

---

---

## MODELACIÓN DEL PROCESO DE TRANSFERENCIA DE MASA EN COLUMNAS DE LECHO FIJO DE LA BIOADSORCIÓN DEL Cr(VI) USANDO TRANSFORMADAS DE LAPLACE

Jaime Romero González, Jorge Luis Garcia Alcaraz, Gilberto Velázquez Angulo, Aidé Aracely Maldonado Macías, Ismael Canales Valdivieso, Jaime Romero Rodríguez  
Rosana Ramírez Martínez

Instituto de Ingeniería y Tecnología  
Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

### Resumen

La bioadsorción dinámica en columnas de lecho fijo con biomásas naturales ha adquirido gran importancia en la separación y recuperación de componentes de mezclas acuosas. Una etapa fundamental en el diseño de estos sistemas de separación es la modelación de la transferencia de masa. El presente trabajo fundamenta ampliamente y muestra de manera detallada una metodología rápida para la solución numérica de las ecuaciones en derivadas parciales que describe el proceso de transferencia de masa y modelan el complejo proceso de bioadsorción del Cr(VI) mediante la aplicación de columnas de lecho fijo. La metodología descrita se basa en la transformación de las ecuaciones originales del tiempo-dominio en el dominio de Laplace, donde se lleva a cabo la integración numérica y posterior transformación inversa numérica de la solución final. Los resultados obtenidos mediante el modelo generado mediante esta técnica muestran una gran similitud con los resultados experimentales. Lo que valida la aplicación del modelo propuesto.

**Palabras clave:** Modelación, transferencia de masa, bioadsorción, Cr(VI), transformadas de Laplace

### Introducción

Algunos suelos y aguas de ciertas zonas de la República Mexicana, principalmente localizadas en los estados de Guanajuato, Zacatecas y Chihuahua, se caracterizan por los altos niveles de cromo originados en las actividades mineras y algunas industrias tales como producción de acero, cemento y curtido de pieles. El uso

de lodos de aguas negras o de fertilizantes con diferentes concentraciones del cromo, en algunas prácticas agronómicas, son otros de los factores contribuyentes a la contaminación ambiental por este metal.

El cromo se encuentra presente en agua y suelo principalmente en dos formas de oxidación: Cr(III) o Cr(VI), pero también puede encontrarse como

óxido de cromo, sulfato de cromo, trióxido de cromo, ácido crómico y dicromato (Zouboulis et al., 1995). En presencia de la materia orgánica, el Cr(VI) presente en aguas y suelos es reducido por reacción química a Cr(III); sin embargo, las altas concentraciones del metal en estado hexavalente, Cr(VI) pueden sobrepasar esta capacidad de reducción a Cr(III), lo que impediría su adecuada eliminación (Cervantes et al., 2001).

Pese a que el cromo es un elemento esencial para hombres y animales, niveles elevados de este metal (15 mg en agua de ríos y 0.10 mg /L en agua potable) resultan tóxicos en estos seres vivos. Particularmente, el Cr(VI) tiene efectos carcinogénicos en animales (Losi et. al., 1994) y mutagénicos en humanos y bacterias (Viti et. al., 2003). El Cr(VI), se encuentra en solución como  $\text{CrO}_4^{2-}$  (Cotton y Wilkinson, 1980), puede removerse por reducción, por precipitación química, por adsorción y por intercambio iónico (Cervantes et al., 2001). Actualmente, el proceso más utilizado es la adición de un agente reductor que convierta el Cr(VI) a Cr(III), posteriormente se le precipita con

soluciones básicas a  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (Campos et al., 1995).

Se ha estudiado el uso de metodologías alternativas, como la reducción de Cr(VI) a Cr(III) por *Pseudomonas* sp (McLean y Beveridge, 1991), *Desulfobrivio desulfuricans* (Mabbett et. al. 2004), *Candida maltosa* (Ramírez-Ramírez et. al. 2004), la recuperación de Cr(VI) por lirio acuático (Álvarez, et. al., 2004). Una alternativa novedosa y para el tratamiento de efluentes contaminados con Cr(VI) es la bioadsorción, algunos ejemplos del uso de esta técnica son el uso de biomasa fúngicas (Acosta et.al., 2004) y agave lechuguilla (Romero-González et.al. 2006).

### **Bioadsorción**

La bioadsorción es un proceso donde un sólido se utiliza para eliminar una sustancia soluble del agua y la bioadsorción es una tecnología alternativa para remover los metales pesados de las soluciones acuosas diluídas basadas en la capacidad de una biomasa de acumular en sus tejidos inertes los agentes contaminadores a través de los mecanismos tales como la micro-precipitación, la bioadsorción física, el

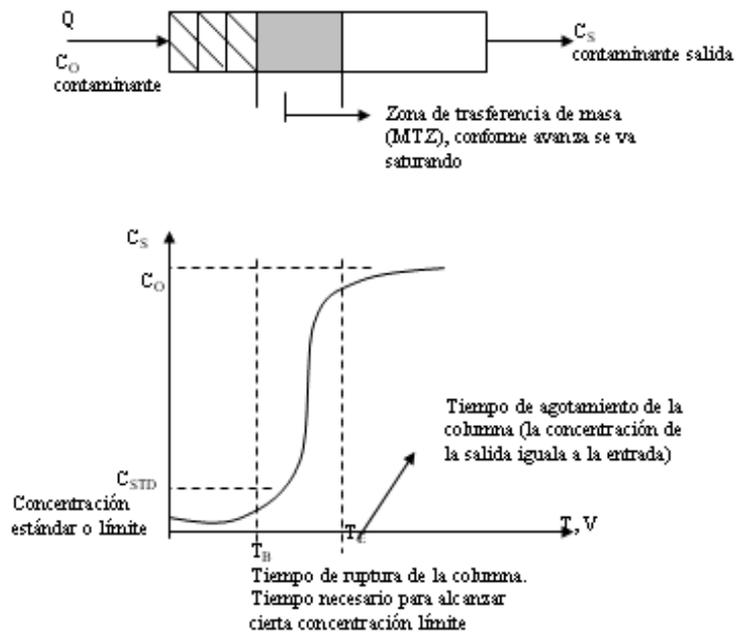
intercambio de iones en su superficie Atkinson et al. 1998; Veglio y Beolchini, 1997; Volesky, 2001. Los adsorbentes naturales usados generalmente en estudios del biosorción, incluyendo las plantas naturales, las basuras agrícolas, e industriales, son materiales inagotables, baratos y no tóxicos ni peligrosos. Además estos materiales pueden ser selectivos y específicos para la remoción metales tóxicos de efluentes industriales acuosos. Debido a los peligros para la salud del Cr(VI), los estudios numerosos referentes a su retiro de soluciones acuosas se han realizado usando biomasa tales como el aserrín Garg, 2004 y la cáscara del arroz Bishnoi, 2004. Algunos estudios han considerado la bioadsorción y la reducción del Cr(VI) por la misma biomasa Kratochvil et al. 1998; Gardea-Torresdey et al. 2000 sin embargo, estos estudios no han analizado el efecto de la reducción del Cr(VI) al Cr(III) sobre el proceso de la bioadsorción.

### **Descripción del proceso de bioadsorción**

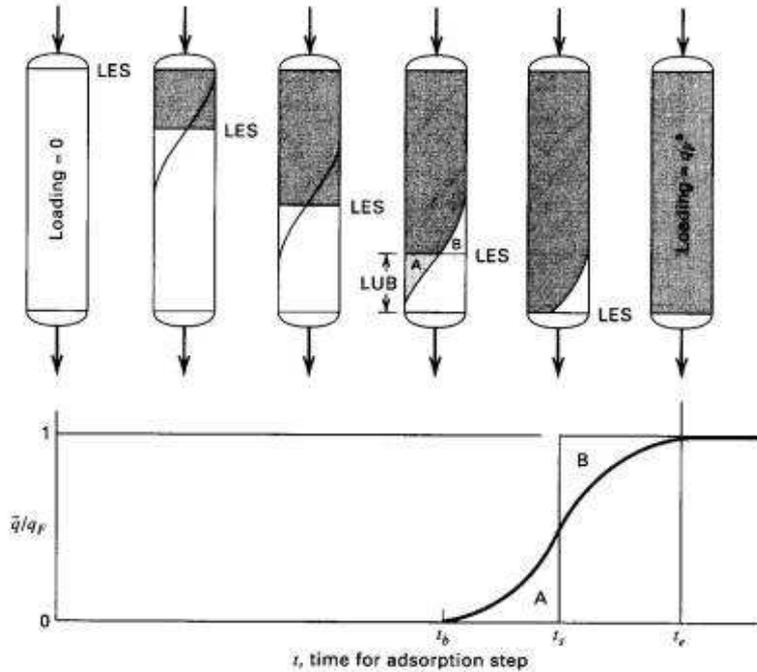
El agua contaminada es bombeada dentro de una columna que contiene el filtro

elaborado con la biomasa seleccionada, esta agua deja la columna a través de un sistema de drenaje en el fondo de la columna. La capacidad de bioadsorción de la columna depende de las condiciones de operación y de la naturaleza de las sustancias. El agua pasa a través de la columna constantemente, con lo que produce una acumulación de sustancias en el filtro al paso del tiempo, la concentración del soluto contaminante se va concentrando en la superficie de las partículas del filtro al paso del tiempo hasta que el empaque se satura y la concentración con la que entra el soluto en la parte inicial de la columna (filtro) será igual a la concentración de salida. La parte más importante que debe modelarse matemáticamente es la Zona de Transferencia de Masa (MTZ), Figura 1.

La zona de transferencia de masa se va desplazando en función del tiempo y la posible reacción del soluto con la biomasa del adsorbente (ejemplo, reducción del Cr(VI); Cr(VI) a Cr(III). Además la capacidad de bioadsorción del empaque se va reduciendo hasta que se satura totalmente.  $q/q_r = 1.$ , Figura 2.



**Figura 1.** Descripción de la operación de una columna de bioadsorción.



**Figura 2.** Capacidad de bioadsorción de una columna de lecho fijo para la remoción de un soluto contaminante.

## **Importancia del modelado de la bioadsorción**

Varios de los retos y desafíos importantes implicados en el uso adecuado del proceso de bioadsorción incluyen la selectividad del bioadsorbente y el desarrollo de un proceso continuo. Una comprensión más profunda de los mecanismos físicos y químicos que funcionan en la transferencia de masa en el proceso de bioadsorción del metal podría facilitar la optimización de las condiciones de funcionamiento y de las configuraciones de la del sistema de bioadsorción Volesky, 2003. Los modelos matemáticos de tal proceso serían una excelente herramienta para su adecuado diseño, operación y mantenimiento. Además de favorecer su posible escalación a un nivel industrial. La validación modelo propuesto y su solución analítica se puede lograr por experimentos de laboratorio bien diseñados. Es por ello que el desarrollar un modelo matemático para la bioadsorción de Cr(VI) que considere la mayor cantidad de variables que afectan la transferencia de masa en un proceso continuo en una columna de lecho fijo, incluyendo la reducción química de Cr(VI) a Cr(III), resulta una excelente

aplicación de las matemáticas. El presente trabajo tiene el propósito de modelar matemáticamente el proceso de transferencia de masa en columnas de lecho fijo utilizadas para la bioadsorción y reducción química de Cr(VI).

## **Modelación matemática de la bioadsorción**

La bioadsorción dinámica en columnas empacadas con sólidos porosos ha adquirido gran importancia en la separación y recuperación de componentes diluidos de mezclas fluidas. Una etapa fundamental en el diseño de estos procesos es la modelación del sistema para el cálculo de las curvas de ruptura o respuestas dinámicas de las columnas de bioadsorción en un cambio escalón en la entrada. Ruthven (1987) y Ynag (1985) proporcionan revisiones cuidadosas de las soluciones para las curvas de ruptura de los diversos modelos matemáticos reportados en la referencia.

Rasmuson y Neretnieks (1980) reportaron un modelo isotérmico que incluye dispersión axial, resistencia externa de película a la transferencia de masa, difusión dentro de la partícula adsorbente y una isoterma lineal de bioadsorción. Durante la última década,

ese modelo ha recibido considerable atención en la referencia y, hasta ahora, se han propuesto cuatro algoritmos diferentes para resolverlo: (a) Rasmuson y Neretnieks (1980), usando las técnicas de la transformada de Laplace y de la transformada inversa en el dominio complejo, obtuvieron una solución semianalítica que requiere una rutina eficiente para la integración numérica de una integral infinita oscilatoria de lenta convergencia. (b) Raghavan y Ruthven (1983) usaron el método de colocación ortogonal para discretizar las dos ecuaciones diferenciales parciales parabólicas acopladas del modelo y obtener un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) de primer orden, que resolvieron usando una rutina de integración estándar. (c) Brian et al. (1987) Propusieron el método de líneas para reducir ambas ecuaciones diferenciales parciales a un sistema acoplado de EDO's en el dominio del tiempo, que integraron usando el Método de Gear. Finalmente, (d) Chen y Hsu (1987) emplearon un algoritmo basado en la transformada rápida de Fourier para calcular las respuestas transientes cromatográficas del sistema, las cuales deben ser integradas numéricamente para

obtener las curvas de ruptura del adsorbedor.

Una vez revisadas y analizadas estas alternativas se decidió desarrollar la modelación del proceso de transferencia de masa en columnas de lecho fijo usando transformadas de Laplace en la bioadsorción del Cr(VI), ya que resultaba una opción que permite identificar todas las variables que se deseaban evaluar en el proceso de bioadsorción, especialmente el considerar la reducción química del Cr(VI).

#### **Aplicación de la transformada de Laplace en la modelación de transporte de solutos**

Los métodos de transformación son ampliamente usados para la solución de ecuaciones diferenciales parciales. La selección de la apropiada transformación depende del tipo de las condiciones de frontera y dominio del medio des finitas, infinito o semiinfinito. Esta sección describe el uso de las transformadas de Laplace, con énfasis sobre su rol en resolver las ecuaciones diferenciales parciales que frecuentemente se aplican en la modelación de transporte de solutos.

### **Definición de la transformada y su inversa**

La Transformada de Laplace es una herramienta de gran alcance formulada para solucionar una variedad amplia de problemas de la inicial-valor. La estrategia es transformar las ecuaciones diferenciales difíciles en los problemas simples del álgebra donde las soluciones pueden ser obtenidas fácilmente. Entonces se aplica La Transformada Inversa de Laplace para recuperar las soluciones de los problemas originales.

Es un procedimiento desarrollado por el matemático y astrónomo francés Pierre Simón Marques de Laplace (1749 - 1827) que permite cambiar funciones de la variable del tiempo  $t$  a una función de la variable compleja  $s$ .

Las características fundamentales de la Transformada de Laplace son:

- Es un método operacional que puede usarse para resolver ecuaciones diferenciales lineales.
- Las funciones senoidales, senoidales amortiguadas y exponenciales se pueden convertir en funciones algebraicas lineales en la variable  $S$ .
- Sirve para reemplazar operaciones como derivación e integración,

por operaciones algebraicas en el plano complejo de la variable  $S$ .

- Este método permite usar técnicas gráficas para predecir el funcionamiento de un sistema sin necesidad de resolver el sistema de ecuaciones diferenciales correspondiente.

Esta transformada integral tiene una serie de propiedades que la hacen útil en el análisis de sistemas lineales. Una de las ventajas más significativas radica en que la integración y derivación se convierten en multiplicación y división. Esto transforma las ecuaciones diferenciales e integrales en ecuaciones polinómicas, mucho más fáciles de resolver.

Otra aplicación importante en los sistemas lineales es el cálculo de la señal de salida. Ésta se puede calcular mediante la convolución de la respuesta impulsiva del sistema con la señal de entrada. La realización de este cálculo en el espacio de Laplace convierte la convolución en una multiplicación, habitualmente más sencilla.

Transformación que a una función de variable real  $f(t)$ , definida en todo el campo de los números reales, le hace corresponder una nueva función  $L(f)$ ,

llamada transformada de Laplace, definida por la expresión:

$$L[f(t)] = F[s] = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt \quad (1)$$

La Transformada de Laplace de muchas funciones puede ser obtenida por directa integración. Una extensa cantidad de tablas están disponibles y pueden ser consultadas para esos casos donde la integración es muy compleja. Una lista completa de estas tablas está disponible en manuales tales como el de Abramowitz y Stegun, 1964.

La Transformada Inversa es el proceso de recobrar la función  $f(t)$  de la transformada  $F(s)$  y es definida como:

$$f(t) = L^{-1}[F(s)] = \frac{1}{2\pi j} \int_{\gamma-j\infty}^{\gamma+j\infty} F(s) s^{st} ds \quad (2)$$

Donde  $\gamma$  es una constante positiva, y  $j = \sqrt{-1}$ .

Un ejemplo de la gran utilidad de las transformadas y sus inversas es el aplicado al transporte de soluto por simple dispersión, cuya expresión se define como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

Donde  $D$  es el efectivo coeficiente de dispersión. Si nosotros consideramos la dispersión sobre las siguientes condiciones de frontera y suponiendo una fuente constante de flujo.

$$c(x,0) = 0 \quad (4)$$

$$c(\infty, t) = 0 \quad (5)$$

$$c(0, t > 0) = c_0 \quad (6)$$

Definiendo  $\bar{c}(x, s)$  como la transformada de Laplace de  $c(x, t)$ .

$$\bar{c} = \bar{c}(x, s) = \int_0^{\infty} e^{-st} c(x, t) dt \quad (7)$$

Y tomando la transformada de Laplace de (3), nosotros obtenemos

$$\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} - \lambda^2 \bar{c} = 0 \quad (8)$$

Donde  $\lambda = \sqrt{s/D}$ , de (4) nosotros tenemos

$$\bar{c}(\infty, s) = 0 \quad \bar{c}(0, s) = \frac{c_0}{s} \quad (9)$$

La ecuación (8) es una ecuación diferencial de segundo orden con coeficientes constantes y tiene una solución general.

$$\bar{c}(x, s) = Ae^{-\lambda x} + Be^{\lambda x} \quad (10)$$

Donde A y B son constantes (independientes de x) que pueden ser determinadas por las condiciones finales (8). Desde  $\lambda > 0$ , la condición para  $x \rightarrow \infty$  requiere que B = 0.

La condición para  $x = 0$  nos da  $A = c_0 / s$  tal que

$$\bar{c}(x, s) = \frac{c_0}{s} \exp(-\lambda x) \quad (11)$$

La Inversa de la Transformada de Laplace no da

$$c(x, t) = c_0 \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (12)$$

Donde el error complementario (erfc) es definido como:

$$\operatorname{erf}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-\xi^2} d\xi \quad (13)$$

En matemáticas, la función error (también conocida como función error de Gauss) es una función no-elemental que se utiliza en el campo de la probabilidad, la estadística y las ecuaciones diferenciales parciales. La función queda definida por la expresión:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (14)$$

La **función error complementario**, llamada erfc, se define a partir de la función error:

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad (15)$$

### Rol de las condiciones de frontera

La importancia de identificar claramente el flujo y la concentración mediante las condiciones de frontera han sido enfatizados en varios estudios (Kraft y Zuber, 1978; Parker y van Genuchten, 1984). Aquí nosotros examinamos como la naturaleza de la solución de la ecuación de advección dispersión es influenciada por los diferentes tipos condiciones de

frontera. Solo pocos casos son descritos aquí, y los lectores son referidos a van Genuchten and Aves (1982) para una más compleja lista de soluciones. Nosotros definimos la ecuación gobernante como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = +V \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (16)$$

Donde  $D$  expresa los efectos combinados de la difusión molecular y la dispersión mecánica. En (16),  $c(x, t)$  expresa el flujo o concentración residente esta sección, nosotros principalmente examinaremos varias de las soluciones matemáticas a diferentes condiciones de frontera.

Consideremos una columna empacada de longitud  $L$  a lo largo del movimiento promedio del agua.

Especificar alguna particular condición a la salida  $x = L$  para el soluto en movimiento es difícil. Es acostumbrado la imposición de la condición de frontera a  $x = \infty$ , y examinar la solución en  $x = L$ . La evaluación de  $c(L, t)$  en esta manera permite determinar ambos el flujo de la advección dispersión mecanismos.

Para una semiinfinita columna, una simple entrada puede ser  $x=0$  es impuesta como una condición de frontera de primer tipo:

$$c(0, t) = c_0 \quad (17)$$

Donde  $c_0$  podría ser la concentración del soluto en la fuente de entrada. Ogata and Banks (1961) provee la siguiente solución para este caso como:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left( \frac{x-Vt}{\sqrt{4Dt}} \right) + \exp \left( \frac{xV}{D} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{x+Vt}{\sqrt{4Dt}} \right) \right\} \quad (18)$$

Se debe notar que la contribución del segundo término del lado derecho de (18) es despreciable cuando  $xV/D$  es grande (ejemplo para  $xV/D > 500$ , el error es menos del 3%)

Considerando un caso de una infinita columna ( $-\infty < x < \infty$ ) donde la masa del soluto es continuamente inyectada en la columna en la localización  $x = 0$ . Aquí otra vez, nosotros interpretamos  $c(x, t)$  como una concentración residente y es expresada como:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \eta c(x, t) dx = qc_0 t \quad (19)$$

En este caso debemos considerar que es constante el efecto advectivo en la dirección de  $x$ , el efecto de la dispersión está distribuyendo masa de soluto en ambas negativa y positivas direcciones. Sauty (1980) presenta la solución para este caso como:

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left( \frac{x-Vt}{\sqrt{4Dt}} \right) - \exp \left( \frac{xV}{D} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{x+Vt}{\sqrt{4Dt}} \right) \right\} \quad (20)$$

Cabe señalar que en (18) y (20). tiene la misma solución para valores grandes de  $xV/D$

Las condiciones de un flujo muy bien mezclado corriente a bajo en una columna es presentado por Cauchy (o tercer tipo) condiciones de frontera para una concentración residente  $c(x, t)$

$$qc_0 = \left[ qc - \eta D \frac{\partial c}{\partial x} \right] \Big|_{x=0} \quad (21)$$

Luego el flujo del soluto corriente debajo de vida solamente a la advección esta determinándose. Lindstrom et al.

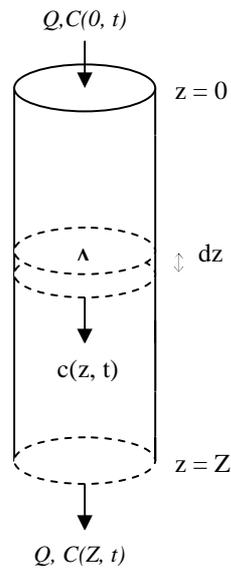
(1967) provee la solución para este caso como:

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left( \frac{x-Vt}{\sqrt{4Dt}} \right) + \sqrt{\frac{4V^2t}{\pi D}} \exp \left[ -\frac{(x-Vt)^2}{4Dt} \right] - \left( 1 + \frac{Vx}{D} + \frac{V^2t}{D} \right) \exp \left( \frac{Vx}{D} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{x+Vt}{\sqrt{4Dt}} \right) \right\} \quad (22)$$

Es claro que solo las variables que aparecen en la ecuación son  $c(x, t)$ ,  $c_0$ ,  $x$ ,  $t$ , y  $D$ . Al conocer la concentración de una columna de longitud  $L$  de flujo continuamente alimentado se puede conocer la concentración residente en cualquier punto de la columna en función del tiempo de operación.

### Desarrollo del modelo

El balance general de material del soluto en la fase líquida en un volumen de control de una columna empacada de sección transversal ( $A$ ) y un diferencial de longitud ( $dz$ ) en la dirección de flujo (Figura 3) es descrito por la ecuación 23, Hamed, 2002.



**Figura No. 3.** Representación esquemática del volumen de control para equilibrio total en una columna de la adsorción.  $Q$  representa el flujo;  $A$  para el área seccionada transversalmente;  $z$  representa la longitud de la cama;  $c$  representa la concentración del metal, y  $t$  representa el tiempo.

|

### Adsorción

Velocidad del cambio de la masa del soluto en el volumen de control	=	Entrada neta del soluto vía flujo	+	Entrada neta del soluto vía dispersión	-	Velocidad neta de la pérdida del soluto vía adsorción	+	Velocidad neta de creación y/o destrucción del soluto por reacción química
---	---	-----------------------------------	---	--	---	---	---	--

$$\epsilon A dz \frac{\partial c}{\partial t} = -Q dz \frac{\partial c}{\partial z} + D \epsilon A dz \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} dz - dW \frac{\partial q}{\partial t} + \epsilon A (dz) r_n \quad (23)$$

Análisis dimensional de la ecuación (23):

$$\left(\frac{m}{t}\right) \left(\frac{\ell^3}{t}\right) = -\left(\frac{\ell^3}{t}\right) \left(\frac{m}{\ell}\right) + \left(\frac{\ell^3}{(m)(t)}\right) \left(\frac{m}{\ell^2}\right) - \left(\frac{m}{t}\right) \left(\frac{w}{t}\right) + \left(\frac{m}{t}\right) \left(\frac{\ell^3}{t}\right)$$

$$\frac{m}{t} = -\frac{m}{t} + \frac{m}{t} - \frac{m}{t} + \frac{m}{t}$$

donde  $\varepsilon$ , porosidad de la cama, es la fracción vacía de la sección empacada de la columna,  $D$  es considerado como el coeficiente de dispersión del soluto, y  $dW$  es la masa del soluto en un diferencial del volumen de control. Dividiendo por  $\varepsilon Adz$  la ecuación 1 y considerando el coeficiente  $Q/A$  como la velocidad de flujo ( $U_o$ ) de la solución acuosa se obtiene la siguiente ecuación.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{U_o}{\varepsilon} \frac{\partial c}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{1}{\varepsilon} \frac{dW}{Adz} \frac{\partial q}{\partial t} + r_n \quad (24)$$

El producto  $Adz$  es igual al volumen del espacio de control,  $dV_R$ , así la relación  $\frac{dW}{Adz}$  es la masa del adsorbente por unidad de volumen de la sección de control. Esta relación es la misma a través de la columna y es llamada la densidad de empaque,  $\rho_p$ . La densidad de empaque no es la densidad

de las partículas adsorbentes ( $\rho_{ads}$ ), pero relaciona la masa de adsorbente por litro de columna empacada, incluyendo el volumen de los espacios intraparticulares. Estos dos parámetros son expresados por  $\rho_p = \rho_{ads}(1-\varepsilon)$ .

Expresando  $\frac{dW}{Adz}$  en términos de  $\rho_p$  o  $\rho_{ads}$ , tenemos las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{U_o}{\varepsilon} \frac{\partial c}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\rho_p}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + r_n \quad (25)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{U_o}{\varepsilon} \frac{\partial c}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\rho_{ads}(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + r_n \quad (26)$$

La mayoría de los trabajos relacionados con la bioadsorción del Cr(VI) aplican modelos tales como los propuestos por Bohart y Adams Bohart, 1920, Clark, 1987, y Zhang y Cheng, 2000 los cuales, con el propósito de facilitar la solución analítica de la ecuación (26) suponen que el efecto el coeficiente de dispersión  $D$  en la transferencia de masa es insignificante

(situación que solo es verdadera cuando la transferencia se efectúa en un sistema gas-sólido), de esta manera estos modelos simplifican la ecuación (26) como sigue:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{U_o}{\varepsilon} \frac{\partial c}{\partial z} - \frac{\rho_{ads}(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + r_n \quad (27)$$

Además, muchos estudios relacionados con la bioadsorción del Cr(VI) consideran erróneamente al Cr(VI) como especie no-reactiva con la biomasa utilizada, así que ellos suponen la velocidad de reacción  $r_n = 0$  Lehmann et al., 2001; Sağ, y Aktay, 2001. Así, esos investigadores simplificaron aun más la ecuación (27) como sigue:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{U_o}{\varepsilon} \frac{\partial c}{\partial z} - \frac{\rho_{ads}(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (28)$$

Estos modelos no pueden ofrecer la modelación satisfactoria del efecto del proceso de la bioadsorción sobre transporte del soluto. De hecho en la Modelación del transporte de masa se ha demostrado que el coeficiente de dispersión es muy importante en las resistencias de la transferencia que están presentes en el las fases líquido-sólidas

Jonson y Kapner, 1990; van Zee et al., 1995.

Por estas razones, en el actual estudio, el efecto de la dispersión y de la velocidad de la reacción será considerado como partes principales del desarrollo del modelo.

En reacciones redox, como es el caso de las de el Cr(VI), la bioadsorción es a menudo un paso dominante. El efecto de tales reacciones sobre el comportamiento total puede ser evaluado modificando la ecuación de equilibrio total para considerar la reacción superficial. Si se asume que estas reacciones son decaimiento de primer orden con respecto a la concentración disuelta del adsorbato, y eso en la fase líquida pudo ser una producción de cero-orden, las expresiones de la velocidad de reacción pueden ser expresadas como sigue:

$$r_1 = -\mu c \quad (29)$$

$$r_0 = \gamma \quad (30)$$

donde  $\mu$  es el coeficiente de la reacción de primer orden y  $\gamma$  es el coeficiente de orden cero en la fase líquida. Por lo tanto la ecuación (26) puede ser escrita como sigue:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{U_o}{\varepsilon} \frac{\partial c}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\rho_{ads}(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} - \mu c + \gamma \quad (31)$$

La distribución del equilibrio entre la fase sólida y la fase líquida se puede describir por un isoterma lineal de la forma:

$$q = K_d c \quad (32)$$

y el derivado parcial puede ser substituido por el coeficiente de distribución  $K_d$  y el derivado parcial.

$$\text{Entonces, } \frac{\partial q}{\partial t} = K_d \frac{\partial c}{\partial t} \quad (33)$$

Y substituyendo la ecuación (33) en la ecuación (31) obtuvimos la expresión siguiente:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{U_o}{\varepsilon} \frac{\partial c}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\rho_{ads}(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_d \frac{\partial c}{\partial t} - \mu c + \gamma \quad (34)$$

$$\left(1 + \frac{\rho_{ads}(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_d\right) \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{U_o}{\varepsilon} \frac{\partial c}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \mu c + \gamma \quad (35)$$

Entonces, la ecuación general de la advectivo-dispersión-reacción puede ser escrita como sigue:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} - R \frac{\partial c}{\partial t} = \mu c - \gamma \quad (36)$$

donde el factor del retraso,  $R$ , se define cerca:

$$R = \left(1 + \frac{\rho_{ads}(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_d\right) \quad (37)$$

y la velocidad del poro, se define cerca:

$$v = \frac{U_o}{\varepsilon} \quad (38)$$

Para encontrar la alternativa más descriptiva con un mínimo de variables de la operación para un tratamiento teórico acertado de datos experimentales y la simulación de la brecha del bioadsorción curva, varias soluciones analíticas de la ecuación de la advección-dispersión, con la primera reacción de la orden era analizado Ataie-Ashtiani et al., 1999; Hossain, 1999; Serrano, 2001. Después de los análisis, la solución analítica de van Genuchten, 1981 fue modificada y aplicada al modelo. Las ecuaciones, las condiciones, y las variables usadas eran los siguientes: La ecuación (36) fue solucionada usando las condiciones siguientes de la inicial y de límite:

### Solución analítica del modelo

Para encontrar la más descriptiva con un mínimo de variables de operación para un tratamiento teórico satisfactorio de datos experimentales y simulación de las curvas de ruptura de la adsorción del Cr(III), diversas soluciones analíticas de la ecuación advección-dispersión, fueron analizadas (Ataie-Ashtiani, et al., 1999; Hossain and Barber, 2000; Hossain and Taha, 2000). Después el análisis, la solución analítica propuesta por van Genuchten, 1981 fue modificada y aplicada al modelo.

Las ecuaciones, condiciones, y variables usadas fueron las siguientes: Ec. (36) fue resuelta usando las siguientes condiciones límite:

$$c(z,0) = C_i \quad (39)$$

$$\left(-D \frac{\partial c}{\partial z} + vc\right)_{z=0} = \begin{cases} vC_0 & 0 < t \leq t_0 \\ 0 & t > t_0 \end{cases} \quad (40)$$

$$\frac{\partial c}{\partial z}(\infty, t) = 0 \quad (41)$$

donde C y  $C_0$  son constantes.

### Aplicación de las transformadas de Laplace para la solución analítica

La bioadsorción dinámica en columnas empacadas con sólidos porosos ha adquirido gran importancia en la separación y recuperación de componentes diluidos de mezclas fluidas. Una etapa fundamental en el diseño de estos procesos es la modelación del sistema para el cálculo de las curvas de ruptura o respuestas dinámicas de las columnas de bioadsorción en un cambio escalón en la entrada. Ruthven y Yng proporcionan revisiones cuidadosas de las soluciones para las curvas de ruptura de los diversos modelos matemáticos reportados en la referencia.

En este apartado se da una derivación de la solución analítica del siguiente conjunto de ecuaciones y condiciones de frontera:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} - R \frac{\partial c}{\partial t} = \mu c - \gamma \quad (42)$$

$$c(z,0) = C_i \quad (43)$$

$$\left(-D \frac{\partial c}{\partial z} + vc\right)_{z=0} = \begin{cases} vC_0 & 0 < t \leq t_0 \\ 0 & t > t_0 \end{cases} \quad (44)$$

$$\frac{\partial c}{\partial z}(\infty, t) = 0 \quad (45)$$

La solución puede ser obtenida por medio de la transformada de Laplace. La Transformada de Laplace de  $c$  con respecto a  $t$  es definida por:

$$\bar{c} = \bar{c}(z, s) = \int_0^{\infty} \exp(-st)c(z, t)dt \quad (46)$$

La Transformada de Laplace de (42) la cual satisface la condición inicial (43) es:

$$\frac{D\partial^2 \bar{c}}{R\partial z^2} - \frac{v\partial \bar{c}}{R\partial z} - \left(s + \frac{\mu}{R}\right)\bar{c} = -\frac{\gamma}{Rs} - C_i \quad (47)$$

Las Transformadas de las ecuaciones (44) y (45) toman la forma:

$$\left(-D\frac{\partial \bar{c}}{\partial z} + v\bar{c}\right)\Big|_{z=0} = \begin{cases} vC_0 \\ 0 \end{cases} \quad (48)$$

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial z}(\infty, s) = 0 \quad (49)$$

La solución directa de las ecuaciones (47), (48) y (49) es:

$$\bar{c}(z, s) = \frac{\frac{v}{D}\left(C_0 - \frac{\gamma}{\mu}\right)\exp\left[\frac{vz}{2D} - z\left(\frac{v^2}{4D^2} + \frac{s + \mu/R}{D/R}\right)^{1/2}\right]}{s\left[\frac{v}{2D} + \left(\frac{v^2}{4D^2} + \frac{s + \mu/R}{D/R}\right)^{1/2}\right]}$$

$$+ \frac{\frac{vC_0}{D}\exp(-t_0s)\exp\left[\frac{vz}{2D} - z\left(\frac{v^2}{4D^2} + \frac{s + \mu/R}{D/R}\right)^{1/2}\right]}{s\left[\frac{v}{2D} + \left(\frac{v^2}{4D^2} + \frac{s + \mu/R}{D/R}\right)^{1/2}\right]}$$

$$\frac{\frac{v}{D} \left( \frac{\gamma}{\mu} - C_i \right) \exp \left[ \frac{vz}{2D} - z \left( \frac{v^2}{4D^2} + \frac{s + \mu/R}{D/R} \right)^{1/2} \right]}{(s + \mu/R) \left[ \frac{v}{2D} + \left( \frac{v^2}{4D^2} + \frac{s + \mu/R}{D/R} \right)^{1/2} \right]} + \frac{\gamma/R}{s(s + \mu/R)} + \frac{C_i}{s + \mu/R} \quad (50)$$

La Transformada Inversa de Laplace del primer término en la ecuación (50) puede ser obtenida por dejar  $p = s, h = v/(2D), k = D/R$  y  $\alpha = \mu/R + v^2/(4DR)$  en ecuación 31 del apéndice A de Carslaw y Jaeger (1959), y subsecuentemente usando  $a = -\mu/R - v^2/(4DR)$  en ecuación (29.2.12) de Abramowitz y Stegun (1970). La siguiente expresión fue obtenida por este término:

$$I_1(z, t) = (C_0 - \gamma/\mu)A(z, t) \quad (51)$$

Donde  $A(z, t)$  es dada por la ecuación (33) y (35) en el texto.

La inversa del segundo término en ecuación (50) sigue inmediatamente por el primer término y ecuación (51) por haciendo uso de la ecuación (29.2.15) de Abramowitz y Stegun (1970):

$$I_2(z, t) = \begin{cases} 0 & 0 < t \leq t_0 \\ -C_0 A(z, t - t_0) & t > t_0 \end{cases} \quad (52)$$

La Transformada Inversa en el tercer término en ecuación (50) puede ser obtenida por la primera ecuación considerada (42) sin los dos tipos de términos, i.e.:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} - R \frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (53)$$

La solución de la Transformada de Laplace de esta ecuación sujeta para alguna condición inicial y frontera como antes, pero con  $C_i = 0$  en ecuación (43), y con  $C_0 = 1$  y  $t_0 \rightarrow \infty$  en ecuación (44) (i.e. una solución continua), está dada por:

$$\bar{c}(z, s) = \frac{\frac{v}{D} \exp \left[ \frac{vz}{2D} - z \left( \frac{v^2}{4D^2} + \frac{s + \mu/R}{D/R} \right)^{1/2} \right]}{s \left[ \frac{v}{2D} + \left( \frac{v^2}{4D^2} + \frac{s}{D/R} \right)^{1/2} \right]} \quad (54)$$

La solución directa de la ecuación (53) sujeta para estas algunas condiciones iniciales y de frontera, sin embargo, se sabe (Lindstrom et al., 1967):

$$c(z, t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{Rz - vt}{2(DRt)^{1/2}} \right] + \left( \frac{v^2 t}{\pi RD} \right)^{1/2} \exp \left[ -\frac{(Rz - vt)^2}{4DRt} \right] - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{vz}{D} + \frac{v^2 t}{DR} \right) \exp(vz/D) \operatorname{erfc} \left[ \frac{Rz + vt}{2(DRt)^{1/2}} \right] \quad (55)$$

La ecuación (55) es por lo tanto la Transformada Inversa de ecuación (54). Aplicación de la ecuación (29.2.12) de Abramowitz y Stegun (1970) para

ecuaciones (54) y (55) principales ahora directamente para la inversa de Laplace del tercer término en ecuación (50):

$$I_3(z, t) = \left( \frac{\gamma}{\mu} - C_i \right) \exp \left( -\frac{\mu t}{R} \right) \left\{ \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{Rz - vt}{2(DRt)^{1/2}} \right] + \left( \frac{v^2 t}{\pi RD} \right)^{1/2} \exp \left[ -\frac{(Rz - vt)^2}{4DRt} \right] - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{vz}{D} + \frac{v^2 t}{DR} \right) \exp(vz/D) \operatorname{erfc} \left[ \frac{Rz + vt}{2(DRt)^{1/2}} \right] \right\} \quad (56)$$

La transformada inversa del cuarto y quinto termino en la ecuación (50) seguida de las ecuaciones (29.3.12) y (29.3.8) de Abramowitz y Stegun (1970):

$$I_4(z, t) = \frac{\gamma}{\mu} [1 - \exp(-\mu t / R)] \quad (57)$$

$$I_5(z, t) = C_i \exp(-\mu t / R) \quad (58)$$

La transformada inversa de la ecuación (50), la cual es la solución de las ecuaciones (42) a (45), está dada por lo tanto por (ver también ecuaciones (32)-(35):

$$c(z,t)=I_1(z,t)+I_2(z,t)+I_3(z,t)+I_4(z,t)+I_5(z,t) \quad (59)$$

Entonces finalmente la solución analítica modificada van Genuchten usando transformadas de Laplace [22] es:

$$c(z,t) = \begin{cases} (C_0 - \gamma/\mu)A(z,t) + B(z,t) & 0 < t \leq t_0 \\ (C_0 - \gamma/\mu)A(z,t) + B(z,t) - C_0 A(z,t-t_0) & t > t_0 \end{cases} \quad (60)$$

donde

$$A(z,t) = \frac{(v) \operatorname{erfc}\left(\frac{zR-ut}{\sqrt{4DRt}}\right) \exp\left(\frac{(v-u)z}{2D}\right)}{(v+u)} + \frac{(v) \operatorname{erfc}\left(\frac{zR+ut}{\sqrt{4DRt}}\right) \exp\left(\frac{(v+u)z}{2D}\right)}{(v-u)} + \frac{(v^2) \operatorname{erfc}\left(\frac{zR+ut}{\sqrt{4DRt}}\right) \exp\left(\frac{zv}{D} - \frac{t\mu}{R}\right)}{2\mu D} \quad (61)$$

$$B(z,t) = \left(\frac{\gamma}{\mu} - Ci\right) \left( \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{zR-ut}{\sqrt{4DRt}}\right) \left(\frac{v^2 t}{DR} + \frac{zv}{D} + 1\right) \exp\left(\frac{zv}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{zR+ut}{\sqrt{4DRt}}\right)}{2} + \exp\left(-\frac{(zR-ut)^2}{4DRt}\right) \left(\sqrt{\frac{v^2 t}{\pi DR}}\right) \right) \times \exp\left(-\frac{vt}{R}\right) + \frac{\gamma}{\mu} + \left(Ci - \frac{\gamma}{\mu}\right) \exp\left(-\frac{t\mu}{R}\right) \quad (62)$$

y

$$u = v \sqrt{\frac{4\mu D}{v^2} + 1} \quad (63)$$

Las variables necesarias y aplicadas en el modelo para describir el sistema incluyen los siguientes parámetros:

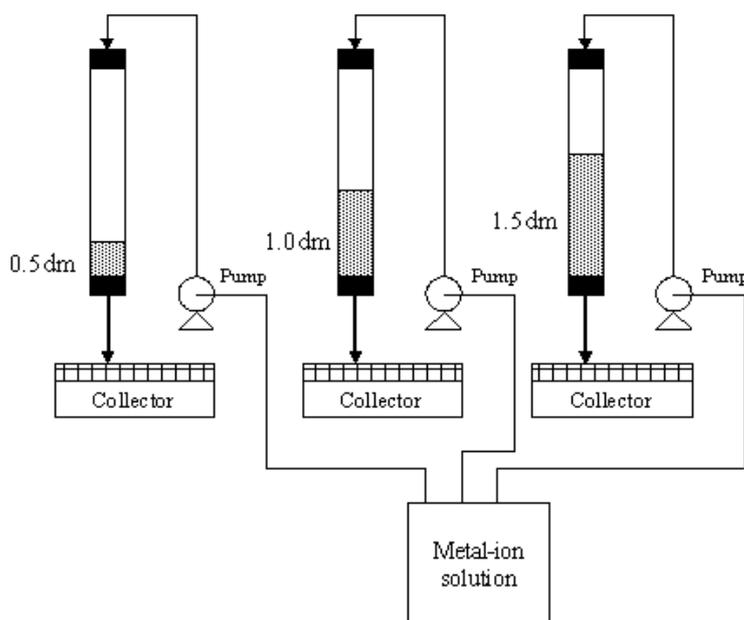
- Condiciones de operación tal como Co, concentración de metal a la entrada ( $\text{mg dm}^{-3}$ ); t, tiempo (minutos); Q, velocidad de flujo ( $\text{dm}^{-3} \text{min}^{-1}$ ).

- Propiedades físicas del bioadsorbente tales como  $\rho_{ads}$ , densidad ( $\text{mg dm}^{-3}$ );
- Características de la columna empacada tales como diámetro interno (dm), A, área de sección transversal ( $\text{dm}^2$ ),  $\varepsilon$ , porosidad; z longitud de cama en la columna (dm); v, velocidad del agua en el poro,  $v = Q/A\varepsilon$  ( $\text{dm min}^{-1}$ ).

El modelo propuesto fue validado utilizando los datos experimentales de la adsorción de Cr(IV) sobre la biomasa de agave lechuguilla, utilizando el diagrama

experimental presentado en la figura 4 y bajo las condiciones experimentales que se muestran en la Tabla 1. Los datos experimentales se muestran graficados en la figura 5. Los datos generados por el modelo fueron generados mediante el uso de el programa de computación *Mathematica* 4.1 (Wolfram Research, Inc.).

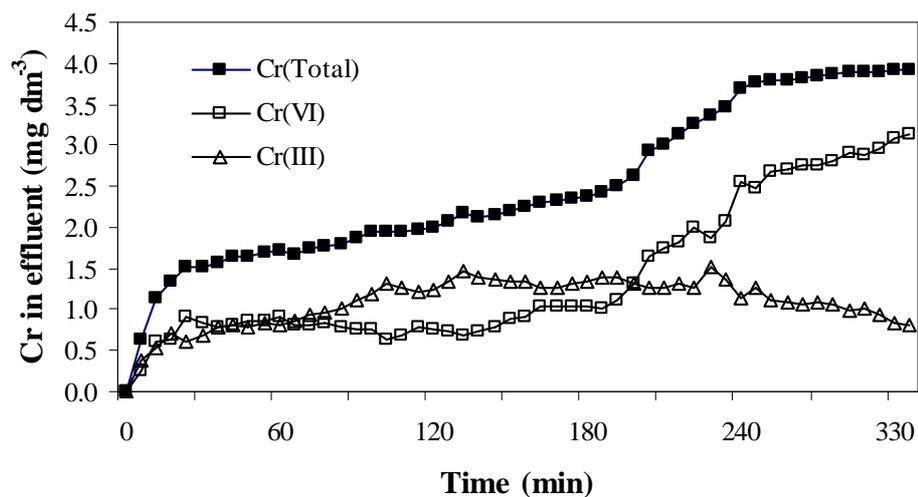
La comparación de los datos experimentales y los generados por el modelo propuesto se muestran en la Figura 6.



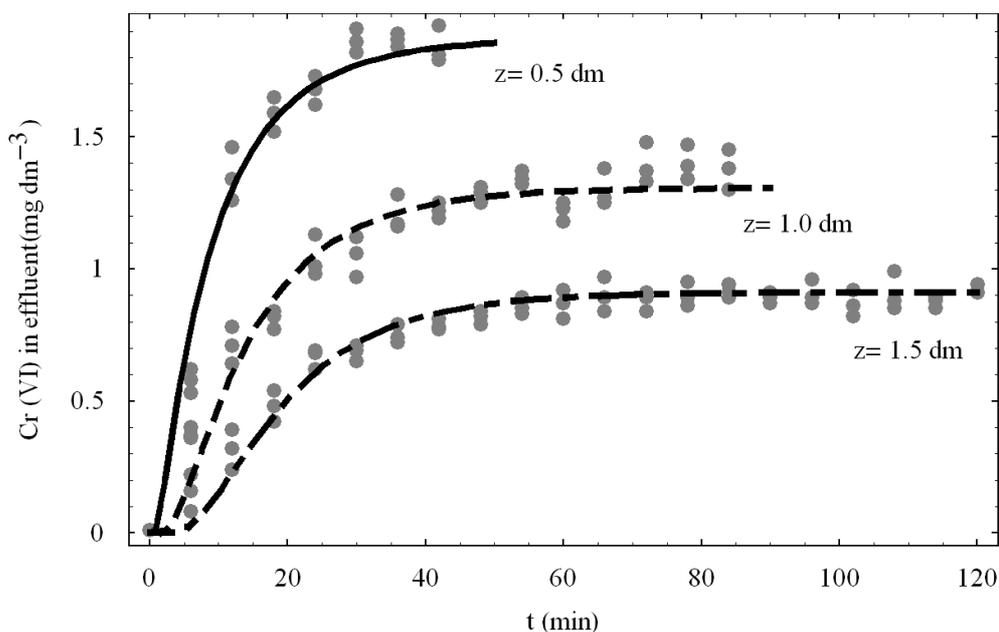
**Figura 4.** El diagrama esquemático del dispositivo experimental de laboratorio la validación del modelo propuesto para la bioadsorción del Cr(VI).

**Tabla 1:** Las condiciones operacionales de las columnas experimentales para el Cr(VI)

Metal de entrada	Cr(VI)
Bioadsorbente	Agave lechuguilla
Concentración de entrada, $C_0$	$4.0 \text{ mg dm}^{-3}$
Flujos, $Q$	$1, 2, 3 (10^{-3}) \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$
Densidad de la lechuguilla, $\rho_{ads}$	$8.7 (10^5) \text{ mg dm}^{-3}$
Diámetro interno de las columnas	$0.07 \text{ dm}$
Porosidad del lecho, $\varepsilon$	$0.25$
Longitud del lecho fijo, $z$	$0.5, 1, 1.5 \text{ dm}$
pH	$\text{pH } 2$



**Figura 5.** Curvas de bioadsorción para la especie del cromo en el efluente de la columna con una la longitud de la cama de  $1.5 \text{ dm}$ ,  $10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  el flujo,  $4 \text{ mg dm}^{-3}$  concentración y  $\text{pH } 2$ .



**Figura 6:** Comparación de los datos experimentales de la absorción del Cr(VI) por la biomasa de agave lechuguilla con los resultados experimentales. Los perfiles obtenidos con el modelo propuesto se presentan con diversas líneas y los puntos denotan los valores experimentales para las longitudes de la cama de (—) 0.5, (---) 1, y (- - -) 1.5 dm; flujo,  $10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; pH 2, y Co,  $4 \text{ mg dm}^{-3}$ .

La comparación de los resultados experimentales obtenidos con los generados por el modelo propuesto valida adecuadamente su efectividad.

### Conclusiones

El modelo propuesto y la solución analítica del mismo mediante el uso de las transformadas de Laplace es una excelente herramienta para el futuro diseño y operación de columnas de lecho fijo para la remoción y reducción química del Cr(VI).

La habilidad desarrollada en la aplicación de conceptos matemáticos para la interpretación y generación de un modelo de transferencia de masa en el complejo proceso de la bioadsorción fue excelente. Además fortalece con ello la formación profesional del futuro profesionista del área de las matemáticas.

## Referencias

- Abramowitz M. and Stegun I. 1970. *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, Inc., New York.
- Acosta, I., X. Rodríguez, C. Gutiérrez y M.G. Moctezuma-Zarate. 2004. Biosorption of Chromium (VI) from aqueous solutions onto fungal biomass, *Bioinorganic Chemistry Applications*: 2 (1,2) 1-7.
- Álvarez, S.G., M. Maldonado, M. Gerth, y P. Kusch, 2004. Caracterización de agua residual de curtiduría y estudio del lirio acuático en la recuperación de Cromo, *Inf. Tecnol*: 15 (3), 75-80.
- Atkinson, B.W. Bux F. and Kasan Hc. 1998. *Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents*. Elsevier Science, Vol 24, No 2, pp. 129-135.
- Ataie-Ashtiani, B., Lockington and D.A., Volker, R.E. 1999. Truncation errors in finite difference models for solute transport equation with first-order reaction. *Journal of Contaminant Hydrology* 35, 409-428.
- Bishnoi, N. R.; Bajaj, M.; Sharma, N.; Gupta, A. 2004. Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. *Bioresource Technol.*, 91 (3), 305-307.
- Bohart, G. and Adams, E.Q. 1920. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of American Chemical Society* 42, 523-544.
- Brian, B.F., Zwiebel, I and Artigue, R. S. 1987. Numerical Simulation of Fixed-Bed Adsorption Dynamics by the Method of Lines, *AICHE symp. Series*, 83 (259), 80-86.
- Campos, J., M. Martínez-Pacheco y C. Cervantes. 1995. Hexavalent chromium reduction by a chromate-resistant *Bacillus* sp strain, *Antonie van Leeuwenhoek*: 68, 203-208.
- Carslaw, H.S. & Jaeger, J.C. 1959. *Conduction of Heat in Solids*. London: Oxford at the Clarendon Press.
- Chen, T.L. and Hsu J.T. 1987. Prediction of Breakthrough Curves by the application of fast fourier transform, *AICHE Journal*, 33 (8) 1387-1390.
- Cervantes, C., J. Campos-García, S. Devars, F. Gutiérrez-Corona, H. Loza-Tavera, J.C. Torres-Guzmán y R. Moreno-Sánchez. 2001. Interactions of chromium with microorganisms and plants, *FEMS Microbiology Review* 25, 333-347.
- Clark, R.M. 1987. Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. *Environmental Science and Technology* 21, 573-580.
- Cotton, F.A. y G. Wilkinson. 1980. *Advanced Inorganic Chemistry*, 4<sup>a</sup> Ed. Chichester, Uk; John Wiley&Sons.
- Gardea-Torresdey, J.L., Tiemann, K.J., Armendáriz, V., Bess-Oberto, L., Chianelli, R.R., Rios, J., Parsons J.G. and Gamez G. 2000. Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of *Avena monida* (Oat) biomass. *Journal of Hazardous Materials* 80, 175- 88.
- Garg, V. K., Gupta, R., Kumar, R. and Gupta, R. 2004. Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust. *Bioresource Technology* 92: 79-81.
- Hamed, A.M. 2002. Theoretical and experimental study on the transient adsorption characteristics of a vertical packed porous bed. *Renewable Energy* 27, 525-541.
- Hossain, M.A. 1999. Modeling advectivedispersive transport with reaction: an accurate explicit finite difference model. *Applied Mathematics and Computation* 102, 101-108.
- Hossain, M.A. and M.E. Barber. 2000. Optimized Petrov-Galerkin Model for Advective-Dispersive Transport, *Applied Mathematics and Computation*, 115:1-10.
- Hossain, M.A. and M.R. Taha. 2000. Simulating Advective-Dispersive Transport by Finite Elements: Criteria for Accuracy of

an Explicit Runge-Kutta Method. *Applied Mathematics and Computation*, 112:309-316.

Johnson, G.W. and Kapner, R.S. 1990. The dependence of axial dispersion on non-uniform flows in bed of uniform packing. *Chemical Engineering Science* 45, 3329-3339.

Kraft, A. y Zuber A. 1978. On the physical meaning of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions, *Chem. Eng. Sci.* 33, 1471-1480.

Kratochvil, D., Pimentel, P. and Volesky, B. 1998. Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent. *Environmental Science and Technology* 32, 2693-2698.

Lindstrom F.T., Haque R., Freed V.H. and Boersma L. 1967. Theory on the movement of some herbicides in soils, Linear diffusion and convection of chemicals in soils, *Environ. Sci. Technol.* 1, pp. 561-565.

Lehmann, M., Zouboulis, A.I. and Matis, K.A. 2001. Modelling the adsorption of metals from aqueous solution on goethite fixedbeds. *Environmental Pollution* 113, 121-128.

Losi, M.E., C. Amrhein, y W.T. Frankenberger. 1994. Environmental biochemistry of Chromium, *Rev Environ Contam Toxicol*: 136, 91-131.

Mabbett, A., Y. Ping, J. Peter, G. Farr, y L. Macaskie. 2004. Reduction of Cr (VI) by "palladized" biomass of *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 29577, *Biotechnology and Bioengineering*, 87 (1), 104-109.

McLean, J. y T.J. Beveridge. 2001. Chromate reduction by a pseudomonad isolated from a site contaminated with chromated copper arsenate, *Appl Environ Microbiol*: 67, 1076-1084.

Ogata, A., and R.B. Banks. 1961. A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media,

*United States Geological Survey*, Professional Paper No. 411-A.

Parker J.C. y van Genuchten, M.Th. 1984. Flux-Averaged and Volume-Averaged Concentrations in Continuum Approaches to Solute Transport. *Water. Resour. Res.*, 20, 866-872.

Raghavan, N.S., and Ruthven, D.M. 1983. Numerical Simulation of a Fixed-Bed Adsorption Column by Method of Orthogonal Collocation, *AIChE Journal*, 29 (6) 922-925

Ramírez-Ramírez, R., C. Calvo-Méndez, M. A. Avila-Rodríguez, P. Lappe, M. Ulloa, R. Vázquez-Juárez y J.F. Gutiérrez-Corona. 2004. Cr(VI) reduction in a Chromate-resistant strain of *Candida maltosa* isolated from the leather industry, *Antonie van Leeuwenhoek*: 85, 63-68.

Ruthven D.M. 1985. *Principles of adsorption and Adsorption Process*, John Wiley and Sons.

Rasmuson, A. and Neretnieks, I., 1980 Exact solution of a model for diffusion in particles and longitudinal dispersion in packed beds, *AIChE Journal* 29(4), 686-690.

Romero-González J., Cano-Rodríguez I, Walton J.C., Peralta-Videa J. R., Rodríguez E.

y Gardea-Torresdey J. L.. 2005. A model to describe the adsorption and reduction of Cr (VI). From an aqueous solution by agave lechuguilla biomass. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* vol. 4 , 261-272

Serrano, S.E. 2001. Solute transport under nonlinear sorption and decay. *Water Research* 35, 1525-1533.

Sağ, Y. and Aktay, Y. 2001. Application of equilibrium and mass transfer model to dynamic removal of Cr(VI) ions by Chitin in packed column reactor. *Process Biochemistry* 36, 1187-1197.

Sauty J.P. 1980. An analysis of hydrodispersive transfer in aquifers, *Wat. Resour. Res.* 16 (1), pp. 145-158

Van Zee, G., Veenstra, R. and de Graauw, J. 1995. Axial dispersion in packed

fiber beds. *The Chemical Engineering Journal* and the *Biochemical Engineering Journal*, 58, 245-250.

Van Genuchten, M.Th. 1981. Analytical solutions for chemical transport with simultaneous adsorption, zero-order production and first-order decay. *Journal of Hydrology* 49, 213-233.

Van Genuchten, M. Th. and Alves W. J.. 1982. Analytical Solutions of the One-Dimensional Convective-Dispersive Solute Transport Equation. United States Department of Agriculture, *Agricultural Research Service, Technical Bulletin* 1661.

Veglio, F., Beolchini, F. 1997. Removal of toxic metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44, 301-316.

Viti, C., A. Pace, y L. Giovenetti. 2003. Characterization of Cr(VI)-resistant

bacteria isolated from Chromium-contaminated soil by tannery activity, *Current Microbiology*: 46, 1-5.

Volesky, B. 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century *Hydrometallurgy* 59 (2-3) , 203-216.

Volesky, B. 2003 *Sorption and Biosorption, BV Sorbex*, Montreal, Canada.

Yang, r.T. 1987. *Gas separation by adsorption processes*, Butter-worths series in Chemical Engineering.

Zhang, H., Cheng, D. 2000. Mathematical model for a fixed bed adsorptive reactor. *Carbon* 38, 877-880.

Zouboulis, A.I., K.A. Kydros y K.A. 1995. Matis. Removal of hexavalent Chromium anions from solutions by pyrite fines, *Wat Res*: 29 (7), 1755-1760.

