



# UNIVERSIDAD DE CUENCA

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Carrera de Ingeniería Química**

**Evaluación de los mecanismos de transferencia de masa en el proceso de adsorción de manganeso con bagazo de caña de azúcar en columna de lecho fijo.**

Trabajo previo a la obtención del título de Ingeniero Químico.

**Autora:**

Nelly Susana Reinoso Coyago.

CI: 0106644149

**Directora:**

Luisa Mayra Vera Cabezas

CI: 0151512225

Cuenca-Ecuador

17-03-2022

## RESUMEN

El uso de bagazo de caña de azúcar como bioadsorbente de diversos contaminantes constituye una alternativa prometedora para su eliminación. Actualmente existen estudios sobre la remoción de:  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ , acetaminofén, entre otros. El presente trabajo de investigación simuló 3 modelos de transferencia de masa intraparticular para la bioadsorción de  $\text{Mn}^{+2}$  utilizando bagazo de caña de azúcar. Primero se realizaron pruebas a escala de laboratorio en columnas de lecho fijo para obtener las curvas de ruptura experimentales y posteriormente se utilizó el software Comsol Multiphysics para simular las curvas mediante la implementación de las ecuaciones que rigen cada modelo de transferencia de masa intraparticular propuesto: difusión de poro y superficie (Pore Surface Difusion Model) por sus siglas en inglés PSDM que indica que en el interior de los poros las partículas de soluto adsorbido se transportan a través de la superficie interna del poro y al interior de los poros sin tocar la superficie. El modelo difusión de superficie homogénea (Homogeneous Surface Difusion Model) por sus siglas en inglés HSDM; indica que únicamente el soluto se transporta a través de la pared interior del poro y finalmente el modelo de difusión de poros (Pore Difusion Model) por sus siglas en inglés PDM; indica que el soluto se transporta al interior del poro sin tocar la superficie interna del mismo.

El proceso de bioadsorción de  $\text{Mn}^{+2}$  en columna de lecho fijo logró un 71,83% de remoción con un  $q_s$  de  $4,026 \text{ mg/g}$  ( $\text{mg}$  de iones  $\text{Mn}^{+2}$  retenidos en la operación por gramo de bioadsorbente) con una concentración inicial de  $4,97 \text{ mg/L}$ , caudal de alimentación de  $10 \text{ mL/min}$  y una altura de lecho de  $34 \text{ cm}$  demostrando que el bagazo de caña de azúcar tiene un alto potencial para ser usado como bioadsorbente en el proceso de eliminación de manganeso de las aguas de planta de tratamiento de agua potable Tixán. También se determinó que el modelo de difusión intraparticular que más influye en el proceso es HSDM (Difusión de superficie); no obstante, los modelos PSDM (Difusión de Poro y Superficie) y PDM (Difusión de poro) presentan un alto grado de ajuste. El coeficiente de correlación  $R^2$  osciló entre (0.815-0.986) con respecto a las curvas experimentales; este efecto se debe a que las correlaciones para la determinación de los coeficientes de transferencia de masa son empíricas y es muy complejo encontrar correlaciones que se ajusten a la realidad de la dinámica de adsorción; sin embargo, se logró simular curvas muy similares a las curvas experimentales. Finalmente, la similitud en los resultados de los tres modelos de difusión intraparticular; es decir la poca significancia entre las 3 curvas simuladas indica que se



deben aplicar otras ecuaciones empíricas para la determinación de los coeficientes de transferencia de masa y así obtener resultados de mayor exactitud.

**Palabras Clave:** Bagazo. Caña de azúcar. Manganeso. Simulación, Bioadsorción.

## ABSTRACT

The use of sugarcane bagasse as a bioadsorbent for various pollutants constitutes a promising alternative for its elimination; Currently there are studies on the removal of:  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ , acetaminophen, among others. The present research work simulated 3 intraparticle mass transfer models for  $\text{Mn}^{+2}$  bioadsorption using sugarcane bagasse. Laboratory-scale tests were first performed on fixed-bed columns to obtain the experimental rupture curves and later the Comsol Multiphysics software was used to simulate the curves by implementing the equations that govern each proposed intraparticle mass transfer model: PSDM (Diffusion of pore and surface) which indicates that inside the pores the adsorbed solute particles are transported through the internal surface of the pore and into the pores without touching the surface. The HSDM (Surface Diffusion) model indicates that only the solute is transported through the inner pore wall and finally the PDM (Pore Diffusion) model indicates that the solute is transported into the pore without touching the inner surface of the pore.

The  $\text{Mn}^{+2}$  bioadsorption process in a fixed bed column achieved 71.83% removal with a capacity of 4.026 mg / g (mg of  $\text{Mn}^{+2}$  ions per gram of adsorbent) with an initial concentration of 4.97 mg / L, feed flow rate of 10 mL/min demonstrating that sugarcane bagasse has a high potential to be used as a bioadsorbent in the process of eliminating manganese from the waters of the Tixán drinking water treatment plant. It was also determined that the intraparticle diffusion model that most influences the process is HSDM (Surface Diffusion); however, the PSDM (Pore and Surface Diffusion) and PDM (Pore Diffusion) models show a high degree of fit. The correlation coefficient  $R^2$  ranged between (0.815-0.986) with respect to the experimental curves; This effect is due to the fact that the correlations for the determination of the mass transfer coefficients are empirical and it is very complex to find correlations that adjust to the reality of the adsorption dynamics; however, very similar curves to the experimental curves were simulated.

Finally, the similarity in the results of the three intraparticle diffusion models; that is, the little significance between the 3 simulated curves indicates that other empirical equations must be applied to determine the mass transfer coefficients and thus obtain more accurate results.

**Key words:** Sugarcane. Bagasse. Manganese. Simulation. Bioadsorption.



## ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN .....	2
ABSTRACT .....	4
ÍNDICE DE CONTENIDO .....	5
INDICE DE FIGURAS.....	8
INDICE DE TABLAS.....	11
CLÁUSULAS.....	12
NOMENCLATURA.....	14
DEDICATORIA .....	17
AGRADECIMIENTOS.....	18
1. INTRODUCCIÓN.....	19
2. MARCO TEÓRICO.....	20
2.1. Minerales en el Agua.....	20
2.2. Manganeseo .....	20
2.3. El manganeseo en el agua y problemas que causa en el proceso de potabilización. .....	21
2.4. Procesos de remoción de (Mn <sup>+2</sup> ) de efluentes de agua. ....	22
2.5. Tecnología de Adsorción.....	24
2.6. <i>Factores que afectan el proceso de adsorción en sistemas sólido-líquido.....</i>	27
2.7. Adsorbentes utilizados para remover Mn (II) .....	28
2.7.1. <i>Carbón activado.....</i>	28
2.7.2. <i>Polímeros.....</i>	29
2.7.3. <i>Minerales naturales .....</i>	30
2.7.4. <i>Residuos agrícolas y biomasa microbiana animal.....</i>	31
2.7.5. Bagazo de caña de azúcar utilizado como adsorbente para la remoción de contaminantes.....	33
2.8. Adsorción en continuo y en batch. ....	34
2.9. <i>Adsorción en Columna de lecho fijo.....</i>	36



2.10. Curvas de ruptura en columna de lecho fijo. ....	38
2.11. Efecto de parámetro de adsorción en el punto de ruptura y de agotamiento. ....	40
2.12. Factores que influyen en el proceso de adsorción de manganeso en columna. .	41
2.13. Transferencia de masa en el proceso de adsorción. ....	41
2.14. Modelamiento matemático de una columna de adsorción en lecho fijo. ....	44
2.14.1. Ecuación macroscópica de conservación de masa. ....	44
2.14.2. Cinética adsorción .....	44
2.14.2.1. Modelo difusional de película líquida LDF (Linear Driving Forcing). ....	45
2.14.2.2. Modelo de difusión de poro PDM (Pore Difusion Model) .....	47
2.14.2.3. Modelo de difusión de sólidos SDM (Solid Difusion Model). ....	48
2.14.2.4. Modelo de difusión de superficie homogénea HSDM (Homogeneous Surface Difusion Model) .....	49
2.14.2.5. Modelo de difusión de poro y superficie PSDM (Pore Surface Difusion Model) .....	50
2.14.3. Relaciones de equilibrio o isothermas de adsorción. ....	51
Isotermas de adsorción. ....	51
2.14.3.1. Isotherma de Freundlich: .....	51
2.14.3.2. Isotherma de Langmuir. ....	52
2.14.3.3. Modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich. ....	53
2.15. Modelos utilizados para simular curvas de ruptura. ....	53
3. METODOLOGÍA .....	55
3.1. Ecuación de balance de materia para un soluto en una columna de adsorción. ....	55
3.2. Modelo de difusión de superficie y volumen de poro. ....	57
3.3. Modelo de difusión de superficie .....	59
3.4. Modelo de difusión de poros .....	59
3.5. Acoplamiento de los modelos Difusionales en forma de ecuaciones en Comsol Multiphysics. ....	60
3.6. Modelo difusión Poro y superficie .....	61



3.6. Modelo de difusión de Superficie. ....	63
3.7. Modelo de difusión de Poros.....	63
3.8. Cálculo de parámetros de transferencia. ....	64
3.9. Datos Experimentales del proceso de bioadsorción en columna de Mn <sup>+2</sup> utilizando como adsorbente bagazo de caña de azúcar. ....	67
3.10. Simulación en Comsol Multiphysics.....	69
3.11. Análisis del error.....	70
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	73
4.1. Efecto de parámetros de adsorción en columna sobre el proceso de bioadsorción de Mn <sup>+2</sup> .....	73
4.1.1. Efecto de la variación de caudal de alimentación.....	73
4.1.2. Efecto de la altura del lecho de la columna sobre la bioadsorción de Mn <sup>+2</sup> . ....	75
4.2. Simulación en Comsol Multiphysics.....	76
4.2.1. Estudio de los modelos PSDM, HSDM Y PDM. ....	76
4.3. Análisis general de los modelos de difusión intraparticulares.....	96
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	99
5.1. Conclusiones .....	99
5.2. Recomendaciones.....	101
5. BIBLIOGRAFÍA.....	102

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Diagrama de la composición nuclear y configuración electrónica de un átomo de manganeso. <i>Fuente:</i> (Science, 2021).....	21
<b>Figura 2.</b>	Proceso de adsorción <i>Fuente:</i> (Worch, 2012) .....	25
<b>Figura 3.</b>	Formación de película alrededor de una partícula de adsorbente. <i>Fuente:</i> (Rudi et al., 2020) .....	25
<b>Figura 4.</b>	Representación de la interacción de fuerzas en procesos de adsorción física y química. <i>Fuente:</i> (Rudi et al., 2020).....	26
<b>Figura 5.</b>	Diferencias entre adsorción por lotes y adsorción en columna de lecho fijo. <i>Fuente:</i> (Patel, 2021).....	35
<b>Figura 6.</b>	Pasos involucrados en el proceso de adsorción. <i>Fuente:</i> (Patel, 2019) ..	36
<b>Figura 7.</b>	Curva de ruptura. <i>Fuente:</i> (Patel, 2019) .....	37
<b>Figura 8.</b>	Proceso de transporte de adsorbato en una columna de lecho fijo. <b>Fuente:</b> (Armijo, 2017). .....	41
<b>Figura 9.</b>	Diagrama esquemático de la conservación de masa de un volumen de control. <i>Fuente:</i> (Z. Xu et al., 2013).....	42
<b>Figura 10.</b>	Diagrama esquemático de difusión de película, difusión de poro y difusión superficial <i>Fuente:</i> (Inglezakis et al., 2020).....	43
<b>Figura 11.</b>	Diagrama esquemático de difusión de Knudsen, <i>Fuente:</i> (Krishna, 1993)	43
<b>Figura 12.</b>	Diagrama esquemático de difusión de Poro, <i>Fuente:</i> (B. Liu et al., 2010)	48
<b>Figura 13.</b>	Diagrama esquemático de difusión de Superficie, <i>Fuente:</i> (B. Liu et al., 2010)	50
<b>Figura 14.</b>	Diagrama esquemático de difusión de Poro y superficie. <i>Fuente:</i> (B. Liu et al., 2010)	51
<b>Figura 15.</b>	Esquema del proceso de adsorción en la columna de adsorción.(Souza et al., 2017)	55
<b>Figura 16.</b>	Difusión intraparticular de un soluto al interior del poro de una partícula adsorbente. (Souza et al., 2017) .....	57



<b>Figura 17.</b> Geometría 1D implementada en Comsol cuyo Dominio es la longitud de la columna de adsorción. (Fuente Propia). .....	69
<b>Figura 18.</b> Mallado de la columna de adsorción. (Fuente propia).....	70
<b>Figura 19.</b> Efecto de la variación de caudal sobre el proceso de bioadsorción de $Mn^{+2}$ (Fuente Propia).....	73
<b>Figura 20.</b> Efecto de la variación de altura del lecho sobre el proceso de bioadsorción de $Mn^{+2}$ (Fuente Propia) .....	75
<b>Figura 21.</b> Concentración CA vs Tiempo (min) Modelos Difusionales PSDM, HSDM Y PDM comparado con el proceso de adsorción experimental. (Fuente Propia) .....	77
<b>Figura 22.</b> Concentración CA a lo largo de la columna de adsorción a diferentes tiempos. (Fuente Propia) .....	77
<b>Figura 23.</b> Comparación C/C0 Modelo PVSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia)	78
<b>Figura 24.</b> Comparación C/C0 Modelo HSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia)	78
<b>Figura 25.</b> Comparación C/C0 Modelo PDM con Datos experimentales. (Fuente Propia)	79
<b>Figura 26.</b> Concentración CA vs Tiempo (min) Modelos Difusionales PSDM, HSDM Y PDM comparado con el proceso de adsorción experimental. (Fuente Propia). .....	81
<b>Figura 27.</b> Concentración CA a lo largo de la columna de adsorción. (Fuente Propia).	81
<b>Figura 28.</b> Comparación C/C0 Modelo PVSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia).	82
<b>Figura 29.</b> Comparación C/C0 Modelo HSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia).	82
<b>Figura 30.</b> Comparación C/C0 Modelo HSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia).	83
<b>Figura 31.</b> Concentración CA vs Tiempo (min) Modelos Difusionales PSDM, HSDM Y PDM comparado con el proceso de adsorción experimental. (Fuente Propia) .....	85

- Figura 32.** Concentración CA en el minuto 60 vs Longitud de la columna. (Fuente Propia). 85
- Figura 33.** Comparación C/C0 Modelo PVSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia). 86
- Figura 34.** Comparación C/C0 Modelo HSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia). 86
- Figura 35.** Comparación C/C0 Modelo PDM con Datos experimentales. (Fuente Propia). 87
- Figura 36.** Concentración CA vs Tiempo (min) Modelos Difusionales PSDM, HSDM Y PDM comparado con el proceso de adsorción experimental. (*Fuente Propia*). ..... 89
- Figura 37.** Concentración CA a lo largo de la columna de adsorción. (Fuente Propia). 89
- Figura 38.** Comparación C/C0 Modelo PSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia). 90
- Figura 39.** Comparación C/C0 Modelo HSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia). 90
- Figura 40.** Comparación C/C0 Modelo PDM con Datos experimentales. (Fuente Propia). 91
- Figura 41.** Concentración CA vs Tiempo (min) Modelos Difusionales PSDM, HSDM Y PDM comparado con el proceso de adsorción experimental. (*Fuente Propia*). ..... 93
- Figura 42.** Concentración CA a lo largo de la columna de adsorción. (Fuente Propia). 93
- Figura 43.** Comparación C/C0 Modelo PSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia). 94
- Figura 44.** Comparación C/C0 Modelo HSDM con Datos experimentales ..... 94
- Figura 45.** Comparación C/C0 Modelo PDM con Datos experimentales. (Fuente Propia). 95

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla1.</b>	Valores de parámetros para el cálculo de $D_{ab}$ .(Fuente Propia).....	65
<b>Tabla2.</b>	Comparación del tamaño de ion manganeso y la partícula de bioadsorbente. 67	
<b>Tabla3.</b>	Datos Experimentales. (Fuente Propia).....	67
<b>Tabla4.</b>	Datos Isoterma de Langmuir a 20 C. (Fuente Propia).....	68
<b>Tabla5.</b>	Constantes de Langmuir. (Fuente Propia).....	68
<b>Tabla6.</b>	Coefficientes de correlación de la isoterma de Langmuir. (Fuente Propia) .	68
<b>Tabla7.</b>	Valores obtenidos de parámetros de transferencia de masa. (Fuente Propia) 69	
<b>Tabla8.</b>	Funciones de Error. (Hokkanen et al., 2018).....	71
<b>Tabla9.</b>	Parámetros experimentales .....	73
<b>Tabla10.</b>	Resultados obtenidos a nivel de laboratorio. (Fuente Propia).....	73
<b>Tabla11.</b>	Resultados obtenidos a nivel de laboratorio. (Fuente Propia).....	75
<b>Tabla12.</b>	Parámetros estadísticos. (Fuente Propia).....	79
<b>Tabla13.</b>	Parámetros estadísticos .....	83
<b>Tabla14.</b>	Resultados de las funciones de error. (Fuente Propia). ....	87
<b>Tabla15.</b>	Resultados de las funciones de error. (Fuente Propia). ....	91
<b>Tabla16.</b>	Resultados de las funciones de error. (Fuente Propia). ....	95
<b>Tabla17.</b>	Modelos de difusión intraparticular de mayor ajuste con los datos experimentales. (Fuente Propia). ....	98



## CLÁUSULAS

### Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio Institucional

---

Nelly Susana Reinoso Coyago en calidad de autor/a y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "Evaluación de los mecanismos de transferencia de masa en el proceso de adsorción de manganeso con bagazo de caña de azúcar en columna de lecho fijo", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca 17 de marzo de 2022

Nelly Susana Reinoso Coyago

C.I: 0106644149



### Cláusula de Propiedad Intelectual

---

Nelly Susana Reinoso Coyago, autora del trabajo de titulación "Evaluación de los mecanismos de transferencia de masa en el proceso de adsorción de manganeso con bagazo de caña de azúcar en columna de lecho fijo", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autora.

Cuenca, 17 de marzo de 2022



---

Nelly Susana Reinoso Coyago.

C.I: 0106644149

### NOMENCLATURA

Simbología	Significado	Simbología	Significado
$A$	Área superficial del adsorbente, $cm^2$	$K_L$	Coefficiente de transferencia de masa externo, $ms^{-1}$
$A_C$	Área de la columna, $m^2$	$P_e$	Número de Peclet
		$r$	Distancia radial, $m$
$b$	Parámetro de a isoterma de Langmuir, $Lmg^{-1}$	$R_p$	Radio de la partícula de adsorbente, $m$
$C_A$	Concentración de $Mn^{+2}$ en la solución acuosa, $mgL^{-1}$	$R_c$	Radio de la columna, $m$
$C_{A0}$	Concentración de $Mn^{+2}$ en la entrada de la columna, $mgL^{-1}$	$R_e$	Número de Reynolds
$C_{A0m}$	Concentración de $Mn^{+2}$ en la entrada de la columna, $molm^{-3}$	$S_c$	Número de Schmid
$C_s$	Concentración de $Mn^{+2}$ al interior de la partícula, $mgL^{-1}$	$S_h$	Número de Sheword
$D_{ab}$	Coefficiente de difusión molecular, $m^2s^{-1}$	$\mu$	Viscosidad dinámica, $kgm^{-1}s^{-1}$
$D_z$	Coefficiente de dispersión axial, $m^2s^{-1}$	$t$	Tiempo, s
$D_{ep}$	Coefficiente de difusión de poro y volumen, $m^2s^{-1}$	$t_s$	Tiempo de saturación, min
$D_s$	Coefficiente de difusión de superficie, $m^2s^{-1}$	$t_s$	Tiempo de ruptura, min
$d_p$	Diámetro de la partícula adsorbente, $m$	$v_z$	Velocidad intersticial, $ms^{-1}$
$D_g$	Parámetro de distribución del soluto	$\varepsilon_B$	Porosidad de la partícula.



$d_l$	Diámetro del lecho, $m$	$\rho_B$	Densidad de la partícula
$h$	Altura del lecho, $m$	$\varepsilon$	Porosidad o fracción vacía de la columna.
$M_s$	Peso molecular del solvente, $gmol^{-1}$	$\alpha_A$	Parámetro de asociación del solvente (agua)
$Mn_w$	Peso molecular de $Mn^{+2}$ , $gmol^{-1}$	$\rho$	Densidad de la solución agua manganeso $kgm^{-3}$
$Q$	Caudal volumétrico, $ml\ min^{-1}$	$\rho_l$	Densidad del lecho
$q$	Concentración de $Mn^{+2}$ en el adsorbente, $mgg^{-1}$	$\tau$	Factor de tortuosidad
$q_s$	Concentración de $Mn^{+2}$ en el punto de saturación, $mgg^{-1}$		
$q_r$	Masa de $Mn^{+2}$ adsorbida en el interior de la partícula en la posición $r$ , $mg$		
$q_m$	Parámetro de la isoterma de Langmuir, $mgg^{-1}$		



## DEDICATORIA

Dedico este trabajo de titulación a Dios que me bendice cada día de mi vida, gracias a su amor infinito puedo dar un paso más en el camino de mi vida y me dio el regalo más grande al permitir que mis padres vivan y tengan una recuperación satisfactoria tras atravesar grandes complicaciones médicas por la pandemia

A mi más grande ejemplo de dedicación, sacrificio y amor incondicional, mi héroe el hombre de mi vida; mi padre Joaquín Reinoso que me enseñó con su ejemplo a ser perseverante, luchar por mis anhelos, pero sobre a pesar de la distancia nunca me dejó sola.

A mi amada mamá, Rosa Coyago, quien me apoyó siempre y creyó en mí, y a lo largo de mi vida me enseñó a ser fuerte, valiente y que todo en la vida puede solucionarse, a ser paciente y a entender que todo lo que sucede en nuestras vidas trae consigo una lección de vida.

A mis hermanos, quienes siempre estuvieron conmigo a pesar de las dificultades y nunca dejaron de creer en mí, gracias por su amor y comprensión.

A David Astudillo por su apoyo incondicional en todas mis decisiones, comprensión, paciencia y amor.

## **AGRADECIMIENTOS**

Mis más sinceros agradecimientos a la Dra. Mayra Vera, directora de mi trabajo de titulación quien me apoyó en todas las etapas del proceso y al Ing. Diego Juela quien fue mi guía y apoyo para la realización de este trabajo.

A mis maestros, quienes me formaron tanto en el ámbito académico como humano.

## 1. INTRODUCCIÓN

El manganeso en el agua representa un problema en la planta de tratamiento de agua potable de Tixán debido a que la precipitación de manganeso provoca obstrucción de las tuberías y filtros de la planta; dificultando el proceso de potabilización (Cedia, 2020). Por esta razón se hace necesaria la búsqueda de nuevos tratamientos para la remoción de este metal. Hoy en día la aplicación de tecnologías de vanguardia que se enfoca en la utilización de la economía circular; propone alternativas amigables con el medio ambiente. Específicamente para la remoción de metales pesados se ha propuesto la aplicación de la tecnología de membranas y biosorción que son de gran interés investigativo. Es así que el bagazo de caña de azúcar es un biosorbente ampliamente utilizado en estudios para la remoción de diversos contaminantes tales como: metales pesados, contaminantes emergentes, etc.

Hoy en día la utilización de herramientas de simulación de procesos permite identificar, predecir y optimizar recursos dando resultados en menor tiempo, por lo que son de gran utilidad. El objetivo principal de este estudio radica en la evaluación de los mecanismos de transferencia de masa que ocurren en la remoción de manganeso del agua; utilizando como bioadsorbente bagazo de caña de azúcar, mediante la comparación de curvas de ruptura experimentales obtenidas a nivel de laboratorio y curvas simuladas con la aplicación del software Comsol Multiphysics. En el que se analizaron los datos experimentales obtenidos a nivel de laboratorio en columnas de lecho fijo y las curvas de ruptura obtenidas de los modelos difusionales intraparticulares: Difusión de Poro y Superficie (Pore Surface Difusion Model por sus siglas en inglés PSDM), Difusión de Superficie (Homogeneous Surface Difusion Model por sus siglas en inglés HSDM) y Difusión de Poros (Pore Difusion Model por sus siglas en inglés PDM). Mismos que abarcan tres ecuaciones principales: ecuación general de transporte para un soluto en un medio poroso, ecuación de la isoterma que mejor se ajusta al proceso de bioadsorción y la ecuación de difusión intraparticular. Para determinar finalmente que mecanismo predomina en el proceso de bioadsorción de  $Mn^{+2}$ .

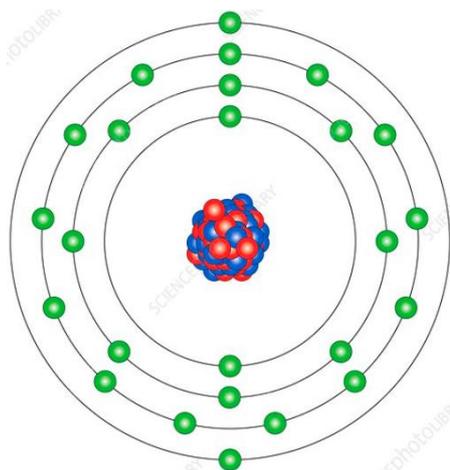
## 2. MARCO TEÓRICO.

### 2.1. Minerales en el Agua.

Las aguas naturales contienen en mayor o menor proporción iones de diferentes metales debido a su ubicación geográfica y condiciones ambientales tales como la meteorización, precipitación atmosférica, etc. Generalmente las aguas superficiales contienen iones de sodio, calcio, magnesio, potasio, cloruros, sulfatos, carbonatos, bicarbonatos, etc. Algunos elementos minoritarios como el silicio, nitrógeno, fósforo, hierro, manganeso son de gran importancia desde el punto de vista biológico (Fernández, 2012).

### 2.2. Manganeso

El manganeso es un metal que se encuentra en gran variedad de rocas, generalmente presenta color gris rojizo. Las principales características químicas de este mineral son: número atómico 25, peso atómico 54.938, configuración electrónica  $4s^23d^5$ , posee 4 modificaciones alotrópicas (formas: alfa, beta, gamma y delta (PubChem, 2021). Además, es el doceavo elemento de mayor abundancia sobre la corteza terrestre cuya concentración estimada es de 0.095%. (Patil et al., 2016). En la **Figura 1** se puede observar la composición nuclear y configuración electrónica del manganeso.



Protones: 25 (color rojo)

Neutrones: 30 (color azul)

Electrones: 25 (color verde)

**Figura 1.** Diagrama de la composición nuclear y configuración electrónica de un átomo de manganeso. *Fuente:* (Science, 2021)

### **2.3. El manganeso en el agua y problemas que causa en el proceso de potabilización.**

Existe un proceso de descarga natural de Mn al medio ambiente debido a la meteorización de rocas ricas en este mineral; cuando el agua entra en contacto con rocas y minerales que contienen manganeso, este ingresa al agua y gradualmente aumenta su concentración. Incluso a niveles muy bajos el Mn provoca manchas, sabor y olor desagradable; se ha comprobado que a una concentración de  $0.05 \text{ mg/L}$  de Mn en el agua, se pueden observar estos problemas (Tom Scherer, 2019). El manganeso posee 6 estados de oxidación (+2, +3, +4, +5, +6 y +7) siendo  $\text{Mn}^{+2}$  el más común en el agua,  $\text{Mn}^{+3}$  es estable únicamente en forma de complejo,  $\text{Mn}^{+5}$  y  $\text{Mn}^{+6}$  no son estables en soluciones neutras y  $\text{Mn}^{+7}$  solo es estable como ion permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ) (Patil et al., 2016).

En la ciudad de Cuenca, la Empresa Pública Municipal de Telecomunicaciones, Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento de Cuenca (ETAPA), abastece de agua potable al cantón Cuenca. Una de sus plantas de tratamiento es Tixán; misma que recibe agua cruda del río Yanuncay con una capacidad nominal de  $800 \text{ L/s}$  y abastece al 40% de la población del cantón. Los continuos deslizamientos naturales de la quebrada el Soroche liberan gran cantidad de sólidos en suspensión y las concentraciones de metales pesados como hierro y manganeso se han incrementado; esto afecta directamente a la calidad de agua de captación. Provocando que se dificulte el proceso de purificación de agua en la planta (Cedia, 2020). Uno de los principales inconvenientes es la oxidación y posterior precipitación de Hierro y Manganeso en partes del proceso de tratamiento del agua tales como la cloración. Debido a esto se produce obstrucción en las tuberías de los filtros de tratamiento de agua constituyendo una problemática para la planta de potabilización.

Además, la presencia de manganeso en el agua provoca otros inconvenientes tales como:

- Produce manchas desagradables en todo lo que entra en contacto con él; además los depósitos de este mineral se acumulan en equipos de conducción como tuberías, grifos, etc.

- Estéticamente el agua puede presentar efectos de turbiedad por la precipitación de este metal y en la ropa produce manchas de color negro o marrón debido a que el  $Mn^{+2}$  se oxida (APEC Water, 2020).
- Las elevadas concentraciones de este mineral provocan en el ser humano ciertas afecciones tales como: daño al sistema nervioso central, puede provocar alteraciones pulmonares, hepáticas y vasculares incluyendo la disminución de la presión arterial y daño cerebral (Nuratiqah Marsidi et al., 2018).

#### 2.4. Procesos de remoción de ( $Mn^{+2}$ ) de efluentes de agua.

Se han aplicado diferentes técnicas para eliminar este ion metálico, a continuación, se resumen brevemente:

**Precipitación:** la precipitación química es una técnica que transforma el ion  $Mn^{+2}$  solubilizado en agua en un precipitado mediante una reacción de reducción que requiere un pH mayor a 9.4 (Eckenfelder, 2000). Adicionalmente (Patil et al., 2016) indica que el tipo de precipitación puede realizarse usando hidróxidos, carbonatos, sulfuros y precipitación oxidativa.

**Coagulación- floculación:** Es una tecnología que se aplica en la remoción de metales pesados; además pueden estar o no involucrados otros tratamientos adicionales para el agua. El proceso de coagulación consiste en añadir un coagulante que libere iones capaces de atraer partículas coloidales y neutralizar su carga, mientras que la floculación es un proceso que agrupa materia neutralizada, coloidal y finamente dividida, para formar flóculos (agrupaciones de mayor tamaño) a través de agitación o el uso de coagulantes químicos (Minamb, 2015).

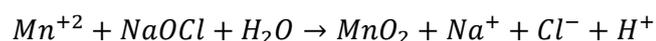
Tang et al. (2016) y Zhao et al (2009) encontraron que el uso de  $AlCl_3$  es eficaz para eliminar  $Mn^{+2}$  y que mejora significativamente mediante la oxidación y coagulación de ( $K_2MnO_4$ ). Por otro lado, la coagulación mediante el uso de cal a un pH mayor de 9.5 es óptimo para la eliminación de  $Mn^{+2}$  con una mejora en: la sedimentación de lodos, características de deshidratación y la capacidad de inactivación bacteriana. Sin embargo, conlleva elevados costos de operación y genera grandes volúmenes de lodos (Charentanyarak, 1999).

**Intercambio Iónico:** es un proceso físico, en el que iones disueltos en un fluido (líquido o gas) se intercambian con iones en un medio sólido (Patil et al., 2016). Los iones  $Mn^{+2}$

son eliminados del efluente al pasar a través de las columnas de intercambio catiónico que contienen zeolita; luego cuando la zeolita está saturada se realiza un retro lavado que consiste en la eliminación de iones  $Mn^{+2}$  de la zeolita; generalmente se realiza con NaCl (Kohl & Medlar, 2016). También se ha usado dióxido de manganeso para eliminar  $Mn^{+2}$  del agua encontrando que se puede regenerar parcialmente el óxido al ponerlo en contacto con cloro o hipoclorito de sodio, mismo que se usa en el proceso de potabilización de agua (White & Asfar-Siddique, 1997). El uso de soluciones acuosas de diferente acidez en intercambiadores catiónicos y aniónicos como ésteres divinílicos de dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol y tetra vinil éster de pentaeritritol mostraron ser altamente selectivos y de buenas propiedades cinéticas, logrando una recuperación  $\sim 100\%$  de  $Mn^{+2}$  (Kononova et al., 2019)

**Oxidación-Filtración:** esta técnica se aplica en localidades rurales ya que no necesita electricidad, consiste en la oxidación de  $Mn^{+2}$  a  $MnO_2$  insoluble y luego se realiza clarificación o filtración del agua (Chaturvedi & Dave, 2012; Roccaro et al., 2007). Los filtros son equipos de tratamiento físico en el que la eliminación de una sustancia en particular involucra uno o varios mecanismos tales como: adsorción, asentamiento por gravedad, impactación, tensión intercepción y floculación.

Reacción de oxidación.



Esta reacción se realiza por aireación o con el uso de agentes oxidantes fuertes tales como permanganato de potasio, hipoclorito de sodio, dióxido de cloro y ozono (Tang et al., 2016). Estudios han demostrado que el uso de permanganato de potasio como agente oxidante, seguido de un proceso de microfiltración; así como también oxidación, seguido de floculación, sedimentación y filtración puede lograr un 95% de eliminación de  $Mn^{+2}$  (Patil et al., 2016). Para mejorar el proceso de filtración en la eliminación de  $Mn^{+2}$  (Tang et al., 2016) incorporó una capa de óxido de manganeso.

**Operaciones electroquímicas:** La electrocoagulación es un proceso en el que se produce un coagulante por disolución anódica y posteriormente se forman hidróxidos de aluminio o hierro en el agua contaminada. Las reacciones catódicas logran eliminar contaminantes por deposición del mismo en el electrodo catódico o por flotación (Patil et al., 2016).

Shafaei et al. (2010) aplicó la técnica de electro-coagulación para eliminar  $Mn^{+2}$  encontrando que el pH inicial óptimo es de 7 y se obtuvo una mejor en la eficiencia de remoción con el aumento de la densidad de corriente y tiempo de electrólisis. Esta tecnología es considerada de alto costo debido a que requiere elevadas inversiones y el costo de la electricidad es elevado (Patil et al., 2016).

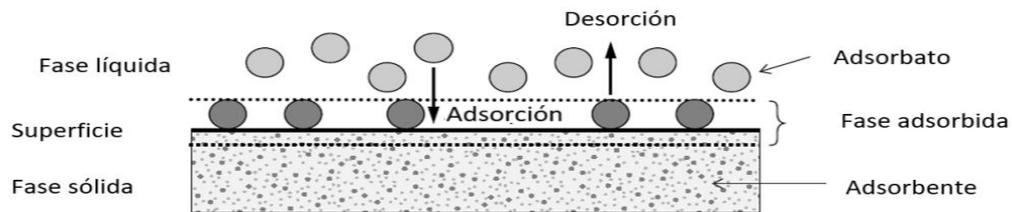
**Procesos de membrana:** Esta tecnología es ideal para producir agua de alta calidad a partir de aguas superficiales, de pozo, salobre, de mar y aguas residuales; consiste en pasar un disolvente a través de la membrana semipermeable, la microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa y electrodiálisis son procesos de membrana (Bodzek et al., 2011) La eliminación de  $Mn^{+2}$  ha sido estudiada usando sistemas de ultrafiltración en el que el ensuciamiento de la membrana se dio por partículas oxidadas de hierro y manganeso. En muestras de  $0.5\text{ mg/L}$  de  $Mn^{+2}$  se obtuvo una eficiencia de 80%; es decir una concentración final de  $0,1\text{ mg/L}$  de  $Mn^{+2}$ .

**Adsorción:** esta es una de las mejores técnicas para eliminar metales pesados, consiste en la separación de uno o varios componentes presentes en una fase fluida y su concentración en una fase sólida denominada adsorbente. El material adsorbente debe ser de elevada superficie específica y altamente poroso para que los componentes puedan adsorberse en su estructura (Boada, 2015). Las principales ventajas del proceso de adsorción implican su bajo costo, alta eficiencia y fácil operación (Z. Xu et al., 2013). Además, tiene la capacidad de eliminar múltiples solutos, en este caso las moléculas o iones se eliminan de la solución acuosa al depositarse sobre superficies sólidas que puede llevarse a cabo mediante proceso en lotes denominado adsorción estática o batch y mediante un proceso de adsorción continua (Worch, 2012; Kanamarlapudi et al., 2018)

## 2.5. Tecnología de Adsorción.

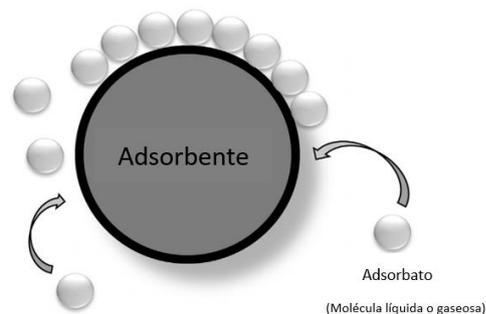
La adsorción puede definirse como un proceso de transferencia de fase ampliamente usado para la eliminación de sustancias de fases fluidas; es decir gases o líquidos y depositarlas en otra fase denominada adsorbente. De manera general se puede decir que es un proceso de enriquecimiento de especies químicas desde una fase fluida hacia la superficie de un líquido o sólido (Worch, 2012). El mecanismo de adsorción implica uno o varios fenómenos que incluyen la formación de complejos químicos en la superficie del adsorbente, atracción eléctrica y la eliminación del adsorbato de la fase fluida (Minamb, 2015). Existen diversos ejemplos de eliminación de sustancias químicas tales como: pesticidas, fenoles, etc. El artículo de revisión de (Al-Rashdi et al., 2011)

describe diversos casos de eliminación de contaminantes usando la técnica de adsorción.



**Figura 2.** Proceso de adsorción Fuente: (Worch, 2012)

En la **Figura 2**, se representa el proceso de adsorción en donde el material sólido que proporciona la superficie de adsorción se denomina adsorbente, los iones o moléculas que se retienen en la superficie del adsorbente se denominan adsorbato. Al cambiar parámetros como pH, temperatura o concentración ocurre el desprendimiento de estas especies químicas denominado proceso de desorción.



**Figura 3.** Formación de película alrededor de una partícula de adsorbente. Fuente: (Rudi et al., 2020)

En el proceso de adsorción se crea una película molecular o atómica como se muestra en la **Figura 3** esto se debe a la existencia de fuerzas desequilibradas que atraen y retienen especies en su superficie, la atracción de adsorbato por adsorbente se debe a fuerzas de Van der Waals o enlaces covalentes (Lipovsek et al., 2017).

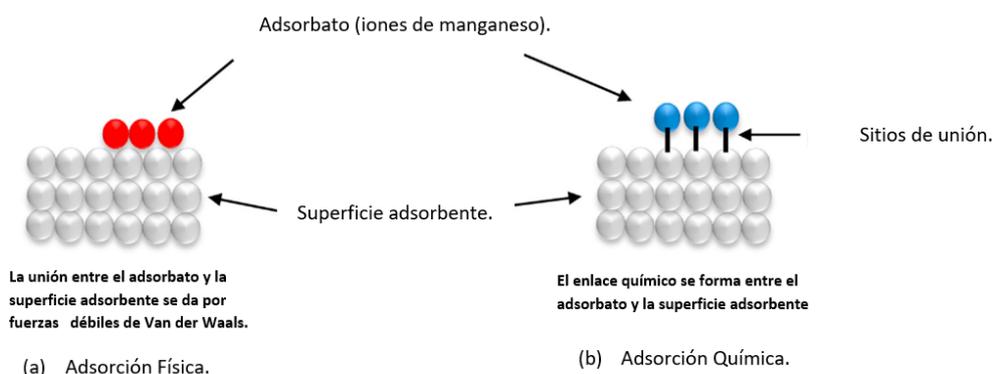
Se expresa el proceso de adsorción de un adsorbato en la superficie de un adsorbente como concentración superficial ( $mol/m^2$ ), es decir el cociente de la cantidad adsorbida ( $n_a$ ) con respecto al área de superficie del adsorbente  $A$ .

$$T = \frac{n_a}{A} \quad (1)$$

Sin embargo, no es posible determinar con exactitud el área de superficie, por lo que la cantidad adsorbida con respecto a la masa ( $q$ ) se expresa en términos de la masa del adsorbente en lugar de la concentración superficial  $T$ . Este factor  $q$  es conocido como capacidad de adsorción y comúnmente se utiliza para evaluar la eficiencia de un adsorbente.

$$q = \frac{n_a}{m_A} \quad (2)$$

En base a las fuerzas de unión involucradas el proceso de adsorción, puede clasificarse como fisorción y quimisorción o adsorción química (Patel, 2021), (Kale et al., 2017). Cuando las fuerzas entre adsorbente y adsorbato son de carácter débil (Van der Waals, enlaces de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo) es un proceso de adsorción física, mientras que si las fuerzas de interacción entre adsorbente y adsorbato son fuertes (enlace químico o transferencia de electrones se da una reacción permanente conocida como adsorción química, misma que requiere elevada energía de activación considerándose irreversible; en la **Figura 4** se representa las interacciones de iones  $Mn^{+2}$  con la superficie de un adsorbente cualquiera (Rudi et al., 2020).



**Figura 4.** Representación de la interacción de fuerzas en procesos de adsorción física y química. Fuente: (Rudi et al., 2020)

De acuerdo al mecanismo del sistema adsorbato-adsorbente se clasifica en: adsorción localizada, no localizada, positiva, negativa, estática y dinámica (Patel, 2021). El tipo de adsorción localizada y no localizada es específico para gases sobre fases heterogéneas (Kipling, 2017). Cuando la concentración del adsorbato en la superficie adsorbente es mayor a su concentración en la fase líquida se denomina adsorción positiva, mientras que si la concentración de adsorbato en la superficie adsorbente es menor a la existente en la fase líquida se denomina adsorción negativa, este tipo de adsorción ocurre en sistemas sólido líquido (Themes, 2020).

### **2.6. Factores que afectan el proceso de adsorción en sistemas sólido-líquido.**

- **pH de la fase líquida:** este factor influye tanto al sólido adsorbente como al adsorbato debido a que los iones hidroxilo e hidronio se adsorben fuertemente en la superficie adsorbente compitiendo con el adsorbato; además el pH determina el grado de disociación del adsorbato (especies químicas en forma iónica) en la fase líquida y especies químicas en forma neutra en la fase sólida. Sin embargo, este factor debe determinarse experimentalmente (García, 2014).
- **Naturaleza de la fase líquida:** El grado de adsorción de un adsorbato depende del disolvente en el que se encuentra disuelto, la tensión superficial del disolvente también influye en la interacción del adsorbato y adsorbente. En el caso puntual de sólidos micro-porosos la superficie adsorbente se encuentra al interior de los poros por lo que el líquido debe llegar hasta ellos.
- **Superficie específica:** Mientras mayor superficie específica posea el adsorbente, existirán mayores espacios disponibles para la adsorción; los materiales que tienen esta característica son sólidos porosos tales como: carbón activado, zeolitas, etc. (García, 2014).
- **Diferentes adsorbatos en la disolución:** Al existir fases multicomponentes ocurre que los adsorbatos compiten por adsorberse afectando la capacidad de adsorción y velocidad del proceso global de adsorción. El adsorbato que sea más afín a la fase adsorbente será el que se adsorba en mayor cantidad, sin embargo, si los solutos poseen características químicas semejantes el comportamiento cambia, ocurriendo que se adsorban por igual simulando ser un solo componente (García, 2014).
- **Temperatura:** Se ha establecido que a medida que aumenta la temperatura, disminuye la capacidad de adsorción debido a que es un fenómeno exotérmico. Sin embargo, este cambio de temperatura no es muy significativo. Además, la

adsorción de fenoles sobre carbón micro poroso mostró que, al aumentar la temperatura aumentó la capacidad de adsorción (García, 2014).

## **2.7. Adsorbentes utilizados para remover Mn (II)**

### **2.7.1. Carbón activado**

Es uno de los adsorbentes más usados en el tratamiento de aguas residuales. Este adsorbente necesita ser regenerado y reemplazado al cumplir su vida útil (Minamb, 2015). La eliminación de  $Mn^{+2}$  ha sido estudiada ampliamente, (Jusoh et al., 2005) al estudiar la eficacia de carbón activado granular como adsorbente de hierro y manganeso en el agua determinaron que la capacidad de remoción de  $Mn^{+2}$  fue de  $2.545 \text{ mg/g}$  y para el hierro  $3.610 \text{ mg/g}$ . Finalmente la isoterma de Langmuir fue la que mejor se ajustó al proceso y que a menor radio iónico del metal mayor electronegatividad generando mayor adsorción. (Okoniewska et al., 2007) estudió la remoción de  $Mn^{+2}$  utilizando carbón activado impregnado encontrando que luego del proceso la superficie de adsorción disminuyó aproximadamente en un 9%. Así también la concentración inicial influyó en la cantidad de  $Mn^{+2}$  adsorbido; es decir, a medida que disminuye la concentración inicial y aumenta el pH la adsorción mejora.

Budinova et al. (2009) fabricaron carbón activado a partir de cáscaras de frijol para eliminar  $Mn^{+2}$  de soluciones acuosas encontrando que la isoterma de mejor ajuste es la de Langmuir, la capacidad de remoción fue de  $23.4 \text{ mg/g}$ , además la capacidad de eliminación aumentó significativamente en los rangos de pH (2-4) con una adsorción máxima a  $pH > 4$ . (Omri & Benzina, 2012) usaron semillas de *Ziziphus spina-christi* para preparar carbón activado y evaluar la eficiencia de remoción de  $Mn^{+2}$  cuya capacidad máxima de adsorción fue de  $172 \text{ mg/g}$  siendo la isoterma que mejor se ajusta de Langmuir. (Esfandiar et al., 2014) utilizó carbón activado preparado a partir de bagazo de caña de azúcar obteniendo un % de remoción de 97%, (Elwakeel et al., 2015) fabricaron carbón activado granular (CAG) a base de bagazo de caña de azúcar impregnado en ácido fosfórico para eliminar  $Mn^{+2}$ ; este estudio determinó que este adsorbente tiene elevada afinidad para eliminar este ion metálico cuya capacidad de adsorción fue de  $5.40 \text{ mg/g}$ ., esta reacción mostró un modelo de pseudo-segundo orden.

Por otro lado (Goher et al., 2015) al utilizar carbón activado granular y amberlita para eliminar  $Mn^{+2}$  determinaron que el pH óptimo de operación es de 7 y el tiempo de contacto 30 minutos a temperatura ambiente. La máxima capacidad de adsorción se dio a una concentración de 2 g/L obteniendo una capacidad de remoción del 96,65% con amberlita y 99,42% con carbón CAG. Además, se encontró que el % de iones metálicos eliminados incrementa a medida que incrementa el pH y disminuye con el aumento de la dosis de adsorbente. (Dalai et al., 2015) estudiaron el proceso de eliminación de  $Mn^{+2}$  fabricando carbón activado a partir de la cascarilla de arroz. En este estudio se eliminó el 100% de los iones  $Mn^{+2}$  luego de pasar por el lecho filtrante.

Amosa.(2015) fabricó carbón activado en polvo (CAP) a partir de desechos sólidos tales como: racimos de frutas, residuos de molinos de aceite de palma para eliminar  $Mn^{+2}$  encontrando una eficiencia de remoción de 95% y el modelo de isoterma que mejor se ajustó fue de Langmuir. (Anbia & Amirmahmoodi, 2016) utilizó carbones activados con tensoactivos aniónicos, catiónicos, carbono de meso-poro modificado y carbono meso-poro no modificado. Se obtuvo una remoción de 82,2%, 70,5% y 56,8% respectivamente. Además, se encontró que la concentración inicial y pH son factores determinantes para la eliminación de  $Mn^{+2}$ ; a mayor concentración disminuye la adsorción. La isoterma de Langmuir fue la curva que se ajustó mejor al proceso.

### **2.7.2. Polímeros**

Los polímeros han sido utilizados en varios estudios como adsorbentes para la eliminación de  $Mn^{+2}$ . (Moawed et al., 2013) realizó experimentaciones con espuma de polihidroxil-poliuretano (PPF) para separar iones de manganeso y hierro en muestras naturales de agua; encontrando que el rango óptimo de adsorción de hierro y manganeso se encuentra en un rango de pH de 6 a 8, la capacidad de sorción de PPF fue de 8.7  $\mu mol/g$  con una recuperación de iones del 99-100%. (Al-Wakeel et al., 2015) utilizaron quitosano modificado con glicina para eliminar  $Mn^{+2}$ ; este estudio mostró que el quitosano tiene una capacidad de adsorción de 1.3  $mmol/g$  a un pH de 6 y 25°C, la adsorción aumenta con el pH y tiempo de contacto.

Abdeen et al. (2015) utilizaron una mezcla binaria de alcohol polivinílico y quitosano (PVA/CS) como adsorbente para eliminar  $Mn^{+2}$  de soluciones acuosas encontrando que los factores que influyen en el proceso son el pH, dosis de adsorbente y tiempo de contacto; siendo el pH óptimo de 6. En este estudio el modelo de isoterma que mejor se ajustó fue de Freundlich y el modelo cinético fue de pseudo primer orden,

termodinámicamente el proceso de adsorción fue espontáneo y endotérmica. (R. Xu et al., 2015) por otro lado estudió la remoción de  $Mn^{+2}$  usando como adsorbente un hidrogel a base de poliacrilato de sodio- óxido de grafeno (PSA-GO), se determinó la capacidad máxima de adsorción de  $165.5 \text{ mg/g}$  a pH 6 y temperatura de 303K. La isoterma que mejor se ajustó fue de Langmuir. También se realizó un estudio de adsorción selectiva con los metales  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ , y  $Ni^{+2}$  a pH 5 encontrando que los iones  $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ , y  $Mn^{+2}$  tienen mayor afinidad con el adsorbente comparados con el  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  y  $Ni^{+2}$ .

Qomi et al. (2014) usaron nanocompuestos de polianilina y aserrín (PAN/ SD) para evaluar la adsorción de  $Mn^{+2}$ . Se encontró que la competencia de los iones  $H^+$  con iones metálicos a pH bajo afecta la capacidad de adsorción; el pH óptimo fue de 10 con una dosis de adsorbente de  $10 \text{ g/L}$  con un tiempo de contacto de  $30 \text{ min}$ . La curva que mejor se ajustó fue de Freundlich. (Reiad et al., 2012) realizaron investigaciones para eliminar  $Mn^{+2}$  utilizando como sorbente membranas porosas de quitosano encontrando que el factor más significativo es el pH sobre la capacidad de adsorción en un rango de (2.9-5.9). Finalmente, la curva que mejor se ajustó fue de Freundlich. (Guan et al., 2009) realizaron estudios para remover  $Mn^{+2}$  de aguas residuales de un sistema de desulfuración de gases de combustión usando quitosano soluble en agua. Se determinó que el rango de pH óptimo es de (5-9) y que existe quelación selectiva del quitosano, precipitación de hidróxido de manganeso.

### **2.7.3. *Minerales naturales***

El uso de adsorbentes de bajo costo y de gran abundancia en el planeta han sido estudiados para la eliminación de  $Mn^{+2}$  (Patil et al., 2016) en su trabajo de revisión bibliográfica indica que los siguientes minerales son adsorbentes eficaces para eliminar  $Mn^{+2}$ : zeolita natural, zeolita natural eslovaca, zeolita sintética, zeolita recubierta con óxido de manganeso, clinoptilolita, clinoptilolita mexicana, cenizas volantes, caolinita nigeriana, caolinita, carbón, hidroxiapatita cálcica, vermiculita, montmorillonita alcalina modificada y lignito.

Taffarel & Rubio. (2009) estudiaron la adsorción de iones de manganeso de soluciones acuosas usando zeolita chilena; este trabajo reveló que el pH del medio influye significativamente en la capacidad de adsorción de  $Mn^{+2}$ , el rango óptimo fue de (6-6,8). Además, el modelo de isoterma que mejor se ajustó fue de Langmuir y el modelo cinético fue de segundo orden, (Belviso et al., 2014) estudió la adsorción de  $Mn^{+2}$  utilizando

cenizas volantes y zeolita sintetizada a partir de cenizas volantes; este estudio reveló que los adsorbentes son de alta eficiencia para la remoción de este metal; sin embargo, el uso de cenizas volantes mostró mayor cantidad de  $Mn^{+2}$ .

#### **2.7.4. Residuos agrícolas y biomasa microbiana animal.**

Los adsorbentes de origen agrícola han sido ampliamente estudiados para eliminar iones  $Mn^{+2}$ . Estos son: semillas de *Zizphusspina-christi*, desechos de té, cáscara de frijoles, residuos de zanahoria negra, hojas descompuestas térmicamente, bagazo de caña de azúcar, raíces *Typha latifolia* y *Scirpus americanus* (T. latifolia, S americanus), tallos de girasol, mazorca de maíz, racimos de frutos de palma, cascarilla de arroz, cáscara de tomate verde modificada con formaldehído, *espirodelapoyhiza* y racimo de frutas.

Nassar et al. (2004) utilizaron adsorbentes de bajo costo para eliminar  $Mn^{+2}$ ; estos son racimo de frutas de palma, y mazorca de maíz. Este estudio reveló que el % de adsorción está en el rango de 79 a 50 % a concentraciones iniciales de 1 y 10 ppm. (Guzel et al., 2008) utilizaron residuos de zanahoria modificada como adsorbente y estudiaron el efecto de temperatura sobre la adsorción de los siguientes iones metálicos:  $Mn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  encontrando que la selectividad de adsorción de los iones se da en el siguiente orden:  $Cu^{+2} > Ni^{+2} > Co^{+2} > Mn^{+2}$ . En otro estudio, (Ibrahim et al., 2009) usaron tallos de girasol para eliminar  $Mn^{+2}$  y fenol del agua. La máxima capacidad de remoción fue de 87,56% con tallos de girasol injertado con hidrolizado alcalino y ácido; adicionalmente se determinó que la capacidad de adsorción disminuye a medida que aumenta la concentración de  $Mn^{+2}$  en el agua. (García-Mendieta et al., 2012) utilizaron cáscara de tomate verde como sorbente para evaluar la biosorción de  $Mn^{+2}$  y  $Fe^{+2}$  preparando sistemas acuosos simples y binarios, (Ali, 2017) utilizó cáscara de plátano injertado como bioadsorbente encontrando que el pH óptimo para su eliminación es de 7 con una adsorción de 94%. Sin embargo, a niveles más altos o bajos de pH la adsorción se reduce debido a la precipitación de iones hidróxido e hidróxido de manganeso.

Li et al. (2010) fabricaron un adsorbente partir de hojas descompuestas parcialmente a temperatura moderada y estudiaron la adsorción de  $Mn^{+2}$  determinando una capacidad de adsorción de 61-66 *mg/g* y que el equilibrio del sistema se puede lograr valores de pH 4 en 30 minutos, (Santos-Díaz & Barrón-Cruz, 2011) usaron como adsorbente raíces in vitro de T. latifolia, S americanus para eliminar varios metales entre ellos  $Mn^{+2}$ , este

estudio determinó una capacidad de adsorción de 1680  $\mu\text{g/g}$  con *T. latifolia* y 4037  $\mu\text{g/g}$  con *S. americanus*. La eliminación de  $\text{Mn}^{+2}$  se dio por procesos de adsorción en un rango de (82-86) %. Este estudio determinó que la cinética de adsorción de hierro y manganeso se ajusta a un modelo de pseudo-segundo orden, los mecanismos de sorción propuestos para el  $\text{Mn}^{+2}$  fueron intercambio iónico y complejación, mientras que para el  $\text{Fe}^{+2}$  fueron la precipitación e intercambio iónico.

Meitei & Prasad. (2014) investigaron la capacidad de adsorción de la macrófita de agua dulce flotante *Spirodela polyrhiza* para eliminar  $\text{Mn}^{+2}$ . La capacidad de adsorción fue de 35.7  $\text{mg/g}$ , el equilibrio se alcanzó en 120 minutos y la isoterma que mejor se ajustó fue de Langmuir.

Tavlieva et al. (2015) utilizaron ceniza de cascarilla de arroz blanco para eliminar  $\text{Mn}^{+2}$  encontrando que en este caso se da un proceso de Quimisorción en el que intervienen grupos  $\text{OH}^-$  del  $\text{SiO}_2$  liberando iones  $\text{H}^+$  en la solución. Finalmente se concluyó que este es un adsorbente económico y eficaz para eliminar iones  $\text{Mn}^{+2}$  del agua. %. (Khajeh et al., 2017) fabricaron un adsorbente de bajo costo a partir de desechos de té en fase sólida para eliminar  $\text{Mn}^{+2}$  obteniendo un 99% de remoción.

Pérez Silva et al.(2009) estudiaron el proceso de sorción de  $\text{Mn}^{+2}$  usando como biosorbente *Pseudomonas aeruginosa*; en este estudio el pH de la solución y la fuerza iónica fueron los factores determinantes; es decir, en un rango de pH (5.46-7.72) la biosorción aumentó significativamente en el que se logró la eliminación del 20% de  $\text{Mn}^{+2}$  de una concentración inicial de 49  $\text{mg/g}$ . (Vijayaraghavan et al., 2011) estudiaron la capacidad de adsorción de partículas de caparazón de cangrejo (*Portunus sanguinolentus*) para eliminar  $\text{Mn}^{+2}$  encontrando un pH óptimo de 6 y la forma de eliminación del metal se dio por micro precipitación de carbonato metálico seguido de adsorción en la superficie del biosorbente. Se logró un 90% de eliminación en 120 minutos y una capacidad de adsorción de absorción de 69.9  $\text{mg/g}$ .

Georgieva et al.(2013) sintetizaron materiales híbridos basados en alcohol polivinílico (PVA), 3-mercaptopropiltriétoxosilano (MPTEOS) y tetraetoxisilano (TEOS) en combinación con *Trichosporon cutaneum* para eliminar  $\text{Mn}^{+2}$ . Este estudio determinó que la mayor eliminación de  $\text{Mn}^{+2}$  se logró con (MPTEOS) y *Trichosporon cutaneum*; sin embargo, los tres materiales híbridos mostraron ser eficientes, (Ma et al., 2013) usaron nanopartículas de *Pleurotus ostreatus* (*P. ostreatus*) como nanobiosorbente para

eliminar  $Mn^{+2}$  en el que se estudiaron el pH, dosis de adsorbente, concentración inicial de iones  $Mn^{+2}$  en la solución y tiempo de contacto. La isoterma de adsorción mostró ajustarse mejor al modelo de Langmuir, con una capacidad de adsorción de 130.625  $mg/g$ , (Fadel et al., 2017) utilizaron *Saccharomyces cerevisiae* (levadura) como bioadsorbente; específicamente *S. cerevisiae* F-25 presentó una adsorción de 22.5  $mg/g$  a pH 7.

Idrees et al.(2018) estudiaron la remoción de  $Mn^{+2}$  usando biocarbón derivado de residuos biológicos en el que la eficiencia de remoción fue mayor al 80% a pH 6. (Kumar et al., 2018) realizaron estudios de remoción de  $Mn^{+2}$  utilizando como biosorbente mazorcas de maíz y polvo de semillas de *Strychnospotatorum* (SPSP); en este estudio se obtuvo una capacidad de remoción del 99.8% a pH 5, además se determinó que un pH de 8 reduce significativamente la tasa de adsorción por lo que el rango en el que mejores tasas de adsorción ocurren es: (5-7).

#### **2.7.5. Bagazo de caña de azúcar utilizado como adsorbente para la remoción de contaminantes.**

El bagazo de caña de azúcar (BCA) posee superficies sólidas, estas superficies tienen sitios activos ricos en energía para interactuar con los solutos de la fase acuosa con la que está en contacto debido a propiedades electrónicas y espaciales específicas. Los sitios activos tienen diferentes energías; es decir la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea (Worch, 2012)

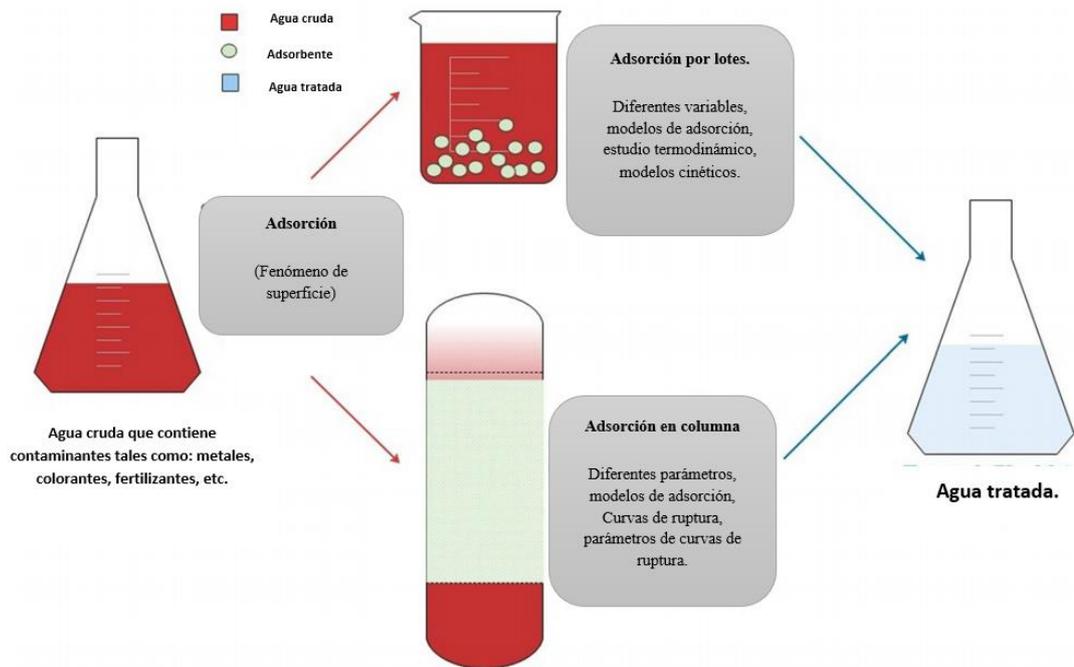
Esfandiar et al.(2014) usó bagazo de caña de azúcar como adsorbente para remover  $Mn^{+2}$  en batch. Se estudiaron tres parámetros: pH, dosis de adsorbente, concentración inicial de iones  $Mn^{+2}$  sobre el proceso de adsorción obteniendo una eficiencia de remoción máxima de 63%, también se realizó un tratamiento químico al adsorbente con HCL, mismo que aumentó significativamente la eficiencia de remoción hasta un 99%. Por otro lado, (Nabín, 2013) utilizó BCA para la adsorción de iones de  $Cr^{+6}$  y  $Ni^{+2}$  en una columna de lecho fijo. Se observó que el Cromo se removió efectivamente a altura del lecho 20 *cm* y concentración inicial 15 ppm en el que se obtuvo un 98,2% de remoción. En el caso de  $Ni^{+2}$  las condiciones óptimas fueron: altura del lecho 20 *cm* y concentración inicial 25 ppm con una remoción de 92,84%; demostrando así que el uso de bagazo de caña de azúcar como adsorbente para la eliminación de estos dos metales es viable técnica y económicamente.

Harripersadth et al.(2020) analizó el uso de bagazo de caña de azúcar como bioadsorbente para la remoción de Pb y Cd. Primero se caracterizó el material adsorbente; mediante el análisis FTIR se revelaron grupos hidroxilo y carbonilo, además la información de XRD reveló una fase amorfa y cristalina en su estructura. La capacidad de adsorción para el Pb y Cd fueron de 19,49  $mg/g$  y 31,45  $mg/g$  respectivamente; la mayor adsorción de Cd se debe a la mayor afinidad de Pb con el adsorbente debido a su mayor radio iónico (0.118  $nm$ ) comparado con el radio iónico del Cd cuyo radio iónico es de (0,097  $nm$ ). Finalmente se concluye que el bagazo de caña de azúcar es adecuado para tratar concentraciones bajas de Pb y altas de Cd.

Vera et al. (2021) estudió el proceso de adsorción acetaminofén (ACT) en columna de lecho fijo usando bagazo de caña de azúcar como adsorbente. Este estudio aplicó el modelado matemático para describir el proceso de adsorción mediante el ajuste a 6 modelos Thomas, dosis-respuesta modificada, Yoon-Nelson, Bohart-Adams, Wang y Wolborska. El modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales fue de dosis respuesta modificada con un coeficiente de dispersión  $R^2 > 0,91$ . Demostrando que el uso de bagazo de caña de azúcar es aplicable para eliminar contaminantes emergentes como el acetaminofén.

### **2.8. Adsorción en continuo y en batch.**

Básicamente existen dos tipos de métodos con los que se puede llevar a cabo la adsorción: la adsorción estática (o en batch) y dinámica (o en columna de lecho fijo) que se aplica a sistemas sólido-líquido. Su principal diferencia radica en la forma en que se ponen en contacto la fase fluida y el adsorbente, en la **Figura 5** se pueden observar sus principales diferencias.



**Figura 5.** Diferencias entre adsorción por lotes y adsorción en columna de lecho fijo.  
*Fuente: (Patel, 2021).*

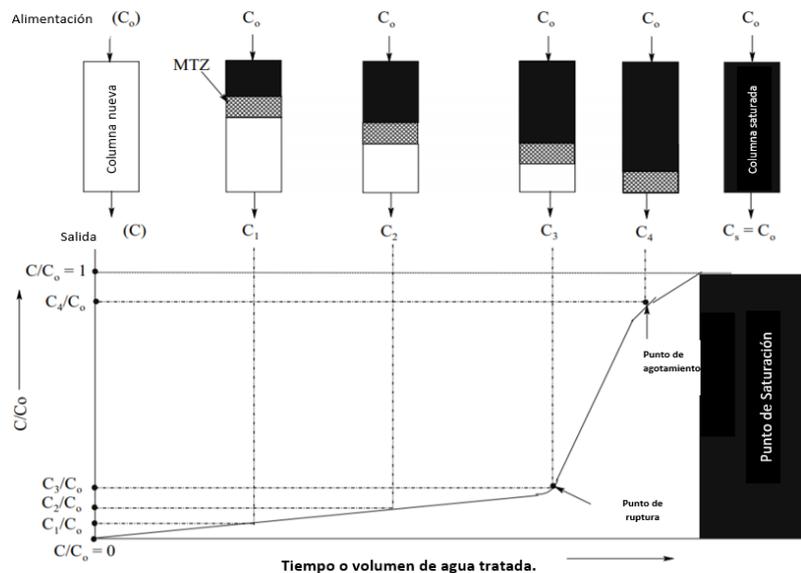
La adsorción por lotes o batch se usa para eliminar contaminantes de aguas residuales y residuales sintéticas cuando la concentración de contaminante es pequeña (Patel, 2021). Este proceso se lleva a cabo en un sistema cerrado en el que se pone en contacto una cantidad determinada de adsorbente con un volumen específico de efluente que contiene la especie química que va a adsorberse (Z. Xu et al., 2013). Los parámetros que influyen en este proceso son: cantidad de adsorbente, temperatura, tiempo de contacto y tamaño de partícula. Al llegar al equilibrio se separa el adsorbente quedando el efluente tratado, además se considera desde el punto de vista técnico y económico simple y de fácil aplicación. Su principal desventaja radica en que solo es aplicable para concentraciones bajas de adsorbato (Patel, 2019).

Por otro lado, la adsorción en columna de lecho fijo es una técnica ampliamente utilizada en la industria para eliminar contaminantes de efluentes de agua. La gran ventaja de esta modalidad radica en la gran cantidad de efluente que puede tratar. Por esta razón la adsorción en lecho fijo representa una opción viable para eliminar contaminantes de efluentes a grandes escalas.

### 2.9. Adsorción en Columna de lecho fijo.

Este proceso tiene la capacidad de eliminar contaminantes con mayor carga de contaminación, consiste en pasar el efluente a través de la columna que contiene el adsorbente. Los parámetros que influyen significativamente son: velocidad de flujo, concentración de adsorbato, altura de la columna, pH y tamaño de partícula. Estos son indispensables para evaluar el rendimiento de la columna. Sin embargo, presenta varias desventajas, entre ellas está el agotamiento del adsorbente, requerimiento de estudios a escala piloto y optimización de factores que afectan el proceso de operación (Patel, 2021).

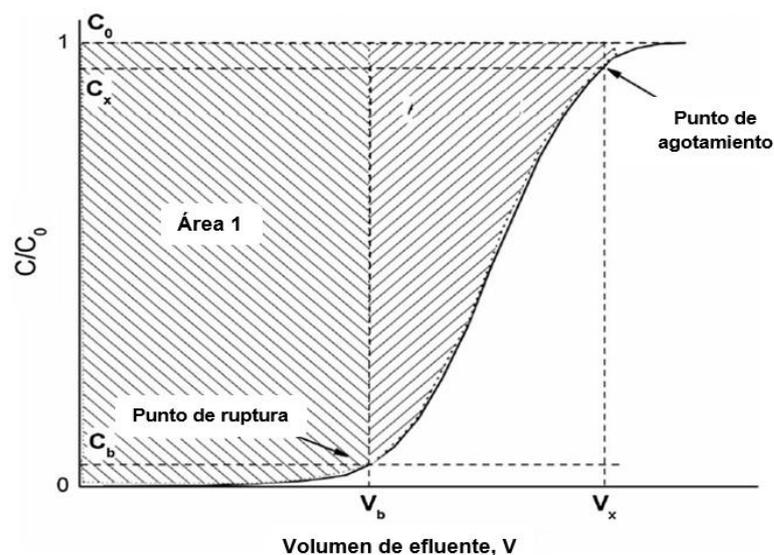
Como se puede observar en la **Figura 6**, la solución de alimentación ingresa por la parte superior de la columna, en este punto existe una adsorción más rápida y de mayor eficacia ya que el adsorbato pasa por las capas superiores de adsorbente fresco en la etapa inicial. Esto se da debido a que existen bajos niveles de adsorbato y mayor cantidad de adsorbente en las capas superiores; lo que no ocurre en las capas inferiores de la columna ya que el adsorbato puede escapar fuera del lecho. Por lo tanto, la zona de adsorción primaria también denominada zona de transferencia de masa se alcanza en la parte superior o en el extremo de la columna. En este punto la concentración de adsorbato es cero y la relación entre la concentración del efluente al final de la columna y la concentración inicial es cero (Patel, 2019).



**Figura 6.** Pasos involucrados en el proceso de adsorción. Fuente:(Patel, 2019)

A medida que sigue el proceso adsorción en la columna, la capa superior de adsorbente se satura con la solución que contiene el adsorbato disminuyendo la eficiencia; es decir, la zona de adsorción primaria se desplaza hacia abajo a una parte más fresca o no adsorbida. Con este desplazamiento más cantidad de adsorbato se escapa y sale de la columna con el efluente. A medida que aumenta la concentración inicial de adsorbato en la alimentación, comparada con la velocidad lineal de la alimentación; se desplaza más rápidamente la zona de adsorción. Finalmente, cuando se satura la columna, la concentración inicial de alimentación es igual a la concentración final de la solución al salir de la columna (Patel, 2019). Todo este comportamiento dinámico de la columna de lecho fijo viene caracterizado por la curva de ruptura.

Patel. (2019) indica que en la mayoría de casos de adsorción en columnas de lecho fijo la curva de ruptura se asemeja a una S. La **Figura 7** muestra el esquema de una curva de ruptura general. Para esquematizar el proceso de adsorción se considera que el adsorbente se agota fácilmente y se selecciona el punto de ruptura de forma arbitraria ( $C_b$ ) para la concentración de efluente correspondiente al volumen tratado en el punto de ruptura  $V_b$  y la concentración de punto de agotamiento ( $C_x$ ) cuyo volumen es  $V_x$ . Por lo tanto, se puede establecer la zona de adsorción primaria que comprende el área entre el punto de ruptura y el punto de agotamiento.



**Figura 7.** Curva de ruptura. Fuente:(Patel, 2019)

## 2.10. Curvas de ruptura en columna de lecho fijo.

En los procesos de adsorción en columna es imprescindible determinar la curva de ruptura, ya que proporciona información básica acerca del comportamiento del adsorbato, adsorbente y diseño de la columna en el sistema de adsorción. Actualmente existen 2 métodos para obtener estas curvas de ruptura. El método experimental consiste en hacer pruebas de adsorción directas, sin embargo, esto implica un gasto considerable de recursos económicos, además de los tiempos largos para la puesta en marcha y operación hasta la saturación. Por otro lado, está la modelación matemática, que en las últimas décadas se ha convertido en un método efectivo y atractivo debido a que no requiere costos elevados. Actualmente existen varios modelos matemáticos que describen y predicen curvas de ruptura en sistemas de adsorción (Z. Xu et al., 2013). Cuando se plantea un modelo matemático se debe tomar en cuenta 3 elementos principales: cinética de adsorción, equilibrio de adsorción y dinámica de adsorción.

El equilibrio de adsorción describe la dependencia de la cantidad adsorbida de la concentración de adsorbato y la temperatura.

Sin embargo, se considera a la temperatura constante, quedando únicamente en función de la isoterma de adsorción.

$$q = \frac{n_a}{m_A} \quad (3)$$

$$q = f(c) \quad (4)$$

La cinética de adsorción describe la dependencia del proceso con el tiempo, es decir, el incremento de la concentración de soluto con el tiempo o la disminución de iones o moléculas de la fase líquida con el tiempo.

$$q = f(t) \quad (5)$$

$$c = f(t) \quad (6)$$

La adsorción en una columna de lecho fijo es un proceso que depende del tiempo y espacio, a esto se denomina dinámica de adsorción o dinámica de la columna. Por lo tanto:

$$q = f(t, z) \quad (7)$$

$$c = f(t, z) \quad (8)$$

Antes de realizar el modelado de adsorción dinámica se debe seleccionar el tipo de isoterma que afectará el efecto de modelado matemático, para esto se realizan pruebas en un sistema cerrado e isotérmico de adsorción a diferentes concentraciones para así determinar el tipo de isoterma que describe el proceso de adsorción.

### 2.11. Efecto de parámetro de adsorción en el punto de ruptura y de agotamiento.

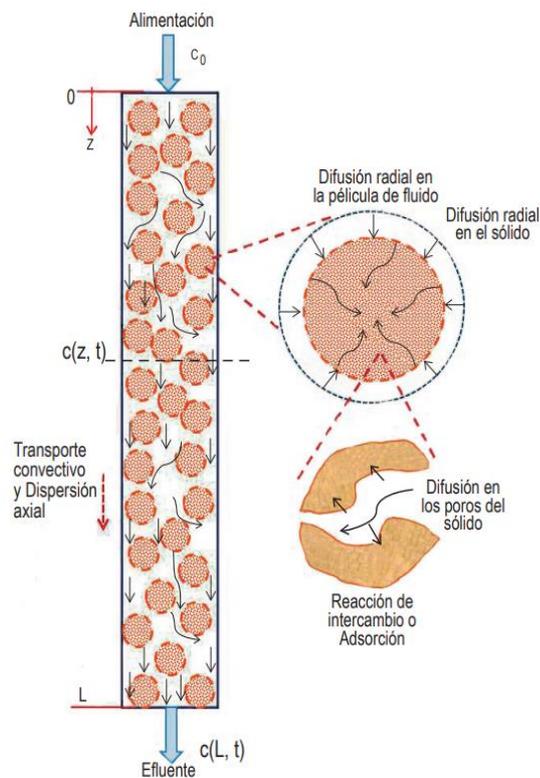
Parámetros del proceso	Características	Explicación
<b>Concentración inicial de adsorbato</b>	A medida que aumenta la concentración inicial de adsorbato, se alcanzan puntos de ruptura y agotamiento antes de lo esperado. Lo que implica que el volumen de efluente tratado sea menor.	Inicialmente, la adsorción fue rápida debido a la disponibilidad de un gran número de sitios vacíos. Y a partir de entonces, el aumento de la concentración inicial de adsorbato da como resultado una mayor fuerza impulsora para superar la resistencia a la transferencia de masa en la fase líquida y los sitios se agotan rápidamente, por lo que el volumen de efluente tratado también disminuye (Patel, 2019).
<b>Tasa de flujo de adsorbato.</b>	Las velocidades elevadas de desplazamiento de adsorbato provocan una rápida saturación de la columna.	La tasa de transferencia de masa aumenta, es decir, la cantidad de adsorbato adsorbido en la altura del lecho unitario (zona de transferencia de masa) aumenta a medida que aumenta la tasa de flujo, lo que conduce a una saturación más rápida (López-Cervantes et al. 2017). Y una tasa de flujo más baja, el adsorbato tiene más tiempo para entrar en contacto con el adsorbedor doblado, lo que resultó en una mayor eliminación del adsorbato en la columna (Patel, 2019).
<b>Altura del lecho de la columna</b>	Los tiempos de avance y agotamiento son más lentos al aumentar la profundidad del lecho. Además, el volumen tratado de efluente es mayor mientras más altura tenga la columna.	Esto se atribuyó a un aumento en el área superficial y al número de sitios de unión disponibles para la adsorción. El tiempo de interacción del adsorbato y el adsorbente también aumentó con el aumento de la cantidad de adsorbente (Patel, 2019).
<b>pH del adsorbato</b>	En algunos casos, las remociones más altas se encuentran a pH ácido y las remociones máximas de algo de adsorbato se encuentran a pH alcalino	Depende de la naturaleza del adsorbente y del adsorbato (Patel, 2019).
<b>Tamaño de partícula del adsorbente</b>	Los tiempos de avance y agotamiento son más lentos a medida que aumenta el tamaño de las partículas del adsorbente. Se favorece el tamaño máximo de partícula para obtener una mejor capacidad de adsorción. Pero, se prefiere una tasa de flujo moderada para aplicaciones industriales	La adsorción es un fenómeno de superficie y se espera que el grado de adsorción sea proporcional a la superficie específica. Sin embargo, el tamaño de partícula muy pequeño no se estudia para evitar problemas asociados con la separación sólido-líquido. Además, las partículas más pequeñas desarrollan una caída de alta presión en el adsorbente de columna de lecho fijo (Patel, 2019).
<b>Temperatura</b>	Los tiempos de avance y agotamiento son más lentos a medida que aumenta la temperatura del sistema. Pero, la capacidad de adsorción disminuye con el aumento de temperatura	Podría deberse a que la alta temperatura de funcionamiento favoreció que el adsorbato se difundiera más rápido en el adsorbente, lo que da un bajo tiempo de penetración y de escape. Además, se requirió menos adsorbato para satisfacer la capacidad máxima de adsorción del adsorbente a altas temperaturas de adsorción, lo que indica un proceso exotérmico. Para aplicaciones industriales, se prefiere la adsorción a temperatura ambiente para reducir el costo de configuración de la operación de calefacción (Patel, 2019).

### 2.12. Factores que influyen en el proceso de adsorción de manganeso en columna.

Maria & Mansur. (2017) estudiaron la adsorción de manganeso en columna de lecho fijo utilizando como adsorbente carbón de huesos. Determinaron que el comportamiento de la columna se ve afectado por el caudal de alimentación; a medida que se aumenta el caudal se favorece el proceso de mezcla axial, la transferencia de masa se vio afectada positivamente por el aumento de caudal y negativamente con el aumento de la altura de la columna. Se demostró que el proceso de adsorción está controlado por la difusión intrapartícula, sin embargo, debido al modelo matemático planteado no se pudo determinar si la difusión de poros o la difusión superficial fue el mecanismo controlante.

### 2.13. Transferencia de masa en el proceso de adsorción.

La **Figura 8** representa un sistema sólido-líquido de adsorción para un contaminante cualquiera en una columna, en el que se han determinado 4 pasos fundamentales para la adsorción:



**Figura 8.** Proceso de transporte de adsorbato en una columna de lecho fijo. **Fuente:** (Armijo, 2017).

**Transferencia de masa en fase líquida:** como puede observarse en la **Figura 9** las especies químicas que van a adsorberse pueden desplazarse en dirección axial o radial.

Debido a la complejidad de estos movimientos, se supone que todas las secciones transversales son homogéneas y el movimiento radial se desprecia. Por lo tanto, se propone una ecuación de conservación de masa que representa la relación entre las variables involucradas: concentración del adsorbente adsorbido  $q$ , concentración en la fase fluida  $C$ , distancia desde la entrada a la columna  $Z$ , velocidad superficial  $u$ , coeficiente de dispersión  $D_z$ ,  $\varepsilon$  es la porosidad de la partícula y  $p_s$  es la densidad de la fase sólida (Z. Xu et al., 2013).

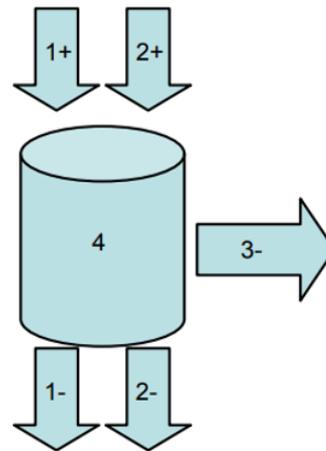
- 1: Transferencia de masa convectiva  
2: Dispersión axial  
3: Adsorbato adsorbido  
4: Acumulación de adsorbato.

$$(1+) - (1-) \rightarrow -u \frac{\partial C}{\partial z}$$

$$(2+) - (2-) \rightarrow D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

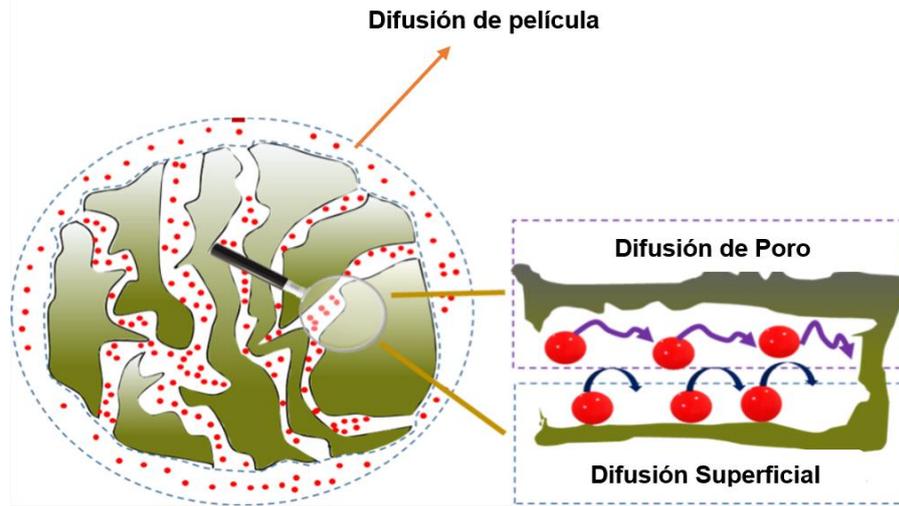
$$(3-) \rightarrow (1-\varepsilon) \rho_s \frac{\partial q}{\partial t}$$

$$(4) \rightarrow \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t}$$



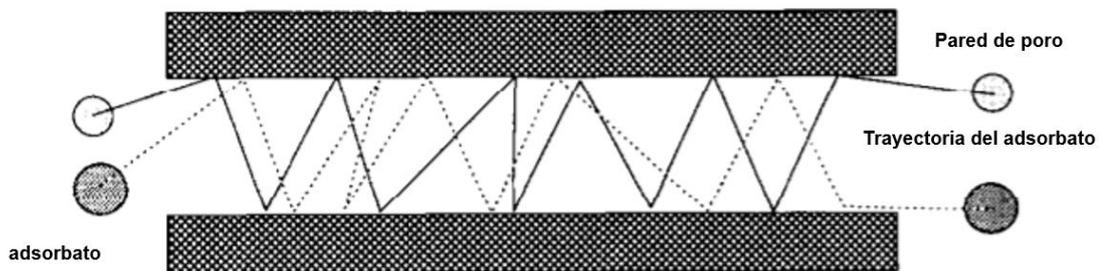
**Figura 9.** Diagrama esquemático de la conservación de masa de un volumen de control.  
*Fuente:*(Z. Xu et al., 2013).

1. **Difusión de película:** consiste en el desplazamiento del adsorbato desde la fase líquida hacia la superficie exterior del adsorbente. El gradiente de concentración existente en la interfase de la fase fluida y la superficie del adsorbente es la fuerza impulsora de la difusión de película. Este fenómeno es predominante hasta cierto punto en la tasa de adsorción general y se ha considerado como paso de control de la tasa de adsorción en ciertos casos. Se expresa de forma lineal al multiplicar su fuerza impulsora con el coeficiente fenomenológico (Z. Xu et al., 2013).
2. **Transferencia de masa intraparticular:** el adsorbato se moviliza en el interior del poro de la partícula adsorbente; este desplazamiento puede ser difusión de poros, difusión superficial y difusión de Knudsen. La **Figura 10** muestra el proceso de difusión pelicular e intraparticular de poro y superficie.



**Figura 10.** Diagrama esquemático de difusión de película, difusión de poro y difusión superficial *Fuente:*(Inglezakis et al., 2020).

La difusión de superficie indica que el adsorbato se desplaza por las paredes interiores del poro, mientras que la difusión de poro consiste en el desplazamiento del adsorbato sin tocar las paredes del poro hasta que se adsorbe en un sitio específico (Inglezakis et al., 2020). La difusión de Knudsen ocurre cuando el diámetro de la especie química es ligeramente menor al diámetro de los poros como puede observarse en la **Figura 11** y es en este caso cuando desempeña un papel importante en el proceso de adsorción intraparticular ya que ocurren choques entre el adsorbato y las paredes del poro (Z. Xu et al., 2013). Finalmente, el adsorbato se adsorbe en los sitios disponibles que queda adsorbido (Rudi et al., 2020).



**Figura 11.** Diagrama esquemático de difusión de Knudsen, *Fuente:* (Krishna, 1993)

3. **Desorción:** consiste en el desprendimiento del adsorbato de la superficie del adsorbente, generalmente se realiza para regenerar el material adsorbente.

Los pasos 1 y 4 ocurren muy rápido, por lo que se pueden despreciar. Entonces la velocidad total de adsorción estaría en función de la difusión pelicular y difusión intraparticular. Sin embargo, el proceso de difusión más lento será el que determine la tasa de adsorción total. Diversos autores proponen que la difusión intraparticular es predominante y puede describir eficazmente el proceso de adsorción (Patel, 2019).

## **2.14. Modelamiento matemático de una columna de adsorción en lecho fijo.**

Los modelos matemáticos usados para predecir curvas de ruptura se constituyen a partir de ecuaciones: 1. Una ecuación macroscópica de conservación de masa, 2. Una ecuación cinética de adsorción, y de acuerdo al caso de estudio pueden ser más ecuaciones y 3. Una ecuación de relación de equilibrio o isoterma de adsorción (Z. Xu et al., 2013). Finalmente se obtiene un conjunto de ecuaciones diferenciales que deben ser resueltas simultáneamente.

### **2.14.1. Ecuación macroscópica de conservación de masa.**

$$\varepsilon_B * \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \varepsilon_B) * \rho_B \frac{\partial q}{\partial t} = -\varepsilon_B * v_F \frac{\partial c}{\partial z} + D_{ax} * \varepsilon_B \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (9)$$

La ecuación (1) se ha planteado bajo las siguientes suposiciones: 1. La adsorción se da en condiciones isotérmicas, 2. No existe reacción química en el proceso, 3. El material adsorbente es homogéneo cuyas partículas son esféricas y de tamaño uniforme, 4. El lecho es homogéneo y la dispersión axial se considera despreciable, 5. El caudal es constante e invariante con la posición de la columna y 6. El coeficiente de actividad de cada especie es la unidad (Z. Xu et al., 2013). La concentración de adsorbato en el efluente se expresa con el primer término, la acumulación de adsorbato en el adsorbente está dado por el segundo término, el desplazamiento del adsorbato en función de la altura de la está dado por el tercer término y la dispersión axial en el sistema está dado por el cuarto término.

### **2.14.2. Cinética adsorción**

Se denomina cinética de adsorción al progreso en el tiempo del proceso de adsorción, en la que la velocidad de adsorción generalmente está limitada por procesos de difusión hacia la superficie del adsorbente y dentro de las partículas adsorbentes porosas por lo que es necesario estudiar los mecanismos de transferencia de masa que limitan esta

velocidad y evaluar los parámetros que caracterizan el proceso. Es imprescindible establecer los parámetros de transferencia de masa y los datos de equilibrio para diseñar sistemas de columna de lecho fijo (Worch, 2012).

Los equilibrios de adsorción no son instantáneos, y para adsorbentes porosos es un supuesto realista ya que la transferencia de masa desde la solución hacia los sitios activos de la superficie del adsorbente está limitada por resistencias de transferencia de masa que determinan el tiempo requerido para alcanzar el estado de equilibrio (Worch, 2012).

En términos generales, la cinética de adsorción es la base para determinar el rendimiento de una columna de lecho fijo o cualquier otro flujo de sistema continuo (Qiu et al., 2009). Es importante aclarar que se han propuesto modelos matemáticos para describir el proceso cinético de adsorción. Estos pueden ser:

**Modelos de reacción de adsorción;** que se originan a partir de la cinética de las reacciones químicas sin considerar la difusión del adsorbato (Leyva-Ramos et al., 2015).

**Modelos de difusión de adsorción** en los que se asume que el adsorbato pasa por la difusión de película, difusión intraparticular, luego se adsorbe en un sitio disponible y finalmente ocurre la desorción (Leyva-Ramos et al., 2015). Los modelos difusionales se clasifican en modelos difusionales de película; es decir antes de que el adsorbato ingrese al adsorbente y modelos difusionales intraparticular; que son aquellos en los que el adsorbato se desplaza por el interior del poro del sólido adsorbente.

#### **2.14.2.1. Modelo difusional de película líquida LDF (Linear Driving Forcing).**

La ley de tasa de adsorción de fuerza motriz lineal indica que para sistemas de adsorción sólido-líquido la tasa de acumulación de adsorbato en la fase adsorbente es igual a la de transferencia de masa del adsorbato a través de la película líquida de acuerdo con la ley de balance de masa (Qiu et al., 2009). Matemáticamente la acumulación de adsorbato en el adsorbente está dada por:

$$V_p \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right) \tag{10}$$

Donde:

$\underline{q}$ : representa la concentración media de adsorbato en el sólido adsorbente.

$V_p$ : es el volumen de la partícula.

Además, la tasa de transferencia de adsorbato a través de la película líquida es proporcional al área de superficie de la partícula  $A_s$  y la fuerza impulsora es la diferencia de concentración  $(c - c_i)$  donde  $c_i$  es la concentración de soluto en la interfase de adsorbato y líquido y  $c$  la concentración del líquido lejos de la superficie de adsorbente.

$$A_s \alpha (c - c_i) \rightarrow A_s \cdot k_f \cdot (c - c_i) \quad (11)$$

Donde la constante  $k_f$  representa el coeficiente de transferencia de masa pelicular. Obteniendo finalmente la siguiente ecuación:

$$V_p \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right) = A_s \cdot k_f \cdot (c - c_i) \quad (12)$$

Arreglando términos se obtiene:

$$\left( \frac{\partial q}{\partial t} \right) = A_s \cdot \frac{k_f}{V_p} \cdot (c - c_i) \quad (13)$$

El área superficial de la partícula por unidad de volumen es  $\frac{A_s}{V_p}$ , por lo tanto, se obtiene la ecuación llamada tasa de fuerza impulsora lineal que generalmente se aplica para describir la transferencia de masa a través de la película líquida.

$$\left( \frac{\partial q}{\partial t} \right) = k_f \cdot S_0 \cdot (c - c_i) \quad (14)$$

**Ecuación de la tasa de transferencia de masa de difusión de película.**

En 1947 Boyd presentó la ecuación de tasa de transferencia de masa de difusión de película.

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -R^l \cdot t \quad (15)$$

$$R^l = \frac{3D_e^l}{r_0 \cdot \Delta r_0 \cdot k'} \quad (16)$$

Donde  $R^l$  es la constante de difusión de película líquida en  $1/min$ ,  $D_e$  es la constante de película efectiva líquida en  $cm^2/min$ ,  $r_0$  es el radio de las partículas adsorbentes en  $(cm)$ ,  $\Delta r_0$  es el espesor de la película líquida en  $(cm)$  y  $k'$  es la constante de equilibrio.

Al graficar  $\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)$  vs  $t$  el tiempo, se obtiene una línea recta cuya pendiente es  $R^l$  en este caso la difusión de película es el paso que limita la velocidad de adsorción. Con el valor de  $R^l$  se puede obtener el  $D_e^l$  coeficiente de difusión de película corregido. Este modelo de tasa de transferencia de masa por difusión de película ha sido aplicado a casos de adsorción sólido-líquido, tal es el caso de la adsorción de fenoles usando NDA-100 a diferentes condiciones de temperatura y concentración inicial (Qiu et al., 2009).

#### 2.14.2.2. Modelo de difusión de poro PDM (Pore Difusion Model)

Este modelo asume que la difusión de poros es predominante sobre otros mecanismos de difusión como se puede observar en la **Figura 12**. Por lo tanto, es el factor controlante de la tasa de adsorción (Inglezakis et al., 2019). La transferencia de masa intraparticular está basada en la ley de Fick, y en este caso se caracteriza por el coeficiente de difusión de poros  $D_p$  (Gupta & Babu, 2009). La ecuación de equilibrio de masa para una partícula de adsorbato es:

$$\varepsilon_B \cdot \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \varepsilon_B) \cdot \rho_B \frac{\partial q}{\partial t} = D_p \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (17)$$

Donde:

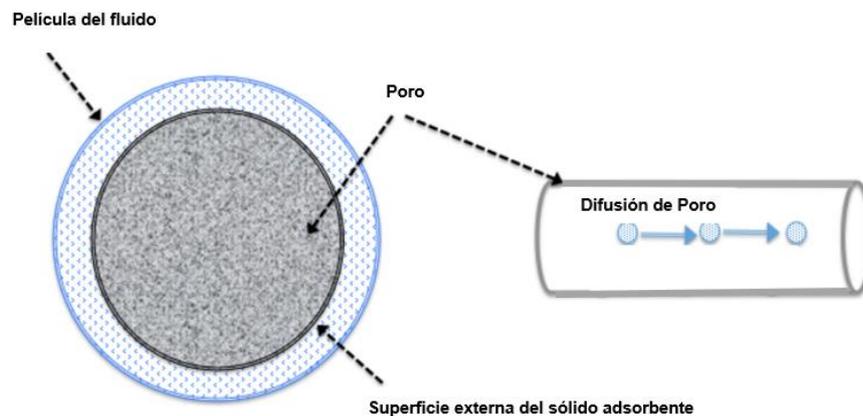
$\varepsilon_B$  es la porosidad de la partícula

$q$  es Concentración de soluto

$\rho_B$  es la densidad del soluto

$r$  es la distancia radial

$c$  es la concentración al interior del poro



**Figura 12.** Diagrama esquemático de difusión de Poro, *Fuente:* (B. Liu et al., 2010)

### 2.14.2.3. Modelo de difusión de sólidos SDM (Solid Difusion Model).

El modelo describe la difusión del adsorbato sobre la superficie exterior de un gránulo de adsorbente y la difusión de adsorbato en un espacio disponible. Se supone que la partícula es homogénea, sin embargo, se aplica para partículas que poseen porosidad sustancial. Este modelo no intenta relacionar los procesos de transporte de masa con la estructura del adsorbente; es decir, propiedades como área de superficie y distribución de tamaño de poros; en este caso se utiliza el coeficiente de difusión de sólidos homogéneos  $D_s$  (Weber & Chakravorti, 1974). La Ecuación que describe este modelo para partículas esféricas es:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \cdot \frac{\partial q}{\partial t} \right] \quad (18)$$

Donde:

$q$  es Concentración de soluto al interior del adsorbente

$r$  es la distancia radial

#### 2.14.2.4. Modelo de difusión de superficie homogénea HSDM (Homogeneous Surface Diffusion Model)

El modelo de difusión de superficie homogénea describe el desplazamiento de adsorbato desde la superficie externa del adsorbente a través de la superficie de los poros (Viegas et al., 2014). Adicionalmente asume que la difusión superficial es predominante en el proceso de adsorción y que la resistencia a la difusión de volumen de poros es insignificante (Gupta & Babu, 2009), la **Figura 13** muestra cómo se daría este proceso que fue propuesto por Mathews y Weber en 1976 (Worch, 2008). Su ecuación general es la siguiente:

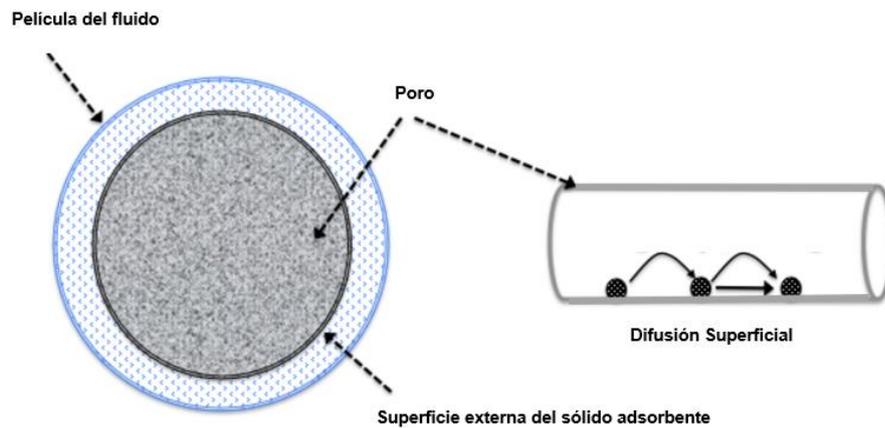
$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (19)$$

Donde:

$D_s$  es el coeficiente de difusión superficial

$q$  es Concentración de soluto al interior del adsorbente

$r$  es la distancia radial



**Figura 13.** Diagrama esquemático de difusión de Superficie, *Fuente:* (B. Liu et al., 2010)

#### 2.14.2.5. Modelo de difusión de poro y superficie PSDM (Pore Surface Difusion Model)

En la mayoría de casos se considera un único mecanismo de difusión intraparticular, ya sea difusión de poros o difusión de superficie; sin embargo, existen casos en los que la difusión intraparticular está gobernada tanto por difusiones porosas como por difusiones superficiales como puede observarse en la **Figura 14** (B. Liu et al., 2010). La ecuación matemática de este modelo es:

$$\varepsilon_B \frac{\partial c}{\partial t} + \rho \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) + \frac{\rho D_{ep}}{r^2} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (20)$$

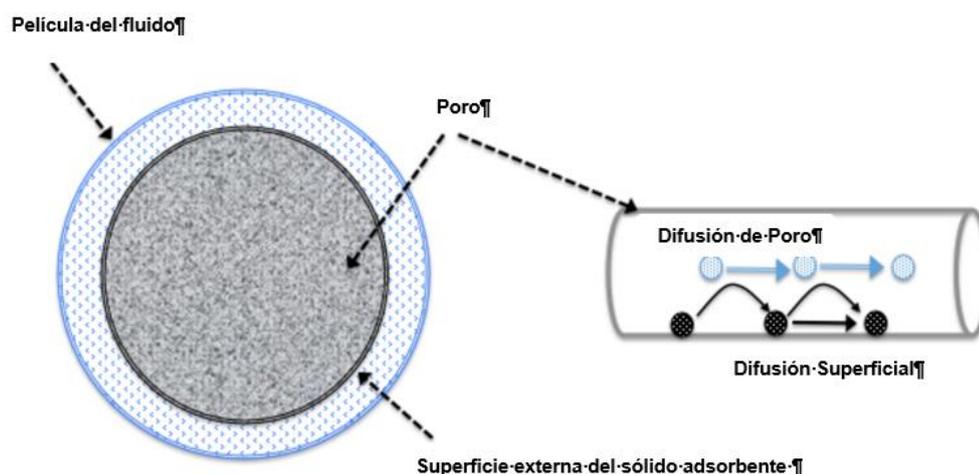
Donde:

$D_s$  es el coeficiente de difusión superficial

$D_{ep}$  es el coeficiente de difusión de poros

$\varepsilon_B$  es la porosidad de la partícula

$\rho$  es la densidad



**Figura 14.** Diagrama esquemático de difusión de Poro y superficie. *Fuente:* (B. Liu et al., 2010)

### 2.14.3. Relaciones de equilibrio o isothermas de adsorción.

#### Isotermas de adsorción.

Una isoterma de adsorción representa la relación entre la concentración de adsorbato en la fase adsorbente y la concentración de adsorbato en la fase fluida (García, 2014). La obtención de estas isothermas se realiza mediante experimentos a diferentes concentraciones para caracterizar el material adsorbente.

#### 2.14.3.1. Isotherma de Freundlich:

Esta isoterma es una expresión matemática que describe el equilibrio de adsorción entre un fluido (líquido o gas) y un material sólido; es una expresión empírica que fue propuesta por Freundlich en 1909 (Van der Bruggen, 2014) Cuando la adsorción se da entre un líquido y sólido la relación entre la cantidad adsorbida por gramo de sólido en equilibrio  $q$  ( $mg/g$ ) y la concentración  $C$  en la solución en equilibrio ( $mg/L$ ) o ( $\mu g/L$ ) que está dada por la siguiente ecuación:

$$q = K * C^n \quad (21)$$

Donde  $K$  y  $n$  son constantes determinadas por la temperatura.

### 2.14.3.2. Isoterma de Langmuir

Esta isoterma describe el equilibrio del adsorbato y adsorbente, en el cual la adsorción se limita a una capa molecular antes o al llegar a una presión relativa de la unidad. Es muy precisa para describir procesos de quimisorción; es decir al formarse enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato, se amplía fácilmente para describir comportamientos de adsorción binaria en el que se asume que la cobertura de superficie fraccionada  $\theta$  está en proporción directa a la tasa de desorción de la superficie y que estas tasas de adsorción y desorción son iguales en equilibrio (L. Liu et al., 2019).

La isoterma de Langmuir se expresa como:

$$K_a C_e (1 - \theta) = K_d \theta \quad (22)$$

Donde  $K_a$  es la constante de adsorción y  $K_d$  la constante de desorción y  $\theta$  la fracción de superficie adsorbida.

La forma más usual de la isoterma de Langmuir se expresa como:

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{b C_e}{(1 + b C_e)}; b = \frac{K_a}{K_d} \quad (23)$$

Donde  $C_e$  es la concentración de equilibrio del adsorbato en la fase acuosa en ( $mg/L$ ),  $q_m$  es la cantidad de adsorbato adsorbido en monocapa en ( $mg/g$ ).

Significado Físico: la isoterma de Langmuir indica una superficie homogénea, en la que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas adyacentes cuando una sola molécula ocupa un solo sitio de adsorción.

Forma linealizada y no linealizada de Langmuir.

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (24)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{1}{Q^0} C_e \quad (25)$$

Donde  $q_e$  es la concentración en equilibrio de adsorbato en la fase adsorbente en ( $mg/L$ ),  $C_e$  es la concentración en equilibrio en la fase acuosa en ( $mg/L$ ),  $Q^0$  es la capacidad de adsorción de monocapa en ( $mg/g$ ),  $b$  es la constante relacionada con la energía de adsorción de monocapa y recíproco de la concentración a la que se alcanza la mitad de la saturación del adsorbente (L. Liu et al., 2019).

#### 2.14.3.3. Modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich.

Este modelo se aplica para describir el mecanismo de adsorción con una distribución de energía gaussiana en superficies heterogéneas, generalmente se usa en procesos de adsorción de vapores y gases en sorbentes micro-porosos como las zeolitas y carbón activado. Tiene varias ventajas tales como: ajuste a elevadas actividades de soluto y se adapta a rangos de concentraciones intermedias de adsorbato; sin embargo, no es aplicable en condiciones de presión bajas. Comparado con el modelo de Langmuir y Freundlich, Dubinin- Radushkevich. Es una relación semi empírica que supone que la adsorción se da en multicapa debido a la existencia de fuerzas de Van der Waals. Su modelo matemático tiene forma lineal y no lineal (Al-Ghouti & Da'ana, 2020)

Forma no lineal:

$$q_e = q_s e^{-k\varepsilon^2} \quad (26)$$

Forma lineal:

$$\ln q_e = q_s - k\varepsilon^2 \quad (27)$$

#### 2.15. Modelos utilizados para simular curvas de ruptura.

Mathews. (2005) estudió el efecto del tamaño de partícula en el proceso de adsorción de fenol con carbón activado en una columna de sección cónica. En este estudio se consideraron los siguientes mecanismos de transferencia de masa: difusión de película

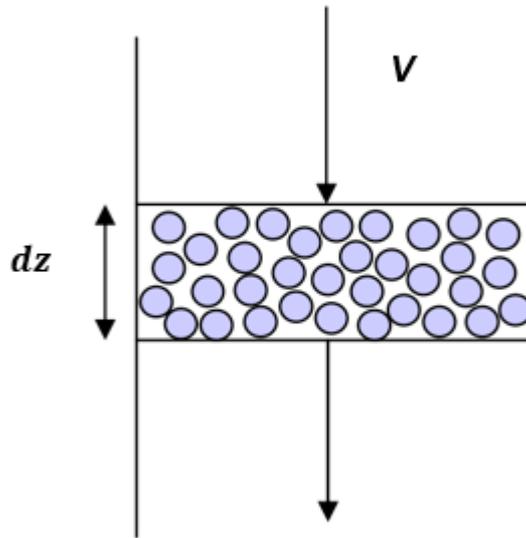
externa, difusión de poros y difusión superficial. Además, la transferencia de masa externa varía en cada capa debido a diferentes concentraciones y diferentes tamaños de partícula. El modelo matemático planteado se compone de una ecuación de balance de masa, una ecuación de difusión intraparticular y una ecuación de equilibrio, en este caso Isoterma de Freundlich. La metodología de resolución de las ecuaciones diferenciales parciales (EDP) se realizó mediante el método numérico de colocación ortogonal. (Romero et al., 2010) desarrollaron un modelo matemático para evaluar la transferencia de masa en columnas de lecho fijo para la adsorción de  $\text{Cr}^{+5}$  en la que se consideró su reducción a  $\text{Cr}^{+3}$ . Este modelo consta de una ecuación general de balance de masa para un soluto en fase líquida en un volumen de control de una columna de lecho fijo, una ecuación de equilibrio que se describe por una isoterma y una ecuación de reacción para la reducción de  $\text{Cr}^{+5}$ ; en el que se considera que el coeficiente de dispersión cumple un papel fundamental en las resistencias de transferencia de masa presentes en las fases líquida y sólida. Además, se incluye a la velocidad de reacción como partes principales para el desarrollo del modelo. Las resoluciones de las EDP se realizaron mediante la aplicación de la transformada de Laplace y se validó mediante datos experimentales.

Adicionalmente se ha estudiado la adsorción de Cr utilizando partículas de *B. sphaericus* como adsorbente. El estudio consideró que existen tres etapas de transferencia de masa en el proceso de adsorción. Primero ocurre transferencia de masa entre partículas por difusión y advección, luego la transferencia de masa se da en la interfase sólido líquido y finalmente en el interior de los poros del adsorbente. La ecuación general de transferencia de masa, ecuación de equilibrio de Langmuir y ecuación cinética de poros fueron resueltas simultáneamente en Comsol Multiphysics y los resultados obtenidos fueron validados con datos experimentales (Orjuela & Gonzales, 2011).

### 3. METODOLOGÍA

Para plantear la solución numérica de la transferencia de masa primero se establece un balance de materia general en la columna adsorbente representado por la **Figura 15**, posteriormente se realiza un balance de masa intraparticula para describir cómo se adsorbe  $Mn^{+2}$  en el adsorbente representado por la **Figura 16**.

#### 3.1. Ecuación de balance de materia para un soluto en una columna de adsorción.



**Figura 15.** Esquema del proceso de adsorción en la columna de adsorción. (Souza et al., 2017)

La ecuación establecida de balance general de materia para un soluto en una columna de adsorción es:

$$\begin{array}{cccc}
 1 & 2 & 3 & 4 \\
 \varepsilon_B * \frac{\partial C_A}{\partial t} + (1 - \varepsilon_B) * \rho_B \frac{\partial q}{\partial t} = & -\varepsilon_B * v_Z \frac{\partial C_A}{\partial Z} + D_z * \varepsilon_B \frac{\partial^2 C_A}{\partial Z^2} & & 
 \end{array} \quad (28)$$

Los términos 1<sup>er</sup> y 2<sup>do</sup> indican la acumulación de adsorbato en la fase fluida y sólida respectivamente, el 3<sup>er</sup> término indica la contribución del transporte por convección y el



4<sup>to</sup> término la dispersión axial (Díaz-Blancas et al., 2020). La acumulación de adsorbato en el adsorbente se describe por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_L * \frac{3}{\rho_B R_P} * (C_A - C_S) \quad (29)$$

Donde:  $k_L$  es el coeficiente de transferencia de masa externo en  $m/s$ ,  $C_A$  es la concentración de soluto en la solución acuosa y  $C_S$  es la concentración de soluto en el interior de la partícula. Para poder evaluar la concentración del soluto en la superficie externa se considera que la posición radial debe ser igual al radio de la partícula.

$$\frac{dq}{dt} = k_L * \frac{3}{\rho_B R_P} * (C_A - C_{S/r=r_p}) \quad (30)$$

Al reemplazar la **Ec. 30** en la **Ec. 28** se obtiene la ecuación 31. Misma que fue planteada por (Aribike & Olafadehan, 2008). Esta ecuación se incorpora a los tres modelos de difusión intraparticular:

$$\varepsilon_B * \frac{\partial c_A}{\partial t} + (1 - \varepsilon_B) * \rho_B k_L * \frac{3}{\rho_B R_P} * (C_A - C_{S/r=R_p}) = -\varepsilon_B v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} + D_z * \varepsilon_B \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \quad (31)$$

#### Condiciones iniciales o de frontera.

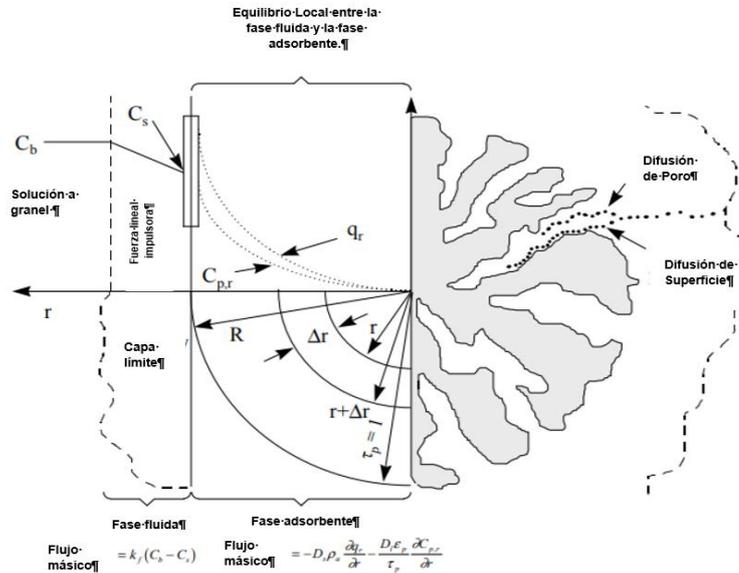
$$t = 0; z \geq 0; C_S = 0; C_A = 0 \quad (32)$$

$$t \geq 0; z = 0; C_S = C_A \quad (33)$$

$$t \geq 0; z = h; \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (34)$$

### 3.2. Modelo de difusión de superficie y volumen de poro.

El balance de masa en la columna de adsorción está representado por la **Ec. (31)**, la difusión intraparticular se puede apreciar en la **Figura 16**.



**Figura 16.** Difusión intraparticular de un soluto al interior del poro de una partícula adsorbente. (Souza et al., 2017)

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} * \left[ \varepsilon_B + \rho_B * \frac{\partial q_r}{\partial C_s} \right] = \frac{1}{r^2} * \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial C_s}{\partial r} (D_{ep} + D_s \rho_B) \frac{\partial q_r}{\partial C_s} \right] \quad (35)$$

Donde  $q_r$  representa la masa adsorbida de manganeso al interior de la partícula en una posición  $r$ ,  $c_s$  es la concentración del soluto al interior de la partícula,  $D_{ep}$  es el coeficiente de difusión poro-volumen ( $m^2/s$ ) y  $D_s$  es el coeficiente de difusión de superficie ( $m^2/s$ ).

#### Condiciones iniciales y de frontera:

$$t = 0; 0 \leq r \leq R_p; C_s = 0 \quad (36)$$



$$t \geq 0; r = 0; \frac{\partial c_s}{\partial r} = 0 \quad (37)$$

$$t \geq 0; r = R_p - \left[ D_{ep} \frac{\partial c_s}{\partial r} l_{r=R_p} + D_s \rho_p \frac{\partial q_r}{\partial c_s} l_{r=R_p} \right] = K_L (C_A - C_{s|_{r=R_p}}) \quad (38)$$

Usualmente se asume que la tasa de adsorción en un sitio activo ocurre instantáneamente; es decir, existe equilibrio local entre la concentración del soluto en la solución dentro del poro y la masa de soluto adsorbida en la superficie. Este equilibrio se representa por la Isoterma de adsorción; es decir, para determinar  $\frac{\partial q_r}{\partial c_p}$  se utiliza la Isoterma de adsorción de Langmuir, misma que describe la distribución de equilibrio entre la fase sólida y líquida.

$$q = \frac{q_m \cdot b \cdot C_s}{1 + b \cdot C_s} \quad (39)$$

Donde  $q_m$  y  $b$  son parámetros de la isoterma;  $q_m$  tiene las mismas unidades de la carga del adsorbente y  $b$  es el recíproco de la concentración; de los estudios realizados anteriormente en el centro de estudios ambientales CEA de la Universidad de Cuenca cuyos valores son:  $q_m = 2.83 \text{ mg/g}$  y  $b = 0.1493 \text{ L/mg}$ .

La derivada de  $q_r$  con respecto a  $C_s$  es necesaria para las ecuaciones de difusión de poro y superficie.

$$\frac{dq_r}{dC_s} = \frac{q_m \cdot b}{1 + b \cdot C_s} \quad (40)$$

Donde  $q_m$  y  $b$  son constantes, quedando:

$$\frac{dq_r}{dC_s} = \frac{q_m \cdot b}{(1 + b \cdot C_s)^2} \quad (41)$$



### 3.3. Modelo de difusión de superficie

El balance de masa en la columna de adsorción está representado por la **Ec. (31)** y la ecuación de balance de masa al interior de la partícula es:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial q_r}{\partial C_s} \right] \quad (42)$$

#### Condiciones Iniciales y de frontera.

$$r = 0; \frac{\partial q_r}{\partial C_s} = 0 \quad (43)$$

$$t = 0; q_r = C_s = 0 \quad (44)$$

$$r = R_p; D_s \rho_p \frac{\partial q_r}{\partial C_s} \Big|_{r=R_p} = K_L (C_A - C_{s|_{r=R_p}}) \quad (45)$$

### 3.4. Modelo de difusión de poros

El balance de masa en la columna de adsorción está representado por la **Ec. (31)** y la ecuación de balance de masa al interior de la partícula es:

#### Balance de masa de los componentes de la fase fluida

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} \varepsilon_B + \rho_B \frac{\partial q_r}{\partial C_s} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \left( D_{ep} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) \right] \quad (46)$$

#### Condiciones Iniciales y de frontera.

$$t = 0; q_r = Cs = 0 \quad (47)$$

$$r = 0; t: > 0; \frac{\partial C_s}{\partial r} = 0; \frac{\partial q_r}{\partial C_s} = 0 \quad (48)$$

$$r = R_p; t: > 0; \varepsilon_B D_{ep} \frac{\partial C_s}{\partial r} \Big|_{r=R_p} = K_L (C_A - C_{s|_{r=R_p}}) \quad (49)$$

### 3.5. Acoplamiento de los modelos Difusionales en forma de ecuaciones en Comsol Multiphysics.

Comsol Multiphysics en su módulo de flujo en medios porosos tiene incorporada varias interfaces físicas con ecuaciones predefinidas que describen fenómenos de transporte de masa, momento y energía; mismos que son traducidos a ecuaciones diferenciales parciales mediante la especificación de condiciones iniciales y de contorno especificadas por el usuario. La **Ec.** (31) debe ser incorporada a la **Ec.** (50) equivalente en la interfaz de Transporte de soluciones diluidas de Comsol.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta c_i) + \frac{\partial}{\partial t} (\rho c_{p,i}) + \nabla J_i + \mu \nabla c_i = R_i + S_i \quad (50)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho c_{p,i}) = \rho \frac{\partial c_{p,i}}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial t} - \rho c_{p,i} \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial t} \quad (51)$$

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_{F,i}} D_{F,i} \quad (52)$$

Comsol Multiphysics tiene incorporada las **Ec.** 50, 51 y 52 son específica para transporte de especies diluidas en medios porosos, por lo tanto, se identifica cada término y colocan los valores correspondientes obtenidos. Donde:  $c_i$  es la concentración de adsorbato en la fase líquida,  $R_i$  es la expresión que representa la reacción de especies,  $\mu$  representa el vector velocidad,  $D_{e,i}$  es el coeficiente de difusión,  $\tau_{F,i}$  es el factor de

tortuosidad,  $J_i$  es el vector de difusividad de masa,  $S_i$  es la fuente de especie,  $\theta$  representa la porosidad (COMSOL, 2020). Es importante recalcar que la ecuación de transporte equilibra el transporte de masa a través del medio poroso utilizando la porosidad  $\varepsilon_p$ , el volumen de líquido fracción  $\theta$ ; la densidad de la matriz (drenada),  $\rho_l$ , y la densidad de la fase sólida pp. Por lo que el software requiere únicamente que estos valores se deben ingresar en la interfaz de Comsol como parámetros (COMSOL, 2017)

Los valores a especificarse en la interfaz son:

$$u = v_z$$

$$D_{F,i} = D_Z$$

$$R_i = (1 - \varepsilon_B) * \rho_B k_L * \frac{3}{\rho_B R_P} * (c - c_{s|_{r=r_p}})$$

$$\tau_{F,i}$$

Estos valores son calculados en la sección 3.8

### 3.6. Modelo difusión Poro y superficie

Comsol Multiphysics permite incorporar ecuaciones diferenciales parciales en la interfaz Matemática; para ello se debe acoplar la **Ec. (35)** a la ecuación en forma de coeficientes **Ec. (53)**

$$e_a \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot (-c \nabla u - \alpha u + \gamma) + \beta \cdot \nabla u + a u = f \quad (53)$$

La **Ec. 53** representa una ecuación diferencial parcial general; por lo que debe acoplarse a los modelos de difusión intraparticular propuestos.

$\nabla u$ : indica las coordenadas de posición en 3 dimensiones de la partícula de adsorbente; sin embargo, el modelo propuesto para la difusión intraparticular solo tiene variaciones en la posición radial obteniéndose la **Ec. 60**.



$$\nabla u = \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial \varphi} + \frac{\partial u}{\partial \theta} \quad (54)$$

$$e_a \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \left( -c \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial \varphi} + \frac{\partial u}{\partial \theta} - \alpha u + \gamma \right) + \beta \cdot \nabla u + au = f \quad (55)$$

La concentración de adsorbato al interior de la partícula se desplaza en función del radio de la partícula, por lo tanto:

$$\nabla u = \frac{\partial u}{\partial r} \quad (56)$$

$$e_a \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \left( -c \frac{\partial u}{\partial r} - \alpha u + \gamma \right) + \beta \cdot \nabla u + au = f \quad (57)$$

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r} \quad (58)$$

El símbolo  $\nabla$  es el operador diferencial vectorial o gradiente.

$$e_a \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial u}{\partial t} - c \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - \alpha \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial \gamma}{\partial r} + \beta \cdot \frac{\partial u}{\partial r} + au = f \quad (59)$$

La **Ec. 35** equivale a la **Ec. 56** con los siguientes valores asignados a los coeficientes de la forma EDP en Comsol Multiphysics.

$$e_a = 0$$

$$\alpha = 0$$

$$a = 0$$



$$d_a = \varepsilon_B + \rho_B \frac{q_m \cdot b}{(1 + b \cdot C_s)^2}$$

$$c = (D_{ep} + D_S \rho_B) \frac{\partial q_r}{\partial C_S}$$

$$\beta = 0$$

$$f = 0$$

$$\gamma = 0$$

### 3.6. Modelo de difusión de Superficie.

La **Ec. 42** equivale a la **Ec. 56** con los siguientes valores asignados a los coeficientes de la forma EDP en Comsol Multiphysics

$$e_a = 0$$

$$\alpha = 0$$

$$a = 0$$

$$d_a = 1$$

$$c = D_s \left[ r^2 \frac{\partial q_r}{\partial C_S} \right]$$

$$\beta = 0$$

$$f = 0$$

$$\gamma = 0$$

### 3.7. Modelo de difusión de Poros

La **Ec. 42** equivale a la **Ec. 56** con los siguientes valores asignados a los coeficientes de la forma EDP en Comsol Multiphysics

$$e_a = 0$$

$$\alpha = 0$$

$$a = 0$$

$$d_a = \varepsilon_B + \rho_B \frac{q_m \cdot b}{(1 + b \cdot C_s)^2}$$

$$c = D_{ep}$$

$$\beta = 0$$

$$f = 0$$

$$\gamma = 0$$

### 3.8. Cálculo de parámetros de transferencia.

Los parámetros de transferencia para los tres modelos difusionales se calculan con el objetivo de encontrar los coeficientes de difusión  $D_s, D_{ep}, K_L$  ya que no es posible calcularlos directamente; se obtienen mediante las siguientes ecuaciones empíricas:

#### Cálculo de $D_{ab}$

$D_{ab}$  es Coeficiente de difusión molecular del adsorbato ( $m^2/s$ ); se calcula mediante la ecuación propuesta por (Wilke & Chang, 1955)

$$D_{ab} = 7.4 * 10^{-8} \frac{(\alpha_A M_s)^{0.5} T}{\mu_s V_m^{0.6}} \quad (60)$$

Donde  $\alpha_A$  Parámetro de asociación del solvente, en este caso agua,  $M_s$  es el peso molecular del solvente,  $T$  temperatura en K,  $V_m$  es el volumen molar del adsorbato en  $cm^3/mol$ ,  $\mu_s$  es la viscosidad dinámica del solvente en  $cp$ .



**Tabla1.** Valores de parámetros para el cálculo de  $D_{ab}$ .(Fuente Propia).

Parámetro	Valor	Unidades
$\alpha_A$	2.60	—
$M_s$	18.01	<i>g/mol</i>
$\mu_s$	0.89	<i>cp</i>
$V_m$	7.38	<i>cm<sup>3</sup>/mol</i>
$T$	293.00	<i>K</i>

#### Cálculo de la Velocidad intersticial $V_z$

$$V_z = \frac{Q}{\pi * R_c^2 * \varepsilon} \quad (61)$$

Donde:  $Q$  es la tasa de flujo volumétrico en  $m^3/s$ ,  $R_c$  es el radio interior de la columna en m y  $\varepsilon$  es la fracción vacía de la columna.

#### Cálculo del número de Reynolds $Re$

$$Re = \frac{2 * R_p * V_z * \rho_{H_2O}}{\mu_{H_2O}} \quad (62)$$

Donde:  $\rho_{H_2O}$  es la densidad del agua en  $kg/m^3$   $\mu_{H_2O}$  es la viscosidad del agua  $kg/ms$

#### Cálculo del Número de Schmid $Sc$ .

$$Sc = \frac{\mu_{H_2O}}{\rho_{H_2O} * D_{ab}} \quad (63)$$

#### Cálculo del Número de Sheword $Sh$

Tal como indica (Z. Xu et al., 2013). Si el valor de  $Re$  se encuentra dentro del rango de  $0.001 < Re < 5.8$ ; el número de Sheword se calcula con la siguiente fórmula:

$$Sh = 2 + 1.58Re^{0.4}Sc^{0.33} \quad (64)$$

### Cálculo del Número de Peclet $Pe$

Para calcular el número de  $Pe$ , se utiliza la ecuación propuesta por (Díaz-Blancas et al., 2020)

$$\frac{1}{Pe} = \frac{20}{\varepsilon} \frac{1}{Re Sc} + \frac{1}{2} \rightarrow Pe = \frac{1}{\frac{20}{\varepsilon} \frac{1}{Re * Sc} + \frac{1}{2}} \quad (65)$$

### Cálculo del coeficiente de dispersión axial $D_z$

Con la siguiente ecuación del número de Peclet, se despeja el coeficiente de dispersión axial  $D_z$

$$D_z = \frac{2 * R_p * V_z}{Pe} \quad (66)$$

### Cálculo del coeficiente de difusión poro-volumen. $D_{ep}$

$$D_{ep} = \frac{\varepsilon_p * D_{AB}}{\tau} \quad (67)$$

Debido a que la difusión de Knudsen se ignora, ya que el radio iónico de  $Mn^{+2}$  es de 0.8 Angstroms y comparado con el radio de una partícula de Bagazo de caña de azúcar cuyo radio es de 3 mm equivalente a  $3 * 10^{+7}$  Angstroms. (Díaz-Blancas et al., 2020) obtiene el valor del coeficiente usando el factor de tortuosidad y la porosidad de la partícula tal como se observa en la **Ec. 68**.



**Tabla2.** Comparación del tamaño de ion manganeso y la partícula de bioadsorbente.

Mn <sup>+2</sup> (mm)	Bagazo de Caña de azúcar (mm)
$8 * 10^{-8}$	3

### Cálculo del coeficiente de transferencia de masa externo $K_L$

$$K_L = \frac{D_{ab} * Sh}{2 * R_p} \quad (68)$$

Donde  $R_p$  es el radio de la partícula de adsorbato.

### Cálculo de $D_s$

El coeficiente de difusión superficial se estima mediante la ecuación propuesta por (Kuang-Tsan Liu & Weber, Jr, 1981), en el que se utilizan los números  $D_g$ , y  $Sh$  modificado.

### Cálculo del parámetro de distribución del soluto $D_g$

$$D_g = \frac{q_0 \rho_B (1 - \varepsilon)}{C_{A0} \varepsilon} \quad (69)$$

Donde  $q_0$  es la Concentración de  $Mn^{+2}$  en el punto de equilibrio en  $mg/g$

### Cálculo de $D_s$

$$D_s = \frac{K_L R_p}{Sh D_g} \quad (70)$$

Donde  $\rho_B$  es la densidad de la partícula adsorbente

### 3.9. Datos Experimentales del proceso de bioadsorción en columna de $Mn^{+2}$ utilizando como adsorbente bagazo de caña de azúcar.

**Tabla3.** Datos Experimentales. (Fuente Propia).

Solution de Mn <sup>+2</sup>	
$Mn_w$	54.93 ( $g/mol$ )



$C_{A0}$	4.97 (mg/L)
$\rho$	998.68 (kg/m <sup>3</sup> )
$\mu$	8.91E-04(kg/ms)

**BCA**

$d_p$	0.006 (m)
$\rho_l$	60.17 (g/L)
$\rho_B$	188.4 (g/L)
$\varepsilon$	0.68
$\tau$	15.25761905
$R_P$	0.003 (m)
$\varepsilon_B$	0.21

**Columna**

$d_l$	0.023 (m)
$A_C$	0.0004155 (m <sup>2</sup> )

**Tabla4.** Datos Isotherma de Langmuir a 20 C. (Fuente Propia).

$C_{A0}$ (mg/L)	$C_A$ (mg/L)	$q$ (mg/g)
1.030	0.361	0.134
2.523	0.924	0.320
5.238	1.860	0.676
10.640	4.743	1.179
15.540	8.245	1.459
20.490	11.270	1.844

**Tabla5.** Constantes de Langmuir. (Fuente Propia)

Parámetro	Valor
$q_m$ (mg/g)	2.828576
$b$ (L/mg)	0.149343

**Tabla6.** Coeficientes de correlación de la isoterma de Langmuir. (Fuente Propia)

Parámetro	Valor
R Pearson	0.995627
R squared	0.991273
R adjusted	0.985455

**Tabla7.** Valores obtenidos de parámetros de transferencia de masa. (Fuente Propia)

Parámetros de transferencia de masa											
# Exp.	$R_e$	$S_c$	$S_h$	$P_e$	$v_z$ (m/s)	$K_L$ (m/s)	$D_z$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_S$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_{ep}$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_{ab}$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_g$
1	3.97E+00	1.78E+02	1.40E+01	1.69E-02	5.90E-04	1.17E-05	2.10E-04	3.08E-07	6.91E-11	5.02E-09	1.23E+02
2	7.93E+00	1.78E+02	7.82E-01	1.52E-02	1.18E-03	6.54E-07	4.67E-04	3.16E-07	6.91E-11	5.02E-09	1.26E+02
3	3.97E+00	1.78E+02	3.16E+03	1.69E-02	5.90E-04	2.65E-03	2.10E-04	7.84E-08	6.91E-11	5.02E-09	3.13E+01
4	3.97E+00	1.78E+02	4.52E+01	1.69E-02	5.90E-04	3.78E-05	2.10E-04	7.84E-08	6.91E-11	5.02E-09	3.13E+01
5	1.19E+01	1.78E+02	2.51E+01	4.98E-02	1.77E-03	2.10E-05	2.13E-04	4.73E-07	6.91E-11	5.02E-09	1.89E+02

### 3.10. Simulación en Comsol Multiphysics.

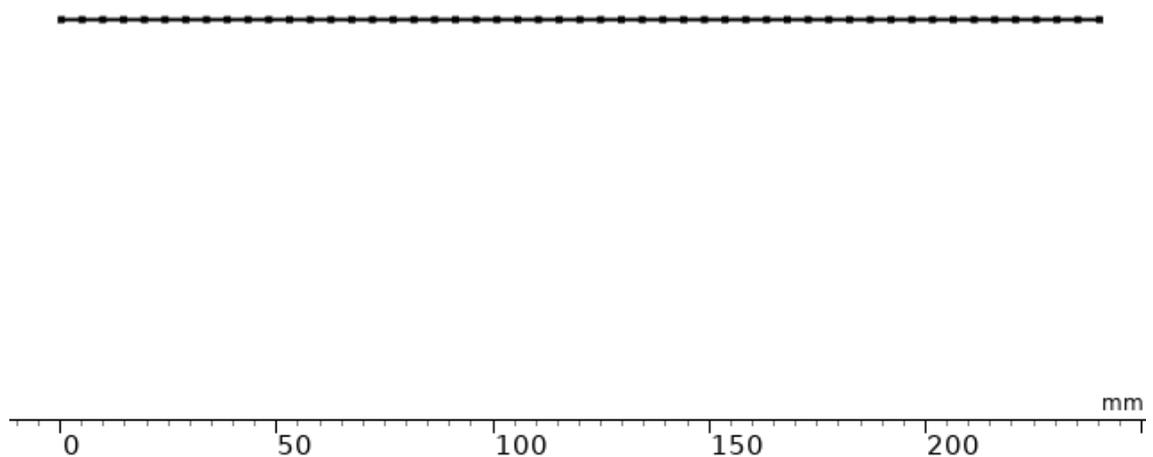
En la interfase de Comsol Multiphysics se construye la estructura en 1D de la columna de adsorción cuya geometría es igual a la longitud de la columna de adsorción como se observa en la **Figura 17**.



**Figura 17.** Geometría 1D implementada en Comsol cuyo Dominio es la longitud de la columna de adsorción. (Fuente Propia).

Se utiliza la interfaz de transporte de especies diluidas y se ingresan los valores correspondientes de la **Ec. (31)** acoplados a la **Ec. (50)**. Es importante construir una malla adecuada para la resolución de las ecuaciones por el método numérico de Elementos Finitos. Luego se agrega otra interfase de Ecuaciones diferenciales parciales en forma de coeficientes en la que se acoplan las **Ec. (35)**, **(42)** y **(46)** a la **Ec. (56)** con

sus respectivas condiciones de frontera y proceso de mallado como se observa en la **Figura 18**.



**Figura 18.** Mallado de la columna de adsorción. (Fuente propia).

Para analizar el efecto de parámetros de adsorción en columna sobre el proceso de bioadsorción de  $Mn^{+2}$ ; específicamente caudal y altura del lecho de la columna se utilizó Comsol Multiphysics y se comparó la variación del proceso.

### 3.11. Análisis del error.

Para determinar el grado de ajuste que tienen las curvas de adsorción simuladas con la curva experimental se determinan las funciones de error SSE (Suma de errores al cuadrado), AAD (Desviación de promedio absoluta) y el coeficiente de correlación de Pearson  $R^2$  (Hokkanen et al., 2018).



$$SSE = \sum_{i=1}^n (x_{i,exp} - x_{i,sim})^2 \quad (71)$$

Donde  $x_{i,exp}$  corresponde a  $C_A/C_{A0}$  experimentales y  $x_{i,sim}$  corresponde a  $C_A/C_{A0}$  obtenidos mediante simulación.

$$AAD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_{i,exp} - x_{i,sim}}{x_{i,exp}} \right| \quad (72)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (x_{i,exp} - x_{i,sim})^2}{\sum_{i=1}^n (x_{i,sim} - \bar{x})^2} \quad (73)$$

Donde  $\bar{x}$  representa la media de  $C_A/C_{A0}$  obtenidos experimentalmente.

**Tabla8.** Funciones de Error. (Hokkanen et al., 2018).

Función de Error	Rango	Interpretación
AAD	$\leq 0.05$	Resultados altamente consistentes con datos experimentales.
	$> 0.05 < 0.1$	Existe concordancia general con los datos experimentales.
	$\geq 0.1$	No existe correlación precisa con los datos experimentales.
	$= 0$	No es posible determinar correlación entre variables.
	$> 0$	Correlación de variables directa.



$R^2$

$< 0$

Correlación de variables  
inversa.

$= 1$

Correlación positiva  
perfecta.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

##### 4.1. Efecto de parámetros de adsorción en columna sobre el proceso de bioadsorción de Mn<sup>2+</sup>

###### 4.1.1. Efecto de la variación de caudal de alimentación

Tabla9. Parámetros experimentales

# Exp.	$C_{A0}$ (mg/L)	$m$ (g)	$h$ (m)	$Q$ (ml/min)	$t_b$ (min)	$t_s$ (min)	$q_s$ (mg/g)	$V$ (mL)
1	4.97	6.00	0.24	10	23.077	101.230	3.145	1012.3
2	4.97	6.00	0.24	20	10.851	44.709	2.833	824.18
3	4.97	3.50	0.14	10	10.972	48.853	1.593	890
4	4.97	8.50	0.34	10	40.000	112.779	4.026	1117.19
5	4.97	6.00	0.24	30	6.428	29.692	2.871	488.53

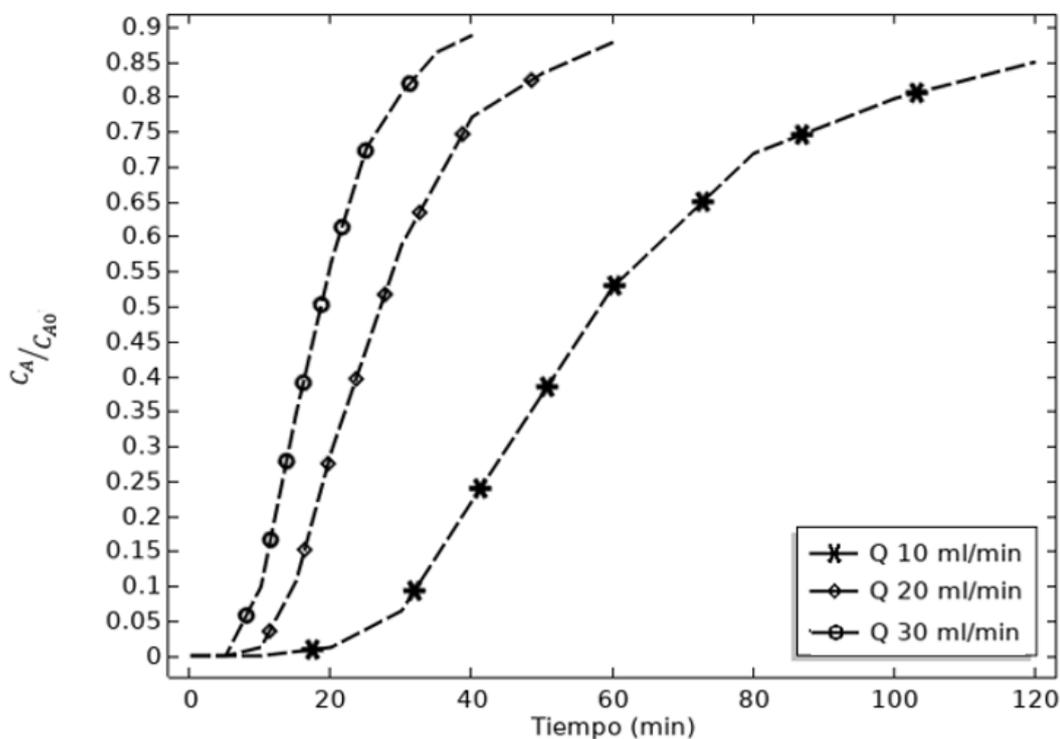


Figura 19. Efecto de la variación de caudal sobre el proceso de bioadsorción de Mn<sup>2+</sup> (Fuente Propia)

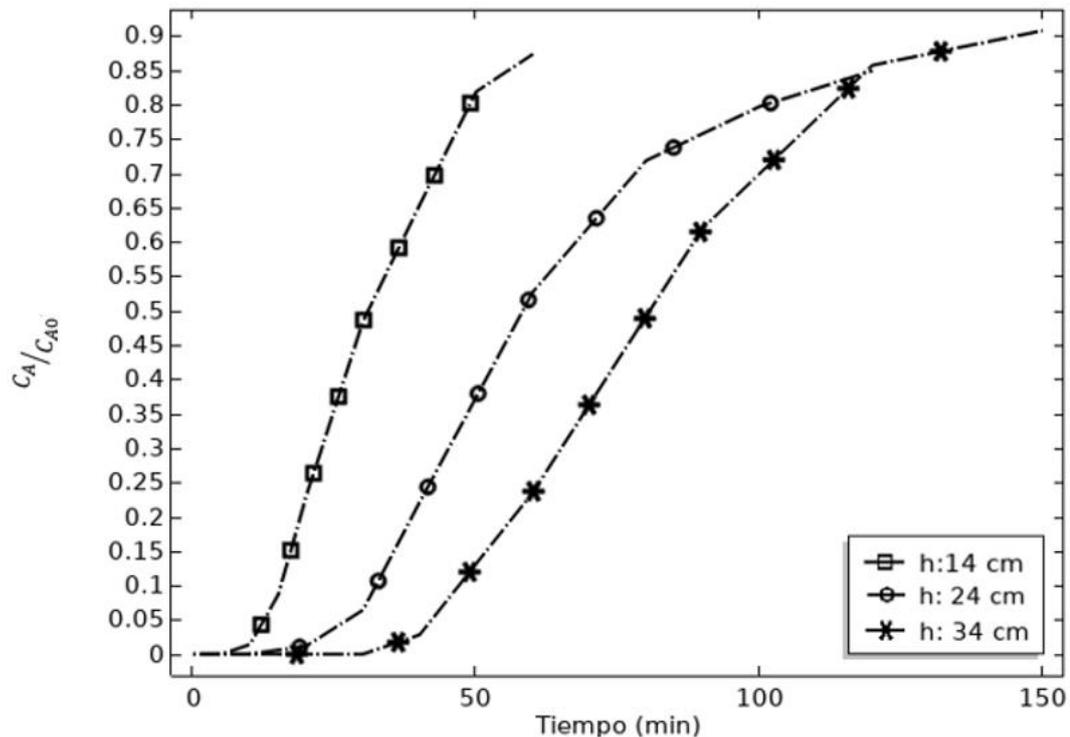
Tabla10. Resultados obtenidos a nivel de laboratorio. (Fuente Propia)

$C_{A0}$ ( $\frac{mg}{L}$ )	$Q$ ( $\frac{mL}{min}$ )	Bioadsorción %	$V_{tratado}$ (mL)	$t_b$ (min)	$t_s$ (min)
4.97	10	62.5	1012.3	23.077	101.230
4.97	20	63.7	824.18	10.851	44.709



Se mantuvo constante la altura del lecho de la columna y la concentración de adsorbato para analizar el efecto del caudal de alimentación sobre la bioadsorción de  $Mn^{+2}$ . Como se puede observar en la **Figura 19** y **Tabla 10**; con un caudal de  $10 \text{ mL}/\text{min}$  se obtuvo un 62.5% de bioadsorción y se trató un volumen de  $1012.3 \text{ mL}$ , al aumentar el caudal de alimentación a  $20 \text{ mL}/\text{min}$  se obtiene un 63.7% de bioadsorción y un volumen tratado de  $824.18 \text{ mL}$ . Finalmente, cuando se aumenta el caudal a  $30 \text{ mL}/\text{min}$ , se obtiene un 64.8% de remoción y un volumen tratado de  $890 \text{ mL}$ . Por lo tanto, a medida que aumenta el caudal de alimentación disminuye el tiempo de saturación de la columna y aumenta el % de bioadsorción hasta cierto rango ya que con un caudal de 20 y 30  $\text{mL}$  se obtuvieron % de bioadsorción de 63.7 y 64.8 %, el volumen tratado disminuye significativamente comparado con un caudal de  $10 \text{ mL}/\text{min}$ . Esto se debe a que el incremento del caudal de alimentación provoca una elevación en la velocidad de desplazamiento del adsorbato y por lo tanto una saturación de la columna rápida; es decir, la cantidad de iones  $Mn^{+2}$  adsorbidos en la zona de transferencia de masa incrementa proporcionalmente con la tasa de flujo disminuyendo el % de adsorción en la columna mientras que con una tasa de flujo menor, el adsorbato puede entrar en contacto por más tiempo con el adsorbente permitiendo que el proceso de adsorción sea más efectivo y por lo tanto incrementar el % de bioadsorción. El estudio realizado por (Datta & Gupta, 2011) para comparar este efecto indica que al incrementarse la tasa de flujo la curva de ruptura presenta una mayor pendiente disminuyendo el tiempo de ruptura debido a que el tiempo de residencia del soluto en la columna es menor disminuyendo la cantidad de soluto adsorbido en el lecho de la columna.

#### 4.1.2. Efecto de la altura del lecho de la columna sobre la bioadsorción de $Mn^{+2}$ .



**Figura 20.** Efecto de la variación de altura del lecho sobre el proceso de bioadsorción de  $Mn^{+2}$  (Fuente Propia)

**Tabla 11.** Resultados obtenidos a nivel de laboratorio. (Fuente Propia)

$C_{A0}$ ( $\frac{mg}{L}$ )	Altura ml	% de Bioadsorción	$V_{tratado}(ml)$	$t_b$ (min)	$t_s$ (min)
4.97	14	65.6	488.53	10.972	48.853
4.97	24	62.5	1012.3	23.077	101.230
4.97	34	71.83	1117.19	40.000	112.779

Se mantuvieron constantes el caudal y la concentración para analizar el efecto de la altura del lecho de la columna sobre el proceso. Como se puede observar en la **Figura 20** y **Tabla. 11** con un h de 34 cm se alcanzó un 71,83% de bioadsorción y se trató un volumen de efluente de 1117,19 mL, con un h de 14 cm el % de bioadsorción fue de 65,6%, sin embargo, el volumen de efluente tratado fue de 488.53 mL, finalmente con un h de 24 cm se obtuvo un 62.5% de bioadsorción y un volumen de efluente tratado de 1012.3 mL. Por lo tanto, a medida que aumenta la altura del lecho de la columna, también incrementa el % de bioadsorción; es decir el efecto de la cantidad de adsorbato retenido en la columna  $q_e$  incrementa, así como el tiempo de ruptura y saturación. Tal como se explica en la sección **2.11** cuando se incrementa la altura de la columna los

tiempos de avance y agotamiento son más lentos y se incrementa también el volumen tratado debido al incremento de la profundidad del lecho. Esto se corrobora con el estudio realizado por (Datta & Gupta, 2011) que indica que al incrementar las longitudes de lecho, también se incrementa el tiempo de ruptura; además la cantidad de adsorbente utilizado es mayor por lo que existe mayor área superficial para que las moléculas de soluto puedan adsorberse.

## **4.2. Simulación en Comsol Multiphysics**

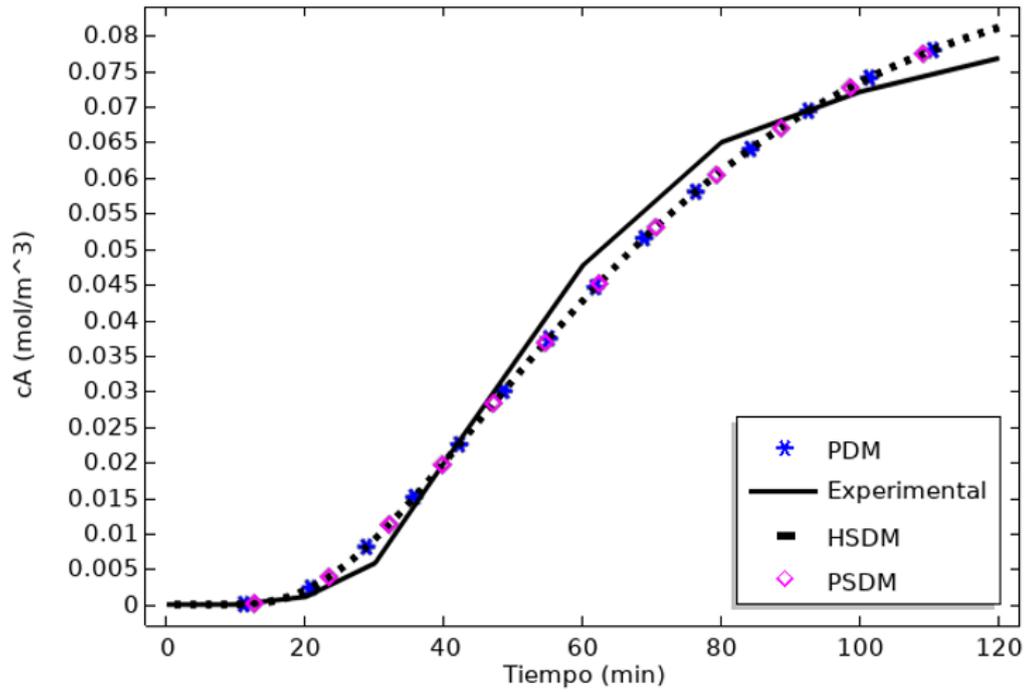
El proceso de bioadsorción se simuló mediante el planteamiento de tres ecuaciones que rigen los fenómenos de transporte en medios porosos: ecuación general de balance de materia, isoterma de adsorción que en este caso es la isoterma de Langmuir y el modelo de difusión intraparticular PSDM, HSDM Y PDM respectivamente, con el objetivo de analizar cuál de los modelos de difusión intraparticular estudiados tienen efectos significativos en la bioadsorción de  $Mn^{+2}$ .

### **4.2.1. Estudio de los modelos PSDM, HSDM Y PDM.**

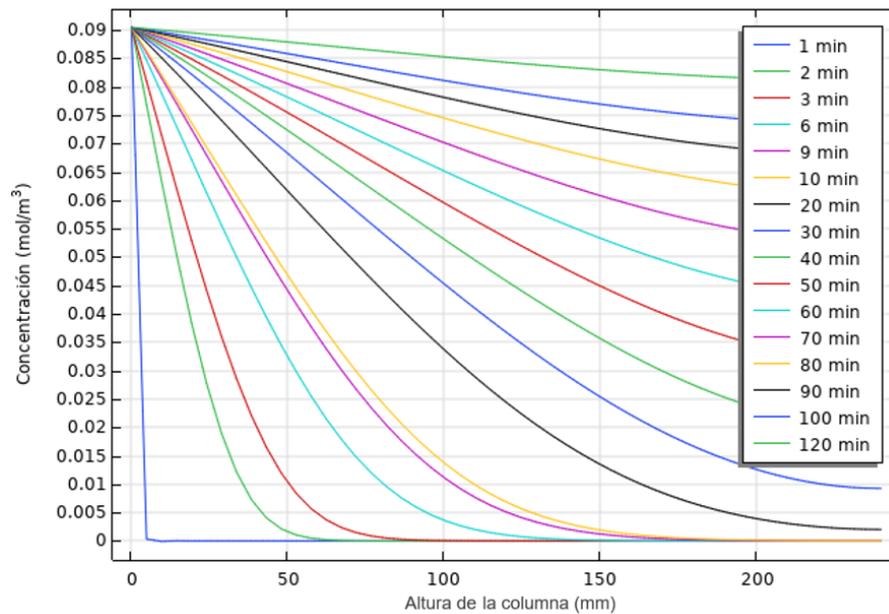
Se compara en una misma gráfica las curvas de avance obtenidas mediante los tres modelos difusionales PSDM, HSDM Y PDM con la curva experimental de  $C_A$  en la fase fluida vs el tiempo en minutos. Así también se analiza cómo varía la concentración a lo largo de la columna a medida que se incrementa el tiempo de operación y para determinar el mejor grado de ajuste de las curvas simuladas en el proceso de post procesamiento de los datos simulados se obtiene  $C_A/C_{A0}$ , se grafica vs el tiempo y se calcula SSE, AAD y  $R^2$ .



### Experimento 1



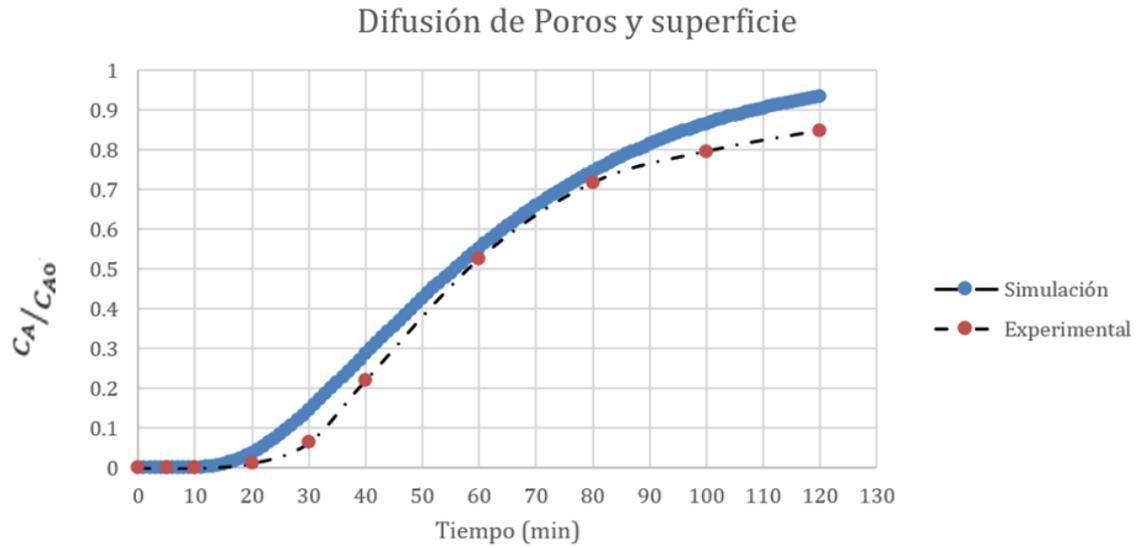
**Figura 21.** Concentración  $C_A$  vs Tiempo (min) Modelos Difusionales PSDM, HSDM Y PDM comparado con el proceso de adsorción experimental. (Fuente Propia)



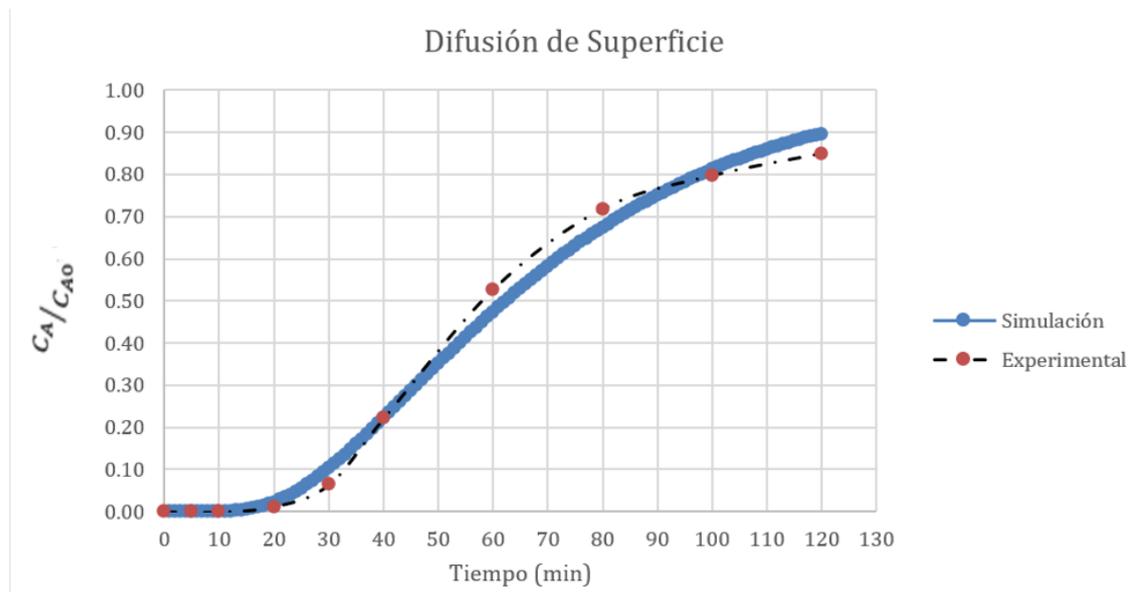
**Figura 22.** Concentración  $C_A$  a lo largo de la columna de adsorción a diferentes tiempos. (Fuente Propia)



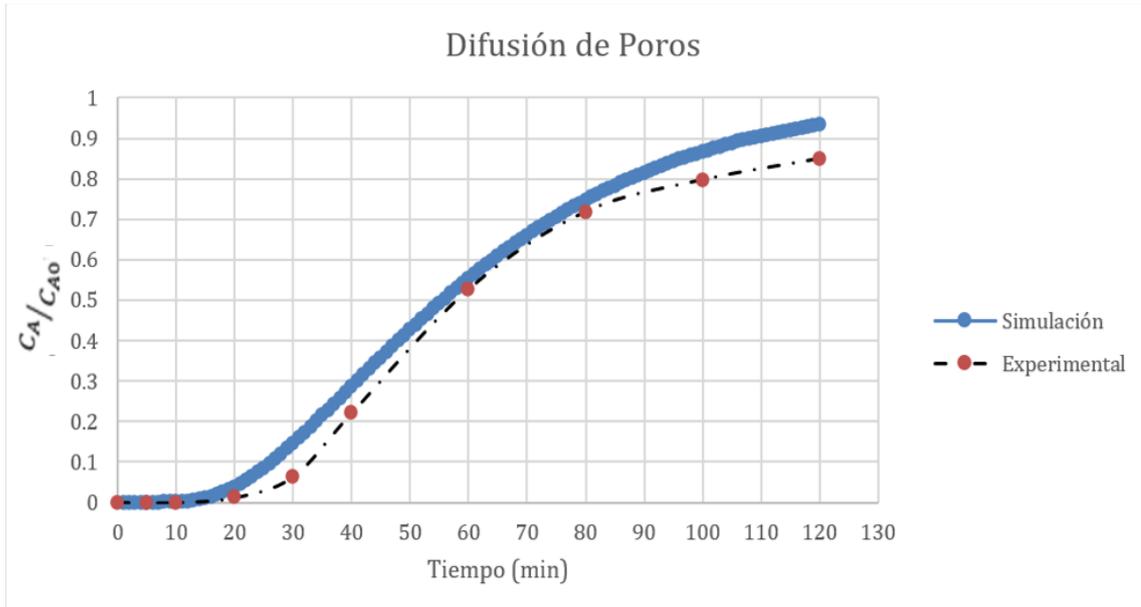
**Análisis Estadístico.**



**Figura 23.** Comparación  $C_A/C_{A0}$  Modelo PSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia)



**Figura 24.** Comparación  $C_A/C_{A0}$  Modelo HSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia)



**Figura 25.** Comparación  $C_A/C_{A0}$  Modelo PDM con Datos experimentales. (Fuente Propia)

**Tabla12.** Parámetros estadísticos. (Fuente Propia)

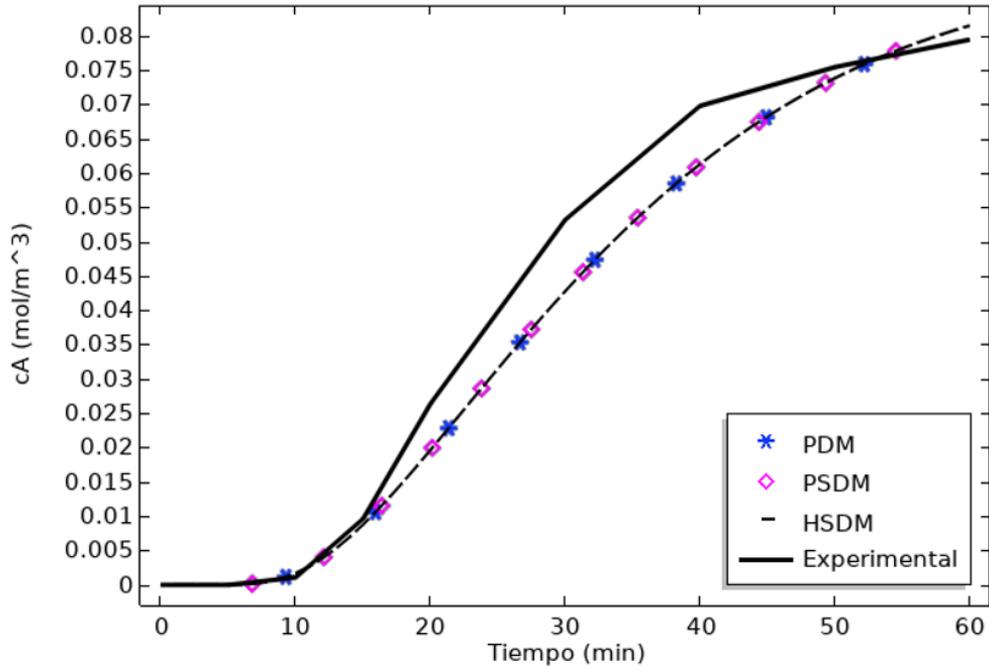
Modelo	SSE	AAD	Interpretación	R2	Interpretación
PDM	0.017	0.0388	Resultados altamente consistentes con datos experimentales.	0.9850	Alta correlación entre variables.
HSDM	0.017	0.0386	Resultados altamente consistentes con datos experimentales.	0.9860	Alta correlación entre variables.
PSDM	0.016	0.0387	Resultados altamente consistentes con datos experimentales.	0.9851	Alta correlación entre variables.

La **Figura 21** compara los 3 modelos difusionales de intrapartícula con la curva experimental de  $C_A$  de la fase fluida al final de la columna del experimento 1 cuyas condiciones de operación fueron:  $C_{A0}$  4.97 mg/L,  $h$  de 0.24m y  $Q$  de 10 mL/min. Como se puede observar no existe diferencia significativa entre los 3 modelos difusionales, pero si existe desviación con respecto a los resultados experimentales. En la **Figura 22** se observa la variación de concentración  $C_A$  a lo largo de la columna de bioadsorción en la que se puede observar que en el minuto 1  $C_A$  llega a cero a una distancia de 5 mm, al minuto 10 la concentración llega a cero a una altura de 160 mm y desde el minuto 20 comienza a incrementar el valor  $C_A$  al final de la columna hasta llegar a 0.081 mol/m<sup>3</sup> en el minuto 120. Las **Figuras 23, 24 y 25** indican la relación de  $C_A/C_{A0}$  vs el tiempo

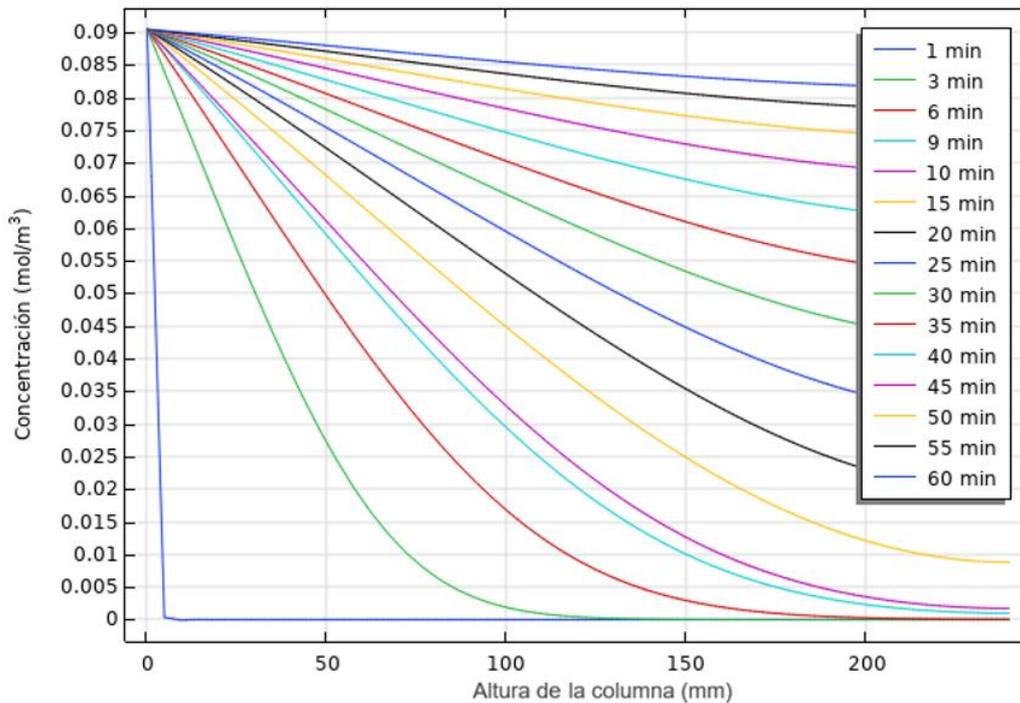
correspondientes a los modelos difusionales PSDM, HSDM y PDM comparados con la relación  $C_A/C_{A0}$  vs el tiempo experimentales.

Los resultados de las funciones de error indican que el mejor ajuste de modelo difusional intraparticular es HSDM, seguido por los modelos PSDM y PDM que presentan iguales valores de ajuste; además la desviación estándar promedio AAD indica que los resultados obtenidos en las simulaciones son altamente consistentes con los experimentales.

## Experimento 2



**Figura 26.** Concentración  $C_A$  vs Tiempo (min) Modelos Difusionales PSDM, HSDM Y PDM comparado con el proceso de adsorción experimental. (Fuente Propia).



**Figura 27.** Concentración  $C_A$  a lo largo de la columna de adsorción. (Fuente Propia).



Análisis Estadístico.

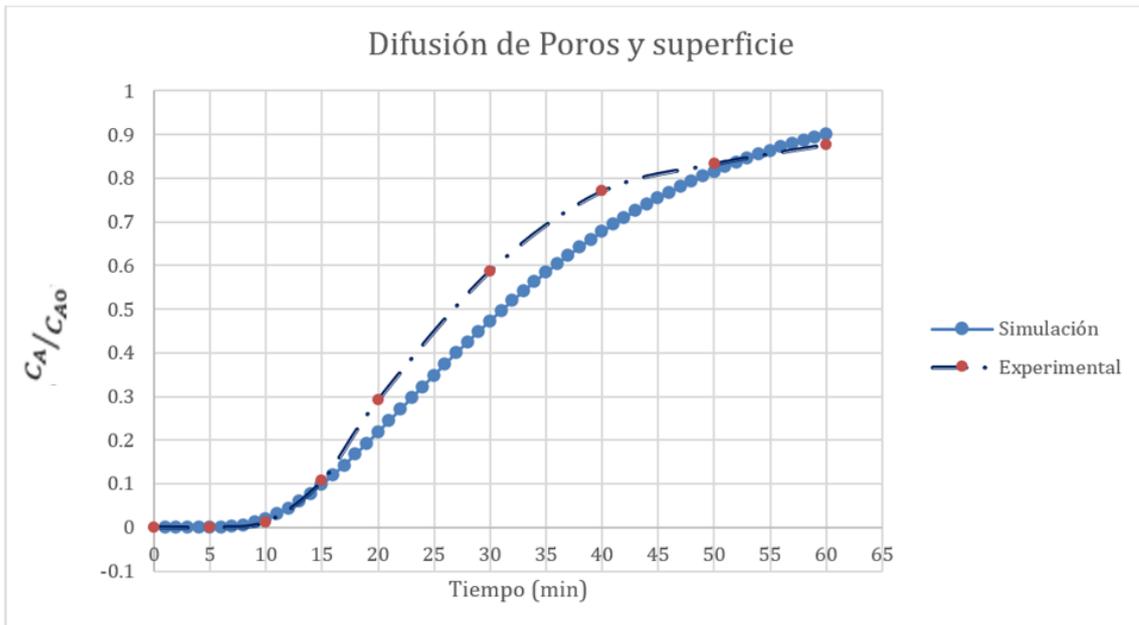


Figura 28. Comparación  $C_A/C_{A0}$  Modelo PVSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia).

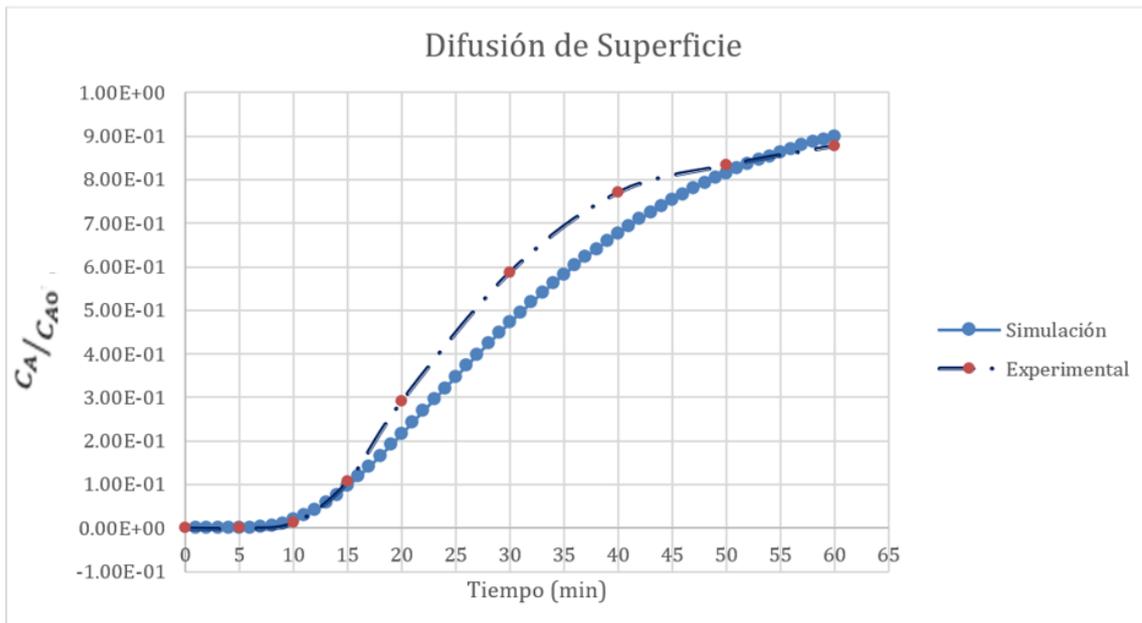
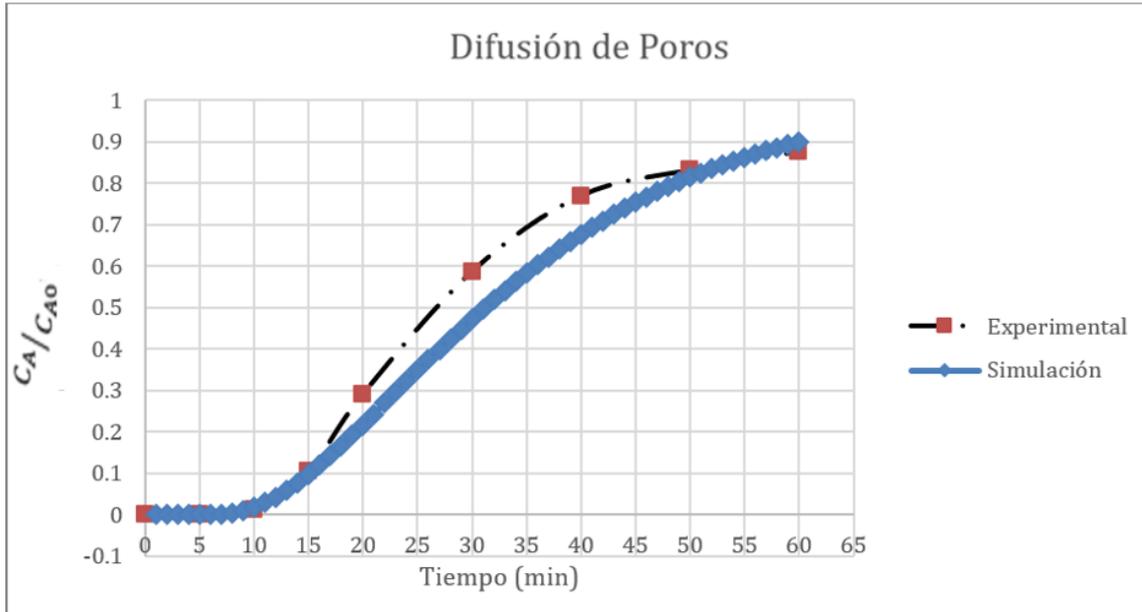


Figura 29. Comparación  $C_A/C_{A0}$  Modelo HSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia).



**Figura 30.** Comparación  $C_A/C_{A0}$  Modelo HSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia).

**Tabla 13.** Parámetros estadísticos

Modelo	SSE	AAD	Interpretación	R2	Interpretación
PDM	0.028553	0.123796	No existe correlación precisa con los datos experimentales.	0.9781	Alta correlación entre variables.
HSDM	0.028482	0.070731	Existe concordancia general con los datos experimentales.	0.9782	Alta correlación entre variables.
PSDM	0.029338	0.089654	Existe concordancia general con los datos experimentales.	0.9775	Alta correlación entre variables.

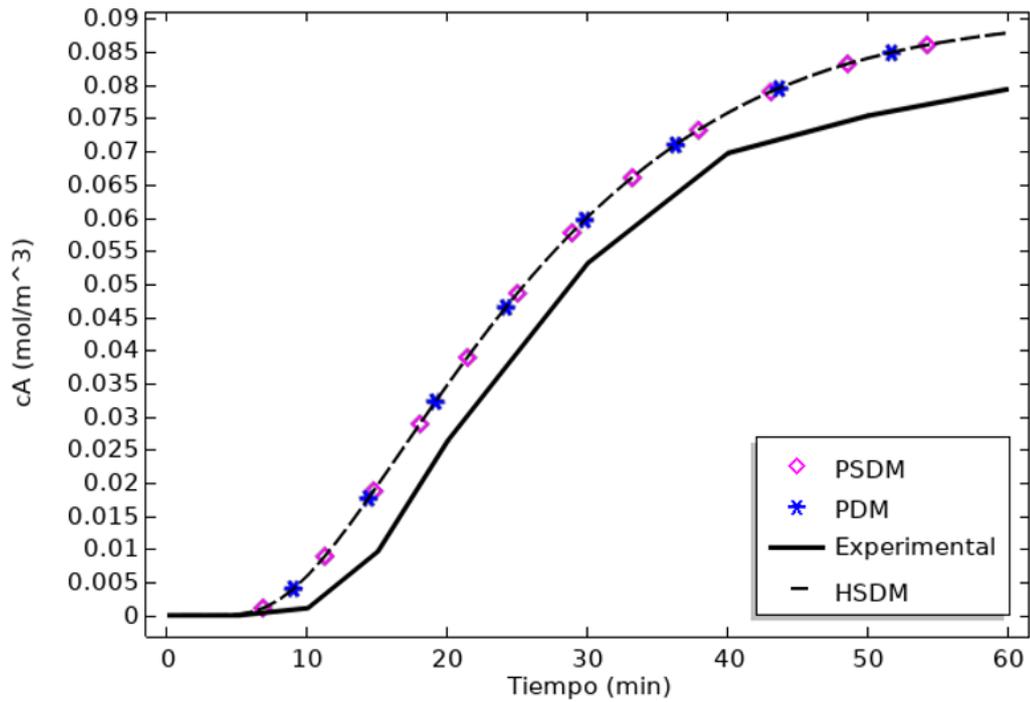
Las **Figura 26** compara las curvas de adsorción simuladas que describen los modelos de difusión intrapartícula PSDM, HSDM Y PDM con la curva experimental del experimento 2 cuyas condiciones de operación fueron:  $C_{A0}$  4.97 mg/L,  $h$  de 0.24m y  $Q$  de 20 mL/min. Como se puede observar no existe diferencia significativa entre los 3 modelos difusionales. Se puede observar que las curvas simuladas entre sí no tienen diferencia significativa, pero si existe desviación en relación a los datos experimentales los valores de SSE indican que no existe correlación precisa con los datos experimentales, y como se puede observar las curvas simuladas presentan una pendiente menor a la experimental. En la **Figura 27** la concentración  $C_A$  en la fase fluida; por ejemplo, en el minuto 1 la adsorción de iones  $Mn^{+2}$  es rápida ya que a una altura de

5 mm es cero, y continúa avanzando a lo largo de la columna hasta que llega al minuto 10 y la concentración se incrementa hasta llegar a  $0.0815 \text{ mol/m}^3$  a los 60 minutos.

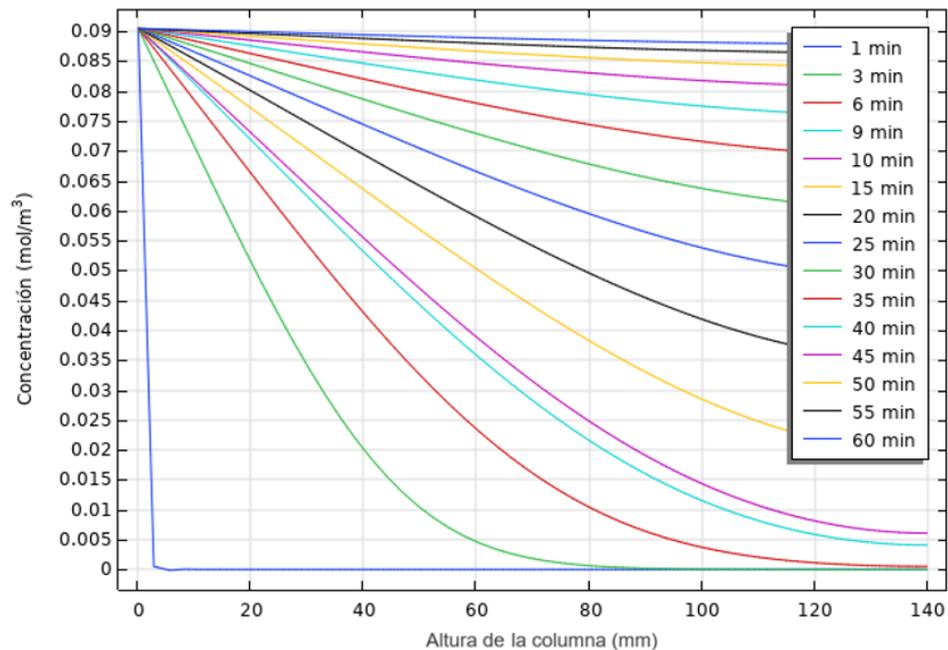
Las **Figuras 28, 29 y 30** indican la relación de  $C_A/C_{A0}$  vs el tiempo correspondientes a los modelos difusionales PSDM, HSDM y PDM comparados con la relación  $C_A/C_{A0}$  vs el tiempo experimentales; el análisis estadístico reveló que el modelo difusional intraparticular HSDM presenta mejor ajuste con los datos experimentales; sin embargo, los modelos PDM y PSDM también presentan altos valores correlacionales, por lo tanto, no existe efecto significativo al cambiar el modelo difusional intraparticular en el proceso de adsorción. Además, comparando estos resultados con el experimento 1 existe un descenso en el coeficiente de correlación  $R^2$  al aumentar el caudal de alimentación.



### Experimento 3



**Figura 31.** Concentración  $C_A$  vs Tiempo (min) Modelos Difusionales PSDM, HSDM Y PDM comparado con el proceso de adsorción experimental. (Fuente Propia)



**Figura 32.** Concentración  $C_A$  en el minuto 60 vs Longitud de la columna. (Fuente Propia).



Análisis Estadístico.

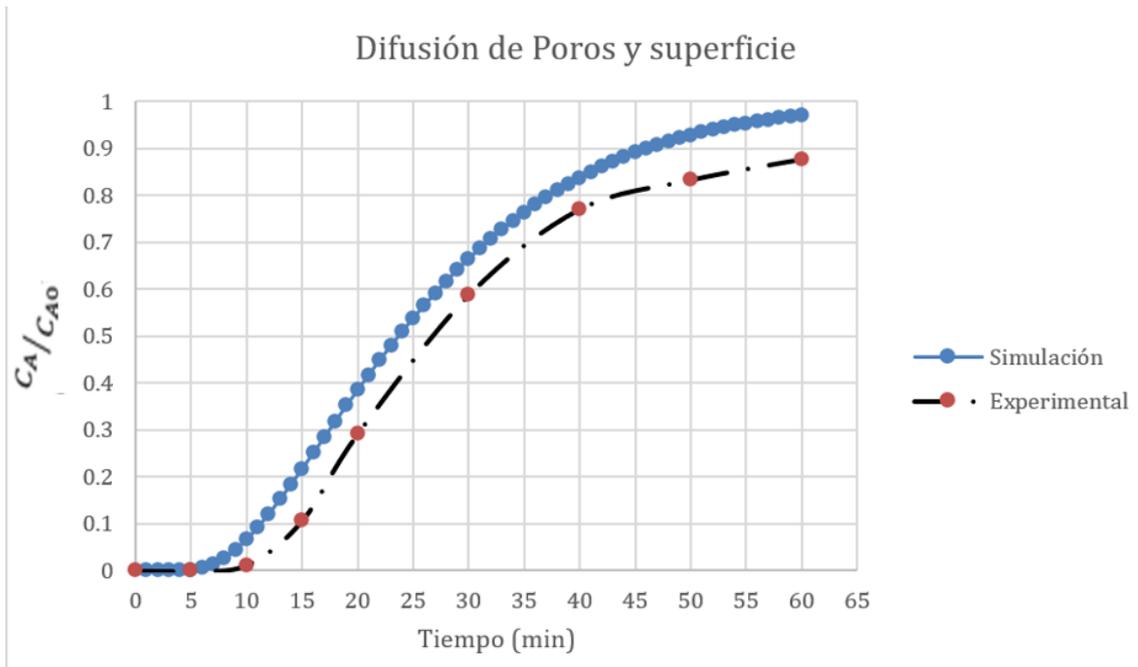


Figura 33. Comparación  $C_A/C_{A0}$  Modelo PVSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia).

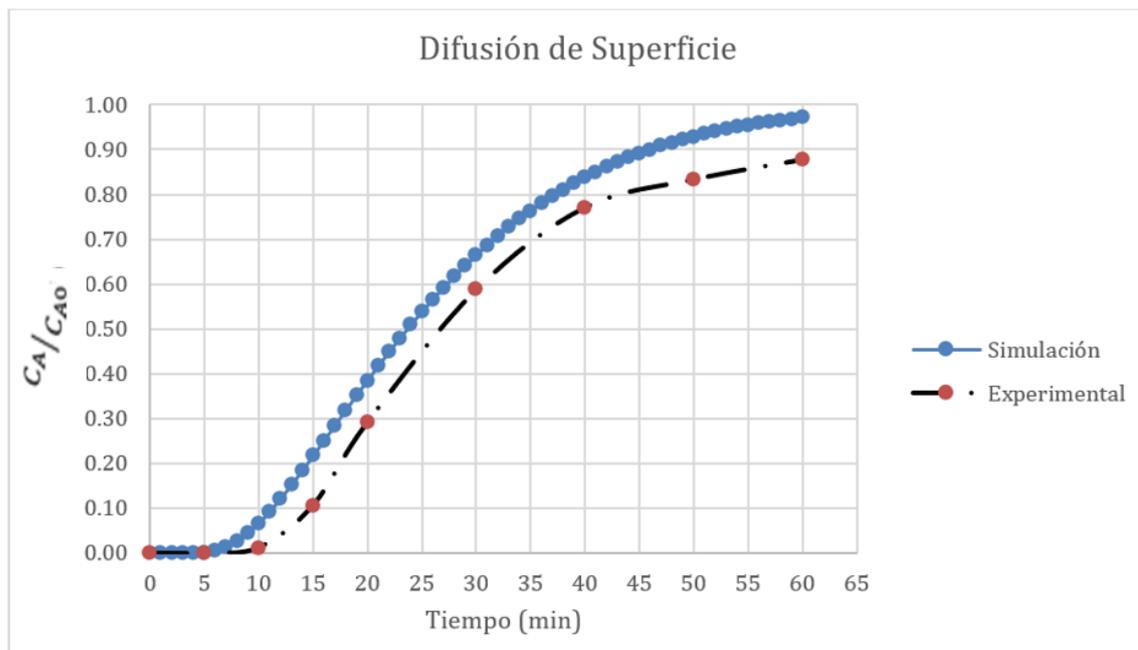
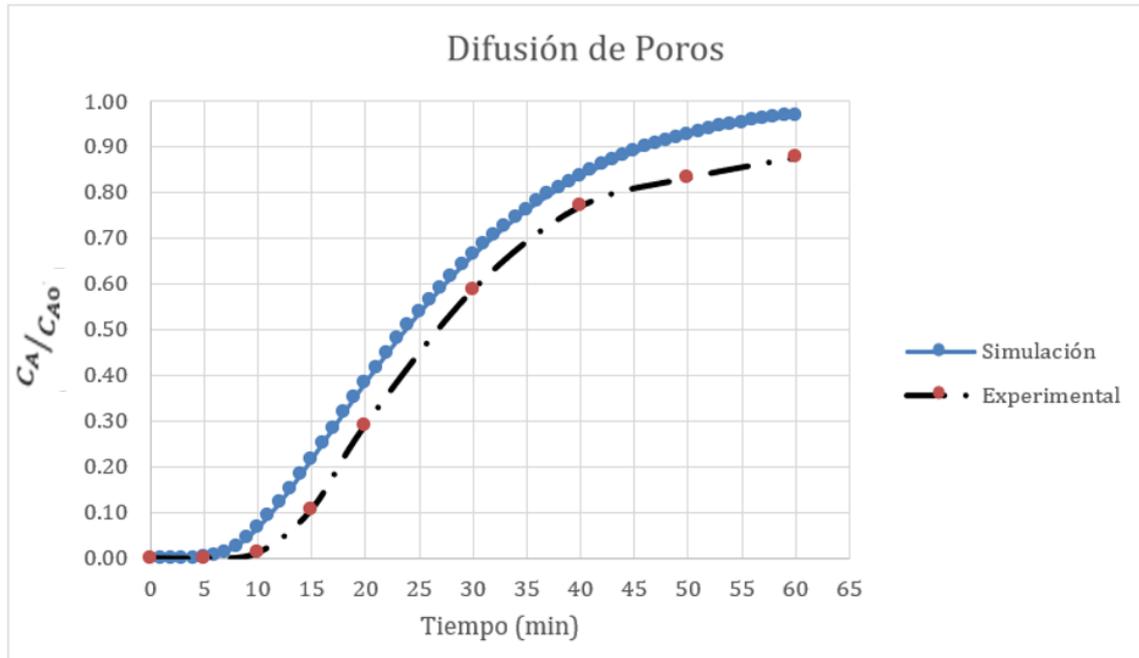


Figura 34. Comparación  $C_A/C_{A0}$  Modelo HSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia).



**Figura 35.** Comparación  $C_A/C_{A0}$  Modelo PDM con Datos experimentales. (Fuente Propia).

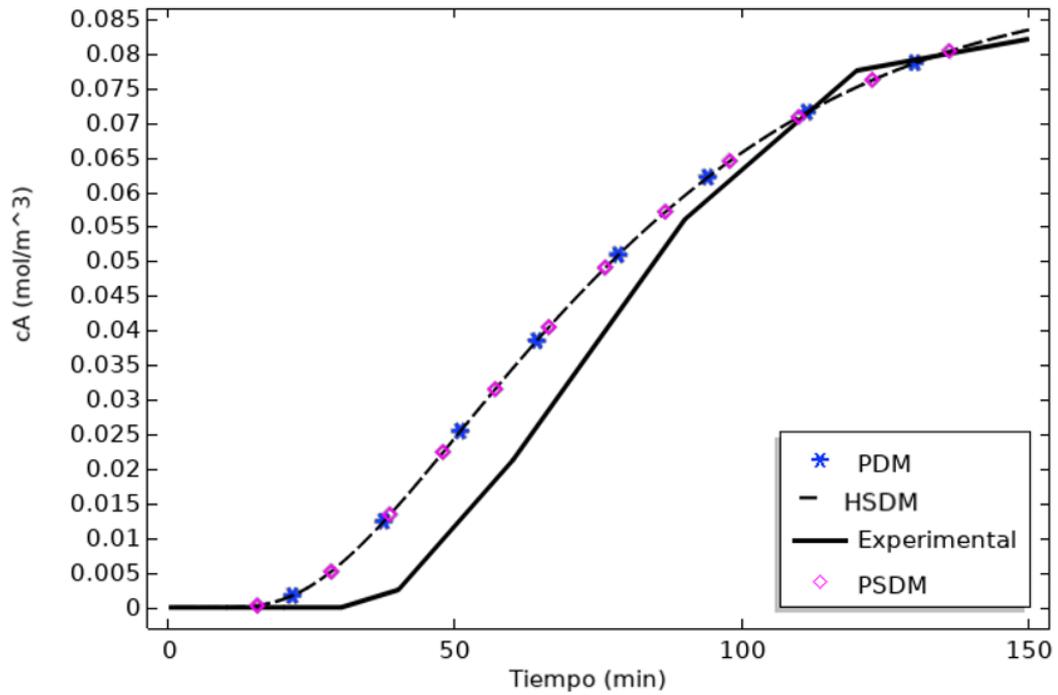
**Tabla 14.** Resultados de las funciones de error. (Fuente Propia).

Modelo	SSE	AAD	Interpretación	R2	Interpretación
PDM	0.052205	0.104	No existe correlación precisa con los datos experimentales.	0.9600	Alta correlación entre variables.
HSDM	0.052305	0.106	No existe correlación precisa con los datos experimentales.	0.9646	Alta correlación entre variables.
PSDM	0.046092	0.101	No existe correlación precisa con los datos experimentales.	0.9599	Alta correlación entre variables.

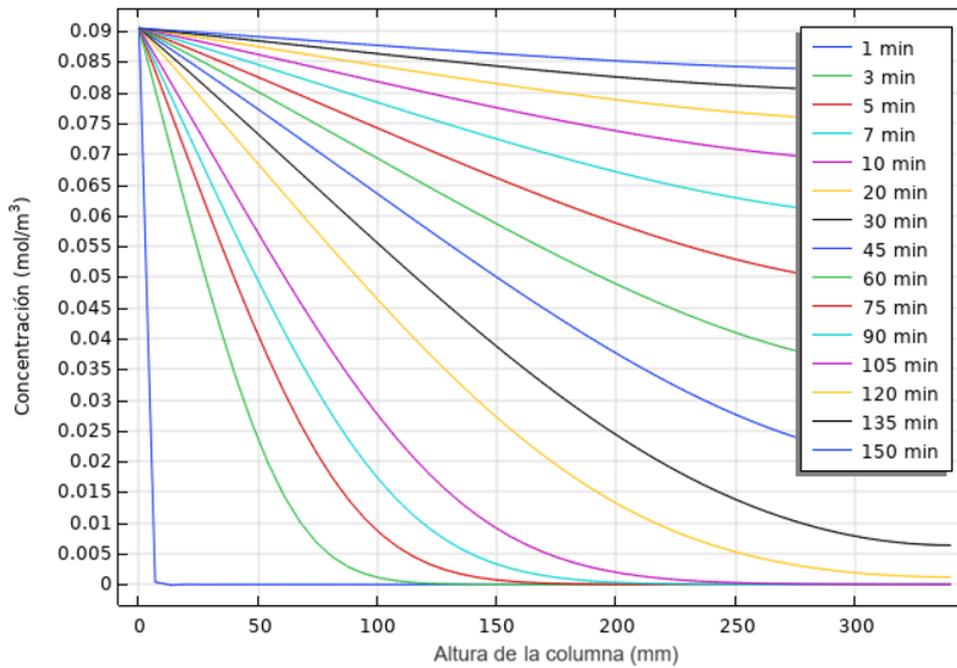
La **Figura 31** compara la curva de ruptura experimental correspondiente al experimento 3 vs la curva de ruptura obtenida mediante los modelos difusionales PSDM, HSDM y PDM cuyas condiciones de operación fueron:  $C_{A0}$  4.97 mg/L,  $h$  de 0.14m y  $Q$  de 10 mL/min. De igual forma, las curvas simuladas no presentan variación significativa entre sí, pero presentan una mayor desviación respecto a los datos experimentales ya que los valores de AAD indican que no existe correlación precisa con los datos experimentales. En la **Figura 32** se observa como la concentración en la fase fluida  $C_A$  es igual a cero en los primeros 6 minutos, incrementándose a lo largo de la columna, hasta llegar una concentración de  $0.0878 \text{ mol/m}^3$  en el minuto 60. En este caso se disminuyó la altura de la columna a 14 cm, llegando al punto de saturación a los 49 minutos.

Las **Figuras 33, 34 y 35** indican la relación de  $C_A/C_{A0}$  vs el tiempo correspondientes a los modelos difusionales PSDM, HSDM y PDM comparados con la relación  $C_A/C_{A0}$  vs el tiempo experimentales. El análisis de error indica que el modelo de mejor ajuste es HSDM, siendo los modelos PDM y PSDM insignificamente menores. Por otro lado, los datos experimentales y las curvas simuladas no tienen correlación precisa ya que la desviación promedio es mayor a 0.1. sin embargo, el coeficiente de correlación  $R^2$  presenta un valor cercano a 1 lo que indica que existe una elevada correlación entre variables.

### Experimento 4



**Figura 36.** Concentración  $C_A$  vs Tiempo (min) Modelos Difusionales PSDM, HSDM Y PDM comparado con el proceso de adsorción experimental. (Fuente Propia).



**Figura 37.** Concentración  $C_A$  a lo largo de la columna de adsorción. (Fuente Propia).



Analisis Estadístico

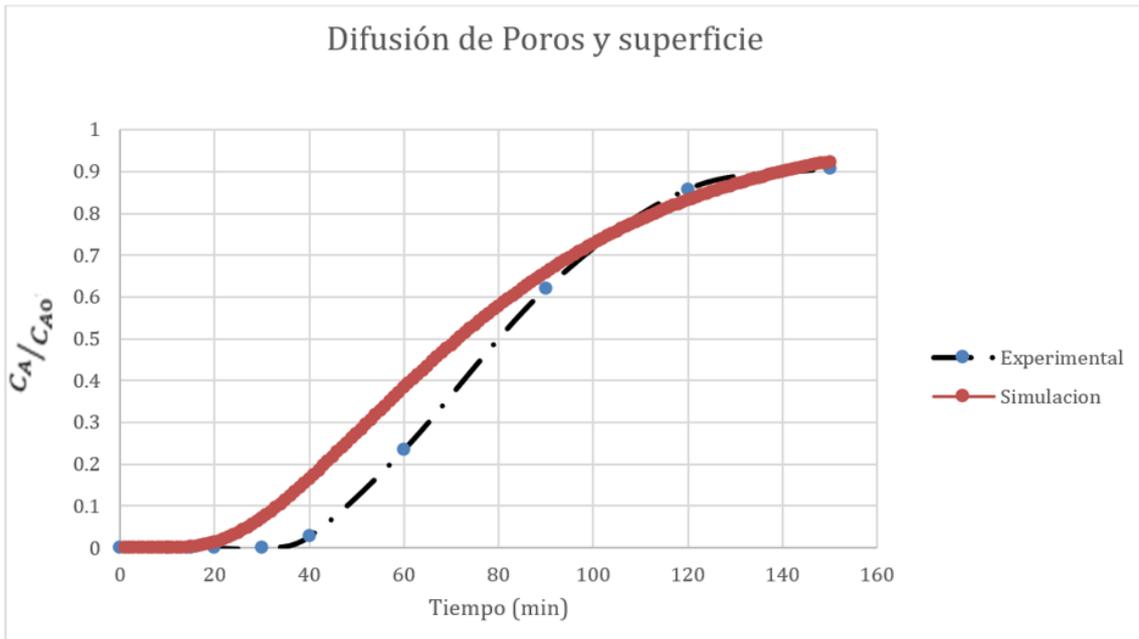


Figura 38. Comparación  $C_A/C_{A0}$  Modelo PSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia).

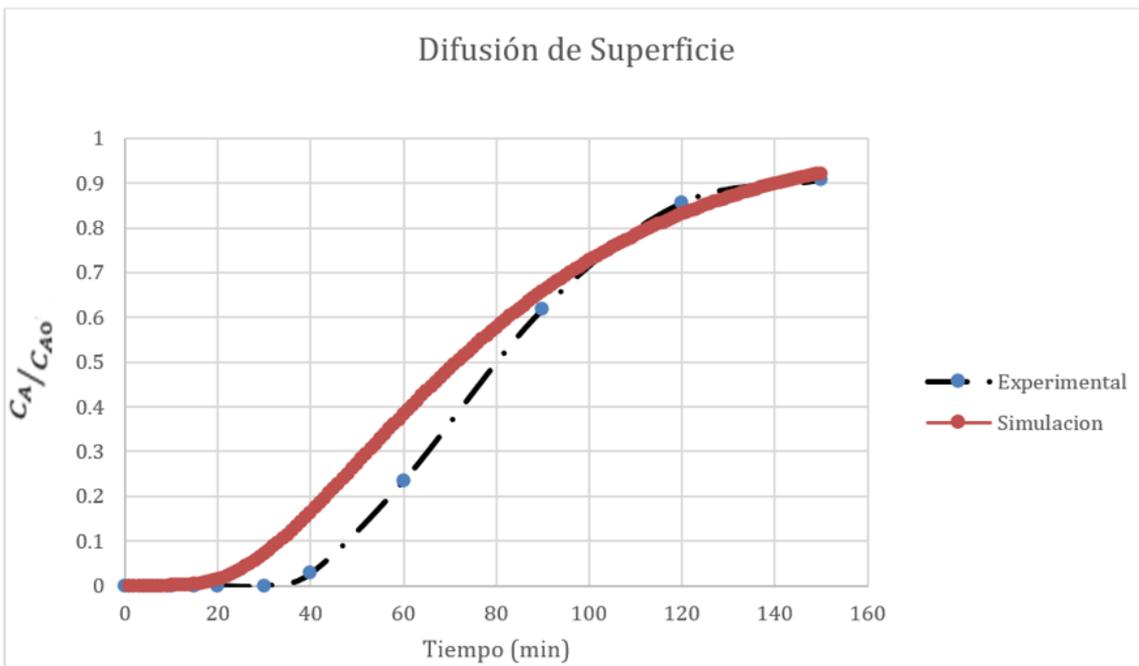


Figura 39. Comparación  $C_A/C_{A0}$  Modelo HSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia).

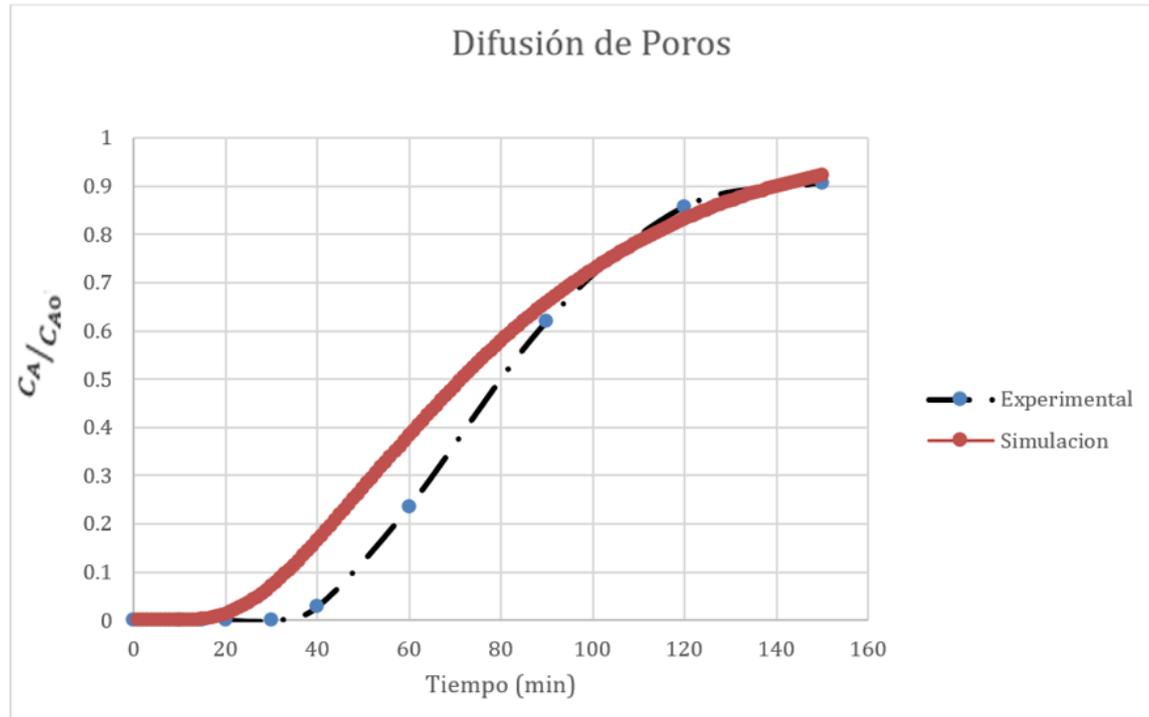


Figura 40. Comparación  $C_A/C_{A0}$  Modelo PDM con Datos experimentales. (Fuente Propia).

Tabla 15. Resultados de las funciones de error. (Fuente Propia).

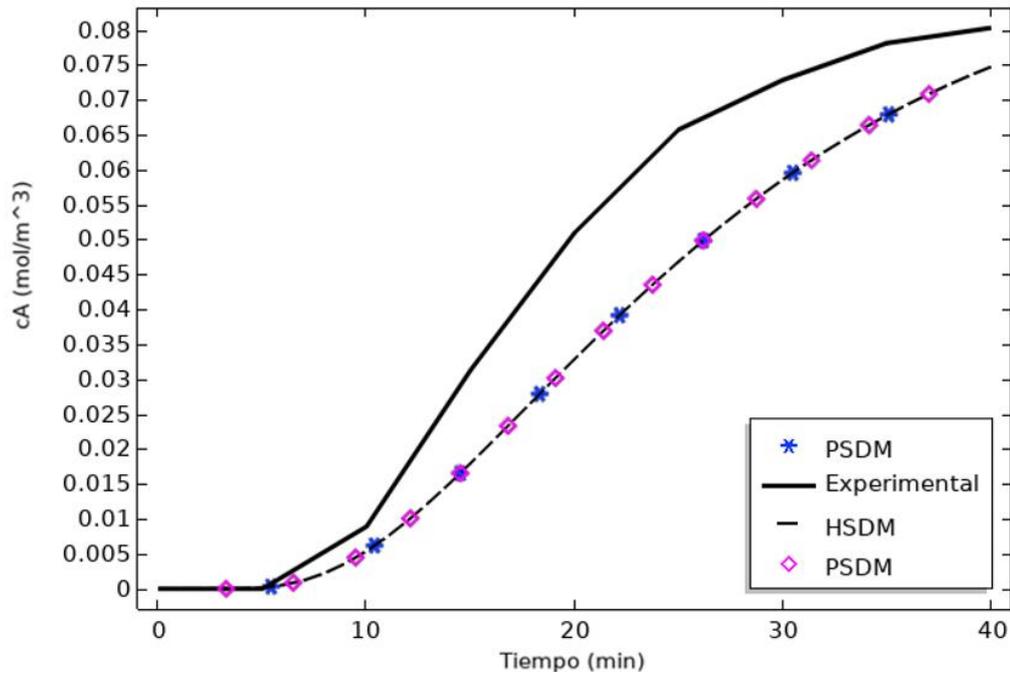
Modelo	SSE	AAD	Interpretación	R2	Interpretación
PDM	0.04741	0.551671	No existe correlación precisa con los datos experimentales.	0.9634	Existe concordancia general con los datos experimentales.
HSDM	0.04741	0.554706	No existe correlación precisa con los datos experimentales.	0.9635	Existe concordancia general con los datos experimentales.
PSDM	0.04741	0.554716	No existe correlación precisa con los datos experimentales.	0.9634	Existe concordancia general con los datos experimentales.

La Figura 36 compara la curva de ruptura experimental del experimento 4 vs la curva de ruptura obtenida mediante los modelos difusionales PSDM, HSDM y PDM; cuyas condiciones de operación fueron:  $C_{A0}$  4.97 mg/L,  $h$  de 0.34m y  $Q$  de 10 mL/min. Siendo el modelo de mejor ajuste HSDM, sin embargo, las curvas simuladas no presentan variación significativa entre sí, los valores de AAD indican que no existe correlación precisa con los datos experimentales. En este caso se incrementó la altura de la

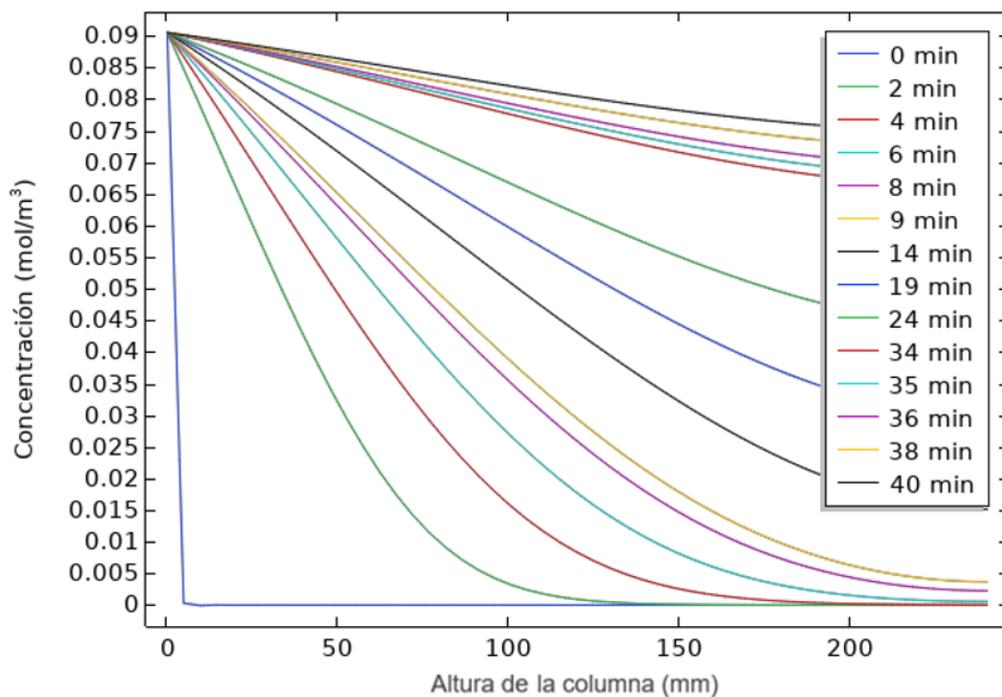
columna de bioadsorción 10 *cm* respecto al experimental 1. Como resultado de este cambio, la curva de bioadsorción llega a su saturación al minuto 130 y se puede observar en la **Figura 37** que la concentración  $C_A$  en la fase fluida durante los primeros 10 minutos es igual a cero, incrementándose hasta llegar a una concentración de  $0.0833 \text{ mol/m}^3$  en el minuto 150.

Las **Figuras 38, 39 y 40** indican la relación de  $C_A/C_{A0}$  vs el tiempo correspondientes a los modelos difusionales PSDM, HSDM y PDM comparados con la relación  $C_A/C_{A0}$  vs el tiempo experimentales. El análisis de error indica que el modelo de mejor ajuste es HSDM, siendo los modelos PDM y PSDM insignificamente menores. Por otro lado, los datos experimentales y las curvas simuladas no tienen correlación precisa ya que la desviación promedio es mayor a 0.1. sin embargo, el coeficiente de correlación  $R^2$  presenta un valor cercano a 1 lo que indica que existe alta correlación entre variables.

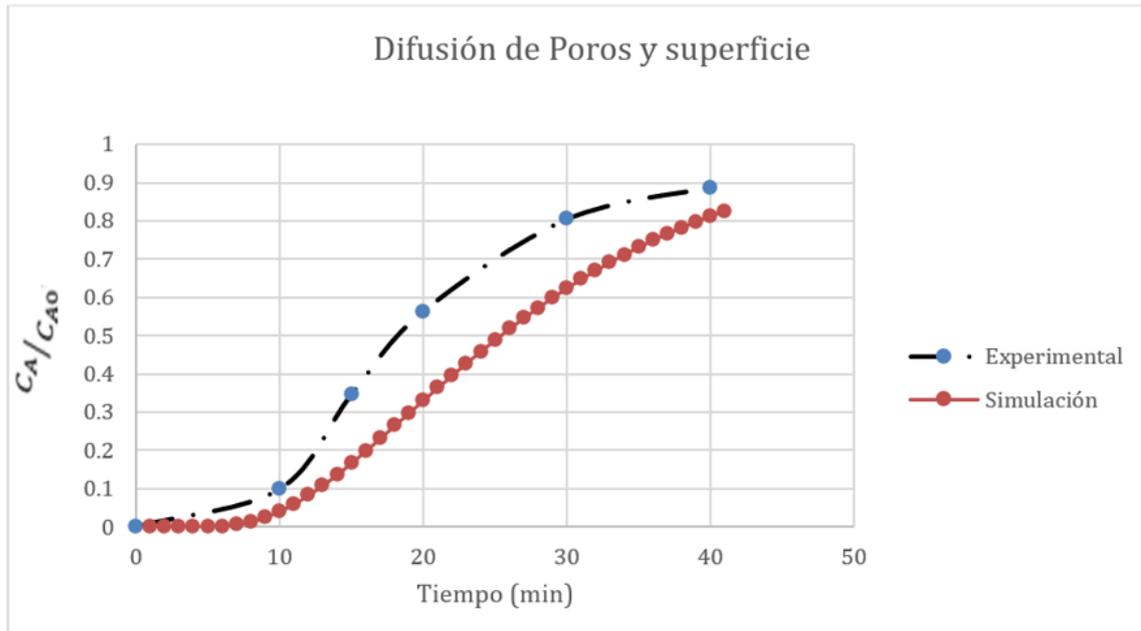
### Experimento 5



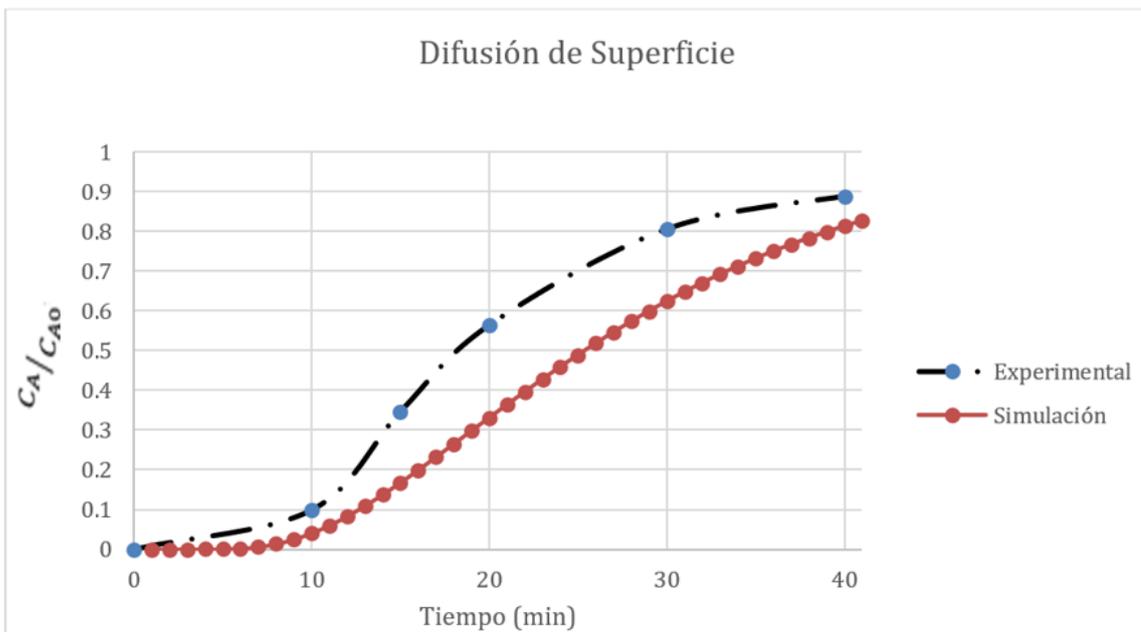
**Figura 41.** Concentración  $C_A$  vs Tiempo (min) Modelos Difusionales PSDM, HSDM Y PDM comparado con el proceso de adsorción experimental. (Fuente Propia)



**Figura 42.** Concentración  $C_A$  a lo largo de la columna de adsorción. (Fuente Propia).

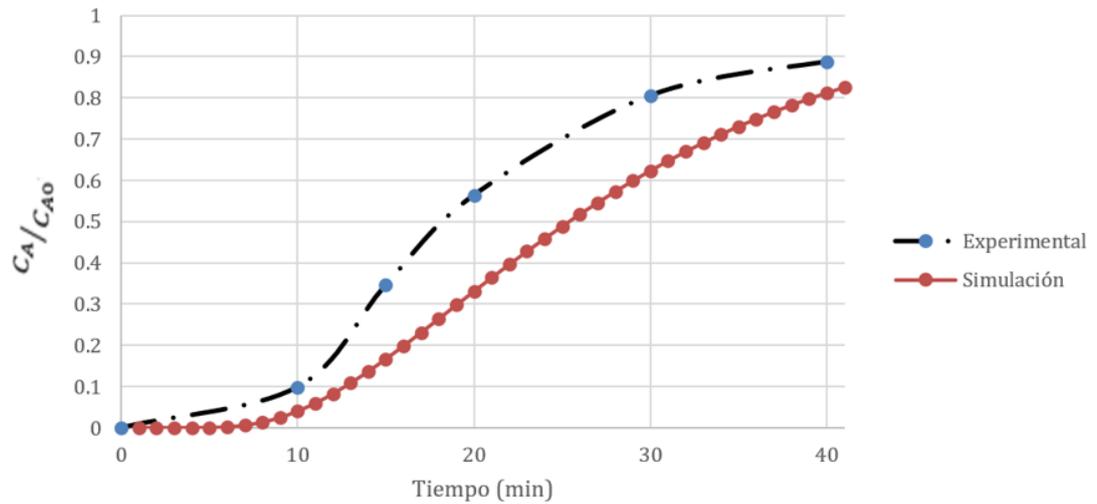


**Figura 43.** Comparación  $C_A/C_{A0}$  Modelo PSDM con Datos experimentales. (Fuente Propia).



**Figura 44.** Comparación  $C_A/C_{A0}$  Modelo HSDM con Datos experimentales

### Difusión de Poros



**Figura 45.** Comparación  $C_A/C_{A0}$  Modelo PDM con Datos experimentales. (Fuente Propia).

**Tabla 16.** Resultados de las funciones de error. (Fuente Propia).

Modelo	SSE	AAD	Interpretación	R2	Interpretación
PDM	0.127988	0.2907	No existe concordancia precisa con los datos experimentales	0.8508	Correlación directa significativa
HSDM	0.122328	0.3049	No existe correlación precisa con los datos experimentales	0.8528	Correlación directa significativa
PSDM	0.127988	0.3049	No existe correlación precisa con los datos experimentales	0.8166	Correlación directa poco significativa

La **Figura 41** representa la curva de ruptura experimental correspondiente al experimento 5 vs la curva de ruptura obtenida mediante los modelos difusionales PSDM, HSDM Y PDM; cuyas condiciones de operación fueron:  $C_{A0}$  4.97 mg/L,  $h$  de 0.24m y  $Q$  de 30 mL/min. El modelo difusional que mejor ajuste tiene es HSDM, sin embargo, no existe diferencia significativa entre las curvas simuladas, pero la desviación respecto a los datos experimentales indica que no existe una correlación precisa con los datos

experimentales; en este caso se incrementó el caudal de alimentación a la columna de bioadsorción  $20 \text{ mL/min}$  respecto al experimental 1. Como resultado de este cambio, la curva de bioadsorción llega a su saturación al minuto 30 y como se puede observar en la **Figura 42** la concentración  $C_A$  en la fase fluida en los primeros 10 minutos es igual a cero, incrementándose hasta llegar a una concentración de  $0.075 \text{ mol/m}^3$  en el minuto 30.

Las **Figuras 43, 44 y 45** indican la relación de  $C_A/C_{A0}$  vs el tiempo correspondientes a los modelos difusionales PSDM, HSDM y PDM comparados con la relación  $C_A/C_{A0}$  vs el tiempo experimentales. El análisis de error indica que el modelo de mejor ajuste es HSDM, siendo los modelos PDM y PSDM insignificamente menores. Por otro lado, los datos experimentales y las curvas simuladas no tienen correlación precisa ya que la desviación promedio es mayor a 0.1. sin embargo, el coeficiente de correlación  $R^2$  presenta un valor cercano a 1 lo que indica que existe una elevada correlación entre variables.

#### 4.3. Análisis general de los modelos de difusión intraparticulares.

La **Tabla 17** muestra que el modelo de mayor ajuste a los datos experimentales es HSDM; no obstante, los modelos PSDM y PDM presentan un alto grado de ajuste. Es importante recalcar que los valores de la desviación estándar promedio fueron altamente consistentes en los experimentos 1 y 2 mientras que los experimentos 3, 4 y 5 no presentan una correlación precisa con los datos experimentales que se podría atribuir a la estimación de los coeficientes de transferencia de masa.

Analizando el modelo difusional intraparticular HSDM los valores de  $R^2$  para los experimentos 1,2,3,4,5 presentaron valores de 0.986, 0.978, 0.965,0.963 y 0.853 respectivamente. Esto indica que existe correlación directa con los datos experimentales; sin embargo, los valores de **AAD** cuyo valor fue de 0.03,.0.07, 0.106,0.554, 0.304 respectivamente indican que solo los experimentos 1 y 2 presentaron alta concordancia con los datos experimentales y a pesar de que el experimento 4 tiene un  $R^2$  de 0.963 tiene la desviación más alta de 0.554; por lo tanto. no existe concordancia con los datos experimentales.

Debido a la complejidad de la adsorción dinámica es difícil determinar correlaciones exactas que describan el comportamiento real mediante los coeficientes de transferencia de masa, de ahí que existen muchos autores que han determinado correlaciones empíricas para los mismos; por lo que se podría suponer que utilizar nuevas correlaciones en búsqueda de coeficientes que puedan describir el proceso de bioadsorción con mayor exactitud. Por ejemplo (Lin et al., 2017) indica que cuando el número de Reynolds es bajo; el efecto que produce la dispersión axial toma gran importancia ya que este engloba diferentes fenómenos tales como la división de flujo, turbulencia, reincorporación alrededor de las partículas y efecto de pared que ocurren mientras circula el fluido a través de la columna. (Juela, 2020) menciona que a valores elevados de  $D_z$  se produce una rápida saturación del lecho y disminuye la eficiencia en el proceso de adsorción. En los experimentos 3,4 y 5 se puede observar que existe un desplazamiento hacia la derecha con respecto a los datos experimentales de cada curva de ruptura; por lo que se puede inferir que si se aumenta el valor de  $D_z$  la curva de ruptura puede desplazarse hacia la izquierda y asemejarse más a los datos experimentales. Es importante recalcar que la variación de valores de los coeficientes de difusión intrapartícula también influyen en el proceso, pero en menor proporción debido a que al tener valores bajos de Reynolds el que mayor variación produce sobre el desplazamiento de la curva es  $D_z$ . Por otro lado, la influencia del coeficiente de transferencia de masa externo  $\kappa_L$  según indica (Datta & Gupta, 2011) al aumentar su valor en iguales condiciones de operación disminuye el tiempo de ruptura sin embargo en este estudio no se realizaron variaciones de  $\kappa_L$  para condiciones de operación iguales. Por lo tanto, la baja precisión con las curvas experimentales en los experimentos 3, 4 y 5 se deben a que los coeficientes de transferencia de masa calculados no son confiables para predecir el modelo.

Es evidente que los tres modelos de difusión intrapartícula no generan cambios significativos con las 3 curvas simuladas; (Inglezakis et al., 2019) explica que, en sistemas de flujo continuo tales como la bioadsorción en columnas, la difusión pelicular es el paso limitante del proceso; sin embargo es el número de Biot que define si el paso limitante en el proceso es la difusión pelicular. Además indica que para reactores batch el paso limitante es la difusión intrapartícula de poro PDM y que la aplicación de modelos que asumen que los coeficientes de transferencia de masa o la isoterma son constantes no están de acuerdo con la realidad física del proceso, sin embargo a pesar de estas limitaciones tienen aplicaciones prácticas ya que proporcionan algunos

conocimientos acerca de cómo se da el mecanismo de adsorción si se aplican minuciosamente en experimentos bien desarrollados.

**Tabla17.** Modelos de difusión intraparticular de mayor ajuste con los datos experimentales. (Fuente Propia).

<b>Exp.</b>	<b>Modelo de mayor ajuste</b>	<b>Desviación Promedio absoluta.</b>
1	HSDM  R <sup>2</sup> : 0.986  AAD: 0.03	Resultados altamente consistentes con datos experimentales.
2	HSDM  R <sup>2</sup> : 0.978  AAD: 0.07	Existe concordancia general con los datos experimentales.
3	HSDM  R <sup>2</sup> : 0.965  AAD: 0.106	No existe correlación precisa con los datos experimentales.
4	HSDM  R <sup>2</sup> : 0.963  AAD: 0.554	No existe correlación precisa con los datos experimentales.
5	HSDM  R <sup>2</sup> : 0.853  AAD: 0.304	No existe correlación precisa con los datos experimentales.

Los coeficientes de correlación R<sup>2</sup> de los modelos difusionales propuestos son muy parecidos entre sí, siendo el modelo HSDM el que mejor se ajusta a los datos

experimentales; lo que indica que el proceso de difusión intraparticular es controlado por la difusión superficial. (Flores-Cano et al., 2016) Estudió el proceso de bioadsorción intraparticular de metronidazol, di metronidazol y diatrizoato usando como bioadsorbente carbón activado a partir de residuos de carbón y reportó que la difusión superficial es el mecanismo que controla el proceso de difusión intrapartícula con un aporte mayor al 90 %. (Jiang et al., 2020) estudió la bioadsorción de Litio determinando que el modelo de difusión superficial HSDM predijo adecuadamente la curva de adsorción ya que los valores de SSE fueron menores a 0,065.

#### 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

##### 5.1. Conclusiones

- La eliminación de  $Mn^{+2}$  del agua es una problemática que ha sido abordada desde distintas áreas y se han aplicado diversas tecnologías para su eliminación. Específicamente la tecnología de adsorción ha estudiado la eliminación de  $Mn^{+2}$  utilizando distintos adsorbentes tales como: carbones activados, polímeros, minerales naturales tales como la zeolitas, residuos agrícolas y biomasa animal. El bagazo de caña de azúcar es un bioadsorbente generado como un subproducto de origen agrícola y este estudio permitió analizar su aplicabilidad para la eliminación de  $Mn^{+2}$  del agua; en el que mediante bioadsorción en columnas de lecho fijo se analizó el efecto que causa la variación del caudal y altura del lecho de la columna; determinándose que: a medida que aumenta el caudal de alimentación disminuye el tiempo de saturación de la columna y disminuye el volumen de efluente tratado, mientras que el aumento de la altura del lecho de la columna también incrementa el % de bioadsorción, así como la cantidad de bioadsorbente, el tiempo de ruptura y saturación.
- El ensayo que dio un mayor  $q_e$  y volumen tratado tuvo las siguientes condiciones de operación: concentración inicial de  $4,97 \text{ mg/L}$ , caudal de alimentación de  $10 \text{ mL/min}$ , altura del lecho de la columna  $34 \text{ cm}$ , tiempo de operación 113 minutos; con el que se obtuvo un  $q_e$  de  $4,026 \text{ mg/g}$  (mg de iones  $Mn^{+2}$  retenidos en la operación por gramo de bioadsorbente) y volumen tratado de  $1117,19 \text{ mL}$ . Por lo tanto, el uso de bagazo de caña de azúcar como bioadsorbente para la eliminación de  $Mn^{+2}$  del agua de captación de la planta de tratamiento de agua Tixán es una alternativa viable.



- La bioadsorción de  $Mn^{+2}$  en columna de lecho fijo utilizando bagazo de caña de azúcar se simuló usando los modelos de: difusión externa, intraparticular y la isoterma de adsorción de Langmuir. Se utilizó el software Comsol Multiphysics para simular los modelos difusionales acoplando las ecuaciones de transferencia de masa general en la interfaz transporte de especies diluidas en medios porosos y para las ecuaciones de difusión intraparticular se acopló cada modelo a la forma de coeficientes de ecuaciones diferenciales parciales (PDE) usando la interfaz Matemática disponible en el software.
- En el proceso de bioadsorción de  $Mn^{+2}$  usando como bioadsorbente bagazo de caña de azúcar la difusión intraparticular de superficie HSDM es el mecanismo predominante. Sin embargo, los modelos PSDM y PDM no representaron diferencia significativa comparados con el modelo HSDM, pueden ser usados para simular las curvas de ruptura; sin embargo, son cuestionables los valores de los coeficientes de transferencia de masa ya que al ser empíricos no se puede predecir exactamente la realidad del proceso de adsorción y los resultados obtenidos para los experimentos 3,4 y 5 indican que no son consistentes con los valores experimentales ya que, a pesar de que los valores de  $R^2$  mostraron correlación directa, los valores de **AAD** indicaron que no existe concordancia con los datos experimentales. Razón por la cual se debe investigar más sobre la aplicación de otras fórmulas empíricas que puedan simular con mayor exactitud el proceso. Por otro lado, se puede obtener valores óptimos para los coeficientes de transferencia de masa implementando ecuaciones de mayor complejidad y resolverlas simultáneamente lo que implica un entendimiento complejo tanto de las ecuaciones empíricas como del acoplamiento de las mismas a funciones de error aplicados al Software.
- El software Comsol Multiphysics es una herramienta de gran utilidad que permite simular diversos procesos mediante la adecuación correcta de las ecuaciones que rigen diversos modelos. Es muy importante tomar en cuenta que las ecuaciones que presenta el software son de aplicación general para un gran número de problemas y que se debe interpretar correctamente cada término para acoplarlo al simulador y obtener resultados congruentes con los resultados experimentales.

## 5.2. Recomendaciones

- Investigar cual es la influencia sobre la eficiencia de adsorción de manganeso sometiendo al bioadsorbente a un tratamiento previo con HCL.
- Investigar el efecto de la disminución del tamaño de partícula del bagazo de caña de azúcar sobre la eficiencia de bioadsorción y la disminución del tamaño de partícula.
- Realizar investigaciones acerca de cómo influyen los coeficientes de transferencia de masa en el proceso de bioadsorción; para encontrar en qué porcentaje contribuye cada tipo de difusión intraparticular.
- Realizar el escalado de los análisis de laboratorio a una planta piloto para la bioadsorción de  $Mn^{+2}$ .
- Realizar investigaciones sobre la bioadsorción multicomponente en este caso práctico: la bioadsorción de Hierro y Manganeso utilizando bagazo de caña de azúcar como bioadsorbente.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- Abdeen, Z., Mohammad, S. G., & Mahmoud, M. S. (2015). Adsorption of Mn (II) ion on polyvinyl alcohol/chitosan dry blending from aqueous solution. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 3, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2014.10.001>
- Ali, A. (2017). Removal of Mn(II) from water using chemically modified banana peels as efficient adsorbent. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 7, 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2016.12.004>
- Al-Rashdi, B., Somerfield, C., & Hilal, N. (2011). Heavy Metals Removal Using Adsorption and Nanofiltration Techniques. *Separation & Purification Reviews*, 40(3), 209–259. <https://doi.org/10.1080/15422119.2011.558165>
- Al-Wakeel, K. Z., Abd El Monem, H., & Khalil, M. M. H. (2015). Removal of divalent manganese from aqueous solution using glycine modified chitosan resin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.022>
- Amosa, M. K. (2015). Process optimization of Mn and H<sub>2</sub>S removals from POME using an enhanced empty fruit bunch (EFB)-based adsorbent produced by pyrolysis. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 4, 93–105. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2015.09.002>
- Anbia, M., & Amirmahmoodi, S. (2016). Removal of Hg (II) and Mn (II) from aqueous solution using nanoporous carbon impregnated with surfactants. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S319–S325. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.04.004>
- Aribike, D. S., & Olafadehan, O. A. (2008). Modeling of fixed bed adsorption of phenols on granular activated carbon. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 42(3), 257–263. <https://doi.org/10.1134/S0040579508030056>



- Armijo, J. (2017). Modelamiento matemático de la adsorción e intercambio iónico en columnas de lecho fijo. *Revista Peruana de Ingeniería Química*, 19, 18.
- Boada, J. (2015). *Estudio del proceso de biosorción de contaminantes en efluentes acuosos mediante cilantro (Coriandrum Sativum)*. [Universidad Central del Ecuador]. <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/3780>
- Bodzek, M., Konieczny, K., & Kwiecińska, A. (2011). Application of membrane processes in drinking water treatment—state of art. *Desalination and Water Treatment*, 35(1–3), 164–184. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2435>
- Budinova, T., Savova, D., B.Tsyntsarski, Ania, C. O., Cabal, B., Parra, J. B., & Petrov, N. (2009). Biomass waste-derived activated carbon for the removal of arsenic and manganese ions from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, 255(8), 4650–4657. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.12.013>
- Abdeen, Z., Mohammad, S. G., & Mahmoud, M. S. (2015). Adsorption of Mn (II) ion on polyvinyl alcohol/chitosan dry blending from aqueous solution. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 3, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2014.10.001>
- Amosa, M. K. (2015). Process optimization of Mn and H<sub>2</sub>S removals from POME using an enhanced empty fruit bunch (EFB)-based adsorbent produced by pyrolysis. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 4, 93–105. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2015.09.002>
- Aribike, D. S., & Olafadehan, O. A. (2008). Modeling of fixed bed adsorption of phenols on granular activated carbon. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 42(3), 257–263. <https://doi.org/10.1134/S0040579508030056>
- Budinova, T., Savova, D., B.Tsyntsarski, Ania, C. O., Cabal, B., Parra, J. B., & Petrov, N. (2009). Biomass waste-derived activated carbon for the removal of arsenic and manganese ions from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, 255(8), 4650–4657. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.12.013>

Cedia. (2020). *Evaluación de Tecnologías Ambientalmente Sostenibles para la Remoción de Manganeso del Agua de Captación para Potabilización*.

COMSOL. (2017). *COMSOL Multiphysics, Physics Builder Manual*.  
[https://doc.comsol.com/5.3/doc/com.comsol.help.comsol/COMSOL\\_PhysicsBuilderManual.pdf](https://doc.comsol.com/5.3/doc/com.comsol.help.comsol/COMSOL_PhysicsBuilderManual.pdf)

COMSOL. (2020). *COMSOL Introduction to the Porous Media Flow Module*.  
<https://doc.comsol.com/5.5/doc/com.comsol.help.porous/IntroductionToPorousMediaFlowModule.pdf>

Datta, D., & Gupta, S. (2011). Modeling and Simulation of Isothermal Fixed-bed Adsorption Column: Comparison of Pore and Solid Diffusion Mass Transfer. *International Journal of Chemical Modeling*, 3, 167–181.

Díaz-Blancas, V., Aguilar-Madera, C. G., Flores-Cano, J. V., Leyva-Ramos, R., Padilla-Ortega, E., & Ocampo-Pérez, R. (2020). Evaluation of mass transfer mechanisms involved during the adsorption of metronidazole on granular activated carbon in fixed bed column. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101303.  
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101303>

Esfandiari, N., Nasernejad, B., & Ebadi, T. (2014). Removal of Mn(II) from groundwater by sugarcane bagasse and activated carbon (a comparative study): Application of response surface methodology (RSM). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3726–3736. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.072>

Flores-Cano, J. V., Sánchez-Polo, M., Messoud, J., Velo-Gala, I., Ocampo-Pérez, R., & Rivera-Utrilla, J. (2016). Overall adsorption rate of metronidazole, dimetridazole and diatrizoate on activated carbons prepared from coffee residues and almond shells. *Journal of Environmental Management*, 169, 116–125.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.001>

Georgieva, N., Bryaskova, R., Lazarova, N., & Racheva, R. (2013). Immobilization of *Trichosporon Cutaneum* R57 on PVA/TEOS/MPTEOS Hybrid Matrices for Removal of Manganese Ions. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 27(5), 4078–4081.  
<https://doi.org/10.5504/BBEQ.2013.0041>

Harripersadth, C., Musonge, P., Makarfi Isa, Y., Morales, M. G., & Sayago, A. (2020). The application of eggshells and sugarcane bagasse as potential biomaterials in the removal of heavy metals from aqueous solutions. *South African Journal of Chemical Engineering*, 34, 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.08.002>

Hokkanen, S., Bhatnagar, A., Koistinen, A., Kangas, T., Lassi, U., & Sillanpää, M. (2018). Comparison of adsorption equilibrium models and error functions for the study of sulfate removal by calcium hydroxyapatite microfibrillated cellulose composite. *Environmental Technology*, 39(8), 952–966. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1317839>

Idrees, M., Batool, S., Ullah, H., Hussain, Q., Al-Wabel, M. I., Ahmad, M., Hussain, A., Riaz, M., Ok, Y. S., & Kong, J. (2018). Adsorption and thermodynamic mechanisms of manganese removal from aqueous media by biowaste-derived biochars. *Journal of Molecular Liquids*, 266, 373–380. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.049>

Inglezakis, V. J., Fyrrillas, M. M., & Park, J. (2019). Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. *Journal of Hazardous Materials*, 367, 224–245. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.023>

Jiang, H., Yang, Y., & Yu, J. (2020). Application of concentration-dependent HSDM to the lithium adsorption from brine in fixed bed columns. *Separation and Purification Technology*, 241, 116682. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116682>

Juela, M. (2020). *Escalado, modelación y simulación de la adsorción de sulfametoxazol en columna de lecho fijo utilizando bagazo de caña de azúcar y residuos de mazorca de maíz*. Universidad de Cuenca.

Kuang-Tsan Liu, & Weber, Jr. (1981). Characterization of Mass Transfer Parameters for Adsorber Modeling and Design. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 53. <https://doi.org/10.2307/25041535>

Li, Z., Imaizumi, S., Katsumi, T., Inui, T., Tang, X., & Tang, Q. (2010). Manganese removal from aqueous solution using a thermally decomposed leaf. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 501–507. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.061>

Lin, X., Huang, Q., Qi, G., Shi, S., Xiong, L., Huang, C., Chen, X., Li, H., & Chen, X. (2017). Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of

breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin. *Separation and Purification Technology*, 174, 222–231. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.016>

Maria, M. E., & Mansur, M. B. (2017). Mathematical modeling of manganese adsorption onto bone char in a continuous fixed bed column incorporating backmixing and striking core approaches. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 34(3), 901–909. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20170343s20150625>

Mathews, A. P. (2005). Effect of Adsorbent Particle Layering on Performance of Conventional and Tapered Fixed-Bed Adsorbers. *Journal of Environmental Engineering*, 131(11), 1488–1494. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2005\)131:11\(1488\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:11(1488))

Meitei, M. D., & Prasad, M. N. V. (2014). Adsorption of Cu (II), Mn (II) and Zn (II) by *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleiden: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Ecological Engineering*, 71, 308–317. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.07.036>

Nassar, M. M., Ewida, K. T., Ebrahiem, E. E., Magdy, Y. H., & Mheadedi, M. H. (2004). Adsorption of Iron and Manganese Using Low Cost Materials as Adsorbents. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 39(2), 421–434. <https://doi.org/10.1081/ESE-120027533>

Patel, H. (2019). Fixed-bed column adsorption study: A comprehensive review. *Applied Water Science*, 9(3), 45. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>

Pérez Silva, R. M., Ábalos Rodríguez, A., Gómez Montes De Oca, J. M., & Cantero Moreno, D. (2009). Biosorption of chromium, copper, manganese and zinc by *Pseudomonas aeruginosa* AT18 isolated from a site contaminated with petroleum. *Bioresource Technology*, 100(4), 1533–1538. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.057>

Qomi, M. H., Eisazadeh, H., Hosseini, M., & Namaghi, H. A. (2014). Manganese removal from aqueous media using polyaniline nanocomposite coated on wood sawdust. *Synthetic Metals*, 194, 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.04.016>

Souza, P. R., Dotto, G. L., & Salau, N. P. G. (2017). Detailed numerical solution of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems. *Chemical Engineering Research and Design*, 122, 298–307. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.04.021>

- Taffarel, S. R., & Rubio, J. (2009). On the removal of Mn<sup>2+</sup> ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering*, 22(4), 336–343. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.09.007>
- Tavlieva, M. P., Genieva, S. D., Georgieva, V. G., & Vlaev, L. T. (2015). Thermodynamics and kinetics of the removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by white rice husk ash. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 938–947. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.015>
- Vera, M., Juela, D. M., Cruzat, C., & Vanegas, E. (2021). Modeling and computational fluid dynamic simulation of acetaminophen adsorption using sugarcane bagasse. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105056. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105056>
- Wilke, C. R., & Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1(2), 264–270. <https://doi.org/10.1002/aic.690010222>
- Charerntanyarak. (1999). Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Science and Technology*, 39(10–11). [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00304-2](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00304-2)
- Chaturvedi, S., & Dave, P. N. (2012). Removal of iron for safe drinking water. *Desalination*, 303, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.003>
- COMSOL. (2017). COMSOL Multiphysics, Physics Builder Manual. [https://doc.comsol.com/5.3/doc/com.comsol.help.comsol/COMSOL\\_PhysicsBuilderManual.pdf](https://doc.comsol.com/5.3/doc/com.comsol.help.comsol/COMSOL_PhysicsBuilderManual.pdf)
- COMSOL. (2020). COMSOL Introduction to the Porous Media Flow Module. <https://doc.comsol.com/5.5/doc/com.comsol.help.porous/IntroductionToPorousMediaFlowModule.pdf>
- Dalai, C., Jha, R., & Desai, V. R. (2015). Rice Husk and Sugarcane Baggase Based Activated Carbon for Iron and Manganese Removal. *Aquatic Procedia*, 4, 1126–1133. <https://doi.org/10.1016/j.aqpro.2015.02.143>

- Datta, D., & Gupta, S. (2011). Modeling and Simulation of Isothermal Fixed-bed Adsorption Column: Comparison of Pore and Solid Diffusion Mass Transfer. *International Journal of Chemical Modeling*, 3, 167–181.
- Díaz-Blancas, V., Aguilar-Madera, C. G., Flores-Cano, J. V., Leyva-Ramos, R., Padilla-Ortega, E., & Ocampo-Pérez, R. (2020). Evaluation of mass transfer mechanisms involved during the adsorption of metronidazole on granular activated carbon in fixed bed column. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101303. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101303>
- Eckenfelder, W. W. (2000). *Industrial water pollution control* (3rd ed). McGraw-Hill.
- Elwakeel, K. Z., El-Sayed, G. O., & Abo El-Nassr, S. M. (2015). Removal of ferrous and manganous from water by activated carbon obtained from sugarcane bagasse. *Desalination and Water Treatment*, 55(2), 471–483. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.919606>
- Esfandiar, N., Nasernejad, B., & Ebadi, T. (2014). Removal of Mn(II) from groundwater by sugarcane bagasse and activated carbon (a comparative study): Application of response surface methodology (RSM). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3726–3736. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.072>
- Fadel, M., Hassanein, N. M., Elshafei, M. M., Mostafa, A. H., Ahmed, M. A., & Khater, H. M. (2017). Biosorption of manganese from groundwater by biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. *HBRC Journal*, 13(1), 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2014.12.006>
- Flores-Cano, J. V., Sánchez-Polo, M., Messoud, J., Velo-Gala, I., Ocampo-Pérez, R., & Rivera-Utrilla, J. (2016). Overall adsorption rate of metronidazole, dimetridazole and diatrizoate on activated carbons prepared from coffee residues and almond



shells. *Journal of Environmental Management*, 169, 116–125.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.001>

García, N. (2014). *Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medio ambientales*. [Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo].  
[https://digital.csic.es/bitstream/10261/103330/1/Tesis\\_Natalia%20Garc%C3%A9%20Asenjo.pdf](https://digital.csic.es/bitstream/10261/103330/1/Tesis_Natalia%20Garc%C3%A9%20Asenjo.pdf)

García-Mendieta, A., Olgúin, M. T., & Solache-Ríos, M. (2012). Biosorption properties of green tomato husk (*Physalis philadelphica* Lam) for iron, manganese and iron–manganese from aqueous systems. *Desalination*, 284, 167–174.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.052>

Georgieva, N., Bryaskova, R., Lazarova, N., & Racheva, R. (2013). Immobilization of *Trichosporon Cutaneum* R57 on PVA/TEOS/MPTEOS Hybrid Matrices for Removal of Manganese Ions. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 27(5), 4078–4081. <https://doi.org/10.5504/BBEQ.2013.0041>

Goher, M. E., Hassan, A. M., Abdel-Moniem, I. A., Fahmy, A. H., Abdo, M. H., & El-sayed, S. M. (2015). Removal of aluminum, iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite IR-120H. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 41(2), 155–164.  
<https://doi.org/10.1016/j.ejar.2015.04.002>

Guan, B., Ni, W., Wu, Z., & Lai, Y. (2009). Removal of Mn(II) and Zn(II) ions from flue gas desulfurization wastewater with water-soluble chitosan. *Separation and Purification Technology*, 65(3), 269–274.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.037>

Gupta, S., & Babu, B. V. (2009). Modeling, simulation, and experimental validation for continuous Cr(VI) removal from aqueous solutions using sawdust as an



adsorbent. *Bioresource Technology*, 100(23), 5633–5640.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.025>

Guzel, F., Yakut, H., & Topal, G. (2008). Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota* L.) residues. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1275–1287.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.087>

Harripersadth, C., Musonge, P., Makarfi Isa, Y., Morales, M. G., & Sayago, A. (2020). The application of eggshells and sugarcane bagasse as potential biomaterials in the removal of heavy metals from aqueous solutions. *South African Journal of Chemical Engineering*, 34, 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.08.002>

Hokkanen, S., Bhatnagar, A., Koistinen, A., Kangas, T., Lassi, U., & Sillanpää, M. (2018). Comparison of adsorption equilibrium models and error functions for the study of sulfate removal by calcium hydroxyapatite microfibrillated cellulose composite. *Environmental Technology*, 39(8), 952–966.  
<https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1317839>

Ibrahim, K., Sher, A. K., & Samir K. (2009). Decontamination of Manganese and Phenol from Aqueous Media by Sunflower Stems. *International Journal of Polymeric Materials*, 58(11), 533–547. <https://doi.org/10.1080/00914030903035360>

Idrees, M., Batool, S., Ullah, H., Hussain, Q., Al-Wabel, M. I., Ahmad, M., Hussain, A., Riaz, M., Ok, Y. S., & Kong, J. (2018). Adsorption and thermodynamic mechanisms of manganese removal from aqueous media by biowaste-derived biochars. *Journal of Molecular Liquids*, 266, 373–380.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.049>

- Inglezakis, V. J., Balsamo, M., & Montagnaro, F. (2020). Liquid–Solid Mass Transfer in Adsorption Systems—An Overlooked Resistance? *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(50), 22007–22016. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05032>
- Inglezakis, V. J., Fyrrillas, M. M., & Park, J. (2019). Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. *Journal of Hazardous Materials*, 367, 224–245. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.023>
- Jiang, H., Yang, Y., & Yu, J. (2020). Application of concentration-dependent HSDM to the lithium adsorption from brine in fixed bed columns. *Separation and Purification Technology*, 241, 116682. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116682>
- Juela, M. (2020). Escalado, modelación y simulación de la adsorción de sulfametoxazol en columna de lecho fijo utilizando bagazo de caña de azúcar y residuos de mazorca de maíz. Universidad de Cuenca.
- Jusoh, A., Cheng, W. H., Low, W. M., Nora'aini, A., & Megat Mohd Noor, M. J. (2005). Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. *Desalination*, 182(1–3), 347–353. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.03.022>
- Kanamarlapudi, S. L. R. K., Chintalpudi, V. K., & Muddada, S. (2018). Application of Biosorption for Removal of Heavy Metals from Wastewater. In J. Derco & B. Vrana (Eds.), *Biosorption*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77315>
- Khajeh, M., Sarafraz-Yazdi, A., & Moghadam, A. F. (2017). Modeling of solid-phase tea waste extraction for the removal of manganese and cobalt from water samples by using PSO-artificial neural network and response surface methodology.



*Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1663–S1673.

<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.011>

Kipling, J. J. (2017). *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*. Academic Press.

Kobielska, P. A., Howarth, A. J., Farha, O. K., & Nayak, S. (2018). Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water. *Coordination Chemistry Reviews*, 358, 92–107. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.12.010>

Kohl, & Medlar. (2016). *Manganese in Drinking Water*. Prepared by the Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water. <https://healthycanadians.gc.ca/health-system-systeme-sante/consultations/manganese/alt/manganese-eng.pdf>

Kononova, O. N., Bryuzgina, G. L., Apchitaeva, O. V., & Kononov, Y. S. (2019). Ion exchange recovery of chromium (VI) and manganese (II) from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 2713–2720. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.05.021>

Krishna, R. (1993). A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes. *Gas Separation & Purification*, 7(2), 91–104. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(93\)85006-H](https://doi.org/10.1016/0950-4214(93)85006-H)

Kuang-Tsan Liu, & Weber, Jr. (1981). Characterization of Mass Transfer Parameters for Adsorber Modeling and Design. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 53. <https://doi.org/10.2307/25041535>

Kumar, G. V. S. R., Yadav, A., Kondrotu, S., & Sarathi, T. (2018). Biosorption of copper(II) and manganese(II) from waste water using low cost bioadsorbents. *Journal- Indian Chemical Society*, 95.

Leyva-Ramos, R., Ocampo-Pérez, R., Flores-Cano, J. V., & Padilla-Ortega, E. (2015). Comparison between diffusional and first-order kinetic model, and modeling the adsorption kinetics of pyridine onto granular activated carbon. *Desalination and*



- Water Treatment*, 55(3), 637–646.  
<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.920278>
- Li, Z., Imaizumi, S., Katsumi, T., Inui, T., Tang, X., & Tang, Q. (2010). Manganese removal from aqueous solution using a thermally decomposed leaf. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 501–507.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.061>
- Lin, X., Huang, Q., Qi, G., Shi, S., Xiong, L., Huang, C., Chen, X., Li, H., & Chen, X. (2017). Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin. *Separation and Purification Technology*, 174, 222–231.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.016>
- Lipovsek, B., Jost, M., Campa, A., Guo, F., Brabec, C. J., Forberich, K., Krc, J., & Topic, M. (2017). Advanced Optical Modelling of Micro-Textured Solution-Processed Solar Cells with Consideration of Small-Area Effects. *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 1346–1349.  
<https://doi.org/10.1109/PVSC.2017.8366685>
- Liu, B., Zeng, L., Mao, J., & Ren, Q. (2010). Simulation of Levulinic Acid Adsorption in Packed Beds using Parallel Pore/Surface Diffusion Model. *Chemical Engineering & Technology*, 33(7), 1146–1152. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000147>
- Liu, L., Luo, X.-B., Ding, L., & Luo, S.-L. (2019). Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water. In *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization* (pp. 83–147). Elsevier.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814837-2.00004-4>
- Ma, L., Peng, Y., Wu, B., Lei, D., & Xu, H. (2013). Pleurotus ostreatus nanoparticles as a new nano-biosorbent for removal of Mn(II) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 225, 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.044>

- Maria, M. E., & Mansur, M. B. (2017). Mathematical modeling of manganese adsorption onto bone char in a continuous fixed bed column incorporating backmixing and striking core approaches. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 34(3), 901–909. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20170343s20150625>
- Mathews, A. P. (2005). Effect of Adsorbent Particle Layering on Performance of Conventional and Tapered Fixed-Bed Adsorbers. *Journal of Environmental Engineering*, 131(11), 1488–1494. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2005\)131:11\(1488\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:11(1488))
- Meitei, M. D., & Prasad, M. N. V. (2014). Adsorption of Cu (II), Mn (II) and Zn (II) by *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleiden: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Ecological Engineering*, 71, 308–317. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.07.036>
- Minamb. (2015). *Global good practices in industrial wastewater treatment and disposal/reuse, with special reference to common effluent treatment plants*. Central Pollution Control Board. [https://smartnet.niua.org/sites/default/files/resources/Report\\_CETP\\_GGP.pdf](https://smartnet.niua.org/sites/default/files/resources/Report_CETP_GGP.pdf)
- Moawed, E. A., Burham, N., & El-Shahat, M. F. (2013). Separation and determination of iron and manganese in water using polyhydroxyl polyurethane foam. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 14(1), 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2012.09.004>
- Nakashima, H., & Hashimoto, K. (1991). Deep impurity levels and diffusion coefficient of manganese in silicon. *Journal of Applied Physics*, 69(3), 1440–1445. <https://doi.org/10.1063/1.347285>
- Nassar, M. M., Ewida, K. T., Ebrahiem, E. E., Magdy, Y. H., & Mheaedi, M. H. (2004). Adsorption of Iron and Manganese Using Low Cost Materials as Adsorbents.



- Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 39(2), 421–434.  
<https://doi.org/10.1081/ESE-120027533>
- Okoniewska, E., Lach, J., Kacprzak, M., & Neczaj, E. (2007). The removal of manganese, iron and ammonium nitrogen on impregnated activated carbon. *Desalination*, 206(1–3), 251–258. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.055>
- Omri, A., & Benzina, M. (2012). Removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon derived a new precursor: Ziziphus spina-christi seeds. *Alexandria Engineering Journal*, 51(4), 343–350. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2012.06.003>
- Orjuela, J., & Gonzales, A. (2011). *Model of a Heavy Metal Adsorption System Using the S-Layer of Bacillus sphaericus*. 1, 6.
- Patel, H. (2019). Fixed-bed column adsorption study: A comprehensive review. *Applied Water Science*, 9(3), 45. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>
- Patel, H. (2021). Comparison of batch and fixed bed column adsorption: A critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03492-y>
- Patil, D. S., Chavan, S. M., & Oubagaranadin, J. U. K. (2016). A review of technologies for manganese removal from wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 468–487. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.028>
- Pérez Silva, R. M., Ábalos Rodríguez, A., Gómez Montes De Oca, J. M., & Cantero Moreno, D. (2009). Biosorption of chromium, copper, manganese and zinc by *Pseudomonas aeruginosa* AT18 isolated from a site contaminated with petroleum. *Bioresource Technology*, 100(4), 1533–1538. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.057>
- PubChem. (2021). *Mn* [Educativo]. Biblioteca Nacional de Medicina Centro Nacional de Información Biotecnológica. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23930>

- Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., & Zhang, Q. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 10(5), 716–724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- Qomi, M. H., Eisazadeh, H., Hosseini, M., & Namaghi, H. A. (2014). Manganese removal from aqueous media using polyaniline nanocomposite coated on wood sawdust. *Synthetic Metals*, 194, 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.04.016>
- Reiad, N. A., Salam, O. E. A., Abadir, E. F., & Harraz, F. A. (2012). Adsorptive removal of iron and manganese ions from aqueous solutions with microporous chitosan/polyethylene glycol blend membrane. *Journal of Environmental Sciences*, 24(8), 1425–1432. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60954-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60954-6)
- Roccaro, P., Barone, C., Mancini, G., & Vagliasindi, F. G. A. (2007). Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: A case study. *Desalination*, 210(1–3), 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.05.045>
- Romero Jaime, García Jorge, Velazquez Gilberto, & Canales Ismael. (2010). Modelación del proceso de transferencia de masa en columnas de lecho fijo de la bioadsorción del Cr (vi) usando transformadas de laplace. *Universidad Autónoma de Ciudad Juárez*.
- Rudi, N. N., Muhamad, M. S., Te Chuan, L., Alipal, J., Omar, S., Hamidon, N., Abdul Hamid, N. H., Mohamed Sunar, N., Ali, R., & Harun, H. (2020). Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents. *Heliyon*, 6(9), e05049. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05049>
- Santos-Díaz, M. del S., & Barrón-Cruz, M. del C. (2011). Lead, Chromium and Manganese Removal by in Vitro Root Cultures of Two Aquatic Macrophytes Species: *Typha Latifolia* L. and *Scirpus Americanus* Pers. *International Journal of Phytoremediation*, 13(6), 538–551. <https://doi.org/10.1080/15226511003671379>



- Shafaei, A., Rezayee, M., Arami, M., & Nikazar, M. (2010). Removal of Mn<sup>2+</sup> ions from synthetic wastewater by electrocoagulation process. *Desalination*, 260(1–3), 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.006>
- Slaney, A. J., & Bhamidimarri, R. (1998). Adsorption of pentachlorophenol (PCP) by activated carbon in fixed beds: Application of homogeneous surface diffusion model. *Water Science and Technology*, 38(7), 227–235. <https://doi.org/10.2166/wst.1998.0296>
- Souza, P. R., Dotto, G. L., & Salau, N. P. G. (2017). Detailed numerical solution of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems. *Chemical Engineering Research and Design*, 122, 298–307. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.04.021>
- Taffarel, S. R., & Rubio, J. (2009a). On the removal of Mn<sup>2+</sup> ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering*, 22(4), 336–343. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.09.007>
- Tang, X., Zheng, H., Teng, H., Sun, Y., Guo, J., Xie, W., Yang, Q., & Chen, W. (2016). Chemical coagulation process for the removal of heavy metals from water: A review. *Desalination and Water Treatment*, 57(4), 1733–1748. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.977959>
- Tavlieva, M. P., Genieva, S. D., Georgieva, V. G., & Vlaev, L. T. (2015). Thermodynamics and kinetics of the removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by white rice husk ash. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 938–947. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.015>
- Themes, W. (2020). Classification Of Absorption, Positive & Negative. *Chemistry Study Material @eMedicalprep.Com*. <https://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/surface-chemistry/classification-of-adsorption/>



- Tom Scherer. (2019). *Iron and Manganese Removal*. North Dakota State University.  
<https://www.ag.ndsu.edu/publications/environment-natural-resources/iron-and-manganese-removal-1>
- Van der Bruggen, B. (2014). Freundlich Isotherm. In E. Drioli & L. Giorno (Eds.), *Encyclopedia of Membranes* (pp. 1–2). Springer Berlin Heidelberg.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4\\_254-3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_254-3)
- Vera, M., Juella, D. M., Cruzat, C., & Vanegas, E. (2021). Modeling and computational fluid dynamic simulation of acetaminophen adsorption using sugarcane bagasse. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105056.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105056>
- Viegas, R. M. C., Campinas, M., Costa, H., & Rosa, M. J. (2014). How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes. *Adsorption*, 20(5–6), 737–746.  
<https://doi.org/10.1007/s10450-014-9617-9>
- Vijayaraghavan, K., Winnie, H. Y. N., & Balasubramanian, R. (2011). Biosorption characteristics of crab shell particles for the removal of manganese(II) and zinc(II) from aqueous solutions. *Desalination*, 266(1–3), 195–200.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.026>
- Weber, T. W., & Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, 20(2), 228–238.  
<https://doi.org/10.1002/aic.690200204>
- White, D. A., & Asfar-Siddique, A. (1997). Removal of Manganese and Iron from Drinking Water Using Hydrous Manganese Dioxide. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 15(6), 1133–1145. <https://doi.org/10.1080/07366299708934526>
- Wilke, C. R., & Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1(2), 264–270. <https://doi.org/10.1002/aic.690010222>



- Worch, E. (2008). Fixed-bed adsorption in drinking water treatment: A critical review on models and parameter estimation. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 57(3), 171–183. <https://doi.org/10.2166/aqua.2008.100>
- Worch, E. (2012). *Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling*. De Gruyter.
- Xu, R., Zhou, G., Tang, Y., Chu, L., Liu, C., Zeng, Z., & Luo, S. (2015). New double network hydrogel adsorbent: Highly efficient removal of Cd(II) and Mn(II) ions in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 275, 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.040>
- Xu, Z., Cai, J., & Pan, B. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 14(3), 155–176. <https://doi.org/10.1631/jzus.A1300029>
- Zhao, Li, X., & Yang, Y.-L. (2009). Study on the Effect of Manganese(II) Removal with Oxidation and Coagulation Aid of Potassium Manganate. *2009 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*, 1–4. <https://doi.org/10.1109/ICBBE.2009.5163512>