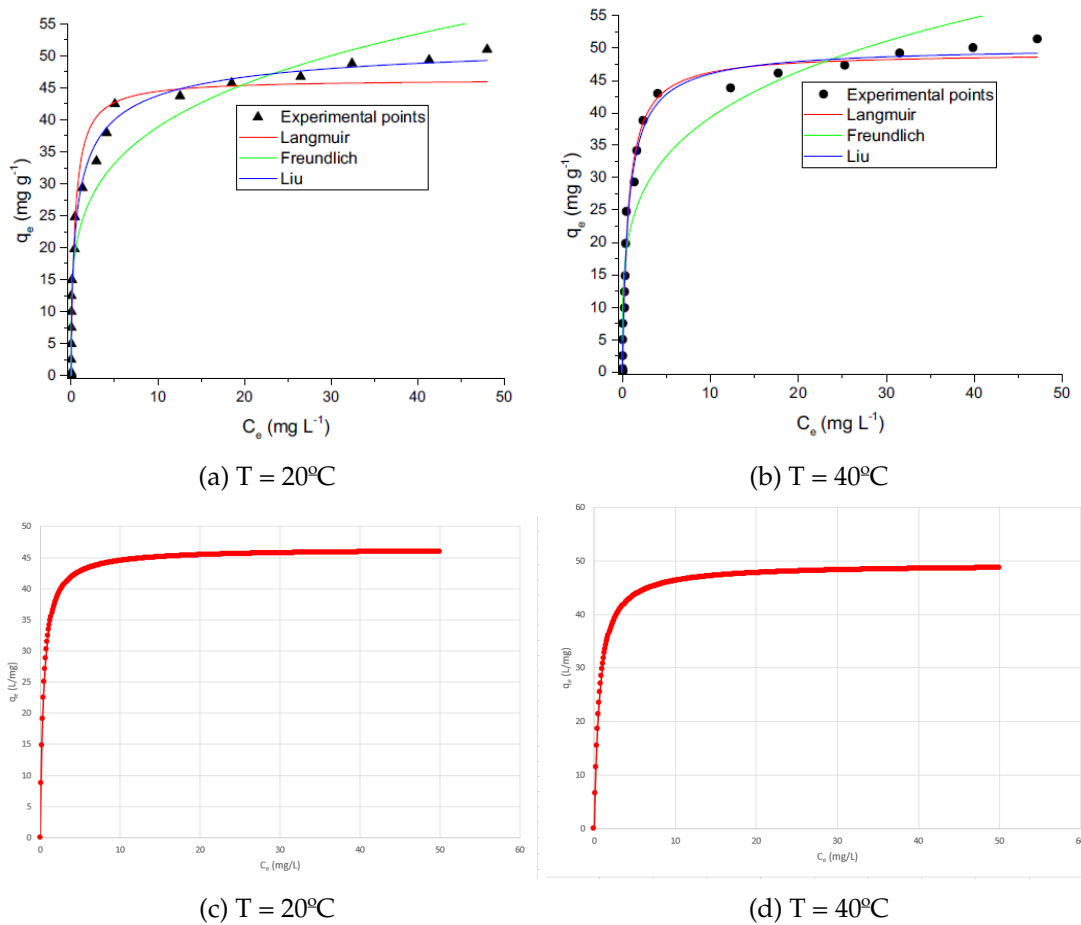


Figura A.1: Validación parámetros de equilibrio sistema Atrazina-PAC.

A.2. Cinética de adsorción

En el artículo (1), para determinar la cinética del proceso de adsorción atrazina-PAC en disolución acuosa, se realiza un experimento con los datos que se recogen en la Tabla A.3:

Tabla A.3: Datos determinación parámetros cinéticos.

Datos Experimento	
V (mL)	50
C_{atrazina} (mg/L)	30
m_{PAC} (g/L)	1
t (min)	120

Una vez obtenidos los resultados se concluye que la cinética de orden dos es la que se ajusta de manera más fiable a los resultados experimentales. Los parámetros cinéticos estimados se recogen en la Tabla A.4:

Tabla A.4: Parámetros experimentales cinética orden 2.

Datos Experimento	
Parámetros	T=20°C
q_e (mg/g)	28,84
K_s (g/mg · min)	0,0196

Como en el caso anterior, se procede a validar los cálculos realizados en la hoja Excel[®]. En la Figura A.2 se recoge la comparativa entre la figura presentada en el artículo de referencia y aquella obtenida en la hoja de cálculo:

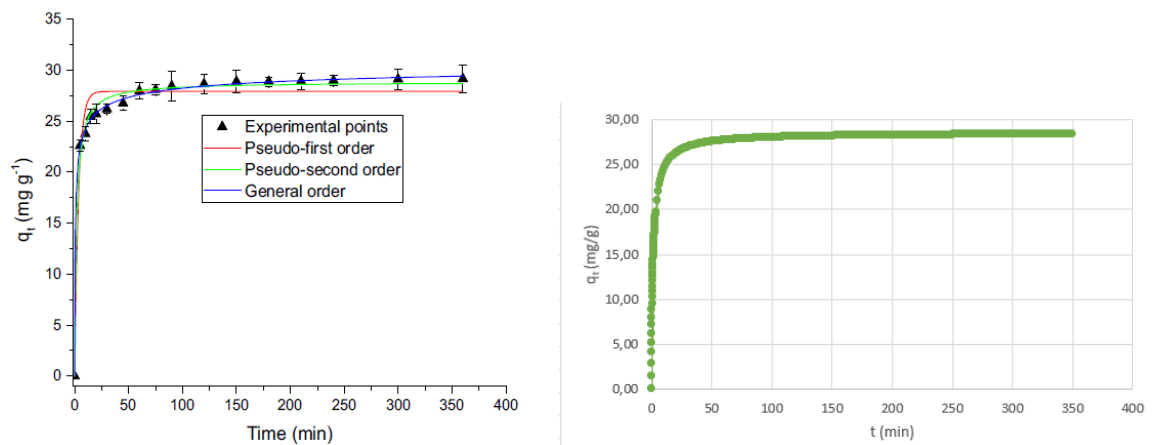


Figura A.2: Validación parámetros cinéticos sistema Atrazina-PAC.

B. Anexo II: Cálculos Sistema Batch

En el presente anexo se introduce una extracción de los cálculos del sistema batch realizados en hoja de cálculo Excel® de Microsoft.

B.1. PAC-Atrazina

Tabla B.1: Cálculos sistema batch PAC-Atrazina. $t_r = 10h$.

Equilibrio-Cinética Reactor Batch PAC-ATRAZINA							
V (L)	m (g)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	q_e ($\mu\text{g/g}$)	t (h)	q_t ($\mu\text{g/g}$)	C_t ($\mu\text{g/L}$)	η (%)
0	0	300	0	10,00	0	300	0%
1000	10	168,77	13122,57	10,00	13038,08	169,62	43,46%
1000	20	110,10	9495,03	10,00	9410,75	111,78	62,74%
1000	30	80,22	7325,84	10,00	7241,78	82,75	72,42%
1000	40	62,72	5931,99	10,00	5848,16	66,07	77,98%
1000	50	51,36	4972,80	10,00	4889,20	55,54	81,49%
1000	60	43,43	4276,11	10,00	4192,74	48,44	83,85%
1000	70	37,60	3748,53	10,00	3665,38	43,42	85,53%
1000	80	33,14	3335,74	10,00	3252,82	39,77	86,74%
1000	90	29,62	3004,23	10,00	2921,54	37,06	87,65%
1000	100	26,77	2732,30	10,00	2649,83	35,02	88,33%
1000	110	24,42	2505,28	10,00	2423,04	33,47	88,84%
1000	120	22,45	2312,95	10,00	2230,93	32,29	89,24%
1000	130	20,77	2147,95	10,00	2066,15	31,40	89,53%
1000	140	19,32	2004,85	10,00	1923,28	30,74	89,75%
1000	150	18,06	1879,58	10,00	1798,23	30,27	89,91%
1000	160	16,96	1769,01	10,00	1687,88	29,94	90,02%
1000	170	15,98	1670,71	10,00	1589,79	29,74	90,09%
1000	180	15,11	1582,73	10,00	1502,03	29,63	90,12%
1000	190	14,33	1503,54	10,00	1423,06	29,62	90,13%
1000	200	13,62	1431,89	10,00	1351,62	29,68	90,11%
1000	210	12,98	1366,74	10,00	1286,69	29,80	90,07%
1000	220	12,40	1307,26	10,00	1227,42	29,97	90,01%
1000	230	11,87	1252,73	10,00	1173,11	30,19	89,94%
1000	240	11,38	1202,57	10,00	1123,15	30,44	89,85%

Validación cálculos batch PAC-Atrazina:

Para validar estos cálculos en hoja Excel®, se procede al cálculo manual para comprobar que se repliquen los resultados obtenidos en la hoja de cálculo. Se toma como ejemplo el caso marcado en color naranja en la figura superior.

Datos iniciales: $V = 1000L$; $m = 160g$; $C_0 = 300\mu\text{g/L}$; $q_0 = 0\mu\text{g/g}$; $t = 10h$; $K_L = 2,34 \cdot 10^{-3}L/\mu\text{g}$; $q_{max} = 46350\mu\text{g/g}$; $K_2 = 1,18 \cdot 10^{-3}g/\mu\text{g} \cdot h$.

$$C_e = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4 \cdot a \cdot c}}{2 \cdot a}$$

$$a = V/m \cdot K_L = 1000/160 \cdot 2,34 \cdot 10^{-3} = 0,0146$$

$$b = (q_{max} - q_0) \cdot K_L + (1 - C_0 \cdot K_L) \cdot \frac{V}{m} = (46350 - 0) \cdot 2,34 \cdot 10^{-3} + (1 - 300 \cdot 2,34 \cdot 10^{-3}) \cdot \frac{1000}{160} = 110,32$$

$$c = -(q_0 + V/m \cdot C_0) = -(0 + 1000/160 \cdot 300) = -1875$$

$$C_e = \frac{-110,32 + \sqrt{110,32^2 - 4 \cdot 0,0146 \cdot (-1875)}}{2 \cdot 0,0146} = 16,96g/L$$

$$q_e = q_0 + \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C_e) = 0 + \frac{1000}{160} \cdot (300 - 16,96) = 1769\mu g/g$$

$$q_t = q_e - \frac{q_e - q_0}{1 + (q_e - q_0) \cdot K_2 \cdot t} = 1769 - \frac{1769 - 0}{1 + (1769 - 0) \cdot 1,18 \cdot 10^{-3} \cdot 10} = 1688,13\mu g/g$$

$$C_t = C_0 - (q_t - q_0) \cdot \frac{m}{V} = 300 - (1688,13 - 0) \cdot \frac{160}{1000} = 29,89g/L$$

Como puede comprobarse, los resultados difieren en un 0,17%, por lo que se consideran válidos.

B.2. GAC-Atrazina

Tabla B.2: Cálculos sistema batch GAC-Atrazina. $t_r = 600h$.

Equilibrio-Cinética Reactor Batch GAC-ATRAZINA							
V (L)	m (g)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	q_e ($\mu\text{g/g}$)	t (h)	q_t ($\mu\text{g/g}$)	C_t ($\mu\text{g/L}$)	η (%)
1000	0	300	0	600,00	0	300	0%
1000	10	271,42	2857,76	600,00	2848,97	271,51	9,50%
1000	20	247,80	2610,23	600,00	2601,44	247,97	17,34%
1000	30	227,94	2402,02	600,00	2393,23	228,20	23,93%
1000	40	211,02	2224,48	600,00	2215,70	211,37	29,54%
1000	50	196,43	2071,32	600,00	2062,53	196,87	34,38%
1000	60	183,73	1937,84	600,00	1929,06	184,26	38,58%
1000	70	172,57	1820,49	600,00	1811,72	173,18	42,27%
1000	80	162,68	1716,52	600,00	1707,75	163,38	45,54%
1000	90	153,86	1623,77	600,00	1615,00	154,65	48,45%
1000	100	145,95	1540,51	600,00	1531,75	146,83	51,06%
1000	110	138,81	1465,37	600,00	1456,60	139,77	53,41%
1000	120	132,34	1397,20	600,00	1388,44	133,39	55,54%
1000	130	126,44	1335,09	600,00	1326,33	127,58	57,47%
1000	140	121,04	1278,27	600,00	1269,51	122,27	59,24%
1000	150	116,09	1226,07	600,00	1217,32	117,40	60,87%
1000	160	111,52	1177,97	600,00	1169,22	112,93	62,36%
1000	170	107,31	1133,50	600,00	1124,75	108,79	63,74%
1000	180	103,39	1092,26	600,00	1083,51	104,97	65,01%
1000	190	99,76	1053,92	600,00	1045,17	101,42	66,19%
1000	200	96,37	1018,17	600,00	1009,43	98,11	67,30%
1000	210	93,20	984,77	600,00	976,03	95,03	68,32%
1000	220	90,23	953,49	600,00	944,75	92,16	69,28%
1000	230	87,45	924,13	600,00	915,40	89,46	70,18%
1000	240	84,83	896,53	600,00	887,79	86,93	71,02%
1000	250	82,37	870,52	600,00	861,79	84,55	71,82%
1000	260	80,04	845,99	600,00	837,26	82,31	72,56%
1000	270	77,85	822,79	600,00	814,07	80,20	73,27%
1000	280	75,77	800,84	600,00	792,12	78,21	73,93%
1000	550	44,01	465,44	600,00	456,79	48,77	83,74%
1000	560	43,33	458,33	600,00	449,68	48,18	83,94%
1000	570	42,68	451,44	600,00	442,79	47,61	84,13%
1000	580	42,05	444,75	600,00	436,10	47,06	84,31%
1000	590	41,43	438,25	600,00	429,60	46,53	84,49%
1000	1740	15,45	163,53	600,00	155,17	30,01	90,00%
1000	1750	15,37	162,65	600,00	154,28	30,01	90,00%

B.3. PAC-Fenol

Tabla B.3: Cálculos sistema batch PAC-Fenol. $t_r = 4h$.

Equilibrio-Cinética Reactor Batch PAC-FENOL							
V (L)	m (g)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	q_e ($\mu\text{g/g}$)	t (h)	q_t ($\mu\text{g/g}$)	C_t ($\mu\text{g/L}$)	η (%)
1000	0	300	0	4,00	0	1000	0%
1000	10	781,21	21879,40	4,00	21747,09	782,53	21,75%
1000	20	615,89	19205,63	4,00	19073,42	618,53	38,15%
1000	30	495,03	16832,42	4,00	16700,35	498,99	50,10%
1000	40	407,21	14819,85	4,00	14687,91	412,48	58,75%
1000	50	342,58	13148,31	4,00	13016,52	349,17	65,08%
1000	60	294,01	11766,55	4,00	11634,92	301,91	69,81%
1000	70	256,62	10619,76	4,00	10488,28	265,82	73,42%
1000	80	227,18	9660,30	4,00	9528,99	237,68	76,23%
1000	90	203,51	8849,89	4,00	8718,74	215,31	78,47%
1000	100	184,14	8158,63	4,00	8027,65	197,23	80,28%
1000	110	168,02	7563,44	4,00	7432,62	182,41	81,76%
1000	120	154,43	7046,42	4,00	6915,77	170,11	82,99%
1000	130	142,82	6593,67	4,00	6463,18	159,79	84,02%
1000	140	132,81	6194,24	4,00	6063,92	151,05	84,89%
1000	150	124,08	5839,47	4,00	5709,32	143,60	85,64%
1000	160	116,41	5522,43	4,00	5392,45	137,21	86,28%
1000	170	109,62	5237,52	4,00	5107,69	131,69	86,83%
1000	180	103,57	4980,15	4,00	4850,50	126,91	87,31%
1000	190	98,15	4746,58	4,00	4617,10	122,75	87,72%
1000	200	93,26	4533,70	4,00	4404,38	119,12	88,09%
1000	210	88,83	4338,91	4,00	4209,75	115,95	88,40%
1000	220	84,80	4160,01	4,00	4031,02	113,18	88,68%
1000	230	81,11	3995,16	4,00	3866,33	110,74	88,93%
1000	240	77,73	3842,77	4,00	3714,11	108,61	89,14%
1000	250	74,62	3701,51	4,00	3573,01	106,75	89,33%
1000	260	71,75	3570,19	4,00	3441,86	105,12	89,49%
1000	270	69,09	3447,82	4,00	3319,65	103,70	89,63%
1000	280	66,62	3333,51	4,00	3205,50	102,46	89,75%
1000	290	64,32	3226,50	4,00	3098,65	101,39	89,86%
1000	300	62,17	3126,11	4,00	2998,43	100,47	89,95%
1000	310	60,16	3031,75	4,00	2904,23	99,69	90,03%
1000	320	58,27	2942,90	4,00	2815,54	99,03	90,10%
1000	330	56,50	2859,09	4,00	2731,89	98,48	90,15%
1000	340	54,83	2779,90	4,00	2652,87	98,03	90,20%
1000	350	53,26	2704,97	4,00	2578,09	97,67	90,23%

B.4. GAC-Fenol

Tabla B.4: Cálculos sistema batch GAC-Fenol. $t_r = 105h$.

Equilibrio-Cinética Reactor Batch GAC-FENOL							
V (L)	m (g)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	q_e ($\mu\text{g/g}$)	t (h)	q_t ($\mu\text{g/g}$)	C_t ($\mu\text{g/L}$)	η (%)
1000	0	300	0	105,00	0	1000	0%
1000	10	825,81	17418,83	105,00	17355,15	826,45	17,36%
1000	20	699,53	15023,35	105,00	14959,71	700,81	29,92%
1000	30	604,89	13170,21	105,00	13106,60	606,80	39,32%
1000	40	531,83	11704,20	105,00	11640,63	534,37	46,56%
1000	50	473,97	10520,59	105,00	10457,05	477,15	52,29%
1000	60	427,14	9547,64	105,00	9484,14	430,95	56,90%
1000	70	388,54	8735,20	105,00	8671,75	392,98	60,70%
1000	80	356,20	8047,47	105,00	7984,06	361,28	63,87%
1000	90	328,75	7458,30	105,00	7394,93	334,46	66,55%
1000	100	305,17	6948,27	105,00	6884,93	311,51	68,85%
1000	110	284,71	6502,64	105,00	6439,35	291,67	70,83%
1000	120	266,79	6110,10	105,00	6046,84	274,38	72,56%
1000	130	250,97	5761,78	105,00	5698,56	259,19	74,08%
1000	140	236,90	5450,68	105,00	5387,50	245,75	75,43%
1000	150	224,32	5171,19	105,00	5108,05	233,79	76,62%
1000	160	213,00	4918,76	105,00	4855,66	223,09	77,69%
1000	170	202,76	4689,67	105,00	4626,61	213,48	78,65%
1000	180	193,45	4480,85	105,00	4417,83	204,79	79,52%
1000	190	184,95	4289,72	105,00	4226,74	196,92	80,31%
1000	200	177,17	4114,16	105,00	4051,22	189,76	81,02%
1000	210	170,01	3952,33	105,00	3889,43	183,22	81,68%
1000	220	163,41	3802,70	105,00	3739,84	177,24	82,28%
1000	230	157,29	3663,94	105,00	3601,12	171,74	82,83%
1000	240	151,62	3534,92	105,00	3472,14	166,69	83,33%
1000	250	146,34	3414,64	105,00	3351,90	162,03	83,80%
1000	260	141,41	3302,25	105,00	3239,55	157,72	84,23%
1000	270	136,81	3197,01	105,00	3134,34	153,73	84,63%
1000	280	132,49	3098,24	105,00	3035,62	150,03	85,00%
1000	370	103,18	2423,85	105,00	2361,57	126,22	87,38%
1000	480	81,20	1914,17	105,00	1852,32	110,89	88,91%
1000	490	79,66	1878,25	105,00	1816,44	109,95	89,01%
1000	500	78,17	1843,66	105,00	1781,88	109,06	89,09%
1000	510	76,74	1810,31	105,00	1748,58	108,23	89,18%
1000	690	57,72	1365,63	105,00	1304,57	99,85	90,02%
1000	700	56,93	1347,24	105,00	1286,22	99,65	90,04%

C. Anexo III: Cálculos Sistemas Continuos

En el presente anexo se introduce una extracción de los cálculos de los sistemas continuos realizados en hoja de cálculo Excel[®] de Microsoft.

C.1. Sistema Continuo Un Efecto

Tabla C.1: Cálculos sistema en continuo (CSTR un efecto) atrazina. $Q_{SS0} = 30L/h$.

C_{SS0} (g/L)	Q_{SS0} (L/h)	Q_0 (L/h)	C_0 (μg/L)	C_{SS0}^* (g/L)	q_0 (μg/g)	C_e (μg/L)	q_e (μg/g)	Q_1 (L/h)	V (L)	τ (h)	q_1 (μg/g)	C_1 (μg/L)	η (%)
0	30	1030	291,26	0,00	0,00	0,00	0,00	1030	0	0,0	0,00	291,26	0,00%
0,5	30	1030	291,26	0,01	0,00	131,98	10937,06	1030	4000	3,9	1202,51	98,63	66,14%
1	30	1030	291,26	0,03	0,00	79,50	7270,36	1030	8000	7,8	1333,54	77,64	73,34%
1,5	30	1030	291,26	0,04	0,00	56,14	5381,73	1030	12000	11,7	1396,39	67,57	76,80%
2	30	1030	291,26	0,06	0,00	43,23	4257,90	1030	16000	15,5	1435,34	61,33	78,94%
2,5	30	1030	291,26	0,07	0,00	35,10	3517,96	1030	20000	19,4	1462,56	56,97	80,44%
3	30	1030	291,26	0,09	0,00	29,53	2995,42	1030	24000	23,3	1483,00	53,69	81,57%
3,5	30	1030	291,26	0,10	0,00	25,47	2607,27	1030	28000	27,2	1499,10	51,12	82,45%
4	30	1030	291,26	0,12	0,00	22,39	2307,79	1030	32000	31,1	1512,20	49,02	83,17%
4,5	30	1030	291,26	0,13	0,00	19,98	2069,81	1030	36000	35,0	1523,14	47,26	83,77%
5	30	1030	291,26	0,15	0,00	18,03	1876,20	1030	40000	38,8	1532,46	45,77	84,29%
5,5	30	1030	291,26	0,16	0,00	16,43	1715,64	1030	44000	42,7	1540,53	44,48	84,73%
6	30	1030	291,26	0,17	0,00	15,09	1580,35	1030	48000	46,6	1547,60	43,35	85,12%
24	30	1030	291,26	0,70	0,00	3,83	411,19	1030	192000	186,4	1629,43	30,24	89,62%
24,5	30	1030	291,26	0,71	0,00	3,75	402,91	1030	196000	190,3	1630,29	30,10	89,67%
25	30	1030	291,26	0,73	0,00	3,67	394,96	1030	200000	194,2	1631,12	29,97	89,71%
25,5	30	1030	291,26	0,74	0,00	3,60	387,31	1030	204000	198,1	1631,94	29,84	89,76%
26	30	1030	291,26	0,76	0,00	3,53	379,95	1030	208000	201,9	1632,73	29,71	89,80%
26,5	30	1030	291,26	0,77	0,00	3,47	372,87	1030	212000	205,8	1633,49	29,59	89,84%
27	30	1030	291,26	0,79	0,00	3,40	366,04	1030	216000	209,7	1634,24	29,47	89,88%
27,5	30	1030	291,26	0,80	0,00	3,34	359,47	1030	220000	213,6	1634,96	29,35	89,92%
28	30	1030	291,26	0,82	0,00	3,28	353,12	1030	224000	217,5	1635,67	29,24	89,96%
28,5	30	1030	291,26	0,83	0,00	3,22	346,99	1030	228000	221,4	1636,36	29,13	90,00%

Validación cálculos sistema continuo un efecto (caso PAC-Atrazina):

Para validar estos cálculos en hoja Excel[®], se procede al cálculo manual para comprobar que se repliquen los resultados obtenidos en la hoja de cálculo. Se toma como ejemplo el caso marcado en color naranja en la figura superior.

Datos iniciales: $V = 228000L$; $Q_0 = 1000L/h$; $C_0 = 300\mu g/L$; $Q_{SS0} = 30L/h$; $C_{SS0} = 5,5g/L$; $q_0 = 0\mu g/g$; $K_L = 2,34 \cdot 10^{-3}L/\mu g$; $q_{max} = 46350\mu g/g$; $K_2 = 1,18 \cdot 10^{-3}g/\mu g \cdot h$.

$$C_0^* = \frac{C_0 \cdot Q_0}{Q_0 + Q_{SS0}} = \frac{300 \cdot 1000}{1000 + 30} = 291,26\mu g/L$$

$$C_{SS0}^* = \frac{C_{SS0} \cdot Q_{SS0}}{Q_0 + Q_{SS0}} = \frac{16,2 \cdot 10}{1000 + 10} = 0,16g/L$$

$$\frac{K_L}{C_{SS0}^*} \cdot C_{e1}^2 + \left[K_L \cdot q_{max} - \left(q_0 + \frac{C_0^*}{C_{SS0}^*} \right) \cdot K_L + \frac{1}{C_{SS0}^*} \right] \cdot C_{e1} - \left(q_0 + \frac{C_0^*}{C_{SS0}^*} \right) = 0$$

$$a = \frac{K_L}{C_{SS0}^*} = \frac{2,34 \cdot 10^{-3}}{0,16} = 0,0146$$



$$b = K_L \cdot q_{max} - \left(q_0 + \frac{C_0^*}{C_{SS0}^*} \right) \cdot K_L + \frac{1}{C_{SS0}^*} =$$

$$= 2,34 \cdot 10^{-3} \cdot 46350 - \left(0 + \frac{291,26}{0,16} \right) \cdot 2,34 \cdot 10^{-3} + \frac{1}{0,16} = 110,45$$

$$c = q_0 + \frac{C_0^*}{C_{SS0}^*} = 0 + \frac{291,26}{0,16} = 1820,38$$

$$C_{e1} = \frac{-b + \sqrt{b^2 + 4 \cdot a \cdot c}}{2 \cdot a} = \frac{-110,45 + \sqrt{110,45^2 + 4 \cdot 0,0146 \cdot 1820,38}}{2 \cdot 0,0146} = 16,44 \mu g/L$$

$$q_{e1} = q_0 + \frac{C_0^* - C_{e1}}{C_{SS0}^*} = 0 + \frac{291,26 - 16,44}{0,16} = 1717,63 \mu g/g$$

$$\tau_1 = \frac{V_1}{Q_{T0}} = \frac{228000}{1000 + 30} = 221,36 h$$

$$q_1^2 - \left(2 \cdot q_{e1} + \frac{1}{K_2 \cdot \tau_1} \right) \cdot q_1 + q_{e1}^2 + \frac{q_0}{K_2 \cdot \tau_1} = 0$$

$$b = \left(2 \cdot q_{e1} + \frac{1}{K_2 \cdot \tau_1} \right) = \left(2 \cdot 1717,63 + \frac{1}{1,18 \cdot 10^{-3} \cdot 221,36} \right) = 3439,01$$

$$c = q_{e1}^2 + \frac{q_0}{K_2 \cdot \tau_1} = 1747,44^2 + \frac{0}{1,18 \cdot 10^{-3} \cdot 16,83} = 2950252,82$$

$$q_1 = \frac{b - \sqrt{b^2 - 4 \cdot c}}{2} = \frac{3439,01 - \sqrt{3439,01^2 - 4 \cdot 2950252,82}}{2} = 1639,23 \mu g/g$$

$$C_1 = C_0^* - C_{SS0}^* \cdot (q_1 - q_0) = 291,26 - 0,16 \cdot (1639,23 - 0) = 28,98 \mu g/L$$

$$\eta = \frac{Q_0 \cdot C_0 - (Q_0 + Q_{SS0}) \cdot C_1}{Q_0 \cdot C_0} \cdot 100 = \frac{1000 \cdot 300 - (1000 + 30) \cdot 28,98}{1000 \cdot 300} \cdot 100 = 90,05 \%$$

Como puede comprobarse, los resultados difieren en un 0,05 %, por lo que se consideran válidos.

Tabla C.2: Cálculos sistema en continuo (CSTR un efecto) fenol. $Q_{SS0} = 20L/h$.

C_{SS0} (g/L)	Q_{SS0} (L/h)	Q_{T0} (L/h)	C_0 (μg/L)	C_{SS0} (g/L)	q_0 (μg/g)	C_e (μg/L)	q_e (μg/g)	Q_1 (L/h)	V (L)	τ (h)	q_1 (μg/g)	C_1 (μg/L)	η (%)
0	20	1020	980,39	0,00	0,00	0,00	0,00	1020	0	0,0	0,00	980,39	0,00%
1	20	1020	980,39	0,02	0,00	606,98	19044,18	1020	3000	2,9	2294,91	260,42	73,44%
2	20	1020	980,39	0,04	0,00	403,14	14719,86	1020	6000	5,9	2466,93	206,45	78,94%
3	20	1020	980,39	0,06	0,00	291,91	11704,21	1020	9000	8,8	2547,41	181,21	81,52%
4	20	1020	980,39	0,08	0,00	225,95	9619,16	1020	12000	11,8	2596,67	165,75	83,09%
5	20	1020	980,39	0,10	0,00	183,35	8129,87	1020	15000	14,7	2630,85	155,03	84,19%
6	20	1020	980,39	0,12	0,00	153,88	7025,33	1020	18000	17,6	2656,38	147,02	85,00%
15	20	1020	980,39	0,29	0,00	62,08	3122,25	1020	45000	44,1	2757,07	115,43	88,23%
16	20	1020	980,39	0,31	0,00	58,20	2939,49	1020	48000	47,1	2762,69	113,67	88,41%
17	20	1020	980,39	0,33	0,00	54,77	2776,87	1020	51000	50,0	2767,81	112,06	88,57%
21	20	1020	980,39	0,41	0,00	44,32	2273,33	1020	63000	61,8	2784,55	106,81	89,11%
22	20	1020	980,39	0,43	0,00	42,30	2174,68	1020	66000	64,7	2788,02	105,72	89,22%
23	20	1020	980,39	0,45	0,00	40,45	2084,22	1020	69000	67,6	2791,26	104,70	89,32%
24	20	1020	980,39	0,47	0,00	38,76	2000,97	1020	72000	70,6	2794,31	103,75	89,42%
25	20	1020	980,39	0,49	0,00	37,21	1924,10	1020	75000	73,5	2797,17	102,85	89,51%
26	20	1020	980,39	0,51	0,00	35,77	1852,91	1020	78000	76,5	2799,86	102,00	89,60%
27	20	1020	980,39	0,53	0,00	34,44	1786,79	1020	81000	79,4	2802,41	101,20	89,68%
28	20	1020	980,39	0,55	0,00	33,21	1725,23	1020	84000	82,4	2804,82	100,45	89,75%
29	20	1020	980,39	0,57	0,00	32,06	1667,76	1020	87000	85,3	2807,11	99,73	89,83%
30	20	1020	980,39	0,59	0,00	30,99	1613,99	1020	90000	88,2	2809,29	99,05	89,90%
31	20	1020	980,39	0,61	0,00	29,99	1563,57	1020	93000	91,2	2811,36	98,40	89,96%
32	20	1020	980,39	0,63	0,00	29,05	1516,21	1020	96000	94,1	2813,33	97,78	90,03%

C.2. Sistema Continuo Dos Efectos

Tabla C.3: Cálculos sistema en continuo (CSTR dos efectos) atrazina. $Q_{SS0} = 30L/h$.

Adsorbente - Equilibrio Reactor 2							Volumen - Conversión Reactor 2						
V_1 (L)	Q_1 (L/h)	C_1 (μg/L)	C_{SS1} (g/L)	q_1 (μg/g)	C_{e2} (μg/L)	q_{e2} (μg/g)	Q_2 (L/h)	V_2 (L)	τ_2 (h)	q_2 (μg/g)	C_2 (μg/L)	η_2 (%)	V_T (L)
0	1030	291,3	0,00	0,0	0,00	0,0	1030	0	0,00	0	291,26	0,00%	0
4000	1030	98,6	0,16	1202,5	16,43	1716,2	1030	60442	58,68	1636,9	29,13	90,00%	64442
8000	1030	77,6	0,16	1333,5	16,43	1716,1	1030	42177	40,95	1636,7	29,13	90,00%	50177
12000	1030	67,6	0,16	1396,4	16,43	1716,0	1030	33420	32,45	1636,7	29,13	90,00%	45420
16000	1030	61,3	0,16	1435,3	16,43	1716,0	1030	27995	27,18	1636,6	29,13	90,00%	43995
20000	1030	57,0	0,16	1462,6	16,43	1715,9	1030	24202	23,50	1636,6	29,13	90,00%	44202
24000	1030	53,7	0,16	1483,0	16,43	1715,9	1030	21355	20,73	1636,5	29,13	90,00%	45355
28000	1030	51,1	0,16	1499,1	16,43	1715,9	1030	19113	18,56	1636,5	29,13	90,00%	47113
32000	1030	49,0	0,16	1512,2	16,43	1715,9	1030	17289	16,79	1636,5	29,13	90,00%	49289
36000	1030	47,3	0,16	1523,1	16,43	1715,9	1030	15765	15,31	1636,5	29,13	90,00%	51765
40000	1030	45,8	0,16	1532,5	16,43	1715,9	1030	14467	14,05	1636,5	29,13	90,00%	54467
44000	1030	44,5	0,16	1540,5	16,43	1715,8	1030	13343	12,95	1636,5	29,13	90,00%	57343
48000	1030	43,3	0,16	1547,6	16,43	1715,8	1030	12359	12,00	1636,5	29,13	90,00%	60359
52000	1030	42,3	0,16	1553,9	16,43	1715,8	1030	11486	11,15	1636,5	29,13	90,00%	63486
56000	1030	41,4	0,16	1559,5	16,43	1715,8	1030	10706	10,39	1636,5	29,13	90,00%	66706
60000	1030	40,6	0,16	1564,5	16,43	1715,8	1030	10003	9,71	1636,5	29,13	90,00%	70003
64000	1030	39,9	0,16	1569,1	16,43	1715,8	1030	9364	9,09	1636,4	29,13	90,00%	73364
68000	1030	39,2	0,16	1573,3	16,43	1715,8	1030	8781	8,53	1636,4	29,13	90,00%	76781
72000	1030	38,6	0,16	1577,1	16,43	1715,8	1030	8246	8,01	1636,4	29,13	90,00%	80246
76000	1030	38,0	0,16	1580,7	16,43	1715,8	1030	7753	7,53	1636,4	29,13	90,00%	83753
80000	1030	37,5	0,16	1584,0	16,43	1715,8	1030	7296	7,08	1636,4	29,13	90,00%	87296
84000	1030	37,0	0,16	1587,0	16,43	1715,8	1030	6872	6,67	1636,4	29,13	90,00%	90872



Tabla C.4: Cálculos sistema en continuo (CSTR dos efectos) fenol. $Q_{SS0} = 20L/h$.

Adsorbente - Equilibrio Reactor 2							Volumen - Conversión Reactor 2						
V_1 (L)	Q_1 (L/h)	C_1^* ($\mu\text{g/L}$)	C_{SS1} (g/L)	q_1^* ($\mu\text{g/g}$)	C_{e2} ($\mu\text{g/L}$)	q_{e2} ($\mu\text{g/g}$)	Q_1 (L/h)	V_2 (L)	τ_2 (h)	q_2 ($\mu\text{g/g}$)	C_2 ($\mu\text{g/L}$)	η_2 (%)	V_1 (L)
0	1020	980,4	0,31	0,0	0,00	0,0	1020	0	0,00	0	980,39	0,00%	0
3000	1020	260,4	0,31	2294,9	58,20	2939,5	1020	17432	17,09	2812,5	98,04	90,00%	20432
6000	1020	206,5	0,31	2466,9	58,20	2939,5	1020	11638	11,41	2812,5	98,04	90,00%	17638
9000	1020	181,2	0,31	2547,4	58,20	2939,5	1020	8928	8,75	2812,5	98,04	90,00%	17928
12000	1020	165,8	0,31	2596,7	58,20	2939,5	1020	7269	7,13	2812,5	98,04	90,00%	19269
15000	1020	155,0	0,31	2630,8	58,20	2939,5	1020	6118	6,00	2812,5	98,04	90,00%	21118
18000	1020	147,0	0,31	2656,4	58,20	2939,5	1020	5258	5,15	2812,5	98,04	90,00%	23258
21000	1020	140,7	0,31	2676,4	58,20	2939,5	1020	4584	4,49	2812,5	98,04	90,00%	25584
24000	1020	135,6	0,31	2692,6	58,20	2939,5	1020	4037	3,96	2812,5	98,04	90,00%	28037
27000	1020	131,4	0,31	2706,2	58,20	2939,5	1020	3581	3,51	2812,5	98,04	90,00%	30581
30000	1020	127,8	0,31	2717,7	58,20	2939,5	1020	3194	3,13	2812,5	98,04	90,00%	33194
33000	1020	124,7	0,31	2727,6	58,20	2939,5	1020	2859	2,80	2812,5	98,04	90,00%	35859
36000	1020	121,9	0,31	2736,3	58,20	2939,5	1020	2566	2,52	2812,5	98,04	90,00%	38566
39000	1020	119,5	0,31	2744,0	58,20	2939,5	1020	2307	2,26	2812,5	98,04	90,00%	41307
42000	1020	117,4	0,31	2750,9	58,20	2939,5	1020	2075	2,03	2812,5	98,04	90,00%	44075
45000	1020	115,4	0,31	2757,1	58,20	2939,5	1020	1867	1,83	2812,5	98,04	90,00%	46867
48000	1020	113,7	0,31	2762,7	58,20	2939,5	1020	1678	1,64	2812,5	98,04	90,00%	49678
51000	1020	112,1	0,31	2767,8	58,20	2939,5	1020	1505	1,48	2812,5	98,04	90,00%	52505
54000	1020	110,6	0,31	2772,5	58,20	2939,5	1020	1347	1,32	2812,5	98,04	90,00%	55347
57000	1020	109,2	0,31	2776,8	58,20	2939,5	1020	1201	1,18	2812,5	98,04	90,00%	58201
60000	1020	108,0	0,31	2780,8	58,20	2939,5	1020	1067	1,05	2812,5	98,04	90,00%	61067

Validación cálculos sistema continuo dos efectos (caso PAC-Fenol):

Para validar estos cálculos en hoja Excel®, se procede al cálculo manual para comprobar que se repliquen los resultados obtenidos en la hoja de cálculo. Se toma como ejemplo el caso marcado en color naranja en la figura superior.

Datos iniciales: $V_1 = 6000L$; $Q_0 = 1000L/h$; $C_0 = 1000\mu\text{g/L}$; $Q_{SS0} = 20L/h$; $C_{SS0} = 16g/L$; $q_1 = 2466,93\mu\text{g/g}$; $C_1 = 206,45\mu\text{g/L}$; $K_L = 1,188 \cdot 10^{-3}L/\mu\text{g}$; $q_{max} = 45454,5\mu\text{g/g}$; $K_2 = 1,88 \cdot 10^{-3}g/\mu\text{g} \cdot h$; $\eta = 90\%$.

$$C_1^* = C_1 = 206,45\mu\text{g/L}$$

$$C_{SS0}^* = \frac{C_{SS0} \cdot Q_{SS0}}{Q_0 + Q_{SS0}} = \frac{16 \cdot 20}{1000 + 20} = 0,31g/L$$

$$\frac{K_L}{C_{SS0}^*} \cdot C_{e2}^2 + \left[K_L \cdot q_{max} - \left(q_1 + \frac{C_1}{C_{SS0}^*} \right) \cdot K_L + \frac{1}{C_{SS0}^*} \right] \cdot C_{e2} - \left(q_1 + \frac{C_1}{C_{SS0}^*} \right) = 0$$

$$a = \frac{K_L}{C_{SS0}^*} = \frac{1,188 \cdot 10^{-3}}{0,31} = 0,0038$$

$$b = \left[K_L \cdot q_{max} - \left(q_1 + \frac{C_1}{C_{SS0}^*} \right) \cdot K_L + \frac{1}{C_{SS0}^*} \right] =$$

$$= \left[1,188 \cdot 10^{-3} \cdot 45454,5 - \left(2466,93 + \frac{206,45}{0,31} \right) \cdot 1,188 \cdot 10^{-3} + \frac{1}{0,31} \right] = 53,50$$

$$c = q_1 + \frac{C_1}{C_{SS0}^*} = 2466,93 + \frac{206,45}{0,31} = 3132,90$$

$$C_{e2} = \frac{-b + \sqrt{b^2 + 4 \cdot a \cdot c}}{2 \cdot a} = \frac{-53,50 + \sqrt{53,50^2 + 4 \cdot 0,0038 \cdot 3132,90}}{2 \cdot 0,0038} = 58,31 \mu g/L$$

$$q_{e2} = \frac{K_L \cdot q_{max} \cdot C_{e2}}{1 + K_L \cdot C_{e2}} = \frac{1,188 \cdot 10^{-3} \cdot 45454,5 \cdot 58,31}{1 + 1,188 \cdot 10^{-3} \cdot 58,31} = 2944,75 \mu g/g$$

$$C_2 = \left(1 - \frac{\eta}{100}\right) \cdot \frac{Q_0 \cdot C_0}{Q_0 + Q_{SS0}} = \left(1 - \frac{90}{100}\right) \cdot \frac{1000 \cdot 1000}{1000 + 10} = 99,01 \mu g/L$$

$$q_2 = q_1 + \frac{C_1 - C_2}{C_{SS0}^*} = 2466,93 + \frac{206,45 - 99,01}{0,31} = 2813,51 \mu g/g$$

$$q_2^2 - \left(2 \cdot q_{e2} + \frac{1}{K_2 \cdot \tau_2}\right) \cdot q_2 + q_{e2}^2 + \frac{q_1}{K_2 \cdot \tau_2} = 0$$

$$\tau_2 = \frac{q_2 - q_1}{K_2 \cdot (q_{e2} - q_2)^2} = \frac{2813,51 - 2466,93}{1,88 \cdot 10^{-3} \cdot (2944,75 - 2813,51)^2} = 10,7h$$

$$V_2 = \tau_2 \cdot Q_{T0} = 10,2 \cdot (1000 + 20) = 10914L$$

$$V_T = V_1 + V_2 = 6000 + 10914 = 16914L$$

Como puede comprobarse, los resultados difieren en un 4,1 %, por lo que se consideran válidos.

D. Anexo IV: Detalle de Cálculos en Excel®

Adjunto sobre este propio documento se incluye un archivo Excel® en el que figuran los cálculos detallados que se han utilizado para la realización de este trabajo.

(CALCULOS-TFM_RAFAEL_CASTELLANO.xlsx)