

**MODELAMIENTO DEL PROCESO DE ELIMINACIÓN DE MANGANESO
SOLUBLE DEL AGUA, A TRAVÉS DE LECHOS FILTRANTES RECUBIERTOS
NATURALMENTE CON ÓXIDOS**

JULIANA MONTOYA MONTOYA

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE MINAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
MEDELLÍN
2009**

MODELAMIENTO DEL PROCESO DE ELIMINACIÓN DE MANGANESO
SOLUBLE DEL AGUA, A TRAVÉS DE LECHOS FILTRANTES RECUBIERTOS
NATURALMENTE CON ÓXIDOS

JULIANA MONTOYA MONTOYA

Tesis de grado presentada como requisito para optar al título de
Magíster en Ingeniería Química

Director: Darío de Jesús Gallego Suárez
Ingeniero Químico, Magister en Ingeniería Ambiental

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE MINAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
MEDELLÍN
2009

Nota de aceptación

Presidente del jurado

Jurado

Jurado

Medellín, 29 de Mayo de 2009

DEDICATORIA

A mi papá, mamá, hermanos y sobrino, que siempre han estado conmigo y son fuente de inspiración. A pesar de las adversidades, me imprimen la fuerza para seguir adelante, me llenan de valor y sabiduría para no perder el rumbo de mi vida profesional, laboral, y lo más importante, como ser humano.

A mi amiga Adriana y mi tía Lillyam que nunca me dejaron decaer.

AGRADECIMIENTOS

El autor quiere expresar sus más sinceros agradecimientos a EMPRESAS PUBLICAS DE MEDELLIN por su apoyo, en especial al Personal del Área Potabilización por sus valiosos aportes y acompañamiento durante la realización de esta tesis.

Al profesor Darío Gallego, por su orientación y asesoría durante todos estos años de mi permanencia como estudiante de la Maestría en Ingeniería y por depositar su confianza y sabiduría en esta nueva aprendiz.

RESUMEN

El manganeso soluble presente en las fuentes de agua para abastecimiento público es indeseable por sus efectos negativos a la calidad y estética del agua.

Se puede remover mediante un proceso no convencional de adsorción sobre la antracita recubierta naturalmente con óxidos de manganeso, aprovechando el sistema de filtración como una columna de adsorción.

En esta investigación se realiza el modelamiento del proceso de remoción del catión manganeso, empleando el lecho filtrante de una planta de potabilización. El planteamiento del modelo se realizó apropiando las ecuaciones para los fenómenos de advección-dispersión-adsorción, característicos del comportamiento del flujo y transportes de no equilibrio de metales pesados y contaminantes a través de medios porosos y condiciones de remediación.

Los fenómenos, y la estimación de parámetros de equilibrio y cinéticos se investigaron con el uso de ensayos en discontinuo, y de flujo y transporte de soluto a través de columnas, en condiciones saturadas. La isoterma de adsorción del Mn(II) mostró ser favorable y fuertemente no lineal, ajustándose al modelo de *Freundlich*. La adsorción de más del 70% de la masa de Mn(II) retenida ocurrió muy rápidamente, alcanzándose el equilibrio de adsorción en los ensayos en discontinuo para tiempos inferiores a 6 horas. La adsorción física por las fuerzas electrostáticas de las partículas del recubrimiento poroso constituye la mayor causa de la adsorción, mientras que la componente química es más pequeña. La capacidad de adsorción es fuertemente dependiente del pH y es mejor para las condiciones de alto tiempo de contacto y baja concentración de Mn(II) iniciales.

Los ensayos de flujo y transporte del Mn(II) por el medio poroso se hicieron en dos columnas de 5 y 10 cm de longitud y 1.6 cm de diámetro. Los ensayos se realizaron para el Mn(II) con inyecciones en continuo de 91 volúmenes de poro y velocidades de 1.2, 14 y 39 cm/h. Las curvas de llegada o ruptura del Mn(II) en la antracita recubierta con óxidos, para las condiciones de flujo y concentración en las cuales se ejecutaron los ensayos, exhiben un comportamiento no ideal, caracterizadas por la presencia de asimetría y grandes colas. Los resultados de los ensayos de flujo y transporte se simularon con el modelo de “Dos sitios” que incorpora la isoterma de adsorción no lineal y en condiciones de no equilibrio debido a la histéresis del proceso de adsorción-desorción.

El resultado del uso de este modelo muestra que la mayor causa para que el transporte de soluto no sea ideal, es la no linealidad del proceso de adsorción, confirmando las observaciones de los ensayos en discontinuo y flujo de transporte de solutos.

Los parámetros de entrada para la simulación del modelo fueron determinados experimentalmente de forma independiente (K_L , R , Ap y P), mientras que los parámetros remanentes desconocidos fueron determinados mediante ajuste a las curva.

El sistema de ecuaciones diferenciales parciales (EDP), resultantes del modelo, se discretizaron en la forma de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) y se resolvieron para las condiciones iniciales y fronteras usando el método de las líneas.

Al comparar la solución del modelo con los resultados experimentales, pudo notarse que el sistema Mn(II)-antracita recubierta con óxidos se ajustó bien al modelo planteado, indicando la validez de la apropiación de las ecuaciones

gobernantes del transporte de contaminantes a través de medios porosos para el modelamiento.

Los resultados encontrados con el modelo, permiten reproducir el comportamiento del sistema estudiado, y encontrar el tiempo de retención necesario para un porcentaje de remoción esperado, una vez evaluados y ajustados sus parámetros cinéticos y de equilibrio. Además, se abre el espectro de posibilidades para propuestas posteriores más detalladas acerca de la interacción de metales con las superficies de óxidos formadas sobre los lechos filtrantes y las ventajas o desventajas sobre la remoción de otros compuestos del agua. También suscita la inquietud por realizar estudios futuros orientados a identificar y cuantificar qué otros metales o compuestos, comunes de encontrar en el agua afluyente a un filtro, se pueden remover por adsorción y oxidación catalítica a través de estos recubrimientos sobre los lechos filtrantes, y que no se pueden remover por coagulación, floculación, sedimentación, oxidación homogénea, y de esta manera aumentar la eficiencia de los filtros, más allá de simples unidades de filtración convencional en el proceso de potabilización.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
1. ASPECTOS TEÓRICOS.....	10
1.1 ESTADO DEL ARTE	10
1.2 GENERALIDADES DEL MANGANESO.....	12
1.2.1 Química del manganeso	12
1.2.2 Manganeso en la naturaleza.....	15
1.2.3 Óxidos de manganeso.....	16
1.2.4 Técnicas comunes empleadas para la eliminación de manganeso	17
1.3 PROCESO DE ELIMINACIÓN DE MANGANESO SOLUBLE EN SISTEMAS DE FILTRACIÓN.....	20
1.4 GENERALIDADES DE LOS MODELOS DE FLUJO Y TRANSPORTE DE SOLUTOS.....	21
1.4.1 Acoplamiento químico del transporte de soluto.....	22
1.4.2 Definición de equilibrio de adsorción.....	23
1.4.3 Métodos de resolución	23
1.4.4 Modelos de equilibrio local	26
1.4.5 Modelos unicomponentes	26
1.4.6 Modelos multicomponentes	27
1.4.7 Aplicabilidad del equilibrio local en el flujo y transporte de solutos	27

1.4.8	Modelos de flujo y transporte con cinética de transferencia de masa.....	28
1.4.9	Descripción de los modelos de flujo y transporte de solutos en condiciones de no equilibrio	30
1.4.10	Estudios de flujo y transporte de soluto en condiciones de no equilibrio	33
2.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	36
2.1	MATERIALES DE LA EXPERIMENTACIÓN	37
2.1.1	Agua para la experimentación a escala de laboratorio	38
2.1.2	Solución de manganeso soluble.....	39
2.1.3	El Adsorbente: óxidos de manganeso.....	39
2.1.4	Trazador conservativo: Ácido Pentafluorbenzoico	40
2.2	EQUIPOS PARA LA EXPERIMENTACIÓN.....	41
2.2.1	Equipos y montaje para la obtención de las Isotermas-Experimentación en discontinuo	41
2.2.2	Equipos y montaje para la experimentación de flujo y transporte de solutos en columnas con la fase líquida circulando en modo continuo.....	48
2.3	EQUIPOS PARA LOS ANÁLISIS	50
2.3.1	Espectrometría de emisión atómica por plasma inductivo	50
2.3.2	pHmetría	51
2.4	MÉTODOS DE ANÁLISIS DEL MEDIO FILTRANTE	52
2.4.1	Extracción química	52
2.4.2	Análisis de la superficie del medio mediante imágenes de microscopia de barrido electrónico y microscopia con luz reflejada	53

2.4.3	Difracción de rayos X.....	53
2.5	DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS	54
2.5.1	Experimentos en discontinuo	54
2.5.2	Adsorción instantánea en un sistema cerrado	56
2.5.3	Experimentos de flujo y transporte con la fase líquida circulando en columnas en modo continuo	57
2.6	SIMULACIÓN DE PROCESOS QUÍMICOS.....	62
2.6.1	El lenguaje de simulación gPROMS	63
2.6.2	La estimación de parámetros.....	66
3.	ESTRUCTURA Y DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO	68
3.1	MODELO CONCEPTUAL.....	68
3.2	SELECCIÓN DE LOS MODELOS	72
3.2.1	Modelo en condiciones de equilibrio.....	73
3.2.2	Descripción matemática del modelo en condiciones de no equilibrio.....	75
3.2.2.1	Balance de masa para el Mn(II) en la columna de filtración, empacada con antracita recubierta naturalmente con óxidos de manganeso	75
3.2.2.2	Balance de soluto en la fase sólida-Modelo de transporte en condiciones de no equilibrio	81
3.2.2.3	Ecuaciones adimensionales de transporte de soluto	84
3.2.2.4	Condiciones iniciales y de contorno	87
3.3	ESTIMACIÓN O DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS ASOCIADOS AL MODELO.....	89

3.3.1	Determinación de K_L y R para el modelo de dos sitios	90
3.3.2	Determinación del coeficiente de dispersión axial D y de P	92
3.3.3	Determinación del valor de β	93
3.3.4	Determinación del valor de número de Damkohler (w).....	94
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	95
4.1	ENSAYOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DEL MANGANESO SOLUBLE EN EL LECHO FILTRANTE RECUBIERTO NATURALMENTE CON ÓXIDOS	95
4.1.1	Isoterma de adsorción del Mn(II).....	95
4.1.1.1	Efecto del pH sobre la adsorción del Mn(II) por antracita recubierta con óxidos.....	100
4.1.1.2	Cinética y capacidad máxima de adsorción.....	104
4.1.1.3	Adsorción instantánea en un sistema cerrado	106
4.1.2	Isoterma de desorción del Mn(II).....	107
4.1.3	Discusión de los resultados en los ensayos en discontinuo	109
4.2	RESULTADOS Y DISCUSIONES PARA LOS ENSAYOS EN CONTINUO EN EL LABORATORIO.....	110
4.2.1	Ensayos de flujo y transporte del trazador en columnas de antracita recubierta naturalmente con óxidos	111
4.2.2	Ensayos de flujo y transporte del Mn(II) en columnas de antracita recubierta naturalmente con óxidos	115
4.2.2.1	Resultados de los ensayos de flujo y transporte con adsorción y desorción de Mn (II).....	116

4.2.2.2	Discusión de los resultados de los ensayos de flujo y transporte con adsorción y desorción del Mn(II)	117
4.3	DETERMINACION DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO	119
4.3.1	Determinación de K_L y R para los modelos de dos sitios	119
4.3.2	Determinación del valor D , P , w y β	120
4.4	SIMULACION Y VALIDACION DEL MODELO DE DOS SITIOS PARA LA REMOCION DE Mn(II).....	121
4.4.1	Análisis de los resultados del ajuste de las curvas de paso del Pentafluorobenzoato	121
4.4.2	Análisis de los resultados de la simulación de la curva de llegada del ensayo de flujo y transporte del Mn(II).....	124
4.4.2.1	Ensayo de flujo y transporte del Mn(II) con procesos de adsorción y desorción	125
4.4.2.2	Influencia de la concentración de soluto en la solución acuosa (C_0) sobre el proceso de adsorción en el medio filtrante	126
4.5	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE MODELACIÓN DE LOS ENSAYOS DE FLUJO Y TRANSPORTE DE METAL	127
5.	CONCLUSIONES	131
6.	RECOMENDACIONES	139
	BIBLIOGRAFÍA.....	141
	ANEXO A	164
	ANEXO B	167

ANEXO C 168

ANEXO D 169

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. pe-pH. Diagrama de estabilidad para varias especies de manganeso en agua	14
Figura 2. Ciclo geoquímico del manganeso	16
Figura 3. Etapas del proceso de formación de la capa de óxidos de manganeso	20
Figura 4. Estructura química del ácido pentafluorbenzoico (APFB).....	40
Figura 5. Perfiles de concentración en el sólido y en el líquido, en columna y en tanque agitado.....	44
Figura 6. Sistema experimental de adsorción en discontinuo empleado	46
Figura 7. Montaje experimental para la circulación de la fase líquida en continuo.....	49
Figura 8. Montaje experimental para efectuar la extracción química	52
Figura 9. Esquema de flujo de los principales pasos del ensayo de flujo y transporte en columna.	60
Figura 10. Transferencia de materia en los procesos de adsorción.....	71
Figura 11. Componentes del balance de soluto en un elemento diferencial en la columna.	76
Figura 12. Ilustración del modelo de dos sitios.....	82
Figura 13. Isoterma de adsorción del Mn(II).....	97
Figura 14. Isotermas de adsorción en equilibrio a 20°C, representada mediante el modelo de freundlich; para la adsorción de Mn(II) sobre antracita recubierta con óxidos.	99
Figura 15. Isoterma de adsorción de Mn(II) para diferentes tiempos de contacto sólido-líquido en la antracita recubierta con óxidos.....	105
Figura 16. Evolución de la concentración del agua en función del tiempo durante los procesos de adsorción y desorción del Mn(II).	106
Figura 17. Isoterma de adsorción y desorción del Mn(II) en la antracita recubierta naturalmente con óxidos.	107
Figura 18. Histéresis del proceso de adsorción/desorción del Mn(II) en la antracita recubierta con óxidos para un ph de 7.5 a partir de dos puntos diferentes de la isoterma de adsorción.....	108

Figura 19. Curva de llegada del trazador apfb en el medio filtrante.....	112
Figura 20. Curva de llegada del trazador PFBA.	114
Figura 21. Curvas de llegada del Mn(II), a través de la columna de antracita recubierta con óxidos para diferentes velocidades de flujo.	116
Figura 22. Comparación de los resultados del ajuste de los ensayos de flujo y transporte del APFB en las columnas de antracita recubierta con óxidos	122
Figura 23. Simulación de la curva de paso del Mn(II) en la antracita recubierta con óxidos, con el modelo de dos sitios: que incluye las condiciones de adsorción no lineal y no equilibrio.	126
Figura 24. Curvas de adsorción del Mn(II) en términos de la concentración.	127

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Estados de oxidación de las especies de manganeso	13
Tabla 2. Distribución y abundancia del manganeso en la naturaleza	15
Tabla 3. Parámetros físicos de los recubrimientos óxidos.....	40
Tabla 4. Características físicas del trazador conservativo.....	41
Tabla 5. Parámetros de las columnas	50
Tabla 6. Parámetros de la isoterma de <i>freundlich</i> para el medio recubierto con óxidos.	100
Tabla 7. Análisis de los momentos curvas de paso del trazador APFB.....	113
Tabla 8. Análisis de la curva de paso del trazador APFB normalizada.	115
Tabla 9. Características del ensayo de flujo y transporte de Mn(II) con procesos de adsorción-desorción en la antracita recubierta con óxidos.	117
Tabla 10. Valores de K_f, n, K_L y R_L	119
Tabla 11. Características de la columna en el ensayo de flujo del APFB (condición de flujo estacionario, medio isótropo y en condiciones de equilibrio) y parámetros del modelo de equilibrio local.....	123
Tabla 12. Resultados de los ensayos de flujo en columnas con proceso de adsorción del Mn(II) a diferentes concentraciones iniciales (C_0) y pH constante.	127

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua debe entenderse como un concepto relativo, asociado a las características físicas, químicas y biológicas que impiden o dificultan su uso según las aplicaciones a las que vaya destinada. En la naturaleza, el agua en estado líquido no se encuentra pura, sino que va incorporando diversas sustancias desde su caída a la superficie de la tierra como agua de lluvia hasta su llegada al mar, a lo largo del ciclo del agua. Durante este recorrido el agua va disolviendo gases y compuestos minerales, y va incorporando partículas en suspensión de naturaleza inorgánica y orgánica, etc. Finalmente el agua es utilizada por el hombre para el suministro municipal y para usos agrícolas, industriales y recreativos (Martin y Marzal, 1997)

La preocupación mundial por la calidad del recurso hídrico para consumo humano hace que cualquier tecnología encaminada al control y mejoramiento de la calidad del agua, efluente de las plantas de potabilización, sea de gran interés científico y posea un impacto marcado sobre el bienestar de la comunidad.

En el mundo, gran parte de las fuentes de abastecimiento de agua se ven afectadas por la presencia de manganeso (Mn). La problemática es muy común tanto en agua superficial como en subterránea. La concentración característica oscila entre 0.5 a 1.5 mg/L para el manganeso, con concentraciones extremas de hasta 3 mg/L. (Petkova, 1997)

Los ambientes aerobios u oxidados, exhiben a menudo concentraciones de manganeso solubles menores de 0.05 mg/L, siendo los óxidos mangánicos ($MnO_{x(s)}$) precipitados, las especies predominantes. No obstante, las concentraciones del manganeso soluble pueden exceder la concentración de 1.0 mg/L en ambientes reducidos que existen típicamente en los hipolimnio de

reservorios y en agua subterránea. Bajo condiciones anaerobias, el manganeso reducido (Mn(II)) puede ser liberado en la solución por actividad biológica (Knocke *et al.*, 1990).

El manganeso, en una planta potabilizadora de agua, si se encuentra en forma soluble, al oxidarse, ya sea al momento de la cloración en los tanques o en redes de distribución, o con el oxígeno del aire, se precipita, y si no es retenido en los procesos de sedimentación y filtración, puede pasar a la distribución, afectando no solamente la calidad de agua, sino provocando una serie de problemas de operación y mantenimiento en todo el sistema de abastecimiento por formar depósitos en la red de distribución y/o corrosión de las partes metálicas integrantes del sistema de abastecimiento, puede acelerar el crecimiento biológico en los sistemas de distribución y contribuir a los problemas de sabor y olor en el agua; así mismo, aumentar la demanda de cloro u otros oxidantes aplicados en la etapa de desinfección. Cuando el manganeso está acompañado de alta alcalinidad y dureza del agua, los efectos son más notorios debido a las fuertes incrustaciones carbónicas y al color del agua (Petkova, 1997) provocando el rechazo de los consumidores, manchas en la ropa y obstruyendo tuberías, accesorios y bombas. Además puede acarrear problemas en procesos industriales, como es el caso de la industria farmacéutica, en donde, por ejemplo, los costos de la elaboración de soluciones para diálisis pueden verse incrementado por la necesidad de remover este metal. En la producción de agua envasada ozonizada, también se presentan problemas como la formación de óxidos sobrenadantes que le dan mal aspecto al producto, o pueden llegar a extremos de colorear el producto de rosado, por la oxidación del manganeso hasta valencia +7 (manganato) por acción del ozono, haciendo necesaria su eliminación.

Hasta el momento, no se conocen efectos nocivos para la salud humana por este elemento a las concentraciones típicamente encontradas en el agua. Sin embargo,

la problemática descrita anteriormente limita las concentraciones permitidas de manganeso en el agua potable.

La norma colombiana vigente para el consumo humano limita la concentración del manganeso a 0.15 mg/L en el efluente de una potabilizadora, mientras otras normas (USEPA, Canadá) fijan el manganeso a 0.05 mg/L.

Las empresas prestadoras del servicio de acueducto deben garantizar la calidad y continuidad del agua suministrada a sus clientes, por razones de salud pública y desarrollo normal de los procesos industriales. El paso de manganeso a la red de distribución restringe la operatividad y, consecuentemente, la eficiencia y seguridad de las redes de conducción y afecta la calidad del agua para consumo humano e industrial.

En las plantas de tratamiento de aguas remueven, típicamente, el manganeso reducido usando un proceso de oxidación seguido por la coagulación, la sedimentación, y/o la filtración de los precipitados que resultan. Los agentes comúnmente usados para la oxidación de Mn(II), en las planta de tratamiento de agua, son oxígeno, cloro, y permanganato de potasio (Knocke *et al.*, 1990).

Para la remoción del manganeso se ha utilizado, por muchos años, la adición de cloro, porque este es de fácil adquisición y tiene bajos costos. Sin embargo, la necesidad de modificar las prácticas del tratamiento para reducir al mínimo la formación de orgánicos clorados, ha mostrado la cloración como un proceso ineficaz para la eliminación del Mn(II), en ciertas instalaciones. La remoción de Mn(II) con la adición de cloro, justo antes de la filtración, no da el tiempo de contacto suficiente para la oxidación completa del manganeso soluble. Oxidantes más fuertes, como el permanganato de potasio (KMnO₄), se emplean a menudo para la efectiva oxidación del manganeso soluble. Sin embargo, los estudios han indicado que las altas concentraciones de carbón orgánico total (COT), la

oxidación a pH bajos, y/o las condiciones de temperatura bajas, pueden afectar adversamente la eficacia de la oxidación del permanganato (Knocke *et al.*, 1990).

En ciertas plantas de potabilización de agua, han substituido los filtros típicos de medios duales de arena y antracita, por arenas verdes de manganeso producidas comercialmente. Este medio filtrante particular, es un mineral de la zeolita impregnado con los óxidos del manganeso para promover el intercambio de electrones y de tal modo, oxidar el manganeso a su estado insoluble y filtrable (Wong, 1984). El permanganato del potasio es de uso frecuente en conjunción con la arena verde de manganeso. Este proceso tiene una ventaja en que si el KMnO_4 no oxida totalmente todo el manganeso soluble, la arena verde se usará para la terminación del proceso oxidativo de remoción del manganeso. Una desventaja importante de la filtración con las arenas verdes de manganeso, es su capacidad oxidativa limitada y la necesidad de que el lecho sea regenerado con KMnO_4 (Knocke *et al.*, 1990).

Los medios filtrantes de arena y antracita, usados en filtros convencionales para producción de agua potable, pueden desarrollar naturalmente recubrimientos o capas exteriores superficiales de óxidos de manganeso. La habilidad de estos medios recubiertos con óxidos para remover Mn^{2+} de las soluciones ha sido estudiada extensivamente (Knocke *et al.*, 1990, 1988; Cleasby 1975; Coffey *et al.*, 1993). En presencia de un oxidante regenerativo como el hipoclorito, los medios recubiertos con óxidos remueven el Mn^{2+} soluble a través de una adsorción abiótica y oxidación, proceso conocido como “el efecto de las arenas verdes naturales” (NGE). El proceso NGE es “natural” porque los depósitos del mineral se desarrollan in situ, sobre los medios filtrantes nuevos o sin recubrimientos, durante la operación normal, en semanas o meses, de la filtración (Knocke *et al.*, 1988).

Los depósitos de óxidos de manganeso sobre la superficie de los lechos filtrantes de antracita, convierten a estas unidades en lechos fijos adsorbedores o columnas

de adsorción, que reducen la concentración de manganeso soluble en el efluente para que este no exceda el límite permisible. El criterio más importante en el diseño de un sistema de adsorción de lecho fijo es la predicción de la curva de ruptura de la columna o la forma de la onda del frente de adsorción, la cual determina la vida de operación del lecho y los tiempos de regeneración.

Aunque el proceso de “efecto de las arenas verdes naturales” está ganando aceptación para el uso en muchas plantas de tratamiento de agua, es necesario el desarrollo de un modelo predictivo, sobre la base del entendimiento del transporte del contaminante a través de la columna empacada, para el control ingenieril y el diseño del proceso.

El desarrollo de los modelos de flujo y transporte de solutos reactivos se han convertido en un tema de gran interés científico en el campo de la hidrogeología, la agricultura y el medio ambiente, y en este trabajo se muestra su valiosa aportación al entendimiento y optimización del fenómeno de eliminación del manganeso en el proceso de filtración de una planta de potabilización convencional. Dentro de los modelos de flujo y transporte de solutos reactivos se encuentran los modelos analíticos y los modelos numéricos. Este trabajo se centró en el modelo numérico que describe los procesos de flujo y transporte de manganeso soluble en la antracita recubierta con óxidos, en ensayos de columnas de laboratorio.

En la actualidad se han desarrollado diferentes tipos de modelos de flujo y transporte que incluyen, condiciones de equilibrio local y condiciones de no equilibrio. Los resultados de los ensayos en discontinuo y de flujo y transporte en columnas reportados en diferentes investigaciones para contaminantes a través de suelos (Brusseu y Rao 1989, Selim *et al.* 1976, Sparks 1995), sirvieron de guía para el planteamiento conceptual y matemático de esta investigación, asumiendo entonces procesos de cinética química con transferencia de masa.

Es sabido que los modelos matemáticos pueden facilitar el diseño y análisis de un sistema a escala de planta, reduciendo el número de evaluaciones requeridas a escala piloto para evaluar varias condiciones operativas y parámetros de diseño para la adsorción. Sin embargo, el principal obstáculo en el uso de los modelos matemáticos para el diseño y análisis de los sistemas de adsorción, es que ellos típicamente requieren muchos parámetros de entrada, algunos de los cuales son específicos del sitio adsorbente y sólo pueden ser obtenidos experimentalmente.

Las dinámicas de los procesos de adsorción pueden ser descritas por una agrupación de datos experimentales o por un modelo matemático que represente los procesos de adsorción y prediga la calidad del efluente bajo un amplio intervalo de condiciones operativas. El uso de un modelo matemático, una vez haya sido validado, tiene la ventaja de minimizar el número de experimentos asociados con las nuevas condiciones de funcionamiento, ya que, en este caso, la experimentación se refiere principalmente a la determinación de los parámetros del modelo.

El fin de este trabajo de investigación, fue abordar el modelamiento y simulación del proceso de remoción de manganeso a través de un lecho filtrante recubierto naturalmente con óxidos, que pueda cuantificar los cambios dinámicos en las variables y facilite el entendimiento del proceso real, trabajo novedoso e innovador respecto a la literatura especializada en este campo.

El desarrollo y evaluación de este modelo, requiere un entendimiento de los fenómenos de transporte de masa y adsorción de superficies catalizadas y la influencia de las diferentes características físicas y químicas de las sustancias involucradas en el proceso. De los diversos fenómenos que pueden ocurrir, la adsorción es uno de los más importantes y ha recibido un importante grado de atención debido a su mediático impacto sobre el transporte y comportamiento del proceso de remoción de manganeso. Sin embargo, las características de la

dinámica de adsorción son importantes para representar los datos experimentales con buena precisión a través del modelo de solución. El modelo completo debe tener en cuenta la falta de carácter lineal de las isotermas de equilibrio, la resistencia a la transferencia de masa entre el líquido y la fase sólida, y la dinámica de fluidos del fenómeno de dispersión (Guelli U De Souza *et al.*, 2007).

Los objetivos propuestos en el proyecto son:

General

Desarrollar y validar un modelo matemático semifísico con base fenomenológica que permita predecir la remoción de manganeso soluble del agua, a través de lechos filtrantes de antracita, recubiertos naturalmente con óxidos, durante el proceso de potabilización del agua.

Específicos

- Definir el sistema de ecuaciones matemáticas que describan el proceso de remoción de manganeso soluble del agua, a través de lechos filtrantes de antracita recubierta naturalmente con óxidos.
- Definir el método de solución para el modelo matemático que describe el proceso de remoción de manganeso soluble del agua, a través de lechos filtrante de antracita recubierta naturalmente con óxidos.
- Realizar pruebas experimentales para la validación del modelo semi-empírico con base fenomenológica, y argumentar teóricamente los resultados obtenidos.
- Elegir qué parámetros físicos y químicos del agua afectan la eficiencia de remoción de manganeso soluble, empleando la información teórica y experimental recopilada.

Respecto a los objetivos propuestos en el anteproyecto se desarrolló la presente Tesis, la cual está conformada por un **primer capítulo** de aspectos teóricos, relevantes de conocer para el entendimiento del fenómeno de remoción de manganeso soluble a través de lechos filtrantes recubiertos naturalmente con óxidos, donde aparece el estado del arte y los antecedentes correspondientes a modelación, seguido por la descripción del comportamiento y la química del manganeso, para finalizar con la descripción de los modelos de flujo y transporte, y los modelos del fenómeno de adsorción para un sistema líquido-sólido, que son las bases teóricas fundamentales de este trabajo.

En el **capítulo dos** se hace una relación de los reactivos, equipos, métodos y experimentos realizados a escala de laboratorio y planta piloto para el desarrollo y la operación del proceso de adsorción en columnas de lecho fijo, concernientes con la obtención de las isothermas de adsorción, las dinámicas expresadas a través de curvas de ruptura y la determinación de los parámetros del modelo.

En el **tercer capítulo** se desarrolla la modelación semifísica de base fenomenológica de los ensayos de flujo y transporte en columna, mediante el uso de los modelos de flujo y transporte de dos sitios, se presenta una alternativa de solución usando el método numérico de las líneas, además se encuentran todas las ecuaciones complementarias necesarias para la solución del modelo de adsorción y desorción, en orden de predecir el comportamiento de la capacidad de adsorción y las curvas de llegada para el sistema manganeso soluble-antracita recubierta naturalmente con óxidos.

La discusión y/o análisis de los resultados, correspondientes al comportamiento del transporte y la cantidad adsorbida (o desorbida) de manganeso en el lecho de antracita recubierta naturalmente con óxidos, entregado por el monitoreo y la simulación con el modelo desarrollado versus los datos experimentales para la etapa de adsorción y desorción son abordados en el **capítulo cuarto**, junto con la

determinación teórica de los factores que controlan el proceso de adsorción-desorción del Mn(II) y los parámetros cinéticos que regulan el flujo y transporte de este contaminante, en los lechos filtrante de una Planta de Potabilización.

Finalmente se concluye, de acuerdo a los resultados alcanzados en esta tesis, en el **capítulo quinto**.

1. ASPECTOS TEÓRICOS

Este capítulo constituye una introducción general al modelamiento del flujo y transporte de contaminantes en agua. Es además, una revisión que ilustra las fuerzas que actúan en el proceso de adsorción y la importancia de las propiedades del adsorbente y el adsorbato en la cantidad total adsorbida, profundizando entonces en las características de los compuestos estudiados y la descripción de los modelos de adsorción.

1.1 ESTADO DEL ARTE

Muchas plantas de potabilización de agua han implementado estrategias de control del manganeso (a lo largo de todo el año o en una estación específica) para producir agua con concentraciones de manganeso menor al límite máximo permitidos de 0.05mg/L. Por muchos años, esta estrategia involucró solo la adición de cloro, o la combinación con permanganato de potasio, cerca de la entrada del afluente a la planta, completando la oxidación del manganeso bajo condiciones de pH alcalinas. Como los problemas relacionados con la optimización de la coagulación para la eliminación de los orgánicos se han incrementado, se ha hecho evidente la necesidad de lograr la oxidación del manganeso a condiciones más bajas de pH, y la reducción de la dosis del oxidante requerido. Las operaciones bajo estas condiciones pueden afectar el estado del manganeso durante el tratamiento. Por ejemplo, Knocke y colaboradores (1987), mostraron que cantidades significativas de manganeso previamente oxidado pueden ser solubilizadas de los lodos de un sedimentador, si las concentraciones del oxidante dentro del sedimentador son disminuidas. Ellos demostraron que las concentraciones de manganeso soluble que dejaba el sedimentador podían ser

significativamente mayores que las que entraban a éste. Como resultado, la eliminación neta de manganeso ocurriría únicamente cuando el agua pasaba a través de los filtros de la planta.

Morgan (1964), describió la oxigenación de manganeso soluble (Mn^{2+}) incluyendo su adsorción directamente sobre $MnO_{2(s)}$, seguido por la oxidación lenta del manganeso soluble adsorbido. La reacción fue llamada autocatalítica, porque la velocidad de eliminación del manganeso soluble se incrementó con la formación de $MnO_{2(s)}$. Morgan (1964) propuso un modelo original para la oxidación de Mn^{2+} y lo aplicó a experimentos en reactores por tandas con coloides de $MnO_{x(s)}$, en una suspensión heterogénea (Knocke *et al.*, 1988). Investigaciones posteriores realizadas por Morgan y colaboradores (Morgan y Stumm 1964; Morgan 1967; Kessick y Morgan 1975; Pankow y Morgan 1981) describieron el fenómeno de eliminación de manganeso soluble en mayor detalle, enfatizando en la adsorción por lotes sobre $MnO_{2(s)}$ (Knocke *et al.*, 1988).

Las investigaciones de Morgan, complementadas con observaciones prácticas en las plantas de tratamiento, han sido fundamentales en el entendimiento de la eliminación de manganeso soluble por medios filtrantes recubiertos con óxido. Por ejemplo, Edwards y McCall (1964) notaron que las capas de óxidos de Mn^{2+} sobre las arenas de los filtros catalizaban la eliminación de manganeso en el lecho filtrante, especialmente con la adición de cloro. Otros investigadores (Griffin 1960; Weng *et al.*, 1986) notaron la importancia del “envejecimiento” de los medios filtrantes para la eliminación de Mn^{2+} , pero no proporcionaron información cuantitativa sobre el efecto. Knocke *et al.*, (1988) demostraron la eficiente eliminación de Mn^{2+} con la adición de cloro libre por medio de la filtración a través de antracita y arenas recubiertas naturalmente con óxidos, demostrándose que la concentración de superficies de $MnO_{x(s)}$, su estado de oxidación, y el pH del agua aplicada, afectan la eficiencia de eliminación (Knocke *et al.*, 1988).

Nakanishi (1967) proporcionó un modelo para la eliminación de Mn^{2+} , a través del lecho filtrante, con la adición de cloro para regenerar los sitios de adsorción. Desafortunadamente, sus resultados no fueron bien conocidos, porque ellos no fueron traducidos del japonés (Knocke *et al.*, 1988).

Más recientemente, en estudios sobre eliminación del manganeso soluble por medio de la adición del ozono, Weng *et al* (1986) mostraron que la eliminación consistente de manganeso puede no darse cuando se usan arenas o antracitas nuevas. Sólo después de que el medio nuevo fue reemplazado con medios recubiertos con óxidos, se produjo una consistente eliminación de manganeso (Knocke *et al.*, 1988).

Merkle y colaboradores (1997), divulgaron que la arena cubierta con dióxido de manganeso era eficaz para el retiro del arsénico del agua subterránea, en una columna experimental. Ellos desarrollaron un método de recubrimiento del óxido de manganeso sobre la antracita, para mejorar el retiro de Mn^{2+} del agua potable y del efluente de desechos peligrosos. Generaron medios de un filtro con un área superficial creciente después de cubrirlas con los óxidos de manganeso, los cuales, tenían la capacidad de fijar y de coprecipitar, por adsorción, una variedad de especies inorgánicas. Stahl y James (1991) encontraron que las arenas con recubrimiento de óxido generaban un área superficial más grande y aumentaban su capacidad de adsorción, con el aumento del pH, con respecto a la arena sin recubrimiento (Runping *et al.*, 2006).

1.2 GENERALIDADES DEL MANGANESO

1.2.1 Química del manganeso. El manganeso es un elemento químico bastante común. Es el quinto metal más abundante en la corteza terrestre y el segundo

metal de transición común, después del hierro. El manganeso tiene ocho estados de oxidación así:

Tabla 1. Estados de oxidación de las especies de manganeso

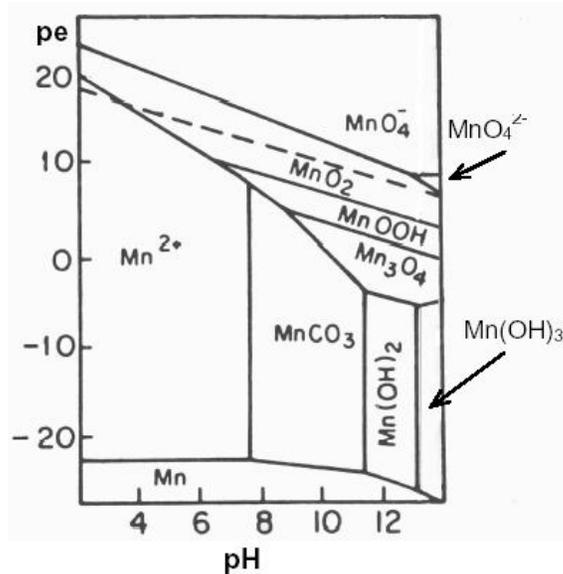
ESPECIE	ESTADO DE OXIDACIÓN
Mn	0
Mn ²⁺	II
Mn ₃ O _{4(s)}	2.67
Mn ₂ O _{3(s)}	III
MnO _{2(s)}	IV
MnO ₄ ³⁻	V
MnO ₄ ²⁻	VI
MnO ₄ ⁻	VII

Fuente: Huerta Díaz, M. A. (2004).

No todos los estados de oxidación del manganeso son relevantes en el tratamiento del agua. En la naturaleza, sin embargo, el manganeso se encuentra, sobre todo, en los estados de oxidación (II), (III), (IV).

El catión Mn²⁺ (manganeso) es la forma soluble más importante de manganeso en la naturaleza, ocupando una gran porción del régimen pe-pH asociado con las aguas naturales.

Figura 1. pe-pH. Diagrama de estabilidad para varias especies de manganeso en agua



Fuente: Ramstedt Madeleine, (2004)

El ión Mn^{3+} (mangánico) es termodinámicamente inestable en solución neutral, a menos que sea fuertemente acomplejado, y es rápidamente convertido a Mn^{2+} y a MnO_2 . El manganeso (III) y el manganeso (IV) se encuentran generalmente como óxidos insolubles u óxidos acuosos, el manganeso (IV) es más notable posiblemente como MnO_2 . Estos óxidos son de color marrón o negro. La oxidación del manganeso (II) puede conducir a una variedad de óxidos, dependiendo de las condiciones exactas de la oxidación; algunas posibilidades son β -, γ - MnO_2 , α -, β -, y γ - MnOOH , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , y el $\text{Mn}(\text{OH})_3$. Cualquier oxidación no controlada rígidamente, probablemente, dará lugar a una mezcla no estequiométrica de estos óxidos. Tales óxidos mezclados se refieren a menudo como " MnO_x " por conveniencia, con x entendiéndose a partir del 1.0 a 2.0 (Depalma 1993).

1.2.2 Manganese en la naturaleza. Una idea de la distribución y de la abundancia de manganese en la naturaleza se muestra en la Tabla 2. Las concentraciones se dan en partes por millón.

Tabla 2. Distribución y abundancia del manganese en la naturaleza

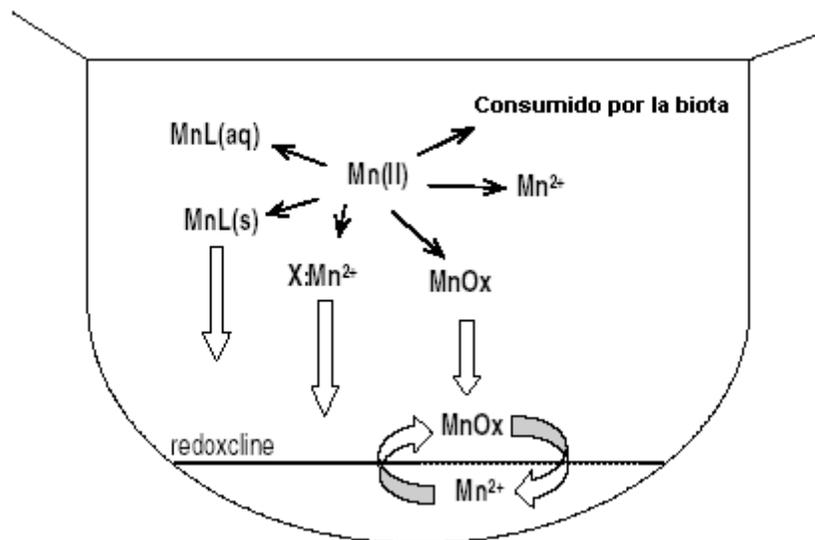
DISTRIBUCIÓN Y ABUNDANCIA DEL MANGANESO (ppm)	
Tierra	0.8 - 130
Tierra y rocas	200 - 300
Agua de lagos	0.004 – 0.2
Sedimentos de lagos	103 - 105
Aguas superficiales de océano	104 - 103
Aguas de ríos	102 - 103
Aguas subterráneas	1 - 10
Plantas terrestres	20 – 500

Fuente: Huerta Díaz, M. A. (2004).

El catión Mn^{2+} es particularmente abundante en ambientes donde las condiciones reducidas contribuyen a la estabilidad y abundancia del catión, tales como las regiones anóxicas de lagos y otras aguas de superficie, respiraderos hidrotérmicos de alta mar, y los sedimentos anaerobios. La interfaz óxica/anóxica de las aguas estratificadas es un lugar en donde se encontraría una abundancia de Mn^{2+} y de O_2 el cual, presumiblemente, se requiere para oxidarlo. Hay un ciclo biogeoquímico global del manganese, en el cual éste se oxida y se reduce, moviéndose entre las fases solubles e insolubles. Debido a la alta energía de activación, la oxidación del Mn(II) a Mn(III) y Mn(IV), es en gran medida catalizada por microorganismos (bacterias y hongos). Existen microorganismos manganeso-reductores, como también manganeso-oxidativos. Algunos pueden utilizar, al

parecer, los óxidos del manganeso como aceptadores terminales del electrón en la respiración anaerobia (Depalma 1993).

Figura 2. Ciclo geoquímico del manganeso



Fuente: Ramstedt Madeleine, 2004

1.2.3 Óxidos de manganeso. La carga superficial del MnO_2 se determina, en gran parte, por el pH de la solución, siendo más negativo, cuanto más se aumenta el pH, como resultado del incremento en la relación de los iones OH^- , con respecto a los iones H^+ . A pH muy bajo, los iones H^+ predominan en la superficie y la carga superficial neta del MnO_2 coloidal es positiva. Menos seguro es el valor exacto en el cual ocurre el equilibrio del hidrógeno y de los iones hidróxidos- por ejemplo, el punto de carga cero-. Posselt, Anderson, y Weber (1968) citan a varios autores que han determinado que el punto cero de la carga para el dióxido de manganeso es a partir de un pH entre 2.8 y 4.5. De esto, Posselt, Anderson, y Weber, (1968) concluyeron que está claro que el dióxido de manganeso exhibe una carga superficial negativa neta dentro del rango de pH (5 a 11), de principal interés para

aguas naturales y para las operaciones convencionales del tratamiento de aguas (Hanson *et al.*, 1999).

Los materiales anfóteros son usados para la adsorción de especies metálicas por su relativa alta área superficial y sus cargas de superficies características. El comportamiento de la adsorción de especies metálicas en medios específicos, como las arenas silíceas, suelos, carbón activado granular y óxidos de hierro y manganeso, han sido estudiadas extensivamente en el pasado (Stumm 1992; Stumm y Morgan 1996; Langmuir 1997). Los óxidos de manganeso han mostrado tener una afinidad por las especies metálicas, incluyendo Pb, Cu, Cd y Zn. El punto de carga cero (conocido por sus siglas en inglés como PZC) de los óxidos de manganeso en suelos está en el rango de 1.5 para la *birnessita* hasta 4.6 para el grupo de *hollandite*. Los óxidos de manganeso tienen una carga negativa muy alta a niveles de pH encima de su PZC y su capacidad de adsorción de cationes generalmente incrementa con el incremento del pH. La adsorción de especies metálicas cerca al PZC ilustran que las fuerzas químicas de adsorción específicas, en adición con las fuerzas electrostáticas, están involucradas en el proceso de adsorción (Liu D *et al.*, 2004).

1.2.4 Técnicas comunes empleadas para la eliminación de manganeso. Las técnicas comunes empleadas para la eliminación de manganeso presentan diversas limitaciones, algunas de las cuales se mencionan a continuación:

- Aeración–Filtración. El proceso de aeración-filtración se recomienda para agua con alta concentración de hierro (mayor de 5 mg/L), con el fin de disminuir los costos en reactivos. El equipo usado en este proceso incluye, comúnmente un aerador, un tanque de retención y filtros. El oxígeno de la atmósfera reacciona con las formas solubles de hierro y manganeso (Fe^{+2} y Mn^{+2}) del agua cruda, para producir óxidos relativamente insolubles (Fe^{+3} y Mn^{+4}) de estos elementos. La velocidad de reacción depende del pH de

la solución, siendo más rápida a valores de pH altos. Ya que el manganeso tiene una velocidad de oxidación muy lenta, vía el O_2 (ac), esta técnica no es muy efectiva para la eliminación de Mn^{+2} , excepto a valores de pH mayores de 9.5. Para disminuir las concentraciones de manganeso al nivel deseado, se requieren, frecuentemente, un tiempo mínimo de reacción y un tratamiento químico adicional.

Dependiendo de las características del agua cruda, puede ser necesario un tiempo de reacción hasta de algunas horas, después de la aeración. Si las concentraciones de hierro y manganeso total son altas, algunas veces se usan tanques de sedimentación con dispositivos de colección y purga de lodos, en vez de tanques de retención simples. Las principales desventajas del proceso de aeración-filtración son el costo inicial alto, y el requerimiento de un tiempo de retención y tratamiento químico adicionales, si la concentración de Mn soluble del agua a tratar es mayor a 1 mg/L (Petkova, 1997).

- Oxidación-Filtración. El proceso de oxidación-filtración consiste normalmente de un sistema de dosificación de productos químicos y el empleo de filtros. Algunas veces, se requiere un tanque de retención y un sistema de ajuste de pH con hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de calcio o cal hidratada $Ca(OH)_2$ o carbonato de sodio (Na_2CO_3). Como agentes oxidantes, pueden usarse gas cloro o hipoclorito. Este proceso opera a pH mayor o igual a 8.4, pero se tienen deficiencias en el proceso de filtración por la formación de precipitados coloidales que pasan a través del filtro (Petkova, 1997).
- Filtración en medios acondicionados. Los medios filtrantes acondicionados (conocidos en inglés como: greensand, birm, antrasand y pirolusita) para remover hierro y manganeso son de naturaleza similar, y su capacidad de regeneración, adsorción y filtración depende de la distribución de tamaño

de partícula, de su forma y de los precipitados de óxidos de manganeso $[MnO_2(s)]$ en su superficie. Normalmente, se utiliza permanganato de potasio ($KMnO_4$) como agente oxidante, siendo éste de costo elevado y requiere de un estricto control en su aplicación, debido a su toxicidad (Petkova, 1997).

La filtración adsorbente es una técnica basada en el recubrimiento de los medios filtrantes con adsorbentes, dando por resultado medios modificados que pueden actuar simultáneamente como filtro y como adsorbente. Numerosos estudios han demostrado que la filtración adsorbente es una tecnología prometedora para la eliminación de inorgánicos y contaminantes microbiológicos. (Harrington *et al.*, 2005).

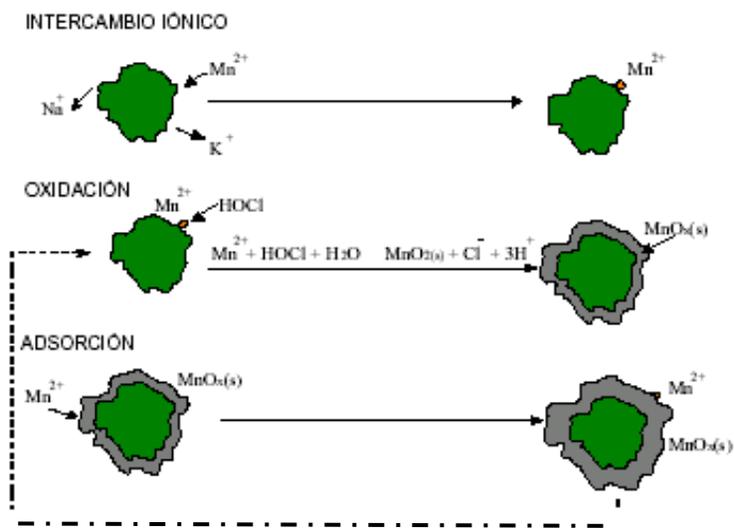
- Filtración directa con la aplicación de sustancias químicas. Si el Fe y Mn una vez oxidados presentan tamaños muy pequeños que no se retienen en los medios granulares de los filtros, se requiere de la aplicación de sustancias químicas (coagulantes y floculantes) para aglomerar las partículas oxidadas y formar flóculos lo suficientemente grandes para ser filtrados.

Los medios filtrantes granulares deben retener sólidos suspendidos (incluyendo el Fe y Mn oxidados) con tamaño mayor a 10 μm . Un lecho filtrante diseñado adecuadamente y operando en condiciones óptimas es capaz de remover la mayoría de las partículas con tamaños de 5 a 10 μm . Las partículas menores a 5 μm normalmente pasan a través del filtro dando como resultado concentraciones residuales de Fe y Mn en el agua filtrada (Petkova, 1997).

1.3 PROCESO DE ELIMINACIÓN DE MANGANESO SOLUBLE EN SISTEMAS DE FILTRACIÓN

El proceso a modelar para la eliminación de manganeso consiste en la combinación de dos procesos que se llevan a cabo en un simple sistema de filtración, se asume que se ha dado un intercambio iónico como fase inicial, donde el manganeso disuelto se fija en la superficie del lecho filtrante, la posterior oxidación del manganeso sobre la superficie del medio, la cual permite la formación de una película de óxidos ($MnO_x(s)$) sobre el grano del material y el proceso siguiente: la eliminación del manganeso disuelto en el agua, por adsorción sobre la película de óxidos formada sobre el grano del material. La Figura 3 ilustra este proceso. Esta película es altamente selectiva de los iones de manganeso $Mn(II)$, seguida de los iones de hierro $Fe(II)$. Oxidando el manganeso adsorbido en la superficie del grano, se regenera la capacidad de adsorción del medio, asegurando una continua eliminación de manganeso durante la filtración.

Figura 3. Etapas del proceso de formación de la capa de óxidos de manganeso



Fuente: Piña *et al.*, (2002).

1.4 GENERALIDADES DE LOS MODELOS DE FLUJO Y TRANSPORTE DE SOLUTOS

Los modelos de flujo y transporte de solutos en el medio poroso, existentes en la bibliografía, pueden clasificarse en dos grandes grupos:

- a) Modelos de equilibrio
- b) Modelos de no equilibrio

Los modelos de equilibrio: han sido desarrollados bajo la hipótesis de la existencia de equilibrio en todos los puntos del sistema.

Los modelos de no equilibrio: incluyen todos aquellos que contemplan algún tipo de cinética durante el movimiento del soluto por el medio poroso (no se alcanza el equilibrio instantáneamente).

El conjunto de modelos numéricos consultado que permiten simular o reproducir el flujo y transporte de soluto en los medios porosos (Sprankle *et al.*, 1975; Van Genuchten y Wierenga, 1976; Álvarez *et al.*, 1982; Rubin, 1983; Grove y Stollenwerk, 1985; Valocchi, 1985 y 1986; Nielsen *et al.*, 1986; Bahr y Rubin, 1987; Jennings, 1987; Yang, 1988; Ayora *et al.*, 1998; Saaltink *et al.*, 1998b, 1998b; Latinopoulos *et al.*, 1988; Lessey, 1988a, 1988b y 1989; Brusseau, *et al.*, 1989; Nicoud y Schweich, 1989; Van Dam *et al.*, 1990; Van der Zee, 1990; Marzal, 1992; Varela y Carrera, 1993; Van Dam *et al.*, 1996; Selim y Amacher, 1997; Persson y Berndtson, 1997; Wang *et al.*, 1998; Tindall *et al.*, 1999; Saaltink *et al.*, 2001; Ayora *et al.*, 2001; Guimaraes, 2002), difiere en tres aspectos fundamentales:

- a) La forma de acoplar las reacciones químicas y la ecuación de transporte.
- b) El modelo utilizado para definir el equilibrio de adsorción.
- c) El método de resolución.

1.4.1 Acoplamiento químico del transporte de soluto. De acuerdo a la manera de realizar el acoplamiento entre las reacciones químicas de los solutos y las ecuaciones de transporte, es posible diferenciar dos tipos de modelos:

- a) Modelos directos
- b) Modelos secuenciales

- Modelos directos: Las reacciones químicas se introducen directamente en la ecuación de transporte, de esta manera el problema se reduce a la solución de una ecuación de transporte para cada soluto o componente químico. Estos modelos engloban en un único sistema de ecuaciones diferenciales todos los fenómenos implicados, de manera que en un solo paso se determina el transporte de los solutos y la interacción química (sinergia o antagonismos). El conjunto de ecuaciones utilizado depende del tipo de interacciones químicas. Estos modelos son muy específicos para cada problema concreto, tanto en su planteamiento como en el esquema numérico desarrollado.

- Modelos secuenciales: las reacciones o relaciones químicas de los diferentes solutos se mantienen separadas de las ecuaciones diferenciales que expresan el balance de materia (ecuaciones de transporte) y la solución se obtiene iterando alternativamente entre los dos sistemas de ecuaciones. Estos modelos presentan como ventaja su versatilidad para el tratamiento de sistemas multisolutos y la posibilidad de utilizar programas de equilibrio químico en sistemas de aguas naturales, como MINEQL (Westall *et al.*, 1976), WATEQF (Plummer *et al.*, 1976), GEOCHEM (Sposito y Mattigod, 1980), MINTEQ (Felmy *et al.*, 1985); PHREEQCI

(Parkhurst, 1995). Esta opción tiene como desventaja que incrementa el tiempo de cálculo y el equilibrio químico debe establecerse un elevado número de veces.

1.4.2 Definición de equilibrio de adsorción. Termodinámicamente, el equilibrio de adsorción fue definido por Karickhoff (1980) como el estado en el cual la concentración de los compuestos solutos reactivos en las fases sólidas (matriz del medio poroso adsorbente) y la solución son iguales ($f_s=f_c$, siendo $f=F_a \cdot [C_w]$, donde F_a es el coeficiente de adsorción (o fugacidad) y $[C_w]$ es la concentración de la fase en la solución).

La definición de equilibrio de adsorción, en los diferentes modelos, entre un soluto cualquiera en la solución y el adsorbente (matriz del medio poroso) en unas condiciones fisicoquímicas determinadas, va desde el uso de una isoterma de adsorción lineal, de una isoterma de adsorción no lineal (Langmuir, Freundlich, etc), hasta los modelos de formación de complejos superficiales (modelos de capacitancia constante, modelo de doble y de triple capa, etc).

Un resumen de los diferentes tipos de isotermas empleados en los diferentes modelos de flujo aparece en Selim y Amacher, (1997).

1.4.3 Métodos de resolución. El método de resolución del modelo de flujo y transporte de solutos puede ser:

- a) Analíticos
- b) Numéricos

- Analíticos: La obtención de una solución analítica para el flujo y transporte de un soluto en el medio poroso requiere realizar una serie de simplificaciones, respecto a las propiedades del sistema y de las condiciones de contorno. La realización de estas simplificaciones puede llevar con facilidad a un modelo

excesivamente simplificado. Sin embargo, de acuerdo con Latinopoulos *et al.*, (1988) y Tindall *et al.*, (1999), los métodos analíticos presentan ciertas ventajas:

- Son útiles en la obtención de una estimación inicial del grado de contaminación de un acuífero.
- Son eficientes cuando se dispone de poca información del sistema.
- Pueden ser aplicables para verificar la exactitud de los métodos numéricos.
- Son útiles en el análisis de los mecanismos que afectan el flujo y transporte de contaminantes en presencia de reacciones o interacciones químicas.

En Tindall *et al.*, (1999) se encuentra un resumen de diferentes modelos analíticos utilizados con el flujo en condiciones no saturadas en hidrogeología.

- Numéricos: en general se utiliza tres tipos de métodos numéricos. El método de las características, de las diferencias finitas y elementos finitos.

De acuerdo con Konikow y Mercer (1988), en los medios porosos en los que el flujo y el transporte de solutos está controlado por el flujo convectivo (zonas de alta permeabilidad debido a fracturas, macroporos, puntos de descarga o recarga, zonas de bombeo) la ecuación de transporte se aproxima a una ecuación de tipo hiperbólica, si por el contrario predomina el flujo dispersivo (zonas de baja permeabilidad, áreas estancadas) la ecuación de transporte se aproxima a una ecuación tipo parabólico. Dentro de un mismo medio poroso se pueden encontrar las dos condiciones.

- El método de las características: se desarrolló para resolver las ecuaciones hiperbólicas. Este método consiste básicamente en la reducción de las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales que definen el sistema a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias equivalentes. Las

ecuaciones diferenciales ordinarias se resuelven por diferencias finitas, por lo que este método en su esencia es un método de diferencias finitas.

- Método de las diferencias finitas y de los elementos finitos: en estos métodos, la región de estudio es dividida en celdas o elementos a los que se les asocian los puntos nodales. Los métodos de las diferencias finitas aproximan la primera derivada, tanto espacial como temporal, mediante el cociente de la diferencia en el valor de las variables entre los nodos adyacentes y el intervalo entre dichos nodos. Los métodos de elementos finitos utilizan funciones preestablecidas de las variables dependientes y de los parámetros del modelo para evaluar formulaciones integrales de las ecuaciones diferenciales. La discretización espacial y temporal reduce la resolución de las ecuaciones diferenciales. La discretización espacial a la resolución simultánea de un sistema de ecuaciones algebraicas. Dicho sistema puede ser resuelto por procedimientos iterativos o por métodos matriciales directos.

Los métodos de las diferencias finitas son más sencillos conceptual y matemáticamente. Los métodos de los elementos finitos pueden ser más exactos, pero sobre todo, son más flexibles a la discretización espacial, adaptándose mejor a contornos irregulares (Konikow y Mercer, 1988).

Un amplio resumen de diferentes modelos numéricos para condiciones de flujo y transporte no saturados en hidrogeología puede consultarse en Tindall *et al.*, (1999). Otros modelos sobre el tema pueden verse en Carreras y Galarza, (1993), Samper, (1991, 1993). Para el caso de flujo y transporte de soluto en condiciones saturadas puede consultarse a Selim y Amacher (1997).

La elección de un método numérico o analítico dependerá básicamente de las condiciones de flujo y de la complejidad del sistema y de las interacciones

químicas existentes. En general los métodos numéricos son más versátiles y pueden proporcionar soluciones fiables en sistemas de elevada complejidad, aunque requieren generalmente gran tiempo de cálculo se pueden presentar problemas derivados de la dispersión numérica.

1.4.4 Modelos de equilibrio local. La mayoría de los modelos de flujo y transporte de contaminantes establecidos bajo la suposición de equilibrio local han sido desarrollados de acuerdo con la clasificación de Rubin (1983):

- a) Reacciones homogéneas suficientemente rápidas (clase uno).
- b) Reacciones heterogéneas superficiales (clase dos).

Sin embargo, no todos los modelos existentes en la bibliografía consultada alcanzan el mismo grado de generalidad en cuanto al grado de representación de las interacciones físicas y químicas que tienen lugar entre el soluto en la solución y el adsorbente. De esta manera aparecen dos grupos de modelos (Marzal, 1992; Selim y Amacher, 1997):

- a) Modelos unicomponentes.
- b) Modelos multicomponentes.

1.4.5 Modelos unicomponentes. En estos modelos sólo se emplea una ecuación de flujo y transporte, la correspondiente al adsorbato. El equilibrio de adsorción se describe mediante una isoterma que puede ser lineal o no lineal y el acoplamiento entre el equilibrio de adsorción y el transporte se realiza directamente mediante el factor de retardo (R) (Marzal, 1992; Selim y Amacher, 1997).

El número de modelos unicomponentes es muy grande y entre ellos los más usados para la simulación del flujo y el transporte de soluto en columnas se encuentran los de Rao, (1974); Rao *et al.*, (1993); Brusseau y Rao, (1989);

Brusseau *et al.*, (1989, 1990; 1992); Brusseau (1994); Álvarez *et al.*, (1995, 1999, 2001), donde presenta un modelo de flujo y transporte de solutos que permite realizar simulaciones de ensayos en columnas de un soluto, utilizando los modelos de “*dos sitios y dos regiones*”. La solución del problema asume isoterma de adsorción lineal y no lineal. Estos modelos son los que describiremos en detalles más adelante.

1.4.6 Modelos multicomponentes. En estos modelos el sistema está representado por una ecuación de flujo y transporte para cada soluto existente en la solución acuosa (Marzal, 1992; Selim y Amacher, 1997, Guimaraes, 2002). Entre los modelos de multicomponentes desarrollados bajo el esquema matemático directo destacan los modelos de Jennings *et al.*, (1982) y Miller y Benson, (1983).

Ambos modelos presentan limitaciones para tratar sistemas de multisolutos y no linealidad de las ecuaciones de transporte.

1.4.7 Aplicabilidad del equilibrio local en el flujo y transporte de solutos. La aplicabilidad del equilibrio local para los ensayos de flujo y transporte de solutos reactivos se ha caracterizado mediante una serie de parámetros adimensionales, seguida de un análisis paramétrico para determinar los valores críticos de los mismos que marcan el límite de aplicabilidad de este criterio. Dichos parámetros adquieren la forma general del número de Damkohler (ω). Este número representa la contribución de la cinética al proceso global del transporte por el medio poroso. La expresión concreta del número de Damkohler aplicable a cada caso depende del tipo de cinética que se esté considerando.

Jennings (1987), estudia la aplicabilidad del equilibrio local con un ensayo de flujo y transporte con una inyección de soluto en forma de pulso. El análisis de los resultados pone de manifiesto la validez del equilibrio local para números de

Damkohler superiores a 10. Además, considera el efecto de la dispersión a través del número de Peclet (P).

Otros trabajos de aplicabilidad del equilibrio local durante la realización de estudios de flujo y transporte de solutos por el medio poroso considerando el criterio del número de Damkohler se pueden encontrar en Bahr y Rubin (1987), Lessey (1988b y 1989), Brusseau *et al.*, (1989), Wang *et al.*, (1998).

Valocchi (1985, 1986), presenta un estudio de flujo y transporte de soluto con inyección en pulso para el que realiza un análisis diferente de la validez de las condiciones de equilibrio. En este caso la validez de la existencia de condiciones de equilibrio se cuantifica a través de los momentos centrales, segundo y tercer momento respectivamente. Estos momentos representan el centro, grado de propagación y asimetría de la curva de paso del soluto por el medio poroso.

De acuerdo con los estudios de Jennings (1987), el equilibrio instantáneo en un proceso de flujo y transporte de soluto reactivo por el medio poroso nunca puede ser alcanzado, sin embargo en algunos sistemas el error puede ser pequeño y venir compensado por las ventajas que conlleva aceptar condiciones de equilibrio desde el punto de vista de la formulación matemática y de la determinación de los parámetros.

1.4.8 Modelos de flujo y transporte con cinética de transferencia de masa. En la bibliografía consultada se encuentran diferentes trabajos que incluyen en la ecuación de flujo y transporte un término que representa transferencia de materia por el mecanismo de difusión molecular (Rao, (1974); Van Genuchten y Wierenga, (1976), Rao *et al.*, (1993); Brusseau *et al.*, (1989, 1990 1992); Brusseau (1994); Álvarez *et al.*, (1995, 1999, 2001)). El tratamiento de estos sistemas se realiza distinguiendo dos regiones en la fase líquida del sistema: región móvil y región

inmóvil. Esto se conoce en la literatura como modelos *bicontinuos* o modelos de “*dos regiones*”.

Los investigadores Van Eijkeren y Lonch (1984), atendiendo a la división anterior hecha por Van Genuchten y Wierenga, (1976), plantean un modelo en el que distinguen dos regiones en el adsorbente una de ellas se encuentra en equilibrio con la fase acuosa (sitio uno) y otra controlada por la cinética química (sitio dos). Estos modelos son los que se conocen como modelos de “*dos sitios*”.

Nkedi-Kizza *et al.*, (1984), presentan un modelo que reproduce las curvas de ruptura en columnas de intercambio catiónico. En este estudio se incluye la comparación entre el modelo de dos regiones y el de dos sitios. Su conclusión más significativa es que mediante la definición de una serie de parámetros adimensionales se puede demostrar la equivalencia entre estos dos modelos con modelos conceptuales diferentes.

Lasseby (1988) y Van der Zee (1990), presentan una solución analítica para el flujo y transporte unidimensional de solutos. En este trabajo, se pone de manifiesto la equivalencia matemática entre la descripción de la cinética por una transferencia de materia entre dos regiones móviles e inmóviles (modelos de dos regiones) o cuando el proceso es descrito por una cinética química de primer orden (modelos de “*dos sitios*”).

Yang (1989), propone un modelo bidimensional con separación entre las fases, proporcional a la diferencia de concentraciones entre las mismas. El modelo reproduce el movimiento de solutos en un sistema saturado y no saturado.

Siguiendo este tipo de planteamiento de los modelos de dos sitios y dos regiones, Brusseau *et al.*, (1989), proponen pasar del modelo bicontinuo a un modelo de múltiples regiones. Para ello dividen el medio poroso en cuatro dominios de

adsorción, los dos primeros se asocian a la fase acuosa móvil y los dos últimos a la fase acuosa inmóvil. En tres de estos dominios la adsorción se supone está controlada por uno de estos factores:

- a) Equilibrio
- b) Cinéticas química o difusión interna
- c) Difusión en la fase acuosa inmóvil

En el cuarto dominio la adsorción viene controlada por dos factores.

- a) Difusión en la fase acuosa inmóvil.
- b) Cinética química o difusión interna.

Grove y Stollenwerk, (1985) y Nicoud y Schweich, (1989), han desarrollado modelos de flujo y transporte de solutos que incluyen la cinética de transferencia de materia sin considerar la existencia de regiones móviles e inmóviles en la fase acuosa que rellena el medio poroso.

1.4.9 Descripción de los modelos de flujo y transporte de solutos en condiciones de no equilibrio. Dentro de los modelos de flujo y transporte de solutos reactivos se encuentran los modelos analíticos y los modelos numéricos. En la actualidad se han desarrollado diferentes tipos de modelos de flujo y transporte que incluyen los procesos de cinética química con transferencia de masa. Entre los modelos más usados para simular el flujo y transporte de solutos en columnas se encuentran los siguientes:

- Modelos físicos o “**modelos de dos regiones**” (*two region models*) (Van Genuchten y Wierenga, 1977).

- Modelos químicos o “**modelos de dos sitios**” (*two site models*) (Brusseau y Rao, 1989; Brusseau *et al.*, 1989; Álvarez *et al.*, 1995, 1999, 2001; Selim y Amacher, 1997, Wang *et al.*, 1998).

Los modelos de dos sitios y dos regiones han sido desarrollados para condiciones no saturadas (Skopp *et al.*, 1981; White, 1985; Wagenet y Hutson, 1987; Carsel *et al.*, 1985), estos modelos tienen como particularidad que tienen que resolver las ecuaciones de flujo considerando condiciones de flujo multifase.

En el caso de condiciones de flujo saturado, los modelos reproducen los datos experimentales con muy buenos resultados (Van Genuchten y Wierenga, 1976; Brusseau *et al.*, 1989; Álvarez *et al.*, 1995; Condesso, 1996; Selim y Amacher, 1997, Wang *et al.*, 1998).

1.4.9.1 Modelos químicos o “*modelos de dos sitios*” (*two site models*). La formulación conceptual de estos modelos asume que los procesos de sorción ocurren con diferentes intensidades (ratio) entre el soluto y la matriz del medio poroso. Estos modelos fueron desarrollados inicialmente por Selim *et al.*, (1976), y Cameron y Klute, (1977). En estos modelos la complejidad del medio poroso es simplificada asumiendo que en el medio poroso hay dos sitios: primer sitio (S_1) donde la adsorción tiene lugar instantáneamente y está en equilibrio y un segundo sitio (S_2) donde la sorción tiene lugar más lentamente controlada por la cinética del medio, el equilibrio de adsorción se alcanza más lentamente. En realidad la fracción del medio poroso estudiado que le corresponde a estos dos sitios no se conoce y su separación física-química es prácticamente imposible (Selim y Amacher, 1997). De acuerdo con los trabajos de Brusseau y Rao, (1989) es posible diferenciar en el medio poroso algunos de estos tipos de sitios:

- a) Sitios de reacción a escala molecular.

- b) Sitios de diferente grado de accesibilidad (variación en la estructura del medio poroso).
- c) Sitios con diferentes fases adsorbentes (materia orgánica, mineral cristalino y amorfo, partículas coloidales).
- d) Sitios con diferentes mecanismos de porción (depende de la composición de la matriz del medio poroso).

Los procesos físicos-químicos que controlan la adsorción y desorción de solutos que tienen lugar en el medio poroso pueden ser descritos por dos tipos de reacciones fundamentales:

- a) En serie
- b) En paralelo

Sin embargo, si en el medio poroso uno de estos dos sitios controla el equilibrio, es imposible diferenciar matemáticamente el concepto de reacción en serie o en paralelo.

1.4.9.2 Modelos físicos o “*modelos de dos regiones*”. Los primeros trabajos sobre estos modelos de transporte para solutos conservativos son los de Cotas y Smith, (1964), siendo aplicados a los solutos no conservativos por Van Genuchten y Wierenga, (1976), posteriormente por Brusseau y Rao, (1989), y más adelante por Álvarez *et al.*, (1995). Estos métodos conceptualmente se basan en que el transporte de soluto en el medio poroso está dividido en dos dominios o regiones, una región donde la fase líquida se mueve y donde el transporte de soluto ocurre por advección-dispersión y una región inmóvil donde las moléculas de soluto se mueven por difusión molecular (gradiente de concentración).

Estos modelos asumen que los procesos de no equilibrio son el resultado de los diferentes ratios (velocidad) con que se desarrolla el transporte de solutos a través

del medio poroso y que hay una parte de la superficie de la matriz del medio, donde el proceso de reacción del soluto con la fase adsorbente es instantáneo. Asociado a esto, está la idea de que sólo los poros grandes o área de porosidad efectiva del medio poroso es la que participa activamente en los procesos de porción y que los procesos de difusión que continúan removiendo el soluto, son los responsables de la existencia de una gran cola en las curvas de paso de los diferentes solutos que circulan por el medio poroso. (Van Genuchten y Wierenga, 1976).

La transferencia de soluto entre las dos regiones es tomada de manera proporcional a la diferencia de concentración entre las dos regiones. Las regiones inmóviles actúan como un término fuente-sumidero. Las regiones inmóviles están representadas por la microporosidad, agua estancada, poros mal comunicados (ej. Matriz porosa en el medio fracturado), la ley de difusión de Fick es usada para describir la difusión molecular en esas regiones de agua estancada (Van Genuchten y Wierenga, 1976).

1.4.10 Estudios de flujo y transporte de soluto en condiciones de no equilibrio. Cuando los procesos de adsorción y desorción no ocurren lo suficientemente rápido como para considerarlos instantáneos, estamos en presencia de condiciones de sorción en régimen de no equilibrio y el asumir en estas condiciones el comportamiento lineal de la isoterma de adsorción no es válido (Parker y Jardine, 1986; Selim y Amacher, 1997). La constatación de encontrarnos en condiciones de no equilibrio se puede obtener de los ensayos por lotes y de los ensayos de flujo en condiciones de laboratorio.

Las principales vías para comprobar si un soluto presenta un radio de adsorción limitado y dependiente de las condiciones físico-químicas del medio son:

- i. Comprobar la adsorción en función del tiempo para un valor de concentración determinada en ensayos por lotes.
- ii. Efectuar ensayos de flujo para diferentes velocidades (tiempos de tránsito) en un medio poroso con las características similares.
- iii. Variar las condiciones físicas del medio como la porosidad (contenido volumétrico de agua, concentración, solución electrolítica).
- iv. Variación de las condiciones físico-químicas (T, pH, Eh).
- v. Realizar ensayos de flujo con interrupción de la mismo y posterior reanimación.

Cuando se comprueba que el soluto que se estudia presenta adsorción no lineal en los diferentes ensayos, es que este necesita un tiempo de tránsito suficientemente largo como para alcanzar el equilibrio, normalmente esto se puede lograr si se realizan los ensayos en condiciones de velocidad de flujo similares a la permeabilidad del medio poroso, aunque en ocasiones esto no es suficiente para alcanzar el equilibrio, pues pueden influir otros factores entre los que se pueden encontrar cambios en las condiciones físico - químicas del medio.

En la mayoría de los trabajos con ensayos de flujo en columnas de suelo con compuestos orgánicos e inorgánicos que hemos consultado en las referencias citadas, se observan curvas de llegadas asimétricas y con colas (Brusseau *et al.*, 1993, Sparks, 1995; Condesso, 1996; Selim y Amacher, 1997; Wang *et al.*, 1998). En todos los casos los autores coinciden en que las principales causas de este fenómeno lo constituyen:

- La existencia de condiciones de no equilibrio en el medio poroso (sólido/líquido), debido a los lentos procesos de transferencia de masa entre la fase líquida y la matriz sólida, así como de la histéresis de los procesos de adsorción (Van Genuchten *et al.*, 1977; Parker y Jardine, 1986; Brusseau *et al.* 1989; Condesso, 1996; Wang *et al.*, 1998).

- En segundo lugar plantean que para estos solutos, el uso de las isothermas de adsorción lineal no son válidas y que se requiere establecer un modelo cinético de reacción que describa la ley de variación en el tiempo de la relación S vs C_w . Sin embargo debido a la complejidad del fenómeno, de manera general los métodos numéricos utilizan ecuaciones de cinética química básica y la teoría de transferencia de masas controladas por los procesos de difusión molecular.

Los modelos cinéticos derivados de estos estudios consideran que el tiempo de adsorción es pequeño en comparación con el tiempo de tránsito del soluto por el medio poroso en condiciones naturales (Van Genuchten y Wierenga, 1976; Selim y Amacher, 1997).

En los apartados anteriores se han analizado los diferentes modelos de flujo y transporte de solutos. En todos ellos se consideran dos partes fundamentales:

- a) Las hipótesis admitidas para la descripción del sistema estudiado (modelo conceptual).
- b) La formulación matemática del problema de flujo y transporte a resolver.

De manera general todos los modelos anteriormente descritos reproducen satisfactoriamente los ensayos experimentales siempre y cuando las condiciones de contorno y el modelo conceptual del proceso coincidan con el del modelo numérico o analítico seleccionado.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el estudio del transporte de contaminantes, a nivel de laboratorio se han desarrollado una serie de métodos que permiten deducir el comportamiento hidrogeoquímico de determinados solutos (orgánicos e inorgánicos), ante la presencia de una matriz sólida que puede ser: suelo, residuo, materia orgánica, minerales, resinas sintéticas u otros materiales. Entre estas técnicas se encuentran los ensayos de adsorción-desorción (*Batch equilibrium sorption studies*) y los ensayos a través de columnas (*miscible displacement experiments*) (Rao, 1974; Tyler, 1981; Rao *et al.*, 1993; Wang *et al.*, 1998).

El objetivo de este capítulo es describir la metodología para determinar los factores que controlan los procesos de adsorción-desorción del Mn(II) en un lecho filtrante, antracita recubierta naturalmente con óxidos, y los parámetros cinéticos que regulan el flujo y transporte de este contaminante en el medio poroso.

El desarrollo y la operación del proceso de remoción, por adsorción, de Mn²⁺ en columnas de lecho fijo requieren un conocimiento de las isothermas de adsorción y de las dinámicas del sistema expresadas a través de curvas de ruptura.

Los parámetros de equilibrio se obtienen mediante la construcción de isothermas de adsorción que provean datos de equilibrio entre la concentración de manganeso remanente en solución y la cantidad adsorbida sobre el medio filtrante, cuantificadas como mg Mn/g de antracita, para finalmente determinar la capacidad de adsorción máxima del adsorbente a una temperatura y pH dados.

Los parámetros cinéticos se expresan a través de curvas de ruptura que se obtienen mediante pruebas de ensayos de columna, registrando y graficando la

concentración de Mn^{2+} a la salida de la columna de adsorción como función del tiempo de operación.

Los procedimientos empleados para la determinación de los parámetros cinéticos y de equilibrio, fueron adaptados de la bibliografía.

A continuación se va a describir la metodología experimental que se ha seguido para la realización de esos experimentos. Así, se va a efectuar una descripción de los reactivos, los equipos experimentales y las técnicas analíticas utilizadas. Además se describirán las series de experimentos realizados en el laboratorio.

Como etapa previa a esta experimentación ha sido necesaria la puesta a punto de toda la línea de investigación en adsorción. Esto ha llevado consigo la necesidad de realizar previamente una revisión bibliográfica tanto de datos como de métodos experimentales, la determinación de las técnicas analíticas, la selección y montaje de las instalaciones y el acondicionamiento del laboratorio.

2.1 MATERIALES DE LA EXPERIMENTACIÓN

En el proceso de eliminación del Mn^{2+} por adsorción sobre el medio filtrante, objeto de interés, hay tres reactivos principales:

- El agua, que es la fase líquida que incluye el soluto,
- compuesto a eliminar, manganeso soluble y,
- el medio filtrante, antracita recubierta naturalmente con óxidos de manganeso, que será el adsorbente.

2.1.1 Agua para la experimentación a escala de laboratorio. El agua de las soluciones de alimentación a las columnas de filtración, en los experimentos a escala laboratorio, fue preparada usando agua desionizada, a la que se le adicionó cierta cantidad de iones para simular las condiciones representativas de un agua fresca.

El agua fue preparada en grandes cantidades, adicionando 0.25meq/L de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y 1.0 meq/L de cloruro de calcio (CaCl_2) y almacenada en condiciones refrigeradas. Antes del uso en cada experimentación, se le adicionó de 1 a 4 meq/L de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) para proveer la capacidad buffer necesaria y mantener, esencialmente, constante las condiciones de pH durante la adsorción.

Esta solución se usó en los ensayos de adsorción–desorción, como también en los ensayos de flujo, pues permite estabilizar la fuerza iónica de la disolución, estabilizar la carga de las partículas sólidas minerales o no minerales y conseguir el mismo nivel de agregado en el medio poroso.

Los estudios para determinar la capacidad de adsorción se realizaron sobre un intervalo de pH de 6.0–8.0. Este pH fue seleccionado porque corresponde al intervalo potencialmente encontrado en la práctica de coagulación (Knocke *et al.*, 1988).

Las soluciones usadas para la experimentación fueron mantenidas y ajustadas dentro de ± 0.05 unidades de pH del valor deseado, adicionando, según la necesidad, una solución de hidróxido de sodio (NaOH) o bicarbonato de sodio (NaHCO_3) o ácido clorhídrico (HCl).

2.1.2 Solución de manganeso soluble. La solución stock de Mn^{2+} fue preparada a una concentración de 25mg/L a partir de cristales de sulfato manganoso monohidratado grado reactivo y agua destilada, desionizada. El pH de la solución fue ajustado hasta 4.0 por adición de HNO_3 . Estas soluciones stock fueron almacenadas en botellas, a temperatura ambiente. Se realizaron evaluaciones periódicas para determinar la concentración de Mn^{2+} soluble presente en la solución. Las evaluaciones indicaron que la solución se mantuvo estable por varios meses bajo las condiciones utilizadas. Para el uso en los estudios de remoción en las columnas, la cantidad de manganeso soluble requerida fue pipeteada directamente desde la solución stock hacia el agua, en el tanque de preparación y alimentación.

2.1.3 El Adsorbente: óxidos de manganeso recubriendo naturalmente la antracita. Los ensayos se han realizado con el medio filtrante, correspondiente a antracita recubierta naturalmente con óxidos, existente en los filtros de la Planta de Potabilización Manantiales de las Empresas Publicas de Medellín.

Para la determinación del contenido de Mn^{2+} extraíble de la superficie de la antracita, que se usó como adsorbente en este proceso, se empleó la técnica de extracción química.

Las principales propiedades de la antracita recubierta naturalmente con óxidos aparecen en la Tabla 3. Esta información es reportada por Merkle *et al.*, (1996), quienes caracterizaron el medio filtrante, para una variedad de plantas de potabilización, mediante técnicas analíticas de las ciencias geológicas tales como: SEM, EPMA, EDS, XRD, XPS, área de superficie y porosidad interna.

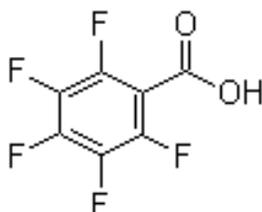
Tabla 3. Parámetros físicos de los recubrimientos óxidos

Parámetros físicos	Valores
Área superficie específica	11.3 – 95 m ² /g
Mn extraíble	2.0 – 75 mg Mn/g medio
Gravedad específica	3,1 g/cm ³
Volumen total de microporos	19 - 335 cm ³ /kg
Tamaño de grano	2,0 – 5,0 mm

Fuente: Merkle Peter B, *et al* (1996).

2.1.4 Trazador conservativo: Ácido Pentafluorbenzoico (APFB). Muchos investigadores han usado APFB como un trazador conservativo en experimentos en columnas (miscible displacement experiments). El APFB es una molécula orgánica grande, que es desprotonada a valores de pH experimental.

Figura 4. Estructura química del Ácido Pentafluorbenzoico (APFB)



Fuente: Mayes *et al.*, (2003).

La estructura química del trazador es ilustrada en la Figura 4; nótese la forma circular del APFB. La Tabla 4 lista el coeficiente de difusión en el agua del trazador como también el valor de pK_a. El coeficiente de difusión molecular para el APFB ha sido obtenido de la experimentación realizada por Pace *et al.*, (2003), calculado de acuerdo al métodos de Hayduk y Laudie (1974). Este método aplica para moléculas esféricas difundiendo en una solución continua. La concentración del APFB fue cuantificada usando un sistema de cromatografía líquida de baja presión con detección UV (190nm).

Tabla 4. Características físicas del trazador conservativo

Trazador	Coefficiente de difusión (m ² *s ⁻¹)	pK _a
PFBA	7.8 X 10 ⁻¹⁰	2.7

Fuente: Mayes *et al.*, (2003).

2.2 EQUIPOS PARA LA EXPERIMENTACIÓN

2.2.1 Equipos y montaje para la obtención de las Isotermas-Experimentación en discontinuo. La obtención de las isotermas de adsorción del sistema Mn²⁺-antracita recubierta naturalmente con óxidos se ha realizado en el laboratorio a temperatura de 20 ± 2°C, mediante ensayos en discontinuo. No se ha encontrado un método único para la determinación de este tipo de curvas (Joshi, 1987); en la bibliografía se encuentran dos métodos:

- a) Método en tanque agitado y
- b) método en columna.

En el método en tanque agitado la adsorción tiene lugar poniendo en contacto el adsorbente sólido con el líquido, en un tanque agitado (Balzli *et al.*, 1978; Jin y Zhu, 2000; Joshi, 1987; McKay y Allen, 1983; Meshko, *et al.*, 2001; Prasher y Ma, 1977; Rao y Sircar, 1993; Sood y Fleming, 1987; Yang y Al-Duri, 2001). También hay autores que lo realizan poniendo tubos con distintas relaciones líquido-sólido en contacto en rotatorios (Chantong y Massoth, 1983; Szekeres *et al.*, 1998). Con este método, antes del análisis es necesario eliminar las partículas de adsorbente mediante centrifugación y filtración (Santhiya *et al.*, 1999).

Una importante técnica alternativa para el experimento clásico en discontinuo es el uso de reactores de flujo recirculante para la determinación de los parámetros de adsorción (Liu D *et al.*, 2004). Para el método de obtención de isothermas en columna, una cantidad conocida de adsorbente es colocada en una columna pequeña y se hace recircular por ella un volumen de líquido repetidas veces hasta que la concentración de soluto en el líquido no cambia, con lo que se supone que se ha llegado al equilibrio (Eaves y Sewell, 1964; Goto *et al.*, 1986; Sircar *et al.*, 1970). Este método proporciona un mejor contacto entre las fases sólida y líquida y elimina el problema de disgregación del sólido que se encontraba en el método del tanque agitado (Teo y Ruthven, 1986). El inconveniente que presenta este método es que para cada pH o para cada relación sólido-líquido, según se desee evaluar, es necesario realizar un experimento y este proceso hay que repetirlo varias veces para obtener distintos puntos que nos den la curva completa, a diferencia del otro método, en el que se pueden obtener varios puntos simultáneamente disponiendo simplemente de varios recipientes.

De entre las posibles alternativas de modos de operación que se presentan, se eligió la disposición en columna porque desde el punto de vista experimental, la manipulación de las muestras es menor y desde el punto de vista teórico, existen autores que analizan los resultados con ambos tipos de sistemas obteniendo mejores resultados con la disposición en columna, como se mostrará a continuación.

En primer lugar cabe pensar que el sistema en columna es mejor porque se consigue un mejor contacto entre el sólido y el líquido y se elimina el problema de la fragmentación del sólido que aparece cuando se emplea el tanque agitado (Teo y Ruthven, 1986).

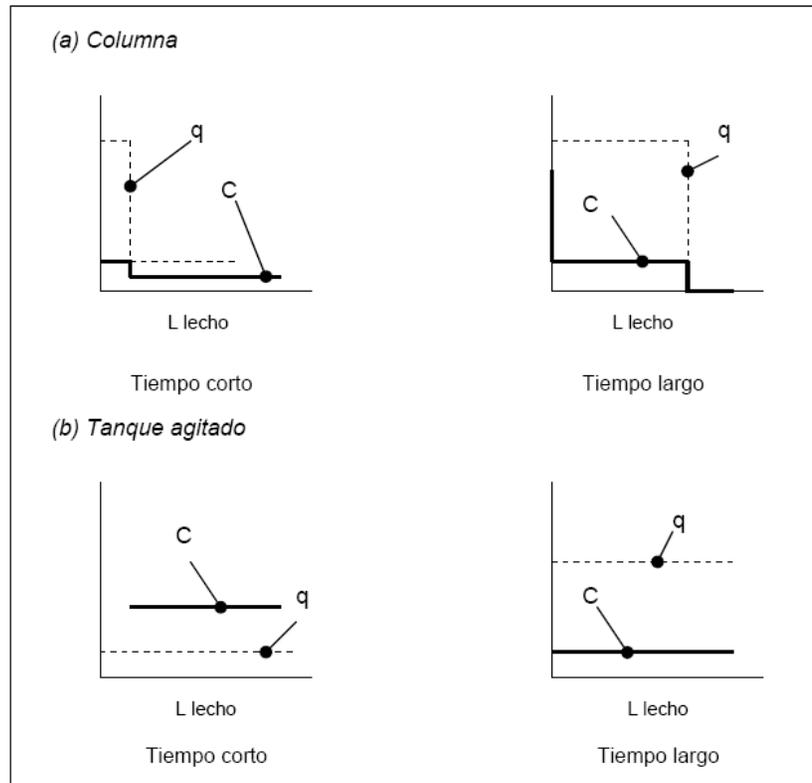
Se ha observado que la capacidad del adsorbente parece ser superior cuando se trabaja en columna. Este fenómeno ya había sido observado previamente por otros autores (Adams *et al.*, 1981; Lankford y Eckenfelder, 1990).

Cussler (1997) propone una explicación al hecho de que la disposición en columna sea más favorable que en tanque agitado. Se puede considerar que la disposición en columna es de algún modo equivalente al flujo en contracorriente en extracción o absorción. De igual modo, intuitivamente puede parecer que la disposición en columna es como un reactor de flujo pistón, capaz de conseguir mejores rendimientos que cualquier tanque agitado análogo. Además puede considerarse que la disposición en columna, al ser más compacta, permite una transferencia de materia más rápida. Todas estas explicaciones intuitivas son correctas aunque no son la razón completa de por qué son más eficaces las columnas que los tanques agitados para la adsorción.

Para ver por qué la disposición en columna es mejor, se tratará de imaginar un volumen de alimentación grande atravesando un pequeño lecho de un sólido con mucha capacidad de adsorción. El sólido está empaquetado uniformemente, de modo que el flujo es de tipo pistón y sin dispersión. También se asume que el flujo es muy lento de tal forma que la adsorción es casi completa, aproximándose al equilibrio. Bajo estas condiciones los perfiles de concentración del soluto en el sólido y en el líquido se muestran en la Figura 5(a). La concentración de soluto en el sólido inicialmente es cero. La alimentación dará el abrupto perfil de concentración que se muestra en la Figura 5(a), según se mueve al ir atravesando el lecho.

Es de destacar que la concentración en el sólido es cero o el valor correspondiente al equilibrio con la mayor concentración de la alimentación. Cuando el sólido del lecho esté saturado o “cargado”, todo él estará en equilibrio con la concentración de alimentación.

Figura 5. Perfiles de concentración en el sólido y en el líquido, en columna y en tanque agitado



Fuente: Rivero María José., (2002).

En el tanque agitado la situación es muy diferente, como se muestra en la Figura 5(b). En este caso, el sólido y la disolución se agitan juntos. Para un intervalo de tiempo corto, la concentración de la disolución es mayor que la del sólido. Pero después de un momento, la transferencia de masa hace que la concentración en el sólido aumente y disminuya en la disolución. Pasado un tiempo largo, el sólido alcanza el equilibrio pero con una disolución a menor concentración de la que tenía inicialmente. Así, esta concentración de equilibrio es mucho menor que la que correspondería a la concentración inicial de la disolución. Otros autores que también han constatado este hecho proponen otra justificación adicional basada en la hipótesis que en la columna sea posible la existencia de adsorción en

multicapa, mientras que en el tanque la propia agitación impide este fenómeno (McKay y Bino, 1985).

Respecto al nivel de agitación, una vez que los sólidos están completamente suspendidos, un gasto adicional de potencia del agitador no produce una mejora medible en la rapidez de la transferencia de materia (Treybal, 1991). Otro factor adicional recogido por algunos autores ha sido relativo a la cinética, apuntando que en columna la adsorción es más rápida (Burfield *et al.*, 1984).

En este trabajo se ha empleado este último método, en columna, para obtener la isoterma de adsorción que relacione la cantidad de Mn^{2+} en el sólido y en el líquido en equilibrio, al considerarse que los resultados obtenidos con él son más fiables que con el método en tanque agitado, ya que se disminuyen etapas de manipulación de la muestra que pueden ser fuentes potenciales de error.

En la Figura 6 se muestra el equipo experimental empleado para obtener isotermas de adsorción en columna, el cual está conformado por:

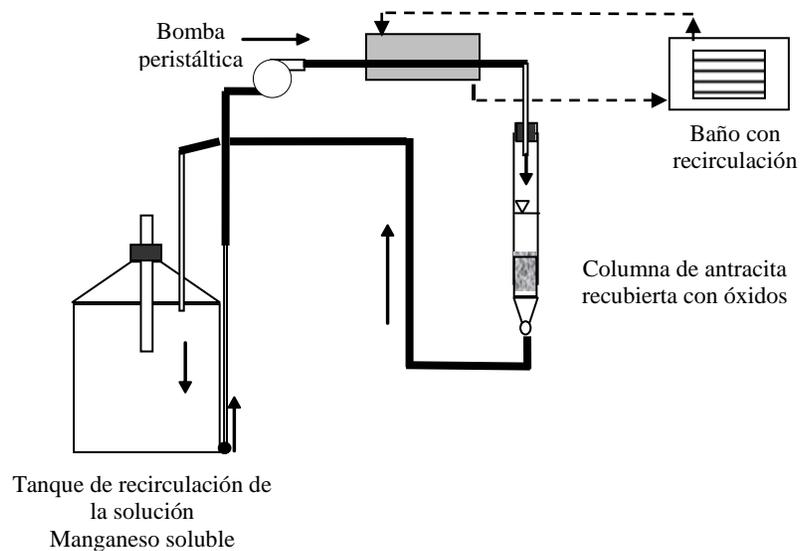
Una columna de 0,15 m de longitud y $8,2 \times 10^{-3}$ m de radio interno. Su capacidad aproximada son 100 g de antracita, ver Tabla 5.

Las conexiones de la columna son mediante esmerilados de vidrio 14/23.

El flujo de líquido por la columna es descendente. El tubo empleado en este montaje es de teflón, de 6 y 8 mm de diámetro interno y externo respectivamente.

Para mantener controlada la temperatura a la que se realizan las isotermas se dispone de un baño de recirculación Polyscience 9510 que incorpora una sonda de temperatura y un controlador. El líquido que se emplea para refrigerar es una mezcla de etilen-glicol y agua al 50 %.

Figura 6. Sistema experimental de adsorción en discontinuo empleado



Para contener la solución de alimentación se ha empleado un tanque plástico de 5 litros. En la parte superior del tanque se hicieron cuatro aberturas para tener entrada y salida del fluido recirculante, para medición de pH y de temperatura y toma de muestra.

La bomba empleada para impulsar el agua es de tipo peristáltica, de la marca *Gilson modelo Minipuls 4* con 4 canales. El tubo que se utiliza para ella es de *Gilson*, de 2 mm de diámetro interno y de vitón.

Empacado de las columnas: Antes de empacar los lechos dentro de la columna, la capa superficial de óxido de manganeso de cada muestra se oxidó completamente hasta la fase de MnO_2 para asegurar la consistencia del estado inicial de oxidación para todos los experimentos. Las muestras del medio filtrante se “regeneraron” u oxidaron completamente mediante el bombeo de una solución de permanganato de potasio al 2 por ciento en peso, a través del lecho de la columna filtrante, a una rata o velocidad de carga de 2.5 gpm/ft² (6.2 m³/m²/h). Para lavar la superficie del

lecho de cualquier exceso de permanganato de potasio, se bombeó agua destilada a través de la columna por 10 a 20 minutos. Cuando el efluente de la columna se observó claro (sin evidencia visible de permanganato de potasio), el lecho se sacó de la columna y se dejó secar por lo menos 12 horas antes de re-empacarse en las columnas de los filtros para la experimentación.

El llenado de las columnas se hizo con la antracita recubierta de óxidos extraída de los lechos filtrantes de la Planta de Potabilización Manantiales de las Empresas Públicas de Medellín, secada a temperatura ambiente para evitar la pérdida de materia orgánica (ASTM, 1993). El empaquetamiento de la columna se realizó en varios pasos de compactación y sometiendo la columna a vibraciones para obtener una densidad uniforme y evitar la existencia de cavidades que favorecieran el flujo preferencial. Posteriormente al empaquetamiento se realizó la saturación de la columna con la solución electrolítica igual que la empleada en la realización de las isotermas de adsorción. La saturación se efectuó durante un periodo de 24 h para evitar la existencia de burbujas de aire. Luego se hizo pasar a través de la columna la misma solución electrolítica hasta que se llegó al flujo estacionario comprobando que el caudal, pH y la conductividad eléctrica de la solución que entraba y la que salía eran iguales.

Una vez que todo está preparado, se acciona la bomba peristáltica y el agua comienza a pasar por la columna en sentido descendente.

La técnica de flujo del agua descendente a través del lecho fue seleccionado porque facilita la transferencia de masa sin agitación del medio y separación del recubrimiento, como ocurre en los métodos de agitación-batch. Un depósito con un volumen de 5 litros fue escogido para reducir los errores causados por la adición de la solución ácida o base para controlar el pH en el adsorbedor de lecho corto con recirculación. Cualquier volumen adicionado para ajustar el pH inicial, típicamente 2-4 ml, fue tomado en cuenta en los cálculos de la capacidad

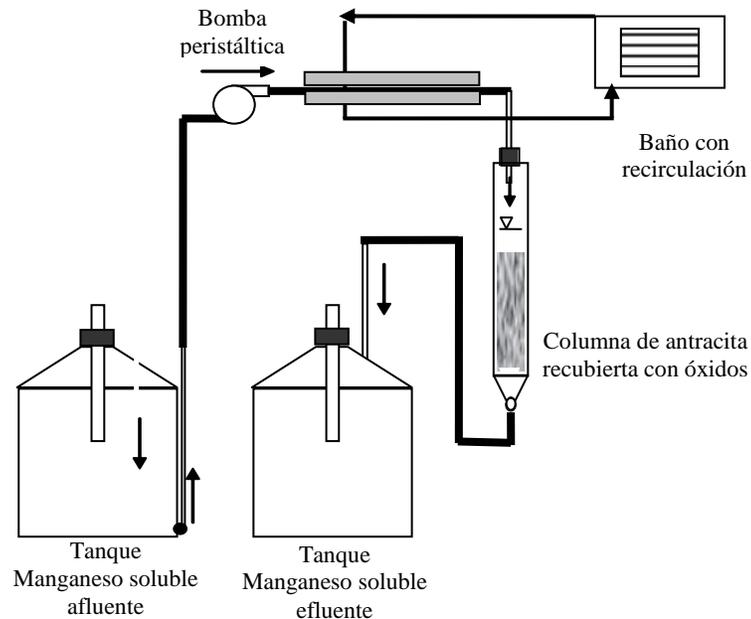
adsorptiva. Para la evaluación a condiciones de pH ácido, el ácido fue adicionado en un frasco volumétrico para la preparación de la solución inicial. La cantidad típica de solución control del pH adicionada fue menor de 1 ml durante cada ensayo, o 0.025% del volumen final de la solución contenida en el depósito, por lo cual estas adiciones fueron despreciadas para propósitos del cálculo de capacidad de adsorción.

Algunos autores opinan que es preferible el flujo descendente porque el ascendente puede dar lugar a fluidización de las partículas (McCabe *et al.*, 1991). Y otra razón argumentada es que gases ascendentes pueden acumularse en la celda de muestreo dando lugar a dos fases, lo que falsearía la medida (Joshi, 1987); Además el proceso que opera a escala industrial en la Planta de Potabilización Manantiales, que se pretende reproducir a escala de laboratorio y piloto, opera también con el líquido fluyendo en sentido descendente.

2.2.2 Equipos y montaje para la experimentación de flujo y transporte de solutos en columnas con la fase líquida circulando en modo continuo. La experimentación con la fase líquida circulando en modo continuo tiene como objetivo determinar las curvas de ruptura o llegada del sistema. Así, se obtienen representaciones de cómo evoluciona la concentración de soluto en el agua a la salida de la columna con el tiempo.

El sistema experimental, que se muestra en la Figura 7, es semejante al descrito en el apartado anterior con la salvedad de que se requieren dos tanques, uno para almacenar el agua de alimentación antes de pasar por la columna y otro para recoger el agua ya filtrada. Las columnas empleadas para esta serie de experimentos son análogas a las empleadas para discontinuo pero son de mayores dimensiones. En la Tabla 5. se puede ver una comparación.

Figura 7. Montaje experimental para la circulación de la fase líquida en continuo



La instalación cuenta además con un rotámetro marca Brooks Serie GT 1350, con válvula de regulación, válido para un rango de caudales entre 6 y 60 ml/min. Estos dispositivos permiten realizar ensayos de forma repetitiva con muy buenos resultados en solutos conservativos y además permiten variar las condiciones de flujo, las características de empaquetamiento de la columna y las concentraciones del soluto.

En la Tabla 5 se muestran los diferentes parámetros de la columna usada en los ensayos de flujo y se puede ver como el volumen muerto del sistema es de 0.121 cm^3 este volumen corresponde a las tuberías de entrada y salida de la columna, de acuerdo con el volumen de poros (V_p) de la columna se consideró que es razonable debido a que es inferior al 1% de V_p .

Tabla 5. Parámetros de las columnas

Parámetros		Unidades	Columnas para isotermas	Columnas para curvas de llegada	
Características de la columna	Longitud (L)	cm	15	5	10
	Diámetro (Φ)	cm	0.82	1.6	
	Volumen Total (V)	cm ³	7.98	10.05	20.11
Masa de antracita (M)		g	31.32	10	20
Densidad natural o húmeda		g/cm ³	2.23		
Densidad de las partículas		g/cm ³	3.97		
Volumen de poros		cm ³	18.22	6.1	12.2
Porosidad		cm ³ /cm ³	0.6	0.63	
Velocidades de flujo		cm/h	1.2; 14; 39	1.2; 14; 39	
Volumen muerto del ensayo		cm ³	0.121	0.121	
Experimento		Adsorción-desorción			

El modo de operación en semicontinuo es semejante a la experimentación en discontinuo en columna. El sistema experimental se muestra en la Figura 7.

2.3 EQUIPOS PARA LOS ANÁLISIS

2.3.1 Espectrometría de emisión atómica por plasma inductivo (ICP). Una de las partes fundamentales de este trabajo ha sido poder determinar una baja concentración de manganeso soluble Mn²⁺ en las muestras, como se requiere para la calidad del agua potable.

Las muestras de agua recolectadas del efluente, en cada experimento, se filtraron inmediatamente en el laboratorio, utilizando membranas de celulosa tipo HA con poros de $0.45 \mu m$ de diámetro, las cuales fueron previamente lavadas con una solución de ácido clorhídrico diluido y agua desionizada. Las muestras del filtrado fueron recolectadas en envases de poliestireno previamente lavados con ácido nítrico y agua desionizada según la recomendación del método descrito por el *Standard Methods*, posteriormente fueron conservadas a pH menores a 2 y refrigeradas para evitar la precipitación, o prevenir cambios en el volumen por evaporación, mientras se enviaban al Laboratorio de Control Calidad Agua de las Empresas Públicas de Medellín, para ser analizadas. Se empleó la técnica de espectrometría de masa/plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) Referencia: APHA 1998.

Esta técnica cuantitativa de gran precisión se basa en analizar la radiación ultravioleta / visible emitida por un determinado elemento químico al ser excitado en un plasma, gas ionizante altamente energético. El equipo empleado para la aplicación de esta técnica, disponible en los Servicios técnicos del Laboratorio de Control Calidad Aguas de la Empresas Publicas de Medellín, es un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer modelo Optima 3000, secuencial, equipado con un automuestreador.

Las condiciones de la medida fueron 100ms, 50 sweeps/con tres replicas de lectura para cada muestra analizada. Los estándares internos fueron Escandio (Sc 45), Germanio (Ge 74), Rodio (Rh 103), y Lutecio (Lu 175) los cuales fueron adicionados a las muestras a una concentración de 10 ppb, respectivamente.

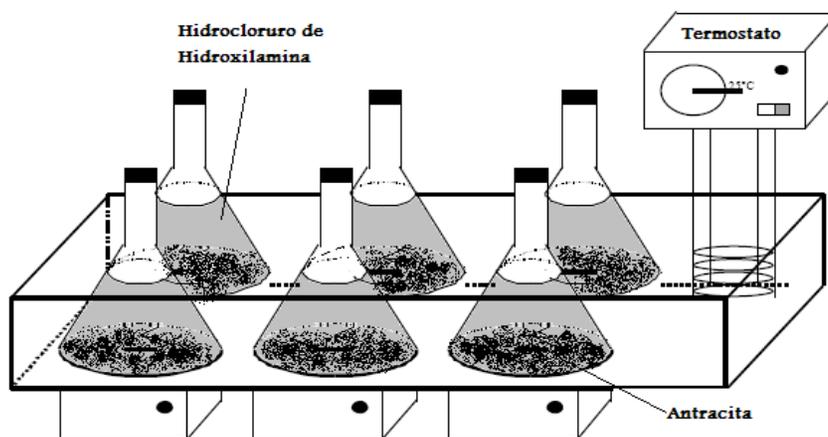
2.3.2 pHmetría. Los valores de pH de las muestras líquidas fueron medidos usando un pHmetro marca ORION 720 –analizador de iones-, previamente verificado y ajustado de acuerdo a las normas internacionales de calibración.

El equipo empleado, perteneciente a Laboratorio del Área de Potabilización de EPM, está calibrado electrónica y químicamente, lo que asegura la confiabilidad en los resultados analíticos. Para la calibración química se emplean materiales de referencia certificados, los electrodos tienen un sensor de temperatura, lo que permite efectuar la corrección de las lecturas obtenidas de las corrientes.

2.4 MÉTODOS DE ANÁLISIS DEL MEDIO FILTRANTE

2.4.1 Extracción química. Para la determinación del contenido de manganeso extraíble de la superficie del medio filtrante, réplicas de las muestras de antracita fueron disueltas en Hidrocloruro de Hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 0.1mol/L, en una relación peso/volumen de la solución de 1:100 y agitadas a 25°C durante dos horas, luego fueron filtradas a través de un filtro de 0.45 μm y analizadas por ICP (Wenfeng *et al.*, 2005). El montaje experimental para efectuar la extracción química es mostrado en la Figura 8. Los resultados fueron expresados sobre la base del contenido de Mn total extraíble de la superficie por unidad masa del medio filtrante.

Figura 8. Montaje experimental para efectuar la extracción química



2.4.2 Análisis de la superficie del medio mediante imágenes de microscopia de barrido electrónico y microscopia con luz reflejada. Muestras de antracita por duplicado fueron enviadas al laboratorio de materiales de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín para ser analizadas por microscopia de barrido y de luz reflejada, con el fin de explorar las superficies de las muestras de antracita realizando un paneo sobre la misma y capturando la radiación reflejada, la cual se codifica en datos computacionales con la idea de reconstruir la imagen del espécimen, ver Anexo A.

2.4.3 Difracción de rayos X. Los Rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta comprendida entre 10^{-5} y 100 \AA aproximadamente. Cuando se usa con fines analíticos se emplean longitudes de onda de $0,1$ a 25 \AA . Al igual que ocurre con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación y los electrones de la materia con la que interactúan da lugar a dispersión. En el caso de estructuras sólidas cristalinas, el solapamiento de los diferentes frentes de onda difractados por las sucesivas capas de átomos puede dar lugar a interacciones constructivas y destructivas, en función de las distancias interplanares de la red (d), de la longitud de onda (λ) y del ángulo de incidencia de dicha radiación sobre la superficie del sólido (θ).

La representación de la intensidad de la radiación en función del ángulo de incidencia (habitualmente 2θ) se denomina difractograma y es característico de cada cristal. Esta técnica es de máxima utilidad para el estudio cualitativo (e incluso cuantitativo en algunos casos) de materiales sólidos cristalinos, aportando información sobre la estructura de cristales y posiciones de los átomos en la red.

El equipo utilizado, disponible en los Servicios Técnicos de Laboratorios de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, es un difractómetro de polvo 2002 Seifert con una fuente de Cu con monocromador de grafito y detector de centelleo de NaI. El cátodo de cobre trabaja a 35 mA y 42 kV .

La velocidad de barrido empleada ha sido de $2^\circ/\text{min}$ y el intervalo de 2θ de 6° hasta 90° , ver Anexo A.

2.5 DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS

A escala de laboratorio se realizaron ensayos en discontinuo para la obtención de los parámetros de las isotermas de adsorción-desorción del Mn(II), y ensayos experimentales de flujo y transporte en columnas, en modo continuo, para el estudio cinético del comportamiento del soluto, e investigar los procesos de adsorción-desorción en condiciones de no equilibrio. En este apartado se procederá a describir cómo se han efectuado todos estos experimentos.

2.5.1 Experimentos en discontinuo: Los estudios de adsorción-desorción (batch o discontinuo) constituyen una de las técnicas más frecuentemente utilizadas en la caracterización de la sorción de compuestos orgánicos e inorgánicos (Wang *et al.*, 1996, Rodríguez *et al* 1989.). Estos ensayos permiten evaluar la capacidad de adsorción y desorción, la influencia de la relación sólidos/concentración, la adsorción en función del tiempo y conocer la capacidad efectiva de este medio para retener la masa de metal adsorbida.

Dado que el objetivo de esta experimentación en discontinuo es obtener curvas de equilibrio que relacionen la cantidad de adsorbato en el líquido, C_w , frente a la cantidad de adsorbato en el sólido, s_a , en el equilibrio, se colocó en contacto distintas relaciones de Mn(II) y antracita de forma que cada relación proporcionara un punto de equilibrio de la curva buscada.

Los ensayos de adsorción-desorción se realizaron de acuerdo al protocolo descrito en el Anexo B.

Una vez en contacto el sólido y el líquido en la relación deseada, mediante el método en columna con recirculación, se esperó a que se alcanzara el equilibrio. La cantidad de adsorbato que pasa a la fase sólida se obtuvo mediante un sencillo balance, conociendo las cantidades de adsorbato iniciales y finales para cada pH evaluado, como indica la Ecuación 2.1

$$S_{a\text{ pH}}(\text{mgMn}^{2+} / \text{g antracita}) = \frac{[(CV)_{\text{inicial}} - (CV)_{\text{final}} - (V_s \times \Sigma(C_t))]}{m} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde:

$S_{a\text{ pH}}$ = Cantidad adsorbida, en mg de soluto / g de adsorbente

C_{inicial} = Concentración inicial de adsorbato en el líquido, mg/L

C_{final} = Concentración final de adsorbato en el líquido, mg/L

V = Volumen del agua en el tanque, L

V_s = Volumen de la muestra, L

C_t = Concentración de adsorbato en la muestra

m = masa de antracita, en g

Para observar con mayor detalle la histéresis del proceso de adsorción desorción se realizaron ensayos de desorción con cinco ciclos de lavado. La desorción se realizó con la misma metodología del protocolo del Anexo B, con la única diferencia que en el proceso de desorción la solución electrolítica no contuvo Mn(II).

La masa de soluto des-adsorbida (S_d) se determinó por diferencia entre la concentración inicial de la solución acuosa sin soluto (C_i) y la concentración en la

solución acuosa final (C_f) después de su interacción con la masa de antracita recubierta con óxidos que se había usado en el proceso de adsorción.

En este caso la isoterma de adsorción ha sido descrita mediante la ecuación de *Freundlich* (Ecuación 2.2) asumiendo que se ha alcanzado el “equilibrio”,

$$S_a = K_f C^n \quad n \neq 0 \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde K_f y n son constantes cuyos valores se pueden obtener de la isoterma de adsorción mediante un ajuste por mínimos cuadrados ó ajuste por regresión lineal de la expresión en forma logarítmica de la ecuación de *Freundlich*, que se expresa de la siguiente forma:

$$\log S_a = \log K_f + n \log C \quad n \neq 0 \quad \text{Ecuación 2.3}$$

En este caso el valor K_f se corresponde con la intersección de la recta de ajuste con el eje de adsorción (S_a) (en escala logarítmica) y n corresponde a la pendiente de dicha recta.

La toma de muestra para medir el contenido en Mn^{2+} se realiza obteniendo una muestra directamente del tanque, en la series de tiempo especificado en el protocolo, ver Anexo B, hasta finalizar el experimento. Cada relación sólido-líquido se ha mantenido en contacto el tiempo suficiente para asegurarse de que se ha alcanzado el equilibrio.

2.5.2 Adsorción instantánea en un sistema cerrado (ensayos en discontinuo). Para evaluar la adsorción instantánea, consideramos la masa adsorbida por la fase sólida en un periodo de tiempo de 5 minutos. De acuerdo con Selim y

Amacher, (1997), considerando los modelos de adsorción en dos sitios, se puede considerar instantánea a los procesos que ocurren en minutos o en horas, pues el movimiento de la fase líquida por el medio poroso es muy lento.

2.5.3 Experimentos de flujo y transporte con la fase líquida circulando en columnas en modo continuo: estudio de la dinámica de adsorción. El uso de las técnicas de ensayo de flujo a través de columnas en el laboratorio ha sido ampliamente descrito y estudiado por numerosos autores (Brusseau *et al.*, 1990; Álvarez *et al.*, 1995; Condesso, 1996; Selim y Amacher, 1997; Wang *et al.*, 1998., Fetter, 1999). Con este método, la columna constituye un sistema abierto donde el flujo de agua es constante y donde intervienen los procesos de dispersión, difusión y diferentes reacciones químicas. El soluto se encuentra en constante proceso de adsorción-desorción, la fase sólida que conforma la matriz del medio poroso está continuamente reaccionando con una gran masa de soluto, pero con estrecha relación sólido/líquido en comparación con el ensayo de Batch o discontinuo.

Es importante señalar que los resultados obtenidos del transporte de solutos en columnas a escala de laboratorio no representan las condiciones de transporte de soluto en condiciones reales, pero nos permiten tener una estimación de la magnitud o rango en que se pueden encontrar estos parámetros (Fetter, 1999).

Los estudios experimentales de flujo y transporte en columna son muy útiles en estudios de cinética del comportamiento de diferentes solutos, pues en estos ensayos son eliminadas rápidamente las especies desadsorbidas y evitan la reacción con el adsorbente. Por otro lado, los ensayos de flujo se utilizan para investigar los procesos de adsorción-desorción en condiciones de no-equilibrio.

Para tener una aproximación del coeficiente de dispersión se han realizado diferentes ensayos de adsorción-desorción con flujo en continuo a través de columnas en el laboratorio. Se han realizado ensayos para estudiar el

comportamiento del metal Mn(II) en diferentes condiciones de flujo y determinar los efectos de la adsorción y desorción en función del tiempo de tránsito del contaminante en el medio. Los ensayos de flujo y transporte han sido realizados con un trazador orgánico conservativo y el metal, Mn(II).

- *Ensayos de adsorción-desorción con flujo de Mn(II) en continuo a través de columnas:* En este caso se trata de realizar un estudio dinámico del sistema que nos permita obtener representaciones de concentración de salida frente al tiempo. Algunos autores eligen representar la concentración de salida frente al volumen de elución (Bouanga, *et al.*, 1986); pero desde el punto de vista ingenieril la primera elección parece la más adecuada y de hecho es la que aparece mayormente en la bibliografía.

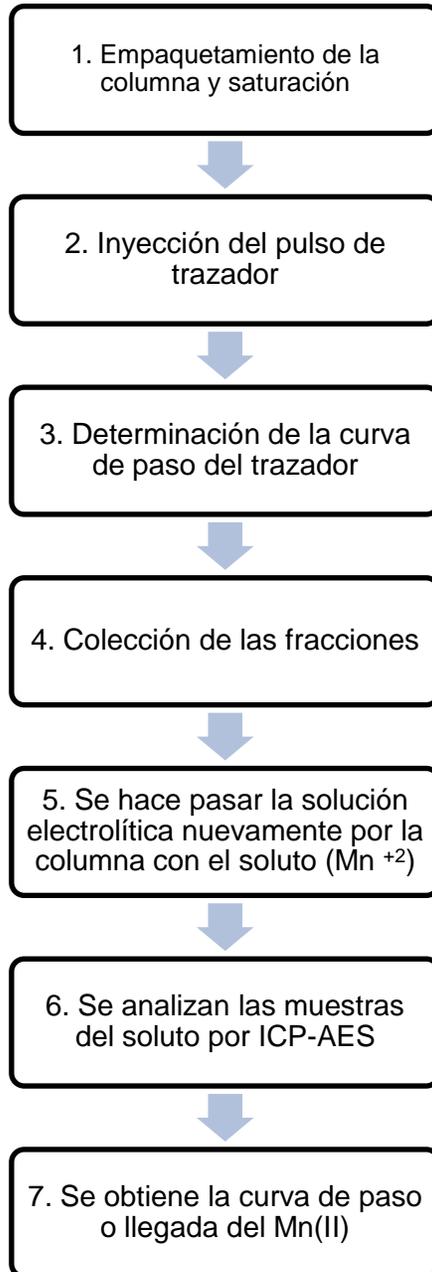
El procedimiento para la obtención de las curvas de llegada (*breakthrough curves*) se inicia girando la válvula que permite el paso de la solución con trazador o con el Mn(II) por la columna. Transcurrido el tiempo de inyección del pulso que se haya establecido para el ensayo se gira nuevamente la válvula a su posición inicial volviendo a entrar a la columna solución sin trazador. Durante la realización de los experimentos el caudal (Q) y la temperatura (T) se mantienen constantes. El proceso ocurre prácticamente bajo condiciones isotermas ya que el líquido posee la capacidad térmica suficiente para absorber el calor de adsorción sin provocar un cambio de temperatura en el proceso (Misra, 1986).

Al desmontar la columna se observa si se han producido variaciones del material durante el ensayo, esto se detecta por cambios en el tamaño de la muestra. Al finalizar el ensayo la muestra de sólido se coloca en la estufa a 110°C y se determina el volumen de agua existente. El volumen de agua existente es el equivalente al volumen de poros (V_p) que será usado en la representación e interpretación de los resultados obtenidos.

El procedimiento y el objetivo del ensayo de flujo y transporte en continuo se resumen en la Figura 9. A continuación se explica en detalle el procedimiento del ensayo de flujo y transporte mediante pulso en el caso del trazador e inyección en continuo del metal:

- I) Programación del ensayo de acuerdo a las características del experimentos donde se establece la velocidad de flujo (v), volumen a inyectar (V_i) y si el experimento será de inyección continua o mediante pulso,
- II) inyección del trazador durante un tiempo (t) que se fija de acuerdo al ensayo que se desea realizar,
- III) interpretación del resultado lo que permite determinar la calidad del empaquetamiento de la columna de antracita y comprobar la ausencia de flujo preferencial, el volumen de poros de la columna y los parámetros físicos del medio poroso,
- IV) inyección de la solución con Mn(II) y toma de las fracciones durante el experimento de flujo con el Mn(II). La toma de muestras se realiza a la salida de la columna, recogiendo una cantidad suficiente de muestra (unos 150 ml) de agua en un tubo con cierre roscado para analizar el contenido en Mn^{2+}
- V) las muestras del metal, Mn(II), son enviadas al laboratorio donde son analizadas por la técnica ICP, habiendo sido previamente filtradas a través de filtros de $0.45 \mu m$,
- VI) representación e interpretación de los resultados y modelación numérica de los resultados.

Figura 9. Esquema de flujo de los principales pasos del ensayo de flujo y transporte en columna.



El ensayo de trazador se realizó en cada una de las columnas con el objeto de determinar sus características y garantizar la representatividad de cada ensayo. Si se conocen bien todas las características del sólido con el que se empaqueta la columna el volumen de poros se determina de acuerdo con la Ecuación 2.4:

$$V_p = \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_s}\right) V_T \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde ρ_d es la densidad seca de la antracita (g/cm^3), ρ_s es la densidad de las partículas (g/cm^3) y V_T es el volumen total de la columna (cm^3).

Por otra parte, el V_p se puede determinar de acuerdo con la Ecuación 2.5, donde V_m es el volumen muerto, V_i el volumen inyectado y μ_1 es el primer momento normalizado en el caso de los solutos conservativos que no son afectados por la dispersión. Este momento fue definido por Aris, (1958), como se expresa en la Ecuación 2.5.

$$V_p = \left(\mu_1 - \frac{1}{2V_i}\right) V_m \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Con:

$$\mu_1 = \frac{\int_0^{+\infty} (CV) dV}{\int_0^{+\infty} C dV} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

El volumen muerto se determina experimentalmente con una válvula sin volumen interior, donde el volumen de agua que ha pasado por esta válvula entre el tiempo

de inyección del trazador y su detección en el detector ultravioleta es considerada como (V_m). Este volumen se corresponde con el volumen de tubería y conectores.

- *Los ensayos de flujo con el trazador APFB:* se realizan como paso previo al ensayo de flujo y transporte del Mn(II). En este caso hemos empleado el APFB que es un soluto orgánico conservativo que no se adsorbe en la matriz. Este trazador ha sido empleado a nivel de campo por Becker y Shapiro, (2000) y a nivel de laboratorio por Álvarez *et al.*, (1995), con recuperaciones de la masa superiores al 90%. El ensayo de trazador con el APFB se realiza para usarlo como referencia en el análisis de las curvas de paso del metal que se está estudiando. Además con el ensayo de trazador se determinan el número de Peclet (P) y la dispersión (D), parámetros necesarios para los modelos que emplearemos en el próximo capítulo.

Para cada columna de filtración en que se realiza el ensayo con el Mn(II), se realiza primeramente el ensayo de trazador para la misma velocidad de flujo, obteniendo la curva de paso del APFB.

Las características de las columnas usadas en los ensayos de flujo con el APFB se muestran en la Tabla 11, capítulo 4.

2.6 SIMULACIÓN DE PROCESOS QUÍMICOS

La simulación de procesos puede ser definida como una técnica para evaluar en forma rápida un proceso con base a una representación del mismo mediante modelos matemáticos (Martínez *et al.*, 2000).

El término *computer-aided design* (CAD) o *computer-aided engineering* (CAE) se usa ampliamente en ingeniería. Para el caso concreto del Ingeniero Químico o de Procesos dedicado a tareas de diseño existen programas informáticos que permiten preparar diagramas de flujo, resolver los balances de materia y energía para el proceso en su conjunto o para las unidades individuales, optimizar procesos, etc. (Ray y Sneesby, 1998; Chin, 1999).

La simulación puede emplearse en distintas etapas del desarrollo de un proceso industrial: para probar la viabilidad del proceso; en el momento de la toma de decisiones entre diferentes alternativas; en la etapa de diseño, la simulación puede proporcionar datos de proceso; en la simulación de plantas existentes, cuando se quieren cambiar las condiciones de operación u optimizar un proceso ya existente; etc. (Svedberg, 1979).

La simulación encuentra aplicaciones prácticas en muchos campos relacionados con la adsorción como, por ejemplo, para predecir el comportamiento de los sistemas con el cambio de escala (Laganá *et al.*, 2000), obtener parámetros del fluido en la columna (van Gulijk, 1998), predecir isothermas de adsorción (Chaer, 1999; Davies y Seaton, 2000; Nitta y Shigeta, 1998; Sasloglou *et al.*, 2000) o simular y optimizar procesos específicos como “*pressure swing adsorption*” (PSA) (Nilchan y Pantelides, 1998; Raghavan *et al.*, 1985; Rajasree y Moharir, 2000).

2.6.1 El lenguaje de simulación gPROMS. El gPROMS (general Process Modelling System) es un programa de simulación que utiliza lenguaje de alto nivel para la descripción de los procesos matemáticos de operaciones unitarias. Los modelos matemáticos pueden incluir sistemas de ecuaciones no lineales, ecuaciones diferenciales parciales y ordinarias y ecuaciones algebraicas (Alonso y Pantelides, 1996). Es un paquete informático diseñado para el modelado y

simulación de procesos con características tanto discretas como continuas (Barton y Pantelides, 1994; Oh y Pantelides, 1996).

Se distinguen dos tipos fundamentales de entidades de modelado (Process Systems Enterprise, 1997):

- MODEL, describe las leyes físicas, químicas y biológicas que gobiernan el comportamiento intrínseco del sistema; por lo que está compuesto de ecuaciones algebraicas y diferenciales. Además, incluye los parámetros y variables del sistema.

- PROCESS, donde se atribuyen valores a los parámetros y variables descritas en el apartado anterior y se establecen las condiciones concretas de la simulación.

Dentro de las características del lenguaje cabe destacar que es un tipo de lenguaje puramente declarativo, siendo irrelevante el orden en el que se escriban las ecuaciones. El símbolo \$ indica la derivada de una variable con respecto al tiempo. Los *arrays* de ecuaciones se pueden escribir usando la construcción FOR.

Si la variable concentración varía no sólo con el tiempo, sino también con la posición, es decir, tratamos con variables distribuidas, esto puede especificarse en este sistema de programación en una subsección DISTRIBUTION DOMAIN dentro del apartado MODEL, pudiendo especificarse si se trata de una variación axial, radial o ambas.

El lenguaje gPROMS, permite la diferenciación parcial de una variable distribuida o de una expresión mediante el uso del operador PARTIAL, que se presenta según la siguiente sintaxis:

PARTIAL (Expression, Distribution_Domain)

Donde:

Expression es una expresión que involucra a una o más variables y *Distribution_Domain* es uno de los dominios de distribución del sistema.

La entidad PROCESS se estructura según el siguiente esquema:

- PROCESS (Nombre del proceso)
- UNIT: Declaración de equipos
- SET: Valores de los parámetros
- ASSIGN: Asignación de grados de libertad
- INITIAL: Condiciones iniciales
- SCHEDULE: Especificaciones de operación
- END

Los equipos involucrados en la simulación se detallan en UNIT; estos equipos han sido declarados previamente en la sección MODEL. Los valores de los parámetros invariables con el tiempo se introducen en el apartado SET. El conjunto de ecuaciones detalladas en la entidad MODEL forman un sistema típicamente indeterminado, lo que significa que hay más variables que ecuaciones. Por tanto, es necesario agregar especificaciones adicionales en la sección ASSIGN. Por otro lado, aquellas variables dependientes del tiempo es necesario asignarles un valor inicial en la sección INITIAL.

En cuanto a los métodos de resolución, gPROMS puede emplear la familia de métodos numéricos conocida como “métodos de líneas”, lo que implica una discretización de las ecuaciones distribuidas con respecto a todos los dominios espaciales, resultando un conjunto mixto de ecuaciones algebraicas y diferenciales dependientes del tiempo. Dentro de esta familia de métodos, gPROMS permite especificar el tipo de método de aproximación espacial (diferencias finitas, incrementos finitos, etc), así como también la granularidad

(número de incrementos, número de elementos finitos, etc). Esta información se trata como si fuera un parámetro, por lo que se introduce en el apartado de SET del siguiente modo:

Distribution_Domain:= [arg 1, arg 2, arg 3]

donde arg 1, arg 2 y arg 3 corresponden al tipo de aproximación espacial, el orden de la aproximación y el número de intervalos, respectivamente. Los métodos numéricos disponibles aparecen listados a continuación

Métodos numéricos disponibles en gPROMS

- Diferencias finitas centradas
- Diferencias finitas hacia atrás
- Diferencias finitas hacia delante
- Elementos finitos en colocación ortogonal
- Cuadratura gaussiana

2.6.2 La estimación de parámetros. El programa de estimación de parámetros gEST (general ESTimation), es un paquete que forma parte del gPROMS y sirve para, a partir de unos datos experimentales y junto con el programa de simulación que describe el sistema, poder estimar parámetros.

Para su funcionamiento necesita de varios archivos complementarios:

- Archivo PROCESO. gEST, es un archivo en el que se especifica el nombre del proceso con el que queremos trabajar que ha sido previamente definido en un archivo.gPROMS, los parámetros que se desea estimar y los nombres de los ficheros que recogen los valores experimentales.

- Archivos EXPERIMENTO.RUN, que serán los ficheros en los que se introduzcan los datos experimentales que nos servirán para realizar la estimación de los parámetros.

El criterio que emplea el estimador de gPROMS consiste en minimizar la función objetivo por el método de los mínimos cuadrados. Los resultados de salida se distribuyen en dos archivos:

- PROCESO.OUT, que contiene los datos acerca del optimizador y el consumo de recursos durante la estimación y
- PROCESO.STAT, que recoge los parámetros estimados, el valor de la función objetivo y tablas con los valores experimentales y los simulados.

Existen distintos criterios para ajustar un modelo matemático a unos datos experimentales (Box *et al.*, 1988; Chapra y Canale, 1999; Himmelblau, 1970). El criterio de optimización de los parámetros estimados en este trabajo ha sido la mínima desviación estándar.

3. ESTRUCTURA Y DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO

El estudio del flujo y transporte de diferentes solutos con presencia de procesos de adsorción-desorción, degradación, precipitación y su correspondiente modelo matemático han sido ampliamente desarrollados por numerosos autores (Samper, 1993; Carrera y Galarza, 1993; Van Genuchten y Jeringan, 1997; Van Genuchten y Wagenet, 1989; Appelo y Postma, 1993; Álvarez *et al.*, 1995 Selim Amacher, 1997; Wang *et al.*, 1998; Álvarez *et al.*, 2001, Guimares, 2002), mostrando que se requiere para esto de una amplia gama de las ciencias matemáticas y físicas (Leij y van Genuchten 2002).

El objetivo general de este trabajo ha sido la obtención del modelo matemático que consiga simular el comportamiento de la interacción del ión Mn^{+2} en una solución diluida a través de un lecho filtrante recubierto naturalmente con óxidos.

3.1 MODELO CONCEPTUAL

La conceptualización matemática del transporte de solutos a nivel microscópico es difícil por la compleja geometría de los poros de la matriz. Por lo tanto, la mayoría de los modelos matemáticos han sido desarrollados para una descripción macroscópica de transporte de solutos (Rao *et al.*, 1980).

- Generalidades del proceso. Los cinco procesos que rigen el flujo y transporte de solutos en medios porosos son: retardo, advección, dispersión hidrodinámica, transferencia de masa entre fases, y reacciones de transformación.

La advección es el transporte de solutos por el movimiento de un fluido que responde a un gradiente hidráulico.

La dispersión representa la difusión de solutos en relación a una posición media, como el centro de masa.

La transferencia entre fases, tales como la adsorción, partición líquido-líquido, y la volatilización, implican la transferencia de materia en respuesta a los gradientes de potencial químico.

Las reacciones de transformación incluyen cualquier proceso por el cual la naturaleza fisicoquímica de un soluto se altera, por ejemplo, biotransformación, desintegración radiactiva, e hidrólisis (Brusseau 1998b).

En este estudio del transporte del Mn(II) bajo condiciones saturadas y ligeramente básicas, la adsorción es el principal fenómeno de transferencia de masa entre las fases, mientras que las reacciones de transformación (por ejemplo, biodegradación) puede ser despreciadas. Así pues, esta sección ofrece una revisión de advección, dispersión hidrodinámica y retraso (debido a la adsorción). (Selim *et al.*, 1997; Bedient *et al.*, 1999; Charbeneau 2000; Leij, y Van Genuchten 2002).

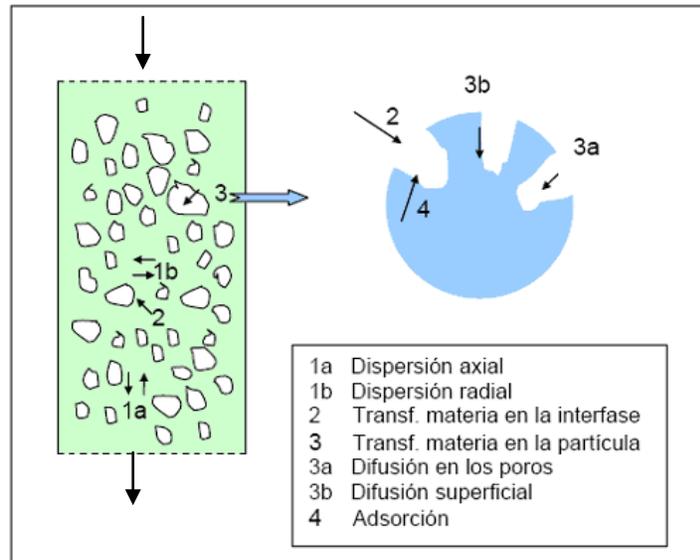
La información sobre la cinética de adsorción de hidroxil-cationes y oxi-aniones en óxidos metálicos porosos granulares es insuficiente. En contraste, una plétora de información está disponible sobre la adsorción de compuestos orgánicos por medios porosos con superficies predominantemente hidrofóbicas (ejemplo., carbón activado, resinas orgánicas). Por tanto, es razonable extender y adaptar el conocimiento y las aproximaciones existentes a predecir el desempeño de materiales adsorbentes e inorgánicos en la remoción de hidroxil-cationes y oxi-aniones (ejemplo, adsorción de manganeso por OCM) (Badruzzaman *et al.*, 2004).

En soluciones acuosas, las interacciones entre compuestos orgánicos y superficies hidrofóbicas son dominadas por fuerzas de dispersión relativamente débiles (Franz *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2002) y la adsorción puede ser considerada reversible. En contraste, las interacciones del manganeso soluble con los óxidos de manganeso son dominadas por la formación de complejos fuertes y en menor medida por débiles reacciones de intercambio iónico. Sin embargo, los procesos de transporte de masa pueden ser similares para los óxidos metálicos porosos y los carbones activados. Por lo tanto, se propone que la adsorción del manganeso sobre los recubrimientos -óxidos metálicos porosos- del lecho filtrante granular implique una progresión secuencial a través de cuatro pasos: difusión a través del seno líquido, difusión en la película, difusión intrapartícula y la adsorción sobre la superficie sólida (Figura 10).

En general, la difusión en el seno líquido de la solución y los pasos de adsorción son rápidos y, por tanto, no son pasos limitantes. El flujo de contaminantes a través de la capa estanca en torno a la película absorbente, es directamente proporcional al gradiente de concentración lineal a través de la película y el coeficiente de transferencia de masa (k). La magnitud de k se ve afectada por la hidráulica del lecho empacado y el tamaño de las partículas del adsorbente. La difusión intrapartícula puede ser en el espacio poroso, es decir, la difusión de poro, o a lo largo de la superficie adsorbente dentro de los poros, es decir, la difusión de superficie. En cuanto a la difusión intrapartícula, estudios de evaluación de la adsorción de compuestos orgánicos por carbón activado puso de manifiesto que la superficie de difusión generalmente domina sobre la difusión de poro (Komiyama y Smith, 1974; Noll *et al.*, 1992). La adsorción de cationes de metales de óxido de hierro amorfo también ha sido descrita con un modelo de difusión en superficie (Hacha y Trivedi, 2002). Por lo tanto, es válida la hipótesis inicial que la adsorción de manganeso por los recubrimientos óxidos sobre lechos filtrantes (OCM) en el transporte intrapartícula, también está controlada por la difusión en superficie.

La Figura 10 muestra un diagrama esquemático de los distintos tipos de transferencia de materia.

Figura 10. Transferencia de materia en los procesos de adsorción



Fuente: Rivero María José., (2002).

En la adsorción en lecho fijo, la difusión y mezcla del adsorbato en el fluido ocurre como resultado de los gradientes de concentración y de la falta de uniformidad del flujo del fluido. Estos efectos provocan la dispersión del adsorbato, que puede tener lugar a lo largo de la dirección del flujo (dispersión axial) y en la dirección perpendicular al mismo (dispersión radial). Aunque el efecto de la dispersión axial no es deseado, ya que reduce la eficiencia de la separación, generalmente se considera que la dispersión radial ayuda al proceso, ya que tiende a igualar las diferencias en las concentraciones de los pequeños elementos de fluido en la misma posición axial. Generalmente en un lecho fijo la dispersión radial se ignora, ya que el diámetro del lecho es lo suficientemente superior al diámetro de la partícula (varios órdenes de magnitud mayor). Por el contrario, en el caso de la dispersión axial en algunos casos suele ser considerada, sobre todo para valores

muy bajos del número de Reynolds, con lo que resulta necesario estimar el coeficiente de dispersión axial, D (Wakao y Funazkri, 1978).

Debido al equilibrio no lineal que caracteriza a la adsorción de Mn(II) sobre el lecho filtrante recubierto naturalmente con óxidos, el comportamiento de la adsorción se describe más apropiadamente mediante teorías cinéticas. Este enfoque ingenieril para la obtención de modelos, involucra el uso de ecuaciones de conservación, leyes de equilibrio en interfaces, y leyes cinéticas de transporte y adsorción, conjuntamente con condiciones iniciales y de frontera.

3.2 SELECCIÓN DE LOS MODELOS

El modelo seleccionado para describir los ensayos en el laboratorio del flujo y transporte de los solutos, depende del soluto que se considere. Para el caso del trazador (Pentafluorobenzoato) usado para la caracterización hidrodinámica de las columnas, dado que es un soluto conservativo ($K_d = 0$), y que su transporte no está afectado por ningún tipo de proceso físico-químico, ni biológico, y su flujo está controlado por los procesos de advección-dispersión, se utilizó el modelo en condiciones de equilibrio.

En los metales pesados, como el manganeso soluble, que presentan la propiedad de reaccionar con el medio poroso, se usa el modelo de dos sitios. La selección de este modelo se basa en las evidencias de los ensayos en discontinuo y flujo, donde se observa con claridad la existencia de condiciones de no equilibrio y flujo no ideal para los ensayos de adsorción y desorción realizados con estos métodos, ver Capítulo 4. Con los resultados de los ensayos se ha podido comprobar la irreversibilidad del proceso de adsorción (histéresis) y la asimetría de las curvas de llegada del soluto caracterizada por una larga cola.

La formulación del modelo de dos sitios considera que la adsorción y desorción está controlada por procesos físicos, químicos y/o biológicos (en el caso de los que puedan ser biodegradables) (Van Genuchten y Wierenga, 1977; Gamedainguer *et al.*, 1992; Selim y Amacher, 1997; Wang *et al.*, 1998).

3.2.1 Modelo en condiciones de equilibrio. El paradigma inicial para el transporte de solutos en medios porosos se basa en los siguientes supuestos (Brusseau y Rao 1989; Brusseau 1998b):

- El medio poroso es homogéneo, isotrópico y saturado;
- la asimetría inducida por dispersión es insignificante,
- la transferencia entre fases y las reacciones de transformación son reversibles, lineales y esencialmente instantáneas.

El transporte que sigue este paradigma es considerado como ideal y en equilibrio. En el caso que la velocidad y el contenido de agua en los poros sean invariables con el tiempo y el espacio (es decir, flujo estacionario), la ecuación unidimensional de advección-dispersión (ADE) para describir el transporte de solutos es (Freeze y Cherry, 1979; Appelo y Postma, 1993; Quinhong y Brusseau, 1994; Álvarez *et al.*, 1995; Selim y Amacher, 1997, Wang *et al.*, 1998):

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} + \rho \frac{\partial S}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial Z} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Esta es una ecuación diferencial parcial lineal de segundo orden. Al igual que la ecuación de difusión, la ADE está clasificado como una ecuación diferencial parabólica (Leij y van Genuchten 2002).

$$R = 1 + K_d \frac{\rho}{\varepsilon}$$

Donde R es el factor de retardo, C es la concentración en la solución (ML^{-3}), D es el coeficiente de dispersión (L^2T^{-1}), v es la velocidad de flujo (L T^{-1}), t es el tiempo (T) y x el espacio (L). La solución de la Ecuación 3.1 considerando coeficientes constantes, reproduce muy bien los ensayos de flujo y transporte de solutos reactivos en condiciones de equilibrio (adsorción instantánea e isoterma de adsorción lineal), y no reactivos ideales (solutos que no son adsorbidos ni reaccionan con la matriz del medio poroso).

Esta misma formulación es incapaz de reproducir los procesos de flujo y transporte de solutos que reaccionan y son adsorbidos por la matriz de los medios porosos con diferente intensidad (Wang *et al.*, 1998). Tampoco reproduce los procesos en régimen transitorio como el que se desarrolla en la zona no saturada (ZNS). Estos casos son los más frecuentes y el más observado en ensayos de campo y de laboratorio (Van Genuchten y Weringan 1977; Van Genuchten y Wagenet, 1989, Appelo y Postma, 1993; Wang *et al.*, 1998; Álvarez *et al.*, 2001).

En casi todos los trabajos e investigaciones de laboratorio, sobre el flujo y transporte de contaminantes orgánicos e inorgánicos en medios porosos naturales (fundamentalmente suelos) se ajusta la ecuación de advección-dispersión a modelos matemáticos que incluyen la cinética de los procesos de adsorción-desorción y degradación de los solutos en el medio poroso saturado y no saturado. Entre los modelos más aplicados a los ensayos de flujo y transporte de contaminantes en columnas de suelo se encuentran los de dos sitios y dos regiones (Van Genuchten y Weringan, 1977; Brusseau *et al.*, 1992; Van Genuchten y Wagenet, 1989, Álvarez *et al.*, 1995; Selim y Amacher, 1997; Wang *et al.*, 1998; Álvarez *et al.*, 2001), desarrollados a continuación.

3.2.2 Descripción matemática del modelo en condiciones de no equilibrio (modelo de dos sitios). Si es necesario, la ecuación de advección-dispersión puede ser modificado incorporando procesos adicionales (por ejemplo, reacciones de no equilibrio), tal es el caso del modelamiento del sistema Mn(II)-antracita recubierta naturalmente con óxidos.

3.2.2.1 Balance de masa para el Mn(II) en la columna de filtración, empacada con antracita recubierta naturalmente con óxidos de manganeso. El balance de masa para el soluto, Mn^{+2} , en un reactor flujo pistón puede ser representado por la ecuación de advección-dispersión, incluyendo el término de adsorción.

El balance de masa en el volumen elemental $\Delta V = A\Delta z$, se puede expresar en palabras como:

$$\begin{aligned} & \textit{Velocidad de cambio del manganeso soluble en el volumen} = && \text{Ecuación 3.3} \\ & \textit{Flujo de entrada} - \textit{flujo de salida} - \textit{adsorción} \end{aligned}$$

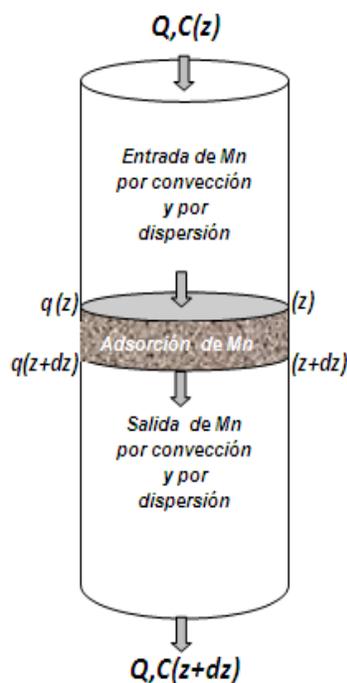
O lo que es lo mismo,

$$\begin{aligned} & \textit{Velocidad de acumulación de soluto en la fase líquida} = && \text{Ecuación 3.4} \\ & \textit{velocidad de entrada de soluto por convección} - \\ & \textit{velocidad de salida de soluto por convección} + \\ & \textit{velocidad de entrada de soluto por dispersión} - \\ & \textit{velocidad de salida de soluto por dispersión} - \\ & \textit{velocidad de adsorción de soluto por el sólido} \end{aligned}$$

La ecuación de balance de masa, descrita anteriormente, se desarrolla considerando los flujos de entrada, salida y acumulación en un volumen de control. Para simplificarlo se asume que el flujo es espacialmente uniforme, de tal manera que la velocidad y el volumen no cambian con el tiempo. Finalmente se

considera que el flujo viaja únicamente en dirección z (dirección axial), despreciando los flujos en x y en y . Haciendo esto se asume también que la concentración varía solamente en sentido del flujo (z) y que la masa del soluto esta uniformemente distribuida en la sección transversal del flujo. La temperatura se mantiene constante durante el experimento (proceso isotérmico). No ocurre reacción química en el lecho. No existe dispersión en la dirección radial. La porosidad del lecho dentro de la columna es constante.

Figura 11. Componentes del balance de soluto en un elemento diferencial en la columna.



El modelo unidimensional puede ser aplicado cuando la velocidad y la dispersión ocurren únicamente en dirección axial (Guelli U. de Souza *et al.*, 2007).

Considerando los anteriores supuestos, la ecuación de conservación para el manganeso soluble se puede desarrollar de la siguiente manera:

El primer miembro de la Ecuación 3.4, la acumulación de materia en el elemento diferencial de volumen, describe el cambio de masa con respecto al tiempo, y viene dada por:

$$\text{Acumulación} = \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{\partial m}{\partial t} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Donde:

$$\begin{aligned} m &= \text{Masa de Manganese soluble (Mn}^{2+}\text{)} \\ t &= \text{Tiempo} \end{aligned}$$

Si la masa se expresa por el producto de la concentración por el volumen, y asumiendo el volumen del diferencial constante:

$$\text{Acumulación} = \varepsilon \Delta V \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Donde:

$$\begin{aligned} V &= \text{Volumen [L}^3\text{]}. \\ C &= \text{Concentración de Mn}^{2+} \text{ en la fase líquida [M/L}^3\text{]}. \\ \varepsilon &= \text{Porosidad.} \end{aligned}$$

El lado derecho de la Ecuación 3.4 está desarrollado considerando el flujo del soluto a través de las superficies z y $z + \Delta z$ que limitan el diferencial, y la adsorción en el volumen de control $A\Delta z$, en la Figura 11.

El flujo q está definido como la masa de soluto que atraviesa una unidad de área por unidad de tiempo. El flujo que entra en el volumen de control es q_z y el que

sale es $q_{(z+\Delta z)}$. Cabe notar que $q_{(z+\Delta z)}$ es igual al flujo que entra en el volumen de control (q_z) más el cambio del flujo dentro del volumen de control.

$$q_{(z+\Delta z)} = q_{(z)} + \frac{\partial q}{\partial z} \Delta z \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Donde:

- q_z = Flujo de Mn^{2+} en la dirección z , a través de la superficie z
- $q_{(z+\Delta z)}$ = Flujo de Mn^{2+} en la dirección z , a través de la superficie $z + \Delta z$
- Δz = Longitud del volumen de control [L].

Si ahora se consideran los flujos individuales debido a la advección y la dispersión, el flujo advectivo en el volumen de control (a través de la superficie z) es igual al producto de la velocidad advectiva, U , y la concentración del soluto en la superficie z , C_z :

$$\text{Flujo entra}_{adv} = q_{z_{adv}} = UC_z \quad \text{Ecuación 3.8}$$

Empleando la Ecuación 3.7, el flujo advectivo que sale del volumen de control (a través de la superficie $z + \Delta z$) es:

$$\text{Flujo sale}_{adv} = q_{z+\Delta z_{adv}} = UC_{z+\Delta z} = UC_z + U \frac{\partial C}{\partial z} \Delta z \quad \text{Ecuación 3.9}$$

Donde:

- $C_{z+\Delta z}$ = Concentración del soluto en la superficie $z + \Delta z$

Los flujos debido a la dispersión se desarrollan considerando la ley de dispersión de Fick, que establece que el flujo de masa debido a difusión molecular es proporcional al gradiente de concentración, dC/dz . Esta ley puede ser usada para describir el flujo de masa dispersiva, y está dada por:

$$q_{disp} = -D \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Donde:

D = constante proporcional conocida como coeficiente de difusión axial [L²/T].

El flujo dispersivo que entra y sale del volumen de control es:

$$\text{Flujo entra}_{disp} = q_{z_{disp}} = -\varepsilon D \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_z \quad \text{Ecuación 3.11}$$

$$\text{Flujo sale}_{disp} = q_{z+\Delta z_{disp}} = -\varepsilon D \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z+\Delta z} = -\varepsilon \left[D \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_z + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \Delta z \right] \quad \text{Ecuación 3.12}$$

El otro mecanismo físico, aunque no de transporte en sí, que contribuye de manera significativa a la remoción del manganeso soluble en el sistema, es la adsorción. El término de adsorción representa la velocidad de pérdida de soluto por adsorción (transporte de soluto desde la fase líquida a la fase adsorbente a través de la película formada alrededor de la partícula). La *velocidad de adsorción de soluto por el sólido* se expresa como:

$$\text{Velocidad de adsorción} = (1-\varepsilon)\rho\Delta V \frac{\partial S_a}{\partial t} \quad \text{Ecuación 3.13}$$

La transferencia de materia dentro de las partículas, como ya se ha mencionado, puede ocurrir debido a la combinación de fenómenos de difusión en los poros y difusión superficial. Para el tipo de adsorbente usado, óxidos de manganeso sobre antracita, en el que predominan los microporos, el mecanismo de transferencia de materia más importante, pudiendo ser responsable hasta del 80 % del flujo total suele ser la difusión superficial. (Wankat, 1994, Ruthven 1984).

Una ecuación diferencial correspondiente a la Ecuación 3.4 puede ensamblarse usando los términos de acumulación y flujo descritos anteriormente, más la ecuación que describe la adsorción.

Las ecuaciones 3.6, 3.8, 3.9, 3.11, 3.12 y 3.13 se combinan para dar:

$$\underbrace{\varepsilon \Delta V \frac{\partial C}{\partial t}}_{ACUMULACION} = \underbrace{\left[\varepsilon A U C_z - \varepsilon A D \frac{\partial C}{\partial z} \right]_z}_{ENTRA} - \underbrace{\left[\varepsilon A U C_z + \varepsilon A U \frac{\partial C}{\partial z} \Delta z - \varepsilon A D \frac{\partial C}{\partial z} \right]_z}_{SALE} - \varepsilon A D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \Delta z$$

$$- \underbrace{(1 - \varepsilon) \rho \Delta V \frac{\partial S}{\partial t}}_{ADSORCION}$$

$$\varepsilon A \Delta z \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon A D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \Delta z - \varepsilon A U \frac{\partial C}{\partial z} \Delta z - (1 - \varepsilon) \rho A \frac{\partial S_a}{\partial t} \Delta z$$

Ecuación 3.14

Dividiendo por $\varepsilon A \Delta z$ y tomando límites $\Delta z \rightarrow 0$ (fijando: $u_0 = \frac{Q}{A}$), se obtiene la ecuación diferencial que describe el balance de Mn^{2+} en una columna empacada con antracita recubierta naturalmente con óxidos, el cual funciona para predecir el comportamiento de la concentración del manganeso en dirección axial y en tiempo para el fenómeno de adsorción y de desorción:

$$\underbrace{-u_0 \frac{\partial C}{\partial z}}_{\substack{\text{Flujo de masa} \\ \text{o flujo advectivo/convectivo}}} + \underbrace{D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}}_{\substack{\text{segunda ley de Fick para} \\ \text{el flujo dispersivo/difusivo}}} = \underbrace{\frac{\partial C}{\partial t}}_{\substack{\text{Acumulación en la} \\ \text{fase líquida}}} + \underbrace{\frac{(1 - \varepsilon) \rho}{\varepsilon} \frac{\partial S_a}{\partial t}}_{\substack{\text{Acumulación en la} \\ \text{fase sólida}}}$$

Ecuación 3.15

Donde:

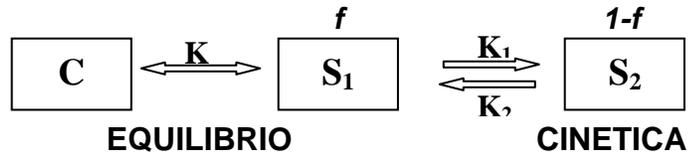
D	= Coeficiente de dispersión axial
A	= Área de sección transversal de la columna
ε	= Porosidad del lecho
μ_0	= Velocidad superficial
C	= Concentración de Mn^{2+} en la fase líquida
S	= Concentración promedio en la fase adsorbente

La solución de la ecuación anterior depende del conocimiento de la relación entre la concentración adsorbida, S , y la concentración en la solución, C . La adsorción percibida como instantánea es descrita por isothermas de equilibrio $S(C)$.

La descripción del término $\partial S_a / \partial t$ es usualmente el paso crítico en la formulación del modelo.

3.2.2.2 Balance de soluto en la fase sólida-Modelo de transporte en condiciones de no equilibrio. El modelo de sorción en dos sitios, ilustrado en la Figura 12, se asumió para representar la concentración de soluto en la fase sólida, S_a , que está asociada con dos clases o tipos diferentes de sitios de adsorción, combinado con un modelo apropiado de isoterma de adsorción, este modelo presenta como hipótesis fundamental que los procesos de adsorción tienen lugar en dos sitios o regiones. La adsorción ocurre instantáneamente para una parte del soluto y para el resto se produce más lentamente, controlada por los procesos físicos-químicos del medio (Van Genuthen y Wierenga, 1977; Van Genuthen y Wagenet, 1989; Brusseau, 1994; Selim y Amacher, 1997; Wang et al., 1998; Alvarez et al., 2001), lo que conceptualmente se puede definir como que la concentración del soluto (C) en la solución acuosa está dividida en dos fracciones o sitios.

Figura 12. Ilustración del modelo de dos sitios



El modelo de dos sitios puede ser descrito como (Selim *et al.*, 1976 Rao *et al.*, 1979):

La adsorción total en el equilibrio es:

$$S = S_1 + S_2 = K_f C^n \quad \text{Ecuación 3.16}$$

Donde S_1 denota la concentración adsorbida de soluto en equilibrio instantáneo con la fracción de sitios de sorción en equilibrio, y S_2 simboliza la concentración remanente de soluto adsorbido en la fase sólida por un proceso lento, dependiente del tiempo.

En el equilibrio, la adsorción en ambos tipos de sitios de adsorción es descrita por las siguientes ecuaciones, en el caso de la isoterma de sorción de *Freundlich*:

$$S_1 = f K_f C^n \quad \text{Ecuación 3. 17}$$

$$S_2 = (1 - f) K_f C^n \quad \text{Ecuación 3. 18}$$

Donde:

f = Es la fracción de sitios de adsorción en equilibrio o fracción de soluto para la cual la adsorción ocurre instantáneamente (sitio uno).

K_f = Coeficiente de adsorción del modelo de *Freundlich*.

n = Exponente del modelo de *Freundlich*.

Como los sitios de tipo 1 están siempre en equilibrio, entonces

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = fK_f \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{Ecuación 3.19}$$

La cinética de adsorción en el sitio de tipo 2, está dada por una ecuación de velocidad lineal y reversible de primer orden,

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = K_1 S_1 - K_2 S_2 = K_2 [(1-f)K_f C - S_2] \quad \text{Ecuación 3.20}$$

Lo cual implica:

$$K_1 = K_2 \frac{(1-f)}{f} \quad \text{Ecuación 3.21}$$

Donde:

K_1 = Coeficiente de velocidad de adsorción de primer orden desde los sitios de tipo uno o coeficiente de reparto de las fracciones de tipo uno.

K_2 = Coeficiente de velocidad de desorción de primer orden desde los sitios de tipo dos.

Combinando las ecuaciones 3.19 y 3.20 con la ecuación 3.14 se obtiene la siguiente formulación (Nkedi-Kizza *et al.*, 1984)

$$\left(1 + \frac{f\rho K_f}{\varepsilon}\right) \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\varepsilon} \frac{\partial S_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \mu \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{Ecuación 3.22}$$

3.2.2.3 Ecuaciones adimensionales de transporte de soluto. Si introducimos en las ecuaciones 3.20 y 3.22, la correspondiente expresión adimensional de sus parámetros,

$$- C_1 = \frac{C}{C_0} \quad \text{Ecuación 3.23}$$

Donde:

C_1 = Concentración adimensional de la solución adsorbida en los sitios tipo 1

C_0 = Concentración inicial de la solución de entrada

$$- C_2 = \frac{S_2}{(1-f)K_f C_0^n} = \frac{S_2}{(1-f)K_L C_0} \quad \text{Ecuación 3.24}$$

Donde:

C_2 = Concentración adimensional de la solución adsorbida en los sitios tipo 2

$$- T = \frac{vt}{L} \quad \text{Ecuación 3. 25}$$

Donde:

T = Volumen de poros o tiempo adimensional

v = Velocidad lineal del fluido

t = Tiempo en horas

L = Longitud de la columna

$$- \quad Z = \frac{z}{L}$$

Ecuación 3.26

Donde:

Z = Distancia adimensional

z = Distancia (cm)

$$- \quad P = \frac{vL}{D}$$

Ecuación 3.27

Donde:

P = Número de Peclet

$$- \quad R = 1 + \frac{\rho K_f C_0^{n-1}}{\varepsilon} = 1 + \frac{\rho K_L}{\varepsilon}$$

Ecuación 3.28

Donde:

R = Factor de retardo

K_L = Coeficiente de la isoterma de adsorción linealizada

$$- \quad R_m = 1 + \frac{\rho f K_L}{\varepsilon} \quad \text{Ecuación 3.29}$$

Donde:

R_m = Factor de retardo para la región dinámica

$$- \quad \beta = \frac{\left[1 + \frac{\rho f K_f C_0^{n-1}}{\varepsilon} \right]}{R} = \frac{\varepsilon + f \rho K_L}{\varepsilon + \rho K_L} = \frac{R_m}{R} \quad \text{Ecuación 3.30}$$

Donde:

β = Coeficiente adimensional de transferencia de masa o fracción de sitios en las que se alcanza el equilibrio instantáneamente.

$$- \quad w = \frac{K_2(1-\beta)RL}{\nu} \quad \text{Ecuación 3.31}$$

Donde:

w = Número de Damkholer o Coeficiente adimensional de transferencia de masa

Si sustituimos en la ecuación 3.22 y 3.20 estos parámetros obtendremos la siguiente ecuación de adsorción de no equilibrio adimensional,

$$\frac{\partial C_1}{\partial T} + (\beta R - 1)n C_1^{n-1} \frac{\partial C_1}{\partial T} + w(C_1^n - C_2) = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad \text{Ecuación 3.32}$$

$$(1-\beta)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = w(C_1^n - C_2)$$

Ecuación 3.33

3.2.2.4 Condiciones iniciales y de contorno. La solución para las Ecuación 3.32 y Ecuación 3.33, se obtiene de acuerdo con las condiciones iniciales y de contorno definidas en Van Genuchten y Wagnen, (1989): si se considera un medio semi-infinito y condiciones de flujo estacionario, mientras que la masa de soluto se introduce como un flujo (Q) de manera continua o por pulso de duración t_0 .

- Condiciones iniciales:

Las condiciones iniciales asociadas con las ecuaciones 3.31 y 3.32 son:

$$\text{en } t = 0, \quad C(z,t) = 0, \quad S_1(z,t) = S_2(z,t) = 0 \quad \text{para } 0 \leq z \leq L$$

Ecuación 3.34

La condición inicial viene del supuesto que la columna se ha limpiado correctamente y está libre del soluto, cuando comienza la alimentación.

Son requeridas dos condiciones fronteras o de contorno del tipo Danckwerts, para la concentración de soluto en la fase líquida:

$$\text{en } z = 0, \quad \left(-D \frac{\partial C}{\partial z} + vC \right) = \begin{cases} vC_0 & \text{para } 0 \leq t \leq t_0 \\ 0 & \text{para } t \geq t_0 \end{cases}$$

Ecuación 3.35

Esta condición frontera expresa que la velocidad a la que el soluto se alimenta a la columna es igual a las velocidades combinadas de convección y dispersión conforme atraviesan el plano de entrada a la columna.

$$\text{en } z \rightarrow \infty, \quad \frac{\partial C}{\partial z}(z,t) = 0 \quad \text{para } t > 0 \quad \text{Ecuación 3.36}$$

La Ecuación 3.36 expresa que el gradiente de concentración a la salida es igual a cero, puesto que ya no se presenta el proceso de adsorción.

Estas condiciones de frontera fueron propuestas por Dackwerts (1953) y se comprobaron por Seidel-Morgenstern (1991).

Las ecuaciones que gobiernan los modelos de transporte en el equilibrio y de no equilibrio fueron resueltas usando las anteriores condiciones de contorno, descritas a continuación con parámetros adimensionales, las cuales involucran concentraciones Flux promedio (Van Genuchten y Parker, 1984), un gradiente de concentración cero en el infinito y una matriz adsorbente libre de soluto inicialmente:

$$C_1(Z,0) = C_2(Z,0) = 0 \quad \text{Ecuación 3.37}$$

$$C_1(0,T) - \frac{1}{P} \frac{\partial C_1(0,T)}{\partial T} = C_{1_0}(T) \quad \text{Ecuación 3.38}$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial Z}(\infty, T) = 0$$

Del ajuste de los resultados experimentales se extrae información sobre los mecanismos que rigen la interacción del soluto con la matriz del medio poroso para predecir o estimar su comportamiento. Esta modelación posibilita un conocimiento más exhaustivo de los procesos de transferencia de masas y una comprensión del significado de los coeficientes de las Ecuación 3.32 y Ecuación 3.33 de una forma más concreta.

3.3 ESTIMACIÓN O DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS ASOCIADOS AL MODELO

Un requisito fundamental para el uso de los modelos matemáticos de adsorción para predecir el comportamiento, escalar o diseñar un proceso de interés; es la estimación precisa, en forma experimental o mediante correlaciones, de los parámetros asociados al modelo.

Los parámetros que caracterizan el equilibrio del sistema: la capacidad máxima de adsorción, S_a , y la constante de disociación en el equilibrio K_f , pueden ser estimadas a partir de datos del sistema de adsorción por lotes en el equilibrio.

El uso de cualquier modelo numérico para simular un experimento a nivel de campo o laboratorio requiere de la estimación de los parámetros que describen la formulación matemática del modelo. En el caso de los modelos en condiciones de equilibrio, usado para describir la hidrodinámica de la columna, solamente es necesario definir inicialmente un valor estimado de tres parámetros: I) número de Peclet (P), II) factor de retardo (R) que en estos casos es igual a la unidad pues se trata de un trazador ideal, y III) ancho del pulso (A_p). El modelo de dos sitios que se usó para simular la curva de llegada del Mn(II) que se estudió en los ensayos de flujo y transporte en este trabajo, requiere de la estimación inicial de un valor para cinco parámetros:

- *El número de Peclet (P):* representa la relación entre el movimiento advectivo y el dispersivo (Ecuación 3.27). Su valor depende de las condiciones del medio poroso y de la velocidad de movimiento de la solución y puede variar entre cero e infinito ($0 \leq P < \infty$). Normalmente, en los ensayos en columnas en medios porosos consultados en la literatura este parámetro presenta un valor inferior a 80 (Van

Genuchten y Wierenga, 1977; Van Genuchten y Wagenet, 1989; Brusseau, 1994; Selim y Amacher, 1997; Wang *et al.*, 1998).

- *Factor de retardo* (R): representa al proceso de adsorción en el transporte del soluto analizado (Ecuación 3.28). Su valor depende generalmente de la capacidad del medio poroso para retener el soluto y en los casos de adsorción no lineal es función de su concentración, y varía entre cero e infinito ($0 \leq R \leq \infty$).

- *Fracción de soluto que se adsorbe instantáneamente* (β): está relacionado con la masa de soluto que se adsorbe instantáneamente (Ecuación 3.30). Su valor depende de las características de adsorción del soluto en el medio poroso y de los mecanismos de precipitación o degradación que puedan afectarlo y se encuentra entre cero y uno ($0 \leq \beta \leq 1$).

- *Número de Damkohler* (w): es la relación entre el tiempo de residencia y el tiempo en que ocurre la adsorción (Ecuación 3.31). Su valor varía entre cero e infinito ($0 \leq w \leq \infty$). Valores muy bajos de este parámetro, especialmente inferior a uno (1), son indicativos de condiciones de no equilibrio (Brusseau y Rao, 1989).

- *Tamaño del pulso o ancho del pulso* (A_p): representa el intervalo de tiempo en que se ha inyectado la solución con el soluto a través del medio poroso estudiado. Su valor dependerá de las condiciones en que se hayan realizado los ensayos. En el modelo que utilizamos su valor se caracteriza en unidades de volumen de poros (V_p).

3.3.1 Determinación de K_L y R para el modelo de dos sitios. En el caso de los solutos conservativos, como es el caso de los trazadores, el valor de R es la unidad porque $K_d = 0$. Para los solutos o elementos químicos que son afectados

por los procesos de sorción, es necesario conocer la isoterma de adsorción y la concentración del soluto en la solución para tener un valor estimado de R . Las isotermas de adsorción no lineal obtenidas en los ensayos en discontinuo se ajustaron a la ecuación del modelo de Freundlich para el Mn(II) en la antracita recubierta naturalmente con óxidos de manganeso. Del ajuste a la ecuación de Freundlich se obtienen los valores K_f y n necesarios para estimar el valor inicial de R que se introduce en el modelo. Los valores de K_f y n para el manganeso soluble, Mn(II), con adsorción no lineal se pueden determinar por la ecuación de Freundlich en su forma logarítmica (Ecuación 3.39) o por ajuste mediante mínimos cuadrados.

La expresión de *Freundlich* en su forma logarítmica es:

$$\log Sa = \log k_f + n \log C_w \quad n \neq 1 \quad \text{Ecuación 3.39}$$

Si se tiene en cuenta que la isoterma de adsorción del Mn(II) presenta un comportamiento no lineal, es necesario usar un método para proceder al tratamiento de la no linealidad del proceso de adsorción con el objeto de tener un estimación del valor R . Existen diferentes métodos para proceder a tratar la no linealidad de la isoterma de adsorción que pueden consultarse en Selim y Amacher, (1997). En este caso se usó el método de la secante. Se realiza la transformación de la isoterma no lineal a una isoterma lineal (Rao, 1974),

$$K_L = K_f C_w^{n-1} \quad \text{Ecuación 3.40}$$

En este caso, el factor de retardo se determina de acuerdo a la siguiente expresión,

$$R_L = 1 + \frac{(\rho K_L)}{\varepsilon}$$

Ecuación 3.41

Los valores de K_f y n se obtienen de las gráficas de las isoterma. Los valores de K_L y R_L obtenidos para el Mn(II) empleado en los ensayos de flujo y transporte de soluto se muestran en el Capítulo de resultados y discusiones.

3.3.2 Determinación del coeficiente de dispersión axial D y de P . Los valores de P y D se han obtenido de los ensayos de flujo y transporte de solutos realizados con el trazador Pentafluorobenzoato (APFB).

El análisis de la curva de paso se realiza normalmente por el método de los momentos definidos por Aris, (1985). Este análisis estadístico nos permite deducir las condiciones en que se realiza el ensayo y comprobar si existen condiciones de no equilibrio o flujo preferencial. Para ello redefinen:

- *Momento absoluto cero* (m_0), se corresponde con el tiempo de inyección, su unidad de medida es (M.T.L⁻³) y se calcula como,

$$m_{0,t} = \int_0^{+\infty} C dt$$

Ecuación 3.42

- *Primer momento absoluto* (m_1),, corresponde al centro de la masa del soluto en el gráfico de la curva de llegada, se determina como,

$$m_{1,t} = \int_0^{+\infty} C t dt$$

Ecuación 3.43

- *Primer momento normalizado con respecto a* ($\mu_{1,t}$), representa el valor máximo de la curva de paso del trazador.

$$\mu_{1,t} = \int_0^{+\infty} C t dt / \int_0^{+\infty} C dt = m_{o,t} / m_{1,t}$$

Ecuación 3.44

- *Segundo momento central* ($\mu_{2,t}$), representa la desviación con relación al centro de la masa (la varianza), su unidad de medida es T². Matemáticamente se determina como,

$$\mu_{2,t} = \int_0^{+\infty} C (t - \mu_{1,t})^2 dt / \int_0^{+\infty} C dt$$

Ecuación 3.45

- *Tercer momento central* ($\mu_{3,t}$), representa el sesgo de la distribución de la concentración, las unidades de medida son T³. La expresión matemática que lo define es,

$$\mu_{3,t} = \int_0^{+\infty} C (t - \mu_{1,t})^3 dt / \int_0^{+\infty} C dt$$

Ecuación 3.46

Para obtener estos valores la curva de paso del trazador se ha ajustado con el modelo de equilibrio local. Los parámetros de entrada en este modelo son el ancho del pulso (Ap), número de Peclet (P) y factor de retardo (R). A partir del valor (P) se obtiene el valor de D . El valor de (R) es considerado igual a uno pues el APFB es considerado un soluto ideal (conservativo) y el ancho del pulso (Ap) es conocido de los ensayos de flujo.

3.3.3 Determinación del valor de β (fracción a la que ocurre la adsorción instantánea). Un valor inicial para comenzar el ajuste al modelo lo representa el

valor de βR ; cuando $R = 1$, este valor se corresponde con el volumen de poros en el que aparece por primera vez el trazador, en el caso de que la dispersión hidrodinámica sea despreciable (Paker y Van Genuchten, 1984).

El valor de β en nuestro caso se ha determinado aproximadamente a partir de los ensayos en discontinuo pues se corresponde con la fracción de la masa de soluto que alcanza el equilibrio instantáneamente. El valor de β también se puede calcular matemáticamente si se conocen las diferentes variables de la Ecuación 3.30. Existen diferentes modelos para el ajuste matemático de ese parámetro (Álvarez *et al.*; 1995; Wang *et al.*, 1998).

3.3.4 Determinación del valor de número de Damkohler (w). Representa la relación entre el tiempo de residencia y el tiempo en que ocurre la adsorción en la matriz sólida del medio poroso estudiado. Si se conoce el tiempo para el que ocurre la adsorción en un determinado medio se puede calcular su valor, pues el tiempo de tránsito lo determina la velocidad a que se realice el ensayo de flujo y transporte. En este caso se ha estimado un valor inicial a partir de los ensayos de adsorción en función del tiempo, realizados con el Mn(II). También el valor de w se puede obtener por ajuste de mínimos cuadrados o con interacción con el modelo con test de prueba y error.

Una vez que los valores de los parámetros que caracterizan los mecanismos de transferencia de masa y de adsorción en el sistema han sido determinados, el modelo matemático correspondiente puede ser utilizado para predecir y estudiar el comportamiento dinámico del sistema, bajo diferentes condiciones de diseño y operación.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 ENSAYOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DEL MANGANESO SOLUBLE EN EL LECHO FILTRANTE RECUBIERTO NATURALMENTE CON ÓXIDOS

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de los estudios de equilibrio y dinámicos para el sistema de adsorción que tiene como adsorbato manganeso soluble, el disolvente es agua y el adsorbente es un tipo de recubrimiento de óxido de manganeso sobre antracita. Estos ensayos permitieron evaluar la capacidad de adsorción y desorción, la influencia de la relación sólido/concentración, la adsorción en función del tiempo y el pH y, conocer la capacidad efectiva de los óxidos de manganeso para retener la masa de Mn(II) adsorbida.

En los ensayos en discontinuo la curva que representa el equilibrio de adsorción del Mn(II) contenido en el agua sobre lechos filtrantes de antracita recubierta naturalmente con óxidos, se ha obtenido experimentalmente según el procedimiento y con el equipo experimental descrito en el Capítulo 2.

4.1.1 Isoterma de adsorción del Mn(II). Todo fenómeno de adsorción puede representarse mediante una isoterma que relaciona los valores de concentración de adsorbato presente en solución, y que están en equilibrio con la respectiva concentración adsorbida sobre la superficie del adsorbente por unidad de masa del mismo.

Las isotermas son modelos semi-físico basados en consideraciones teóricas y experimentales de los fenómenos de adsorción.

La determinación de la isoterma de adsorción es un pre-requisito para la estimación de los diferentes parámetros que controlan el flujo y transporte de contaminantes en una matriz sólida (Van Genuchten y Wierenga, 1976; Rao *et al.*, 1993; Brussea *et al.*, 1989).

Debe encontrarse el modelo que más se ajuste a cada combinación particular de adsorbato y adsorbente, y según lo anterior, se determinan el o los parámetros de equilibrio para cada caso. En el caso del sistema estudiado, Mn(II)-antracita recubierta con óxidos, se pudo determinar que el modelo de *Freundlich* - ver Ecuación 4.1- se ajustó bien al comportamiento del sistema, y debido a la simplicidad de su expresión matemática facilita la resolución del modelo planteado. Las constantes de capacidad e intensidad del modelo de *Freundlich* fueron incorporadas como parámetros de equilibrio dentro del modelo para predecir la dinámica de la columna de lecho fijo.

El modelo de *Freundlich* está dado por la Ecuación 4.1, para la cual K_F (mg/g (1/mg)ⁿ) puede ser definida como el coeficiente de distribución o adsorción y representa la cantidad de Mn(II) adsorbida dentro de la antracita recubierta con óxidos por unidad de concentración en el equilibrio, es decir, representa la capacidad máxima de adsorción. El valor de n se encuentra en el intervalo entre 0 y 1, y es una medida de la intensidad de la adsorción o heterogeneidad de la superficie, siendo más heterogénea cuanto más se acerque a cero. (Tan *et al.*, 2008).

$$S_a = K_F C_w^n \quad \text{Ecuación 4.1}$$

$$\log S_a = n \log(C_w) + \log K_F \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Donde

S_a = Cantidad del componente adsorbido, mg soluto g^{-1} del medio

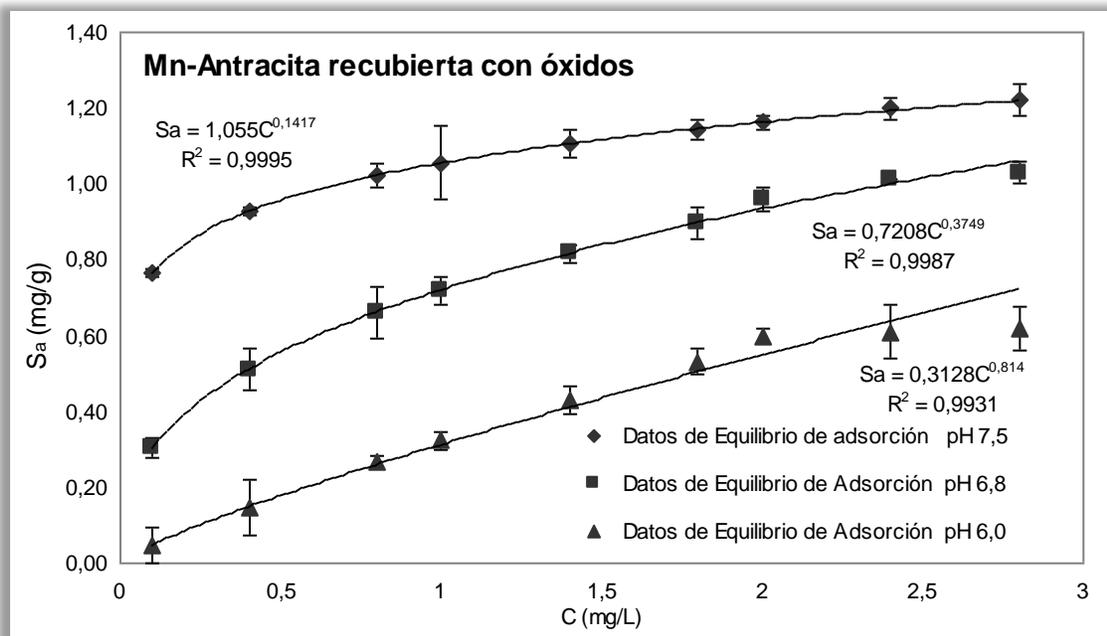
K_F = Factor de capacidad, $L g^{-1}$

n = Factor exponencial

Un valor alto para K_F da una idea de mayor afinidad entre adsorbato y adsorbente, mientras que n es un parámetro ligado a los coeficientes de variación de las energías de interacción con la tasa de recubrimiento sobre el adsorbente (Zhou *et al*, 1998; Castellan, 1998).

El comportamiento de equilibrio, entre el Mn(II) adsorbido (S_a) y el Mn(II) en solución (C_w), como función del pH, representado mediante el modelo de *Freundlich*, se muestra en la Figura 13.

Figura 13. Isotherma de adsorción del Mn(II)



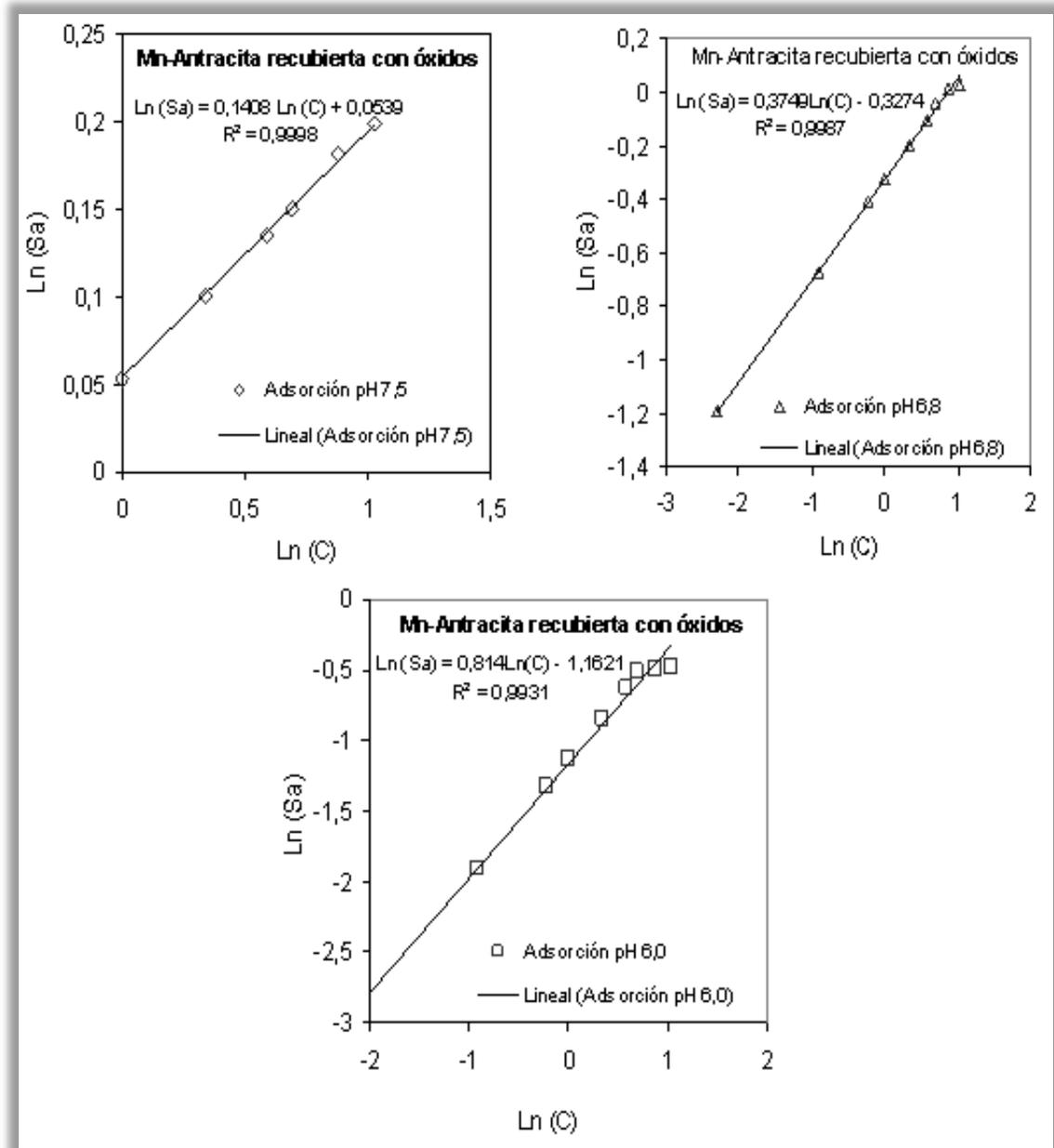
La isoterma de adsorción del Mn(II) en el lecho filtrante recubierto con óxidos es no lineal y se puede apreciar la existencia de un buen coeficiente de correlación de los datos obtenidos, ajustados a la ecuación de *Freundlich* (Figura 13). El hecho que las isotermas del Mn(II) se ajusten a la isoterma de adsorción de *Freundlich* es indicativo de que no se ha alcanzado la saturación de los sitios de adsorción para las concentraciones utilizadas en los ensayos en discontinuo.

La no linealidad de la isoterma de adsorción ($n < 1$), implica que el coeficiente de distribución K_F no sea constante, su valor aumenta en la misma medida que aumenta la concentración del soluto pero la relación masa adsorbida (S_a) vs concentración en el agua (C_w) disminuye, lo que significa que el retardo del Mn(II) es dependiente de la concentración (Candela *et al.*, 2007). Por tanto, los valores de la constante de adsorción linealizada (K_L) son usados para aproximar el retardo esperado.

Del ajuste a la ecuación de *Freundlich* se obtienen los valores de K_F y n . Para el Mn(II) con adsorción no lineal, estos valores se pueden determinar por la ecuación de *Freundlich* en su forma logarítmica, ver Ecuación 4.2, al graficar $\ln(S_a)$ contra $\ln(C_w)$, o por ajuste mediante mínimos cuadrados, y se resumen en la Tabla 6.

Estas gráficas se realizaron para valores de concentración inicial de Mn(II) en la solución de 2. mg/L y valores de pH entre 6.0 y 7.5 con el objetivo de cubrir el posible intervalo de pH comúnmente encontrados en el agua clarificada afluyente a los filtros.

Figura 14. Isotermas de adsorción en equilibrio a 20°C, representada mediante el modelo de Freundlich; para la adsorción de Mn(II) sobre Antracita recubierta con óxidos.



Los valores graficados de S_a están en unidades de mg adsorbidos de Mn^{2+} por gramo de adsorbente – antracita recubierta con óxidos -, los valores de C_w están en unidades de mg Mn^{2+} por litro de solución.

Las gráficas del $\log(S_a)$ vs. $\log(C_w)$ dan líneas rectas con pendientes (n) de valores 0.14, 0.37 y 0.81 lo que demuestra que la adsorción de Mn(II) en la antracita recubierta con óxidos es favorable (Tan *et al.*, 2008)

Debido a que el modelo de sorción en dos sitios se describe como un proceso lineal, se calculó una constante de sorción linealizada (K_L) de acuerdo con el enfoque de la secante, ver Ecuación 4.2, (Candela *et al.*, 2007).

Tabla 6. Parámetros de la isoterma de *Freundlich* para el medio recubierto con óxidos.

Parámetros de equilibrio	Sistema a pH=6.0	Sistema a pH=6.75	Sistema a pH=7.5
K_F (95% C.I.) L. g-1	0.3181 (0.3306, 0.3056)	0.7211 (0.6901, 0.7521)	1.055 (0.998, 1.112)
n (95% C.I.)	0.814 (0.7689, 0.8591)	0.3749 (0.3749, 0.3974)	0.1408 (0.1598, 0.1218)
Ajuste r^2	0.9931	0.9987	0.9998
Significancia F estadística	0.012	$8.8e^{-3}$	$3.4e^{-6}$

4.1.1.1 Efecto del pH sobre la adsorción del Mn(II) por antracita recubierta con óxidos. Diferentes trabajos, como el realizado por Knocke *et al.*, (1988), han demostrado una significativa capacidad de remoción de Mn(II) sobre mezcla de medios filtrantes recubiertos con óxido. Sin embargo, los autores no proporcionaron información cuantitativa específica sobre la capacidad de remoción

o de la manera cómo esta capacidad es afectada por variaciones en las condiciones de funcionamiento del tratamiento.

El considerar la influencia del pH sobre el proceso de adsorción constituye uno de los aspectos más importantes en el estudio de los procesos físicos-químicos que controlan la movilidad de los solutos a través del medio poroso (Poulsen y Bruun, 2000; Elzahabi y Yong, 2001). Los cambios de pH provocan variación en las condiciones de equilibrio en el medio y según los tipos de óxidos o hidróxidos presentes pueden o no favorecer los procesos de adsorción o liberación de los iones metálicos al medio. El pH controla o determina generalmente la carga de las partículas sólidas que forman el medio poroso y con ello favorece la adsorción de unos iones y la movilidad de otros. En el caso de los metales en el medio acuoso, el pH determina en muchos casos su movilidad pues son solubles en un determinado intervalo de pH precipitando al producirse su cambio (Tan, 1994; Ribet *et al.*, 1995; Laumakis, *et al.*, 1998).

Es bien conocido que el pH del sistema es una importante variable en el proceso de adsorción. La carga del adsorbato y el adsorbente también dependen del pH de la solución.

La carga de la superficie del óxido de manganeso es dependiente del pH de la solución por el intercambio con los iones H^+ . Los grupos de superficie de los óxidos de Mn son anfóteros y pueden funcionar como un ácido o como una base. La superficie del óxido puede protonarse o desprotonarse en respuesta a cambios en el pH de la solución (Han *et al.*, 2006).

Para verificar el comportamiento del proceso de adsorción en función del pH, se usaron tres pH característicos, que son los que generalmente tienen las aguas clarificadas en una planta de potabilización convencional. De acuerdo con los resultados del procesos de adsorción en los ensayos en discontinuo (Figura 13),

se ha podido observar que el pH es al parecer un factor principal que controla el proceso de adsorción del Mn(II) en el medio filtrante. De las isothermas de adsorción se ha encontrado que la cantidad de Mn(II) adsorbido incrementa con el incremento del pH o alcalinidad. Tal incremento en la adsorción puede ser atribuida al cambio favorable en la carga de superficie y en alguna medida, a la hidrólisis del adsorbente con los diversos cambios de pH. Como la carga de la superficie de los recubrimientos óxidos se hace más negativa con el incremento del pH, la superficie atrae el catión divalente para mejorar la adsorción. Además, la proporción de iones hidratados incrementa con el pH y estos pueden ser más fuertemente adsorbidos que los iones deshidratados. Luego estos dos efectos mejoran sinérgicamente la adsorción del Mn(II) a pH mayores (Sen *et al.*, 2002).

Como se muestra en la Figura 14, la remoción de Mn(II) depende del pH, incrementándose en el intervalo de pH de 6 a 7.5. Los parámetros característicos de la adsorción ajustados al modelo de *Freundlich* (K_F y n) que han sido presentados en la Tabla 6, muestran que para el sistema a los pH evaluados, el K_F , el cual es una medida del grado de afinidad del adsorbente por el adsorbato, incrementa con el incremento del pH, mientras que n decrece.

La masa adsorbida en la antracita recubierta con óxidos para un pH de 7.5 es 84 veces mayor que en la antracita recubierta con óxidos para un pH de la solución de 6.0, siendo el valor del coeficiente de reparto (K_F) 3 veces mayor a un pH de 7.5 comparado con el pH de 6.0. Esta diferencia entre los valores de K_F es, entre otros posibles factores, el resultado de la diferencia en el pH inicial de los sólidos del adsorbente. La razón tras el incremento en la capacidad de adsorción, K_F , con el incremento del pH es principalmente por un incremento en el número de sitios de superficie cargados negativamente. El otro coeficiente empírico de Freundlich, n , es encontrado ser menor que 1, para el sistema analizado a los diferentes pH fijados, esto puede deberse a que la adsorción toma lugar

principalmente por fuerzas atractivas de *van der Waals*. En este sistema, la adsorción es una interacción de especies adsorbentes con sitios de coordinación bien definidos (grupos OH de superficie) para formar complejos de superficie (Sen *et al.*, 2002).

La tendencia evidente en la Figura 14, es el aumento en la capacidad de remoción específica del Mn(II) sobre la superficie de antracita recubierta con óxidos, cuando aumenta el pH de la solución. Los resultados de este estudio son comparados favorablemente con las tendencias mostradas en los estudios realizados por Morgan Stumm (1964) y además consistente con lo reportado para suelos por otros investigadores (Mckenzie, 1980; Spark, 1995; Tan, 1992, 1994, Selim y Amacher, 1997). Específicamente en el trabajo de Mckenzie, (1980) se realizan ensayos de adsorción sobre la hematina y la goethita, comprobando que los mayores valores de adsorción del manganeso son para pH próximos a 7.

La capacidad de adsorción de los minerales formados por óxidos e hidróxidos de Mn ha sido evaluada por diferentes investigadores (Merkle *et al.*, (1996), (1997), (1997); Stahl y James, (1991)) y en todos los casos se ha podido comprobar que los mayores valores de adsorción se obtienen para los valores de pH entre 6 y 7. Lo que demuestra que el pH puede considerarse como el factor o parámetro principal que controla este proceso para el Mn(II), debido a la ausencia de minerales del grupo de las arcillas y al papel secundario que desempeñan los procesos de intercambio o quimisorción.

Los resultados obtenidos en este trabajo son coherentes con los de otras investigaciones en medios porosos ricos en hierro y manganeso (Spark, 1995; Payne *et al.*, 1998). En suelos o materiales porosos en condiciones aeróbicas, el manganeso precipita en la superficie de las partículas arcillosas y en los óxidos de Fe y Mn. En el proceso de precipitación en condiciones aerobias los metales precipitan asociados al manganeso. De manera general los óxidos de manganeso

tienen una alta capacidad para adsorber metales pesados debido a su gran superficie específica y alta carga negativa.

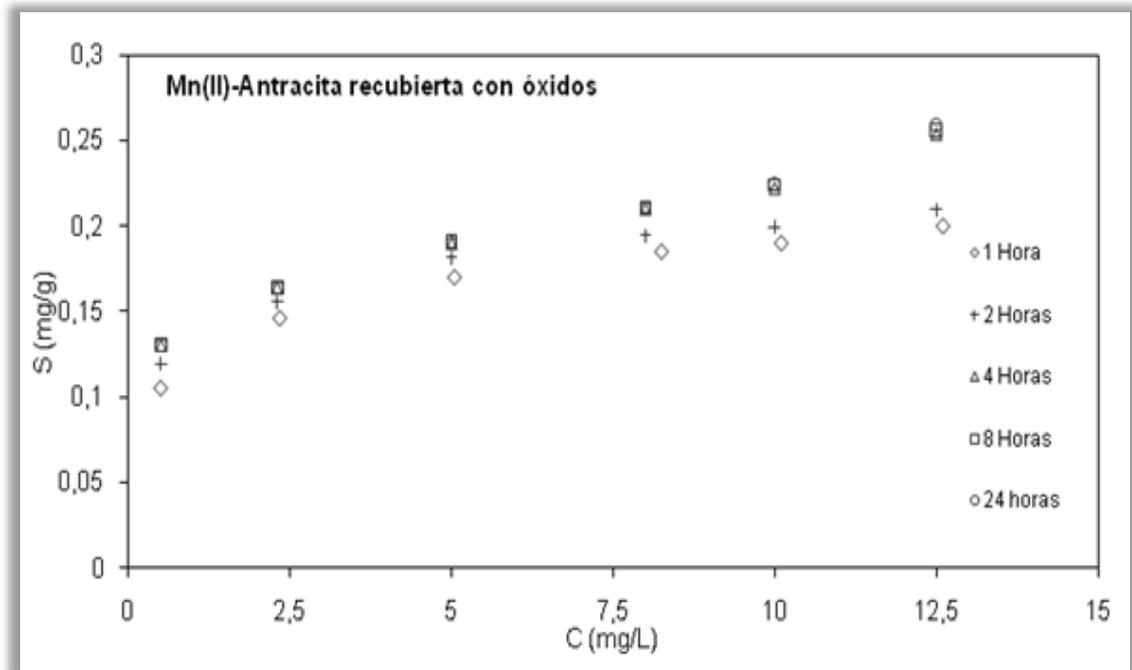
De manera general se puede apreciar que los procesos que afectan la movilidad de este metal en el lecho filtrante recubierto naturalmente con óxidos de Mn, depende de las propiedades físico-química del recubrimiento utilizado. Esta propiedad de adsorber metales, es una de las características que conceden a estos recubrimientos de óxidos sobre el lecho filtrante, de una planta de potabilización convencional, un valor añadido desde el punto de vista medioambiental y operativo en la posibilidad de ser utilizados para contribuir a la potabilización.

4.1.1.2 Cinética y capacidad máxima de adsorción. La isoterma de adsorción en función del tiempo se muestra en la Figura 15 en esta solamente se representan los puntos donde la masa del soluto no es adsorbida totalmente.

La Figura 15 muestra el resultado de la cantidad adsorbida para diferentes tiempos de contacto sólido-líquido en el sistema Mn(II)-Antracita recubierta con óxidos de Mn.

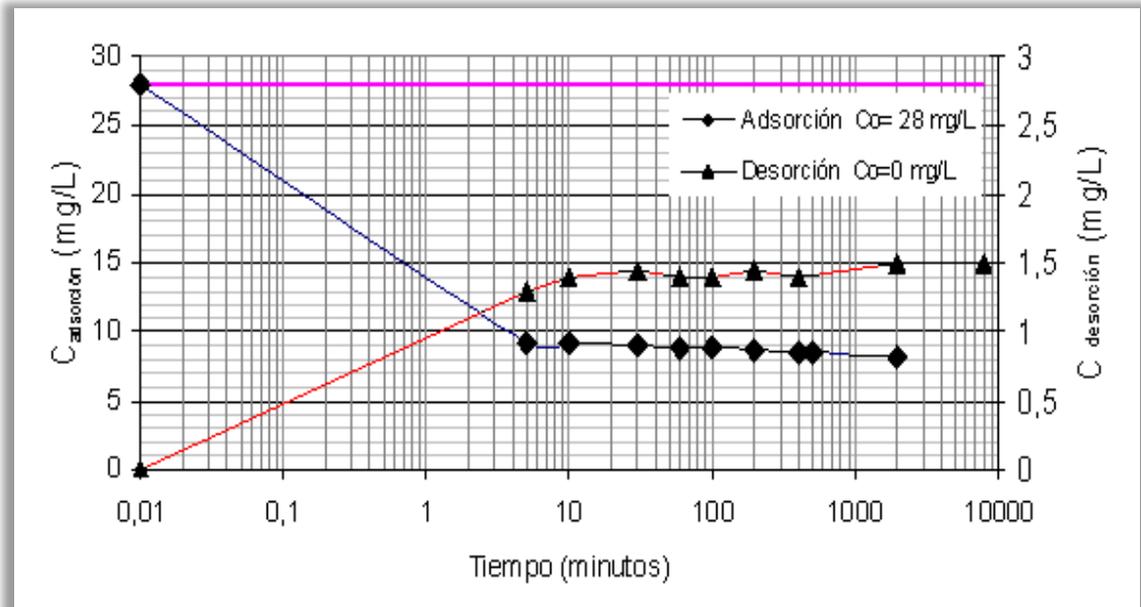
Se puede observar que la densidad de adsorción (mg de Mn(II) por gramo de antracita) incrementa con el tiempo de contacto y, en algún punto en el tiempo, alcanza un valor constante más allá del cual no se remueve más Mn(II) del ya removido. En este punto, la cantidad de Mn(II) desorbido de la antracita recubierta con óxidos se encuentra en un estado de equilibrio dinámico con la cantidad de Mn(II) adsorbido en la antracita recubierta con óxidos. La adsorción del 90% de la masa total del Mn(II) que retienen los óxidos de Mn ocurre prácticamente en las dos primeras horas, alcanzando el estado de equilibrio en unas cuatro a seis horas.

Figura 15. Isotherma de adsorción de Mn(II) para diferentes tiempos de contacto sólido-líquido en la antracita recubierta con óxidos.



Estos experimentos preliminares de la cinética indican que la adsorción del Mn(II) sobre los recubrimientos óxidos del lecho filtrante, es un proceso que ocurre en dos pasos: una adsorción rápida del catión sobre la superficie externa de la partícula adsorbente, seguido por una posible difusión intrapartícula, lenta, en el interior de las partículas. En el caso de los óxidos de Mn, la difusión intrapartícula ocurre en los microporos de los óxidos del recubrimiento de la antracita. Estos dos pasos en la remoción del Mn(II) pueden ser explicados y modelados como una adsorción ocurriendo dentro de dos tipos de sitios de enlace diferentes, sobre la partícula adsorbente. Similares resultados han sido obtenidos por otros investigadores (Sen *et al.*, 2002).

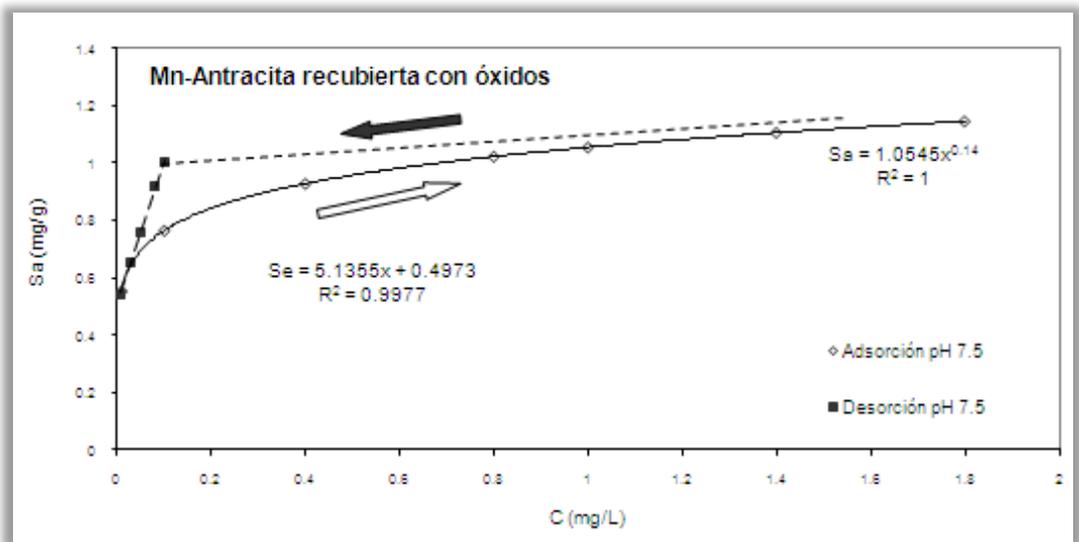
Figura 16. Evolución de la concentración del agua en función del tiempo durante los procesos de adsorción y desorción del Mn(II).



4.1.1.3 Adsorción instantánea en un sistema cerrado -ensayos en discontinuo-. Para evaluar la adsorción instantánea se consideró la masa adsorbida por la fase sólida en un periodo de tiempo de 5 minutos. De acuerdo con Selim y Amacher, (1997), considerando los modelos de adsorción de dos sitios, se puede suponer instantánea a los procesos que ocurren en minutos o en horas, pues el movimiento de la fase líquida por el medio poroso es muy lento. Sin embargo, desde el punto de vista químico se denomina así al proceso que ocurre instantáneamente (en fracciones de segundo). A los 5 minutos el 60% de la masa total de Mn(II) de la solución que puede adsorber el recubrimiento óxido ha sido adsorbido. Se puede apreciar que en el proceso de desorción ocurre también muy rápidamente.

4.1.2 Isoterma de desorción del Mn(II). De acuerdo a la forma de la curva que describe la isoterma, esta se clasifica como una isoterma tipo "h" según la clasificación de Giles *et al.*, (1960). Las isotermas de adsorción con forma de "h" son indicativas de una gran afinidad entre el soluto y el adsorbente. Según los estudios de Sparks, (1995), este tipo de isotermas en ocasiones apuntan a la formación de complejos en el proceso de adsorción. Los 5 puntos de la isoterma de desorción en la Figura 17 , se corresponden con el proceso de desorción de los 5 puntos de la parte superior de la isoterma de adsorción.

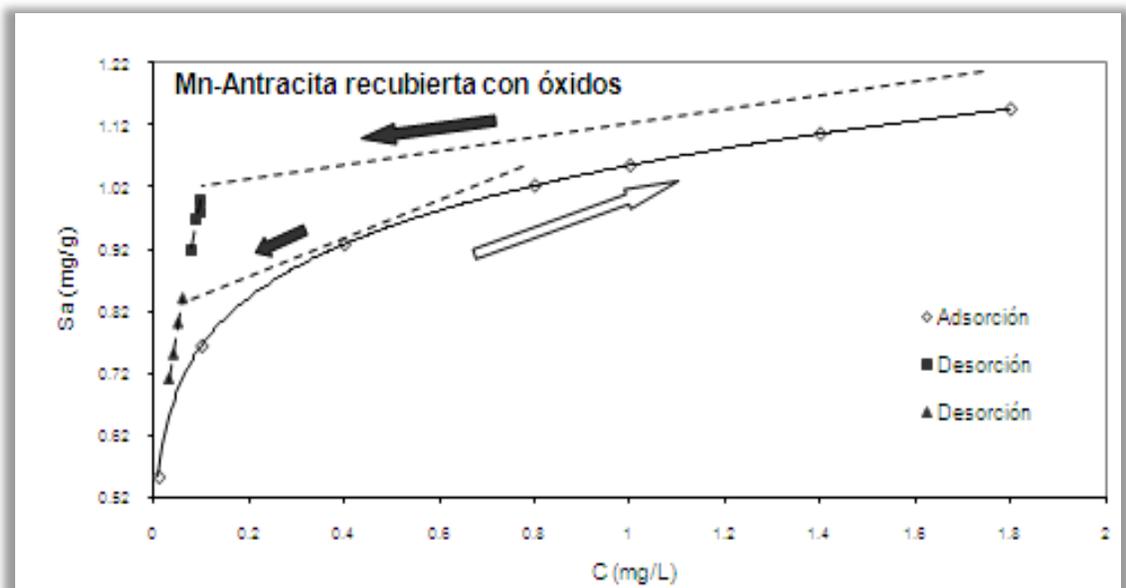
Figura 17. Isoterma de adsorción y desorción del Mn(II) en la antracita recubierta naturalmente con óxidos.



La desorción es lineal en todos los casos. Este tipo de comportamiento es indicativo de la existencia de un equilibrio entre la masa que hay en la solución y la del adsorbente, sin que se pueda definir una fuerza específica de unión entre el soluto y la del adsorbente. En este caso la masa adsorbida es dependiente de la concentración de soluto, de las condiciones físico-químicas del medio y de las propiedades cinéticas del soluto.

En la Figura 18, se puede apreciar la irreversibilidad del proceso de adsorción. El ensayo se ha realizado a partir de dos puntos de la isoterma de adsorción. La variación de la masa retenida depende en parte del punto de partida de la isoterma de adsorción. Esto permite asegurar que la adsorción efectiva que tiene un medio poroso depende del valor de la concentración inicial que se haya usado en el ensayo de adsorción. El lecho filtrante utilizado en el proceso de adsorción en contacto con una solución acuosa, es capaz de liberar una determinada masa de soluto. El proceso de liberación depende de los ciclos de lavado a que se ha sometido el adsorbente, pero en todos los casos se observa que existe una cantidad de soluto que no es cedida al medio acuoso, a la que se denomina *adsorción efectiva*.

Figura 18. Histéresis del proceso de adsorción/desorción del Mn(II) en la antracita recubierta con óxidos para un pH de 7.5 a partir de dos puntos diferentes de la isoterma de adsorción.



Estos resultados muestran la existencia de histéresis en el proceso de adsorción y desorción, al menos para los valores de concentración y pH analizados en este estudio. La causa que el proceso de desorción sea lineal es el resultado de la escasa masa de Mn(II) que libera la fase sólida al medio acuoso debido a la histéresis del proceso, lo que genera una solución con muy baja concentración.

Normalmente en los casos de desorción estudiados para metales pesados en suelos, donde la masa del soluto cedida al medio acuoso es muy baja, la isoterma de desorción es generalmente lineal (Selim y Amacher, 1997).

4.1.3 Discusión de los resultados en los ensayos en discontinuo. De los ensayos de adsorción-desorción realizados en el laboratorio con el Mn(II) se puede deducir que el equilibrio se alcanza, para un periodo inferior a las 6 horas. El hecho que los medios filtrantes recubiertos con las superficies de óxidos metálicos presenten una gran capacidad de adsorción es debido a la existencia de una gran superficie específica de las partículas que lo forman, esta capacidad de adsorción de Mn puede estar favorecida además por una CIC (capacidad de intercambio catiónico), así como un mayor pH.

A partir de los resultados de adsorción se deduce que esta ocurre en un tiempo relativamente corto. El hecho que la adsorción sea tan rápida permite suponer que la mayor parte de la masa adsorbida es por causas puramente físicas, donde la adsorción por fuerzas electrostáticas (carga de las partículas o potencial zeta) es la que juega el papel fundamental en el proceso de adsorción, junto con los procesos de intercambio, pues la capacidad de intercambio catiónico de los óxidos de manganeso incrementa linealmente con el pH para intervalos de pH entre 3 y 7.5 (Murray, 1975; Balistrieri y Murray, 1982). El hecho que estos recubrimientos óxidos sobre la antracita presenten una gran capacidad de adsorción es debido a la existencia una gran superficie específica de las partículas que lo forman (mayor cantidad de Mn amorfo).

4.2 RESULTADOS Y DISCUSIONES PARA LOS ENSAYOS EN CONTINUO EN EL LABORATORIO

Es importante señalar que los resultados obtenidos del transporte de solutos en columnas de antracita recubierta con óxidos a escala de laboratorio no representan las condiciones de transporte de soluto en condiciones reales, pero nos permite tener una estimación de la magnitud o intervalo en los que se pueden encontrar estos parámetros. Por ejemplo, los coeficientes de dispersión (D) obtenidos en ensayos de laboratorio con muestras alteradas o no dan resultados inferiores al de los trabajos realizados en campo. En muchos casos son menores, con diferencias entre uno o dos órdenes de magnitud con relación al medio natural (Fetter, 1999).

Los estudios experimentales de flujo y transporte en columna son muy útiles en estudios de cinética del comportamiento de diferentes solutos, pues en estos ensayos son eliminadas rápidamente las especies desorbidas y evitan la reacción con el adsorbente. Por otro lado, los ensayos de flujo son utilizados para investigar los procesos de adsorción-desorción en condiciones de no equilibrio (precipitación, desorción, degradación de los solutos, etc.). Estos dispositivos permiten realizar ensayos de forma repetitiva con muy buenos resultados en solutos conservativos y además variar las condiciones de flujo, las características de empaquetamiento de la columna y las concentraciones de los diferentes solutos. Es de anotar que estos métodos también presentan ciertas limitaciones: a) los procesos de transferencia de masa tienen una capacidad limitada, b) en el caso de los solutos, su repetitividad está condicionada a los cambios que se realizan en el material utilizado para cada ensayo (empaquetamiento de la columna, composición), c) los resultados pueden inducir a errores en la interpretación de los procesos que controlan la cinética de los solutos analizados en condiciones de campo.

Para tener una aproximación del coeficiente de dispersión del medio filtrante -la antracita recubierta con óxidos de Mn- se efectuaron diferentes ensayos de adsorción-desorción con flujo continuo a través de columnas en el laboratorio. Se realizaron ensayos para estudiar el comportamiento del Mn(II) en diferentes condiciones de flujo y determinar los efectos de la adsorción y desorción en función del tiempo de tránsito del contaminante en el medio. Los ensayos de flujo y transporte se realizaron con un trazador orgánico conservativo (Pentafluorobenzoato sódico, APFB) y el metal (Mn(II)) objeto de estudio.

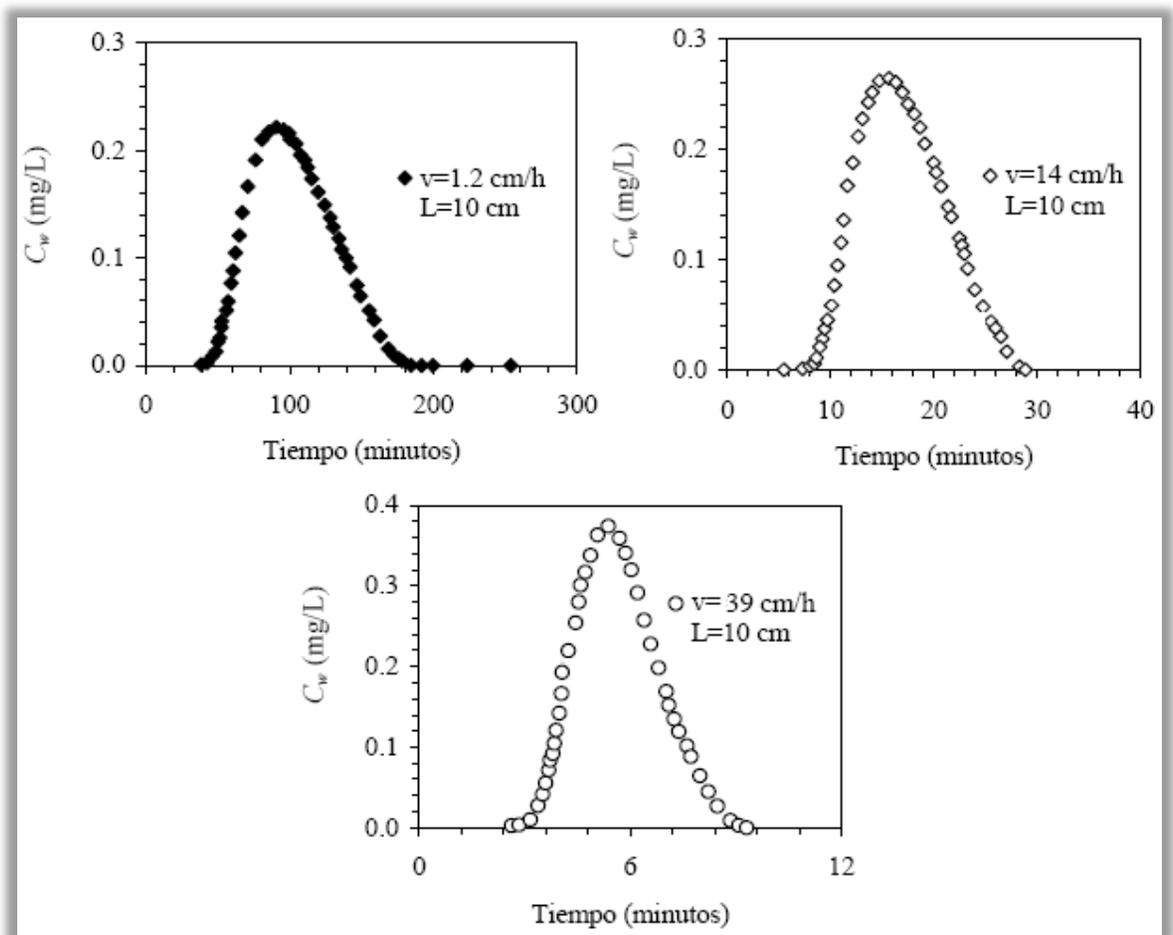
4.2.1 Ensayos de flujo y transporte del trazador en columnas de antracita recubierta naturalmente con óxidos. Los ensayos de flujo y transporte en columnas se realizaron con un trazador orgánico conservativo para caracterizar las propiedades hidrodinámicas del lecho filtrante empacado, y con el metal Mn(II), con el fin de evaluar el grado de retención y transporte en el lecho filtrante de antracita recubierta con óxidos de manganeso.

Los ensayos de flujo descritos a continuación se realizaron a diferentes velocidades (1.2, 14 y 39 cm/h) la elección de estas velocidades es resultado de los ensayos de adsorción en discontinuo donde se comprobó que para un periodo de 4 horas se había alcanzado al parecer el estado de equilibrio en el metal estudiado. Con estas velocidades se garantizan tiempos de tránsito entre 5 minutos y 8 horas. La velocidad más pequeña empleada es algo superior a la permeabilidad real del medio poroso.

- Interpretación de los resultados del ensayo de flujo con el trazador APFB: Los estudios de flujo con trazador APFB se realizan como paso previo al ensayo de flujo y transporte del metal, Mn(II). En este caso se ha empleado el APFB que es un soluto orgánico conservativo que no se adsorbe en el medio. Este trazador ha sido empleado a nivel de campo por Becker y Shapiro, (2000) y a nivel de laboratorio por Álvarez *et al.*, (1995), con recuperaciones de la masa superiores al

90%. El ensayo de trazador con el APFB se realiza para usarlo como referencia en el análisis de las curvas de paso del metal que se está estudiando, permite identificar lo apropiado del modelo de no equilibrio de dos sitios, y determinar las propiedades hidráulicas de la columna, tales como el número de Peclet (P) y el coeficiente de dispersión (D), parámetros necesarios para los modelos que empleamos en el capítulo anterior.

Figura 19. Curva de llegada del trazador APFB en el medio filtrante.



v : es la velocidad, A_p : ancho del pulso en volúmenes de poro, L : longitud de la columna en centímetros

Para cada columna de antracita recubierta con óxidos en que se realiza el ensayo con el Mn (II), se realizó primeramente el ensayo de trazador para la misma velocidad de flujo, obteniendo la curva de paso del APFB. El análisis de la curva de paso realizada por el método de los momentos, permitió deducir las condiciones en que se realizó el ensayo y comprobar que existen condiciones de no equilibrio.

Los resultados de los ensayos de trazador muestran un pico en la curva de paso del trazador (Figura 19 y Figura 20). La existencia de un pico máximo en la curva de llegada del trazador es un indicativo que el flujo circula por la porosidad efectiva. La existencia de un solo pico y la pequeña desviación del centro de la masa con relación a un volumen de poros, muestran que no existe flujo preferencial y la ausencia de fenómenos o procesos físicos que demuestren la existencia de condiciones de no equilibrio. Los resultados del análisis de los momentos de las curvas que se representan en la Figura 19, se muestran en la Tabla 7.

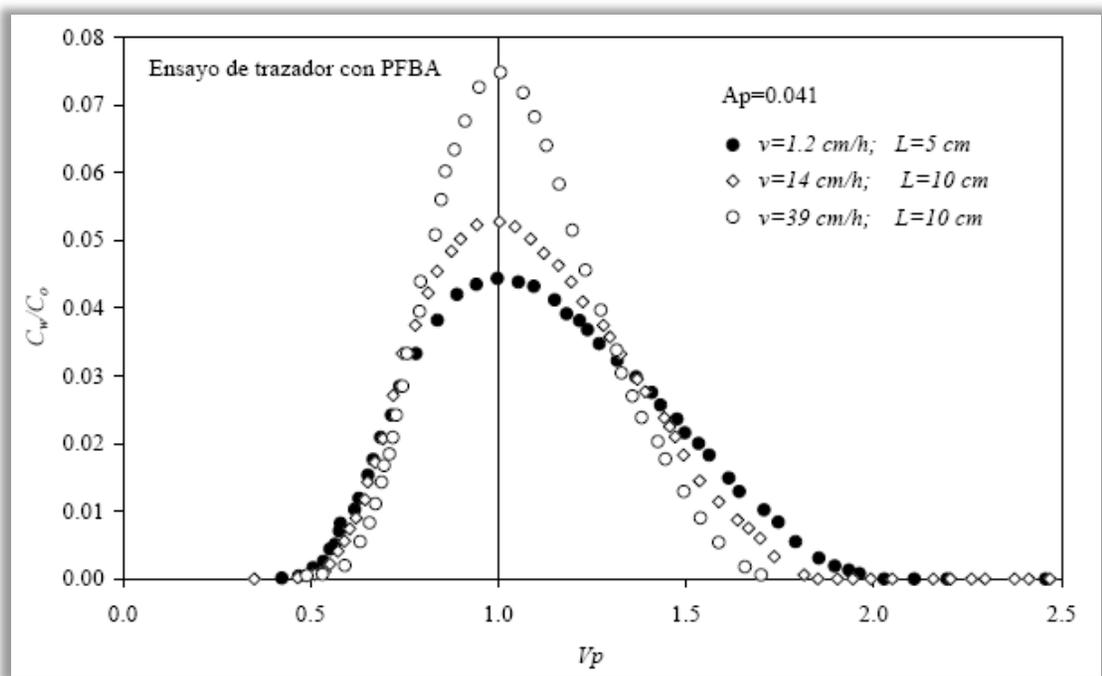
Tabla 7. Análisis de los momentos curvas de paso del trazador APFB

Medio filtrante	Longitud de la columna (cm)	Velocidad (cm/h)	C_0 (mg/L)	T_{iny} (min)	$m_{0,t}$ (mg · min ⁻³ L ⁻³)	$m_{1,t}$ (mg · min ² L ⁻³)	$\mu_{1,t}$ (min)	$\mu_{2,t}$ (min ²)	$\mu_{3,t}$ (min ³)
Antracita recubierta con óxidos	5	1.2	5	3.8	16.03	1643	102.4	725.7	6164.9
	10	14		0.65	2.84	48.2	8	1	0
	10	39		0.22	1.06	6.05	16.95	12.36	19.94
							5.65	2.86	0.41

T_{iny} : Tiempo de inyección

La masa de APFB recuperada es superior al 96% en los ensayos. En ninguno de los ensayos efectuados se ha comprobado una pérdida importante de la masa inyectada por lo que se puede asegurar que el APFB no sufre ningún tipo de proceso de adsorción o degradación en el medio poroso. La diferencia entre la masa inyectada y la recuperada se debe a las limitaciones instrumentales en la detección de bajas concentraciones del trazador. Para estas condiciones de flujo hemos comprobado que el APFB se comporta como un soluto conservativo y que el transporte puede ser descrito por la ecuación de flujo que rige el transporte de soluto por advección-dispersión.

Figura 20. Curva de llegada del trazador PFBA.



v : es la velocidad, A_p : ancho del pulso en volúmenes de poro, L : longitud de la columna en centímetros.

Tabla 8. Análisis de la curva de paso del trazador APFB normalizada. (Figura 20)

Medio Filtrante	Longitud de la columna (cm)	Velocidad (cm/h)	Ancho del pulso (Vp)	Centro de la masa de (Vp)	Pico máximo (Vp)
Antracita	5	1.2	0.041	1.119	1.003
recubierta	10	14	0.041	1.060	1.002
con óxidos	10	39	0.041	1.015	0.992

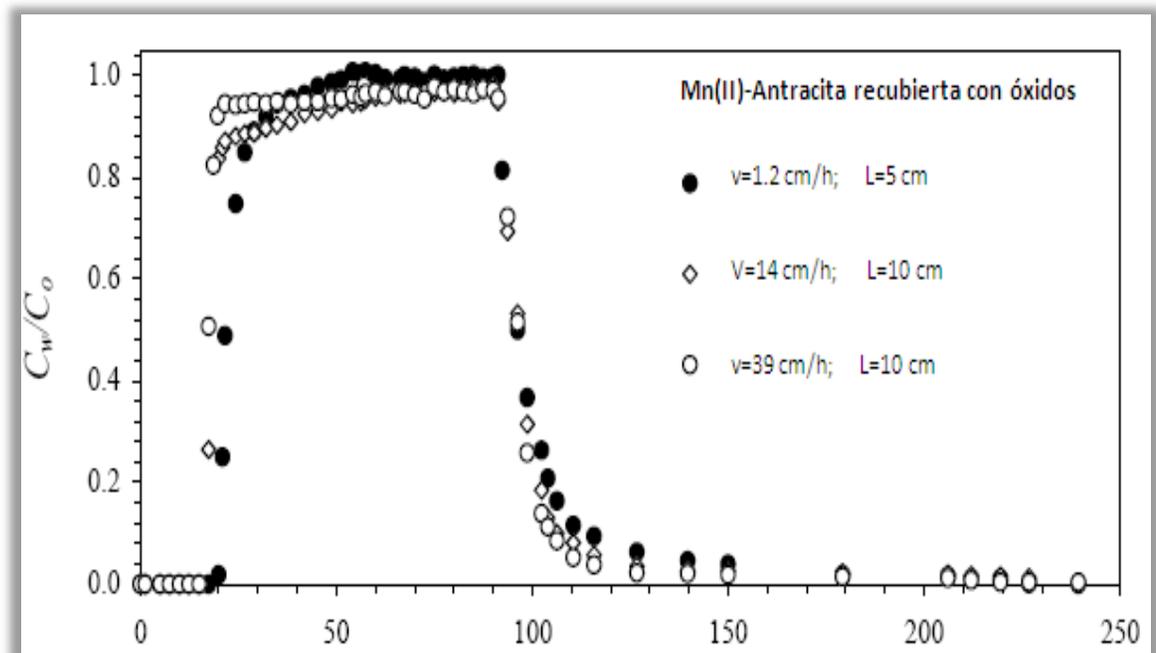
4.2.2 Ensayos de flujo y transporte del Mn(II) en columnas de antracita recubierta naturalmente con óxidos. En trabajos experimentales con suelos a nivel laboratorio y de campo (Selim y Amacher, 1997; Wang, *et al.*, 1998; Smith *et al.*, 1998) se ha observado que la adsorción local e instantánea de los metales pesados no suele ocurrir para toda la masa del soluto, y por tanto, este proceso se desarrolla en condiciones de no-equilibrio, debido a la histéresis de los procesos de adsorción y a las condiciones de flujo de medio. Sin embargo, los estudios de transporte de contaminante en los lechos filtrantes recubiertos naturalmente con óxidos, de una planta de potabilización convencional, teniendo en cuenta las condiciones de no-equilibrio son escasos.

El hecho que la isoterma de adsorción del Mn(II) en el lecho filtrante recubierto con óxidos no sea lineal indica que el coeficiente de reparto (K_d) y el factor de retardo (R) no son constantes, por lo que afectan la curva de paso o llegada del Mn(II) generando una gran cola. Estos resultados pueden inducir a falsas valoraciones en la evaluación de la curva de paso o llegada de éstos a través de la columna de antracita si no se tiene una correcta caracterización del medio poroso. En todos los ensayos se ha prolongado la inyección el tiempo suficiente como para que la concentración y el pH a la salida del efluente sean iguales a los de entrada.

4.2.2.1 Resultados de los ensayos de flujo y transporte con adsorción y desorción de Mn (II). Como se puede ver en la Figura 21, para los casos de ensayos de flujo y transporte del Mn(II) con procesos de adsorción-desorción el comportamiento de las curvas de llegada siempre presentan un ascenso bastante vertical en el proceso de adsorción y una caída inicialmente vertical de la curva en el proceso de desorción y una gran cola, donde en ninguno de los casos en que se ha parado el ensayo se ha logrado llegar al valor cero de concentración del soluto efluente.

En la Figura 21, se aprecia con claridad que la masa de Mn(II) adsorbida por la antracita recubierta con óxidos es grande (Tabla 9). De la curva de llegada del Mn(II) se puede concluir que el proceso de desorción es mucho más lento que el proceso de adsorción.

Figura 21. Curvas de llegada del Mn(II), a través de la columna de antracita recubierta con óxidos para diferentes velocidades de flujo.



v : es la velocidad, L :longitud de la columna en centímetros

Tabla 9. Características del ensayo de flujo y transporte de Mn(II) con procesos de adsorción-desorción en la antracita recubierta con óxidos.

Medio filtrante	Metal	V_{pi}	V_{pd}	V (cm/h)	C_o (mg/L)	C_f (mg/L)	S_{in} (mg)	S_{er} (%)	S_{max} (mg/kg)	S_{ret} (mg/kg)
Antracita recubierta con óxidos	Mn(II)	91	127	1.2	267	0.027	293.7	84.3	2285	1981
				14		0.90		89.1	2067	1375
				39		1,02		90.22	1981	1233

V_{pi} : volumen de poros de inyección (adsorción); V_{pd} : volumen de poros de inyección de solución sin soluto (desorción); v : velocidad; C_o : concentración inicial; C_wf : concentración final; S_{in} : masa inyectada; S_{er} : por ciento de masa recuperada; S_{max} : Adsorción máxima que se alcanza en el ensayo; S_{ret} : masa retenida al acabar el ensayo.

En este caso se puede apreciar que al parecer para la velocidad de flujo de 1.2 cm/h la zona de adsorción se satura ($C/C_o \approx 1$) para un valor de $V_p=50$.

La masa adsorbida representa la masa retenida en el momento de finalizar el ensayo de flujo.

4.2.2.2 Discusión de los resultados de los ensayos de flujo y transporte con adsorción y desorción del Mn(II). La gran capacidad de adsorción del lecho filtrante recubierto con óxidos implica un importante valor de retraso, este aspecto es positivo desde el punto de vista del proceso de potabilización pues muestra la capacidad de estos medios recubiertos con óxidos para retener y retardar el paso de este metal a través de su matriz.

La existencia de un valor de retardo (R) muy grande no justifica la asimetría observada en todas las curvas de llegada o paso del soluto (contaminante) existente en los ensayos de flujo realizados (Figura 21). La existencia de esa asimetría es debida a las condiciones de no-equilibrio, entre el soluto en la

solución acuosa y la matriz de los óxidos en el medio poroso, en que se desarrollan los ensayos de flujo y transporte.

En todos los ensayos de flujo con el APFB no se ha observado el fenómeno de asimetría que se muestra en el metal estudiado, por lo que los efectos de la dispersión pueden ser considerados como despreciables. En estas condiciones todo parece indicar que el flujo está controlado por la advección.

Las curvas de paso del Mn(II) muestran un comportamiento no ideal con una gran cola y asimetría, mostrando además la existencia de condiciones de no equilibrio en los procesos de sorción. La gran adsorción que presenta este medio filtrante recubierto con óxidos para el caso del Mn(II) está controlada por la presencia de óxidos e hidróxidos de Mn que se caracterizan por presentar valores de carga negativa en sus partículas para pH superiores a 2.

El hecho que la adsorción ocurra muy rápidamente es un indicativo que la adsorción del Mn(II) está controlada por la adsorción física, debido a las fuerzas electrostáticas en la superficie de las partículas sólidas; además la capacidad de intercambio catiónico de estos residuos es muy baja (8 a 10 mg/100 g de antracita sólido), lo que nos indica que la quimisorción desempeña un papel secundario.

La existencia de adsorción de este metal implica un factor de retardo en el paso del contaminante superior a uno ($R > 1$). De manera general, la existencia de un R mayor que uno no justifica la existencia de la gran cola que se observa en todos los ensayos realizados, sino que este fenómeno está condicionado por la presencia de un flujo y transporte de soluto no ideal o la existencia de condiciones de "no-equilibrio" en la matriz porosa durante la realización del experimento.

De acuerdo con los resultados de ensayos *Discontinuos* y los de flujo y transporte de contaminantes (*Continuo*), parece obvio que en el caso del proceso de

adsorción-desorción del metal estudiado no se puede considerar la existencia de condiciones de equilibrio. Para poder explicar este tipo de fenómenos se necesita necesariamente de modelos que incluyan las condiciones cinéticas no lineales que describan los procesos de adsorción-desorción.

El fenómeno de la cola y asimetría de la curva de llegada resultado de los ensayos de flujo y transporte con procesos de adsorción-desorción (Figura 21) es mucho más evidente en el soluto para las menores velocidades.

4.3 DETERMINACION DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO

4.3.1 Determinación de K_L y R para los modelos de dos sitios. En el caso del trazador conservativo usado en esta investigación, el valor de R es la unidad porque $K_d = 0$

Del ajuste a la ecuación de Freundlich, se obtienen los valores K_f y n necesarios para estimar el valor inicial de R , para el Mn(II), que se introduce en el modelo de dos sitios. Los valores de K_L y R_L , encontrados por el método de la secante, para el metal empleado en los ensayos de flujo y transporte se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores de K_f , n , K_L y R_L

Medio filtrante	Metal	L (cm)	ρ (g/cm ³)	θ (cm ³ /cm ³)	C_w (mg/L)	n	K_f	K_L	R_L
Antracita recubierta con óxidos	Mn(II)	10 5	2.17	0.61	5	1.14	8.66	9.88	36.15

4.3.2 Determinación del valor D , P , w y β . Los valores de P y D se han obtenido de los ensayos de flujo y transporte de solutos realizados con el trazador Pentafluorobenzoato (APFB), ajustado la curva del trazador con el modelo de equilibrio local. Los parámetros de entrada en este modelo son el ancho del pulso (A_p), P y R . A partir del valor de P se obtiene el valor de D . El valor de R es considerado igual a uno pues el APFB es considerado un soluto ideal (conservativo) y el ancho del pulso (A_p) es conocido de los ensayos de flujo.

Para la determinación del valor de β (fracción a la que ocurre la adsorción instantánea) un valor inicial para comenzar el ajuste al modelo lo representa el valor de βR ; cuando $R = 1$, este valor se corresponde con el volumen de poros en el que aparece por primera vez el trazador, en el caso de que la dispersión hidrodinámica sea despreciable (Parker y Van Genuchten, 1984).

El valor de β en este caso se ha determinado aproximadamente a partir de los ensayos en discontinuo, pues se corresponde con la fracción de la masa del soluto que alcanza el equilibrio instantáneamente. Existen diferentes modelos para el ajuste matemático de ese parámetro (Álvarez *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 1998).

El valor del *número de Damkholer* (w) representa la relación entre el tiempo de residencia y el tiempo en que ocurre la adsorción en la matriz sólida del medio poroso estudiado. Si se conoce el tiempo para el que ocurre la adsorción en un determinado medio se puede calcular su valor, pues el tiempo de tránsito lo determina la velocidad a que se realice el ensayo de flujo y transporte. En este caso para determinar el valor del número de Damkholer se ha estimado un valor inicial a partir de los ensayos de adsorción en función del tiempo realizados con el metal Mn(II).

4.4 SIMULACION Y VALIDACION DEL MODELO DE DOS SITIOS PARA LA REMOCION DE Mn(II)

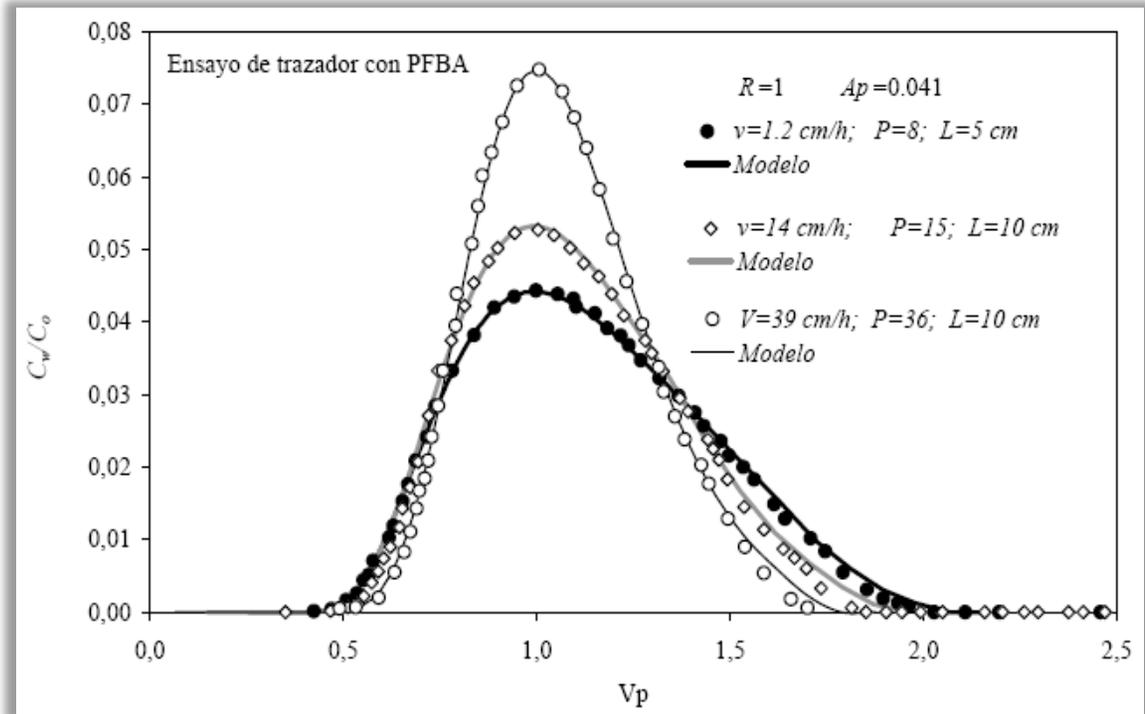
Se uso el programa de simulación gPROMS (general Process Modelling System) que utiliza lenguaje de alto nivel para la descripción deL proceso matemático.

Dentro de esta familia de métodos, gPROMS permite especificar el tipo de método de aproximación espacial (diferencias finitas, incrementos finitos, etc), así como también la granularidad (número de incrementos, número de elementos finitos, etc).

En cuanto a los métodos de resolución, gPROMS puede emplear la familia de métodos numéricos conocida como “métodos de líneas”, lo que implica una discretización de las ecuaciones distribuidas con respecto a todos los dominios espaciales, resultando un conjunto mixto de ecuaciones algebraicas y diferenciales dependientes del tiempo.

4.4.1 Análisis de los resultados del ajuste de las curvas de paso del Pentafluorobenzoato. La determinación de las características de las columnas se realizó mediante los ensayos con trazador. Se puede ver que la curva de paso del trazador presenta un solo pico y es casi simétrica y sigmoideal, lo que permite asumir que el empaquetamiento de la columna es homogéneo y el ensayo se desarrolla en condiciones de equilibrio, así la simulación numérica se puede realizar con la ecuación de flujo, para condiciones de equilibrio. El factor de retardo en estas condiciones es igual a uno y el máximo de la curva de paso se encuentra muy próximo a la unidad, ver Tabla 11.

Figura 22. Comparación de los resultados del ajuste de los ensayos de flujo y transporte del APFB en las columnas de antracita recubierta con óxidos



El ajuste de P se ha realizado con la solución analítica de Brenner, (1962), mediante el uso del modelo UFBTC-1, en una dimensión. En todos los casos se aprecia un buen ajuste del modelo a los resultados experimentales. Estos resultados son indicativos de que el flujo y transporte del APFB por la matriz de los medios filtrantes no están afectados al parecer por ningún tipo de proceso físico-químico.

Las curvas de llegada del APFB, a las diferentes velocidades del agua en los poros, muestran una forma simétrica y bien representada por la simulación del modelo de equilibrio, y el modelo de no equilibrio produjo la misma predicción. Por tanto, puede decirse que no existe una región de agua inmóvil, y que la interpretación de un modelo de no equilibrio en dos sitios, más que el modelo de

no equilibrio en dos regiones, es adecuado para analizar la curva de ruptura del Mn(II) (Sparks 1999).

Tabla 11. Características de la columna en el ensayo de flujo del APFB (condición de flujo estacionario, medio isótropo y en condiciones de equilibrio) y parámetros del modelo de equilibrio local.

Medio filtrante	Φ (cm)	L (cm)	ρ (g/cm ³)	θ (cm ³ /cm ³)	v (cm/h)	D (cm ² /min)	P	R
Antracita recubierta con oxidos	1.6	5	2.17	0.61	1.2	0.012	8	1
		10			14.0	0.153	15	1
		10			39.0	0.180	36	1

Donde Φ : es el diámetro de la columna L : es la longitud de muestra de lecho filtrante; ρ : es la densidad seca del lecho; θ : es el contenido volumétrico de agua; D : es la dispersión; P : es el número de Peclet; R : es el factor de retardo; v : es la velocidad.

Los valores de P y D de los ensayos de flujo y transporte realizados en el medio filtrante dependen de la velocidad. El hecho de que la curva de paso del trazador APFB en su salida sea tan vertical es indicativo que el flujo está controlado por la advección, fundamentalmente en el ensayo a velocidad más elevada.

El número de Peclet es una medida de la advección frente al flujo dispersivo, en este caso se ha podido comprobar que a mayor velocidad aumenta la dispersión. En todos los casos evaluados el flujo es mayoritariamente controlado por la advección. Este valor de la dispersión tan pequeño nos muestra una mayor aproximación al flujo pistón. Se puede apreciar que a menores velocidades se produce un incremento de la cola en la curva, las cuales son ligeramente inferiores a las obtenidas en la simulación (velocidad 1.2 y 14 cm/h).

El máximo de la curva de llegada del trazador en todos los casos se encuentra ligeramente a la derecha del valor de un volumen de poros, lo que puede ser indicativo de existencia de un pequeño retraso por difusión en el recubrimiento de óxido sobre la antracita, ver la Figura 22.

En todos los ensayos, el modelo de equilibrio local se ajusta muy bien a los datos experimentales. Las mayores dificultades del ajuste se encuentran en la cola donde generalmente el modelo queda por encima de los datos experimentales.

4.4.2 Análisis de los resultados de la simulación de la curva de llegada del ensayo de flujo y transporte del Mn(II). En la simulación de los ensayos de flujo y transporte hay que introducir los valores de la concentración del soluto y el tiempo, la concentración inicial del soluto, R , P , y w . En la simulación siempre se parte de un valor inicial para cada parámetro de entrada. El valor inicial de R es el obtenido con los parámetros del modelo de Freundlich a partir del ajuste de las isotermas de adsorción del Mn(II) como resultados de los ensayos en discontinuo. En el caso del número de Peclet se utilizarán los valores obtenidos en los ensayos de trazador para cada una de las velocidades. Los valores de los restantes parámetros se ajustarán de acuerdo a los valores estimados a partir de los datos disponibles.

Los ensayos de flujo y transporte del Mn(II) en la antracita recubierta con óxidos se han realizados con inyección en continuo de 91 volúmenes de poro de solución con el soluto para el proceso de adsorción y con inyección en continuo de 127 volúmenes de poro de solución sin soluto en el proceso de desorción. El procedimiento ha sido siempre el mismo para las diferentes velocidades con el objetivo de tratar de saturar los sitios de adsorción y poder comparar los resultados.

En los análisis de simulación no se consideró degradación del soluto, sin embargo las curvas de ajuste no se separaron de los datos experimentales.

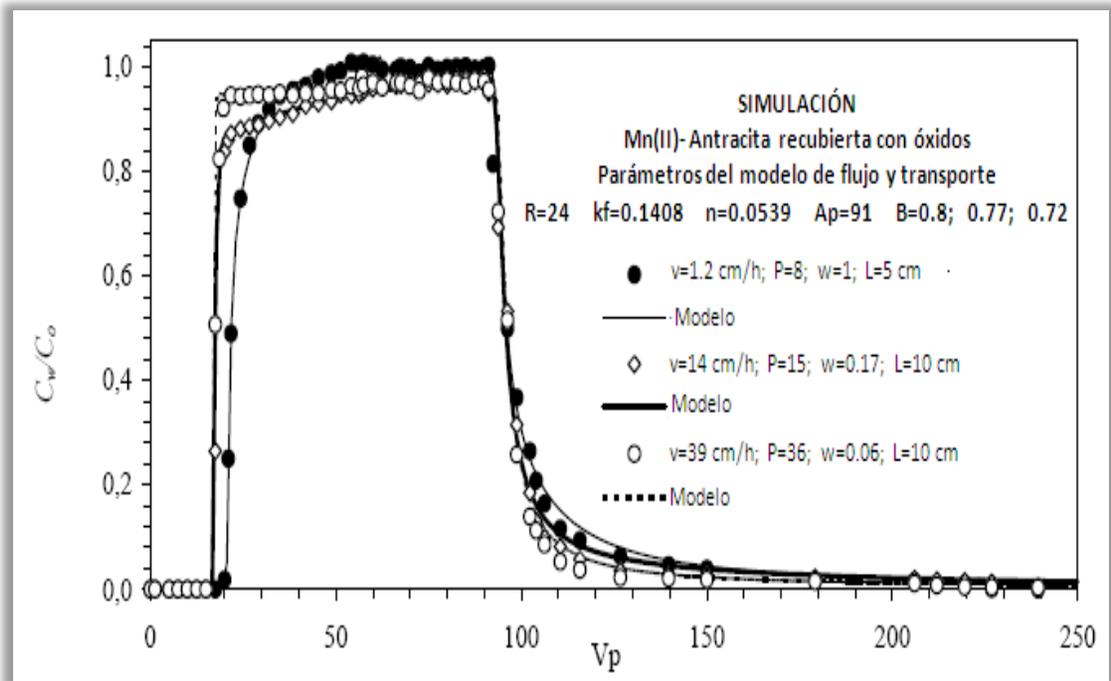
4.4.2.1 Ensayo de flujo y transporte del Mn(II) con procesos de adsorción y desorción. En la curva de llegada del Mn(II) se puede apreciar, por el valor de R igual a 24, que el medio filtrante (antracita recubierta con óxidos) presenta una gran capacidad de adsorción de este metal. En la Figura 23 se ilustra que la saturación de los sitios de adsorción ($C/C_0=1$) es afectada por la velocidad de flujo.

La simulación de la curva de paso del Mn(II) en el medio filtrante recubierto con óxidos, con el modelo de dos sitios que incluye las condiciones de adsorción no lineal y no equilibrio (histéresis del proceso de adsorción) presenta un buen ajuste, siendo menos preciso en la parte del proceso de desorción, ver Figura 23.

Para el caso del Mn(II), el valor de R es muy superior al que se obtiene para el APFB ($R=1$). Esta diferencia es debido a la existencia de condiciones de flujo y transporte no ideales.

La adsorción en el medio filtrante recubierto con óxidos presenta una isoterma de adsorción no lineal que generalmente es indicativa de condiciones no ideales o de "no equilibrio" en los procesos de adsorción en condiciones de flujo y transporte de solutos. Los resultados del ensayo de flujo y el valor de los parámetros de modelo β y w confirman estas condiciones durante la realización del ensayo de flujo y transporte del manganeso para las velocidades de 14 y 39 cm/h en el medio poroso. Cuando el valor de w es menor que uno, según los diferentes estudios consultados de equilibrio (Sparklet *et al.*, 1975, Parker y Van Genuchten, 1984; Álvarez *et al.*, 1995; Álvarez *et al.*, 2001), es un indicativo de la existencia de un proceso de flujo y transporte en condiciones no ideales.

Figura 23. Simulación de la curva de paso del Mn(II) en la antracita recubierta con óxidos, con el modelo de dos sitios: que incluye las condiciones de adsorción no lineal y no equilibrio.

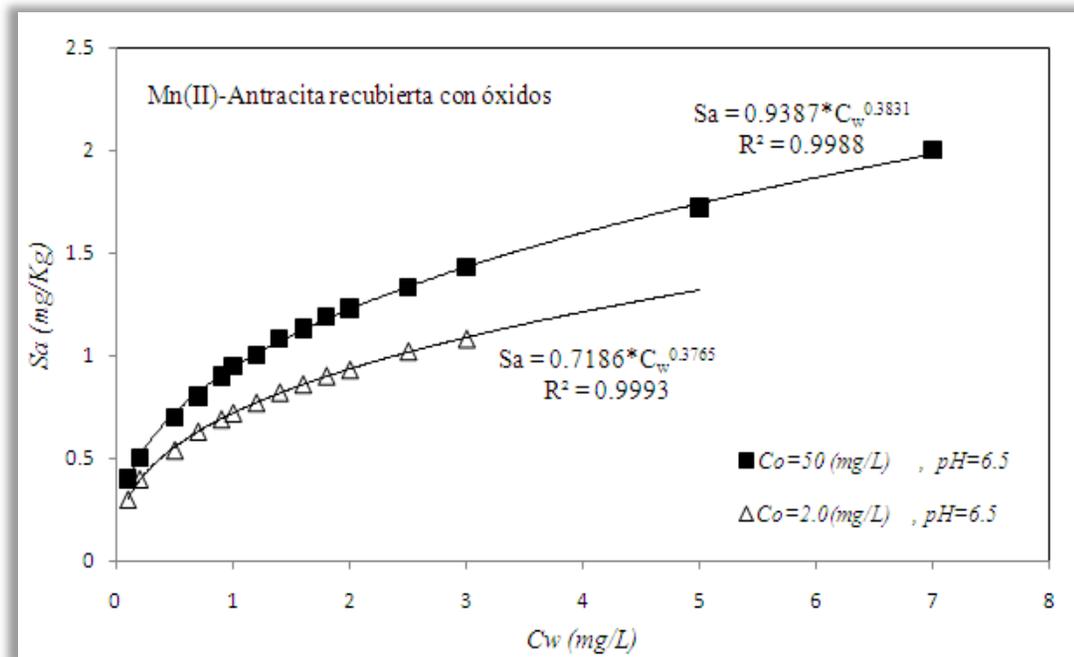


4.4.2.2 Influencia de la concentración de soluto en la solución acuosa (C_0) sobre el proceso de adsorción en el medio filtrante. De manera general la adsorción se incrementa con el incremento de la concentración de soluto en la solución cuando la isoterma de adsorción no es lineal (Condeso, 1996; Álvarez et al., 1995; Selim y Amacher, 1997). En este caso se ha realizado un ensayo de flujo y transporte en procesos de adsorción con Mn(II) para dos concentraciones diferentes y un mismo pH 6.5. La Figura 24 ilustra este caso. La elección de este pH se debe a que esta especie presentan una gran movilidad en esas condiciones, ver Tabla 12.

Tabla 12. Resultados de los ensayos de flujo en columnas con proceso de adsorción del Mn(II) a diferentes concentraciones iniciales (C_0) y pH constante.

Metal	Velocidad (cm/h)	Porosidad (%)	C_0 (mg/L)	pH	K_f	n	S_a (mg/kg)
Mn(II)	4.73	67	0.5	6.5	387-95	0.22	1574
			5	6.5	349-95	0.25	2542

Figura 24. Curvas de adsorción del Mn(II) en términos de la concentración.



4.5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE MODELACIÓN DE LOS ENSAYOS DE FLUJO Y TRANSPORTE DE METAL

Las curvas de llegada del soluto (Mn(II)) son asimétricas, presentando una gran cola. El uso de un modelo con adsorción no lineal y condiciones de no equilibrio

describe o simula la curva de llegada del metal. Este modelo reproduce con bastante exactitud la curva de llegada del soluto, lo que indica que la existencia de una cola tan larga es el resultado de la no linealidad de los procesos de adsorción-desorción comprobado en los ensayos en discontinuo.

El hecho que el valor β sea significativamente menor que uno es indicativo de condiciones de flujo en régimen de no equilibrio o flujo y transporte de soluto no ideal. Los resultados de un valor de β superior al 0.7 en el medio filtrante recubierto con óxidos es una muestra de que más de un 70% de la adsorción de la masa de soluto ocurre instantáneamente. Este valor de β nos indica además que los sitios de adsorción donde se ha alcanzado el equilibrio son un porcentaje muy elevado del total de sitios existentes.

Con el incremento de la velocidad de flujo en el ensayo realizado en el medio filtrante se aprecia que el valor de β disminuye un 6% indicativo de un incremento de las condiciones de no equilibrio, debido a que el tiempo de tránsito del soluto por el medio es mucho menor, por lo que disminuye la adsorción del soluto analizado. También del valor de β se puede deducir que un valor de aproximadamente entre el 20 y 28 % de la masa de soluto adsorbida puede estar controlada por los sitios de tipo dos (S_2), donde la transferencia de masa entre la solución y el sólido está controlada por los procesos cinéticos o quimisorción.

El valor de w nos da cuenta de la velocidad con que se alcanza el equilibrio. El hecho de tener un valor de w inferior a 1, en los ensayos del Mn(II) en el medio filtrante recubierto con óxidos, es indicativo de que el medio no está equilibrio, debido a que la adsorción ocurre en dos sitios o dos regiones. Esto hace suponer que la fracción de soluto que se adsorbe en los sitios de tipo dos (S_2) está controlada por el proceso cinético, el cual necesita de un mayor tiempo para alcanzar el equilibrio. Se aprecia que en la medida que se aumenta la velocidad

del ensayo de flujo y transporte el valor de w es menor lo que muestra un alejamiento de las condiciones de equilibrio. En estudios de flujo y transporte de solutos orgánicos e inorgánicos en suelos naturales siempre que el valor de w es pequeño (menor que uno) se consideran condiciones de no equilibrio (Sparklet *et al.*, 1975, Parker y Van genuchten, 1984; Álvarez *et al.*, 2001).

Para el valor de retardo (R) se ha comprobado en el caso de que n es menor que uno que el valor de R depende de la concentración, como sucede en los diferentes trabajos consultados (Selim y amacher, 1997, Wang *et al.*, 1998). En el metal analizado el valor de R es superior a 5, indicativo de las buenas propiedades de adsorción que presenta este medio filtrante recubierto con óxidos. Aunque este parámetro se ha considerado constante durante la simulación, se puede comprobar mediante las figuras que está ligeramente afectado por la velocidad. El aumento de la velocidad disminuye considerablemente el tiempo de tránsito y con ello el tiempo de interacción sólido-soluto para que ocurra la adsorción.

El valor del coeficiente de adsorción instantánea F es muy similar a el valor de β .

El valor de F superior a 0.7 en el Mn(II) con isoterma de adsorción no lineal, muestra que de la masa de soluto adsorbida (más del 70%), ocurre instantáneamente.

El valor de R_m , revela claramente que la componente del valor de retardo equivalente a los sitios de adsorción en estado de equilibrio es superior al 70% del valor total de R en el metal analizado.

El valor de K_2 , para las condiciones de ensayo en el caso del manganeso es de 0.05 para el medio filtrante recubierto con óxidos de manganeso. Se puede apreciar una pequeña disminución del valor de K_2 en función de la velocidad a que

se realice el ensayo, siempre que las condiciones de longitud de la columna del medio filtrante y la velocidad de flujo sean las mismas.

El hecho que en el ajustar el modelo a los datos experimentales, los términos fuente y sumidero hayan sido considerados iguales a cero, muestra que aparentemente que el Mn(II) no sufre ningún tipo de degradación.

Las curvas de ruptura del Mn(II) indican que el comportamiento de este durante el flujo y el transporte de contaminantes es no ideal. El uso de modelos que incluyen la adsorción no lineal y que el proceso ocurre en dos sitios (diferentes intervalos de tiempo) indica que el proceso de adsorción no lineal es la causa principal de que se obtenga una gran cola en la curva de llegada.

Lo que más llama la atención dentro de los ensayos es la capacidad del medio filtrante para retener el soluto, lo que queda demostrado con el elevado valor del factor de retardo (R) en el soluto expresado en volúmenes de poros es siempre superior a $5V_p$.

5. CONCLUSIONES

La investigación ha permitido avanzar en el conocimiento del proceso de remoción de Mn a través de los lechos filtrantes de una planta de potabilización del agua y en el estudio del comportamiento hidrodinámico de los lechos filtrantes recubiertos naturalmente con óxidos y su influencia en el flujo y transporte de contaminantes.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los ensayos en discontinuo, a nivel de laboratorio, se puede concluir:

- El proceso de adsorción del Mn(II) ocurre rápidamente, el 60% de la masa total adsorbida por el medio filtrante recubierto con óxidos se produce en los primeros 5 minutos.
- Considerando la velocidad a que ocurre el proceso de adsorción en los ensayos en discontinuo, las fuerzas de atracción electrostáticas de las partículas, al parecer, son las que desempeñan el papel principal en el proceso de adsorción del metal, siendo los procesos de quimisorción secundarios.
- El tiempo de equilibrio en el proceso de adsorción del Mn(II) en los ensayos en discontinuo es inferior a 6 horas. El equilibrio en la desorción es mucho más rápido para las concentraciones analizadas.
- La adsorción en los ensayos en discontinuo se incrementa con la concentración del soluto en la solución, mientras que la desorción depende del punto de partida de la isoterma de adsorción utilizado para realizar el

ensayo de desorción y de la cantidad de lavados a que se someta la muestra.

- Los procesos de adsorción-desorción del Mn(II) se caracteriza por presentar una gran histéresis.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los ensayos de flujo en columna, en continuo, a nivel de laboratorio, se puede concluir:

- En los ensayos de flujo y transporte del Mn(II) se ha comprobado que el proceso de adsorción ocurre rápidamente, mientras que la desorción ocurre más lentamente.
- La velocidad de flujo afecta los procesos de adsorción del Mn(II) en el medio poroso. A menor velocidad la curva de llegada del soluto presenta mayor cola y mayor asimetría, debido a la difusión, indicativo de un flujo y transporte de soluto en condiciones no ideales.
- La realización de ensayos de adsorción-desorción con el uso de las técnicas en discontinuo y de flujo en columnas, conducen a resultados que son congruentes. Los ensayos de flujo han permitido comprobar los resultados de los ensayos en discontinuo donde queda demostrada la capacidad del medio filtrante recubierto con óxidos para retener este metal. Esta capacidad de adsorción es fuertemente dependiente del pH de la solución electrolítica empleada. El pH es el que determina la carga de las partículas sólidas (potencial zeta) que son las que desempeñan el papel principal en el proceso de adsorción y en menor medida la Capacidad de Intercambio Catiónico y la existencia de metales amorfos.

- La adsorción del Mn(II) está condicionada por la concentración del soluto en la solución y el pH, el cual determina la movilidad de este metal.

A partir de los resultados de los ensayos de flujo con proceso de adsorción-desorción se llega a las siguientes conclusiones para la modelación:

- El uso de los modelos de equilibrio para simular los resultados del ensayo con el trazador, es muy bueno para la parte de la curva correspondiente al ensayo de adsorción y bueno en el caso de la parte de la curva que corresponde al ensayo de desorción, aunque en este caso se queda un poco por encima en la cola de la curva de llegada o paso del soluto. La causa de esta pequeña cola se debe a la dispersión y al posible efecto de la difusión en la matriz que sufre el soluto conservativo.
- La velocidad de flujo que afecta la curva de llegada del trazador, a medida que disminuye la velocidad de la curva, pierde simetría y aumenta la cola en pequeñas proporciones.
- La velocidad de flujo afecta al proceso de adsorción y la forma de la curva de llegada del manganeso soluble. Se aprecia la existencia de asimetría y una gran cola.
- Los resultados de los ensayos en discontinuo muestran una buena predicción de los resultados del factor de retardo R .
- La velocidad de flujo afecta los principales parámetros del modelo $\beta, \omega, P, y R$. Los parámetros P y ω dependen directamente de la velocidad. De los parámetros del modelo, los más afectados por la velocidad a que se realiza el ensayo de flujo y transporte son β y R . La diferencia del valor de

β entre las dos velocidades extremas es del 6% para el medio poroso. La afectación del valor de R es pequeña entre las dos velocidades extremas del ensayo de flujo y transporte en el medio poroso, debido a que la velocidad con que ocurre la adsorción de la masa de soluto es muy rápida.

- La obtención de un valor estimado de β entre 0.72 y 0.78, en este caso, sugiere que los sitios de adsorción de la masa de medio filtrante recubierta con óxidos que rellena la columna en estado de equilibrio es menor del 80% del total.
- Considerando el criterio de número de Damkohler (ω) para definir si el proceso de adsorción en los ensayos de flujo y transporte se desarrolla en condiciones de equilibrio, es necesario que este sea mayor que uno. Se puede apreciar que este criterio en el medio filtrante recubierto con óxidos, indica que no existe condiciones de equilibrio, pues el valor de ω es siempre menor que uno.
- El valor de R_m , factor de retraso instantáneo, correspondiente a la región o sitios en equilibrio, es muy grande y prácticamente constante para el Mn(II) en el medio filtrante recubierto con óxidos, con una ligera disminución en función de la velocidad del ensayo de flujo y transporte.
- La estimación del valor de la relación o ratio de adsorción K_2 , en el medio filtrante recubierto con óxidos, es variable con valores entre 0.39 y 0.018 h¹, y es al parecer, dependiente de la velocidad del ensayo de flujo y transporte del soluto.
- El uso del modelo de dos sitios, que incluye los procesos de sorción con diferente proporción e intensidad e histéresis, para modelar los resultados de los ensayos de flujo y transporte del Mn(II) en el medio poroso, dan

resultados satisfactorios en la simulación de las curvas de llegada del manganeso soluble obtenidos en el laboratorio.

- El resultado del uso del modelo de dos sitios confirma las observaciones de los ensayos en discontinuo y flujo de transporte de solutos, donde se pudo comprobar la existencia de una masa de soluto adsorbida que resulta prácticamente irreversible. Donde el proceso de adsorción tiene dos componentes, una física (adsorción instantánea por fuerzas electrostáticas) que es el principal para más del 70% de la masa adsorbida y una cinética, para el resto de la masa. La masa adsorbida depende un poco de la velocidad de flujo y tiempo de residencia del soluto en el medio.
- Al modelo le resulta mucho más fácil reproducir los resultados del proceso de desorción debido a que la cinética del proceso de este es mucho más lenta que la del proceso de adsorción.
- La existencia de un transporte de soluto no ideal, se debe principalmente a la irreversibilidad del proceso de adsorción y en menor medida está condicionada por el tiempo en que ocurre este proceso. El proceso o efecto más destacable es la irreversibilidad de los procesos de adsorción no lineal, es la principal causa de un proceso de flujo y transporte de soluto por el medio poroso en condiciones no ideales, mientras que la existencia de un proceso de interacción con distinta proporción e intensidad entre el soluto de la solución y el sólido, desempeña un papel secundario.
- Los resultados obtenidos durante la realización de los ensayos de adsorción-desorción en un sistema cerrado (discontinuo) y en un sistema abierto (condiciones de flujo) muestran que el medio filtrante recubierto con óxidos tiende a retener el manganeso en la matriz del medio poroso, lo que

denota una gran limitación en la movilidad de este en el medio poroso, valor de $R \leq 5$.

- Los resultados obtenidos muestran la interrelación del comportamiento hidromecánico de los medios porosos y las diferentes disciplinas de las ciencias de la tierra, entre las que se encuentran: geología, hidrología superficial y subterránea, química, geoquímica y medio ambiente en general. De acuerdo a lo anterior se concluye: El uso de las técnicas convencionales de caracterización de los suelos naturales da resultados satisfactorios en el estudio y caracterización del medio filtrante recubierto con óxidos, a pesar de que muchas de sus propiedades físicas y de resistencia pueden diferir de la de los suelos naturales.

En los ensayos de adsorción y desorción del Mn(II) en el medio filtrante (antracita) recubierta con óxidos, ensayos en discontinuo y de flujo y transporte, se encontró:

- La isoterma de adsorción del Mn(II) es no lineal, y se ajusta al modelo de Freundlich.
- El transporte del Mn(II) por el medio poroso es retardado principalmente por la adsorción instantánea, debido a las fuerzas electrostáticas de la superficie de la partícula sólida recubierta con óxidos que conforma la matriz del medio poroso y en menor medida por la capacidad de intercambio de los óxidos.
- El pH del medio constituye el principal factor que condiciona el proceso de adsorción y la movilidad del metal. En este caso la adsorción se incrementa para un mayor pH.

- El pH del medio es la propiedad que más afecta o influye sobre los valores de K_f y n . En menor medida se encuentra la concentración del soluto en la solución acuosa.
- La adsorción por fuerzas electrostáticas debido a la carga de las partículas sólidas que conforman el medio poroso, es la principal causa de la adsorción del manganeso. La carga electrostática del medio filtrante recubierta con óxidos está condicionada por el pH (potencial zeta o pH al que la carga del sólido es cero).
- Las curvas de llegada del Mn(II) se caracterizan por la existencia de asimetría y una gran cola, evidenciando que el flujo y transporte de este Mn(II) por el medio poroso es no ideal. Este comportamiento se debe a la existencia de un proceso de adsorción no lineal con una marcada histéresis.
- Los resultados del ensayo de adsorción en discontinuo y los de flujo realizados a través del medio poroso con un trazador, muestran resultados coherentes para predecir el flujo y transporte del Mn(II) en el medio.

En los resultados de la modelación numérica del flujo y transporte de soluto, se encontró:

- El uso del modelo de Dos sitios en este trabajo, ha permitido obtener resultados coherentes con el modelo conceptual establecido para el flujo y el transporte advectivo con difusión en el medio poroso formado por la antracita recubierta con óxidos. El ajuste de los parámetros del modelo ha resultado relativamente sencillo, debido a que inicialmente se tiene información de los ensayos de laboratorio que permiten tener un valor

estimado de partida para la realización del ajuste. En el ajuste, los coeficientes que controlan los procesos de transferencia de masa han sido los únicos que han tenido que ser ajustados numéricamente, por lo que el verdadero número de parámetros que hay que calibrar es mínimo.

- Los resultados de la modelación indican la no-linealidad del proceso de sorción (histéresis) es la principal causa de la existencia de un flujo y transporte de solutos por el medio poroso no ideal. Al parecer, esta histéresis del proceso de adsorción está controlada por una adsorción de tipo física, donde las fuerzas electrostáticas son las que controlan el proceso, teniendo menor influencia los procesos de quimisorción.
- Los resultados de la simulación numérica con los modelos de Dos sitios indican que la existencia de un proceso de adsorción no lineal es la causa principal de un transporte de soluto no ideal, caracterizado por la existencia de asimetría y una gran cola, mientras que el tiempo en que ocurre la adsorción y los procesos de quimisorción desempeña un papel secundario.
- Estos modelos permiten simular tanto solutos conservativos como reactivos con adsorción lineal, no lineal y con ausencia de equilibrio, donde el control de la transferencia de masa depende de la cinética de un determinado porcentaje de los sitios de adsorción.

6. RECOMENDACIONES

- Se propone evaluar la eficiencia y el tiempo de regeneración del lecho para lograr remoción del manganeso por adsorción en los sitios activos.
- Se recomienda identificar y caracterizar, mediante estudios químicos más detallados, otros óxidos y metales adsorbidos en los sitios activos; esto permitirá identificar la competición por los sitios activos de otros metales en la adsorción.
- Se propone el desarrollo de nuevos trabajos encaminados a estudiar en detalle la interacción entre las partículas de antracita recubiertas con óxidos y los conglomerados de trihidróxido de aluminio, materia orgánica y compuestos clorados formados luego de la adición del coagulante y el paso por las etapas de cloración, con el objetivo de mejorar las predicciones del modelo planteado mediante un mayor entendimiento del fenómeno. Esto permitirá desarrollar nuevos modelos y ecuaciones que representen estas interacciones a nivel molecular para compuestos de comportamientos diferentes.
- Se propone modelar el fenómeno de remoción de Manganeso por medio de regeneración continúa aplicando cloro como oxidante a altos pH, para identificar y definir cuál de estos procesos es el más eficiente en la remoción en este tipo de lechos.
- Se propone hacer una nueva experimentación con diferentes matrices para que se genere recubrimiento con óxidos, utilizando diferentes tamaños efectivos de antracita, para evaluar si aumentando el área superficial o

disminuyendo la porosidad del medio se puede lograr una mayor adsorción del analito.

- Se propone estudiar el fenómeno de desorción a diferentes pH en el tiempo, para recomendar como se trabajarían las matrices en los procesos de potabilización y evitar con ello futuras presencias de Manganeseo por este fenómeno bajo condiciones normales. Así como también, recomendaciones de frecuencias y condiciones físicas y químicas del agua para el lavado de los mismos.

BIBLIOGRAFÍA

- ADAMS, C.E., FORD, D.L. Y ECKENFELDER, W.W., (1981). Development Of Design And Operational Criteria For Wastewater Treatment. Cbi Publishing Co., Boston.
- ALONSO, A. Y PANTELIDES, C.C., 1996. Modelling and simulated of integrated membrane process for recovery of Cr(VI) with Aliquat 336. Journal of Membrane Science, 110, 141-167.
- ÁLVAREZ, J., GARCÍA, D., MUÑOZ, R Y BOLADO, S. (2001). Aplicación de la técnica de interrupción de flujo al estudio del transporte de solutos en columnas de suelo: zona no saturada, López y Quemada (eds), Editado por la Universidad Pública de Navarra, 13-18.
- ÁLVAREZ, J., HERGUEDAS, A. Y ATIENZA, J. (1995). Modelación numérica y estimación de parámetros para la descripción del transporte de solutos en columnas de suelo en laboratorio. Colección monografías INIA, número 91. 69 pp.
- ALVAREZ, R., BUENO, J.L. Y ANDRÉS, L.J., (1982). Coeficientes De Difusión Molecular En Fase Líquida. I. Ecuaciones De Predicción Y De Correlación En Sistemas Binarios. Ingeniería Química, Enero, 137-155.
- APPELO Y POSTMA, 1993; APPELO, C.A.J Y POSTMA, D. (1993). Geochemistry groundwater and pollution. A.A. Balkema. Totterdam. 521 pp.
- ARIS, R. (1958). On the dispersion of linear kinematic waves. Proc.R. soc. London Ser. A., 245 pp, 268-277.

- ASTM designación D422-63 (ASTM 1984)
- BADRUZZAMAN MOHAMMAD, WESTERHOFF PAUL, KNAPPE DETLEF R.U. (2004) Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research* 38 4002–4012.
- BALZLI, M.W., LIAPIS, A.I. Y RIPPIN, D.W.T. (1978). Applications Of Mathematical Modelling To The Simulation Of Multicomponent Adsorption In Activated Carbon Columns. *Transactions Of The Institution Of Chemical Engineers*, 56, 145-156.
- BARTON, P. Y PANTELIDES, C.C., (1994). Modeling of combined discrete/continuous processes. *AIChE Journal*, 40 (6), 966-979.
- BASMADJIAN, D., (1984). The Adsorption Drying Of Gases And Liquids. *Advances In Drying*, 3, 307-357.
- BECKER, M.W. Y SHAPIRO, A.M. (2000). Tracer transport I fractured crystalline rock: evidence of non-diffusive breakthrough tailing. *Water Resour Res.* 36(7), 1677-1686.
- BEDIENT, P.B., RIFAI, H.S., Y NEWELL, C.J. (1999). *Ground Water Contamination, Transport and Remediation*, 2nd Edition. Prentice Hall, NJ.
- BISCHOFF (1961). Benzene, Toluene And Xylene On Zeolite Nay. *Chemical Engineering*.

- BOX, G.E., HUNTER, W.G. Y HUNTER, J.S., (1988). Estadística para Investigadores. Introducción al Diseño de Experimentos, Análisis de Datos y Construcción de Modelos. Reverté, Barcelona.
- BROADHURST. Hugh Anthony (2002). Modeling Adsorption Of Cane Sugar Solution Colorant In Packed-Bed Ion Exchangers. Thesis. Louisiana State University And Agricultural And Mechanical College In Partial Fulfillment Of The Requirements For The Degree Of Master Of Science In Chemical Engineering.
- BRUSSEAU, M.L. (1994). Transport of reactive contaminants in heterogeneous porous media. *Rev, Geophys*, 32, 285-313.
- BRUSSEAU, M.L. (1998B). "Multiprocess nonequilibrium and nonideal transport of solutes in porous media." *Physical Nonequilibrium in Soils: Modeling and Application*, edited by Selim, H.M. and Ma, L., 63-82, Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan..
- BRUSSEAU, M.L. Y RAO., P.S.C. (1989). Sorption nonideality during contaminant transport in porous media. *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, 19, (Issue 1), 33-99.
- BRUSSEAU, M.L. Y RAO., P.S.C., JESSUP, R.E (1990). Sorption kinetics of organic chemicals: evaluation of gas-purge and miscible displacement techniques. *Environ. Sci. Technol.*, 24(5), 277-735.
- BRUSSEAU, M.L., JESSUP, R.E. Y DAVIDSON, J.M. , P.S.C.,(1989). Flow interruption. A method for investigation no equilibrium, *J. Contam. Hydrol.* 4(223-240).

- BRUSSEAU, M.L., JESSUP, R.E. Y RAO, P.S.C., (1989). Modeling the transport of solutes influenced by multi-process non-equilibrium. *Water Resour Res.* 25, 1971-1988.
- BURFIELD, D.R. Y SMITHERS, R.H., (1982). Drying of grossly wet ether extracts. *Journal of Chemical Education*, 59 (8), 703-704.
- BURFIELD, D.R., HEFTER, G.T. Y KOH, D.SP., (1984). Desiccant Efficiency In Solvent And Reagent Drying. 8. Molecular Sieve Column Drying Of 95% Ethanol: An Application Of Hygrometry To The Assay Of Solvent Water Content. *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology*, 34 (A), 187-194.
- CANDELA L., ÁLVAREZ-BENEDÍ J., CONDESSO DE MELO M.T., RAO P.S.C. (2007) Laboratory studies on glyphosate transport in soils of the Maresme area near Barcelona, Spain: Transport model parameter estimation. *Geoderma* 140 8–16).
- CARLSON M.A, ET AL. (1986). Experiences With The Use Of Chlorine Dioxide And Potassium Permanganate As Preoxidants For Trihalomethane And Manganese Control. *Proc. Awwa Ann. Conf.*, Denver , Colorado.
- CARRERA, J. Y GALARZA, G. (1993). Transporte de solutes en el medio no saturado. La zona No saturada y la contaminación de las aguas subterráneas. *Teoría, medición y modelos*. Eds. Candela, L. y Varela, M. .pp 83-110.

- CARTER, J.W. Y BARRETT, D.J., (1973). Comparative Study For Fixed Bed Adsorption Of Water Vapour By Activated Alumina, Silica Gel And Molecular Sieve Adsorbents. Transactions Of The Institution Of Chemical Engineers, 51, 75-81.
- CARTER, J.W. Y HUSAIN, H., (1974). The Simultaneous Adsorption Of Carbon Dioxide And Water Vapour By Fixed Beds Of Molecular Sieves. Chemical Engineers Science, 29, 267-273.
- CHAER, M.A., (1999). Computer simulations of the adsorption process of light alkanes in high-silica zeolites. Journal of Molecular Structure (Theochem), 464, 239-247.
- CHANTONG, A. Y MASSOTH, F.E., (1983). Restrictive diffusion in aluminas. American Institute of Chemical Engineers Journal, 29 (5), 725-731.
- CHAPRA, S.C. Y CANALE, R.P., (1999). Métodos Numéricos para Ingenieros, 3^a ed., McGraw-Hill, Méjico.
- CHARBENEAU, R.J. (2000). Groundwater Hydraulics and Pollutant Transport. Prentice Hall, NJ. Companion, edited by Warwick, A.W., 189-248, CRC Press, Boca Raton.
- CHIN, K., (1999). Making the most of your plant. Chemical Engineering, 106 (3), 139.
- CLEASBY, J.L (1975). "Iron And Manganese Removal- A Case Study". Journal AWWA, 67:3:147.

- COFFEY, B. M.; GALLAGHER, D. L.; KNOCKE, W. R. (1993). "Modelling Soluble Manganese Removal By Oxide-Coated Filter Media", *Journal Of The Environmental Engineering Division- Asce* July/August 1993, (119:4), 679-694.
- CONDESSO, M.T (1996). Laboratory studies of glyphosate equilibrium and kinetic adsorption processes in soils of the Maresme region (Barcelona, Spain). Tesis de Master Universidad Politécnica de Cataluña. 181 pp.
- CRANK, J., (1993). *The Mathematics Of Diffusion*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford.
- CUSSLER, E.L., (1997). *Diffusion - Mass Transfer in Fluid Systems*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- DAVIES, G.M. Y SEATON, N.A., (2000). Predicting adsorption equilibrium using molecular simulation. *AIChE Journal*, 46 (9), 1753-1768.
- DE SOUZA GUELLI U. ET AL. (2007), Numerical study of the adsorption of dyes from textile effluents, *Appl. Math. Modell* doi:10.1016/j.apm.2007.06.007.
- DEPALMA STEVEN ROBERT (1993). *Manganese Oxidation By Pseudomonas Putida*. Tesis. Harvard University. Cambridge, Massachusetts.
- DERR, R.B. Y WILLMORE, C.B., (1939). Dehydration Of Organic Liquids With Activated Alumina. *Industrial And Engineering Chemistry*, 31 (7), 866-868.

- EAVES, D.E. Y SEWELL, P.R., (1964). Drying liquid hydrocarbons using adsorptive agents. I&EC Process Design and Development, 3 (4), 361-365.
- ELZAHABI, M. Y YONG, R.N. (2001). pH influence on sorption characteristic of heavy metal in the vadose zone. Engineering Geology, 60, 61-68.
- FETTER, C.W. (1999). Inorganic chemical in ground water, Chapter 6. Contaminant Hydrogeology. Prentice-Hall, Inc. New York, 500 pp.
- FRANZ, M., ARAFAT, H.A., PINTO, N.G., 2000. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. Carbon 38,1807–1819.
- FREEZE, R. A. Y CHERRY, J. (1979). Ground water contamination. Groundwater. Ontario. Canada. 383-456.
- GAMERDINGUER, A.P., WAGENET, R.J., VAN GENUCHTEN, M TH (1990). Application of two-site/two region models for studying simultaneous non-equilibrium transport and degradation of pesticide. Soil Sci. Soc. Am. J., 54,957-963.
- GEANKOPLIS, C.J., (1993). Transport Processes And Unit Operations, 3rd Ed., Prentice-Hall International Editions, Englewood Cliffs, N.J.
- GILES, C., MACEWAN, T.H., NAKHWA, S.N. Y SMITH, D. (1960). A system of classification of solution absorption Isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. J. Chem. Soc. 3973-3993.

- GOTO, M., MATSUMOTO, S., YANG, B.L. Y GOTO, S., (1986). Dynamic Drying Of Benzene With Ion-Exchange Resin. Journal Of Chemical Engineering Of Japan, 9 (5), 466-469.
- GREGORY W. HARRINGTON; MARC. A. ANDERSON; BORIS L. T. LAU (2005). Arsenic And Bacteriophage Ms2 Removal From Groundwater By Nanoparticulate Aluminum Oxide Coated Granular Filter Media: A Pilot-Scale Evaluation On The Effect Of Ph And Coating Quantity.. Final Report. Department Of Civil And Environmental Engineering University Of Wisconsin – Madison.
- GUELLI U DE SOUZA, SELENE M.A., PERUZZO, LUCILE C., ULSON DE SOUZA, ANTONIO A. (2007). Numerical Study Of The Adsorption Of Dyes From Textile Effluents. Article In Press. Appl. Math Modelling (2007)Do: 101016.
- GUIMARES, L.J. (2002). Análisis multicomponente no isoterma en Medio poroso deformable no saturado. Tesis doctoral. Universidad Politecnica de Cataluña. 195 p.
- HANSON, Adrian; BATES, Jared., BRISTOL Dean., HEIL Andrew (1999). Arsenic Removal From Water Using Manganese Greensand: Laboratory Scale Batch And Column Studies. Water Treatment Technology Program Report No. 41. New Mexico State University.
- HIMMELBLAU, D.M., (1970). Process Analysis by Statistical Methods. John Wiley and sons, New York.

- HONG, S.; R. S. (1994). "Impact Of Backwashing And Desorption On Gac Breakthrough Of Natural Organic Matter" Proceedings Of The Annual Conference Of The American Water Works Association (Junio), New York.
- HORVATH, A. L. (1985). Handbook Of Aqueous Electrolyte Solutions, Ellis Horwood Ltd.,Chichester, England.
- HUERTA DÍAZ, M. A. (2004). Geoquímica de sedimentos. Capítulo 4: Oxihidroxidos de hierro y manganeso. Instituto de Investigaciones Oceanológicas. Universidad Autonoma de Baja California. División de Geoquímica Ambiental.
- JIN, W. Y ZHU, S., (2000). Study Of Adsorption Equilibrium And Dynamics Of Benzene, Toluene And Xylene On Zeolite Nay. Chemical Engineering And Technology, 23, 151-156.
- JODRA, L.G., ROMERO, A. Y GARCÍA-OCHOA, F., (1979). Diseño De Reactores De Lecho Fijo. Modelo, Parámetros De Diseño, Estimación. Parte I. Modelos Seudohomogéneos De Una Dimensión. Ingeniería Química, Septiembre, 139-148.
- JOSHI, S.R., (1987). Adsorptive Drying Of Organic Liquids. PhD Dissertation, University Of Texas, Austin.
- JUDGE, G.G.; GRIFFIHS, W.E.; HILL, R.C.; LEE, T.S (1980). The Theory And Practice Of Econometrics, J. Wiley & Sons, New York.

- KEINATH, T. M. (1972). "Modeling And Simulation Of The Performances Of Adsorption Contactors", In: Mathematical Modeling In Environmental Engineering, Proceedings Of The Eighth Annual Workshop, AEEP, Nassau, Bahamas.
- KNOCKE W. R.; HAMON J.R. Y THOMPSON C. P. (1988). "Soluble Manganese Removal On Oxide-Coated Filter Media". Journal AWWA, 80; 12: 65.
- KNOCKE W.R.; HOEHN, R.C.; Y SINSABAUGH, R.L. (1987). "Using Alternative Oxidants To Remove Dissolved Manganese From Waters Laden With Organics", Journal Awwa, (79:3:75).
- KNOCKE, W.R.; OCCIANO, S.; HUNGATE, R. (1990). Removal Of Soluble Manganese From Water By Oxide-Coated Filter Media. Awwa Research Foundation and American Water Works Association. Denver, Colorado.
- LAGANÁ, A., CROCCHIANTI, S., BOLLONI, A., PIERMARINI, V., BARAGLIA, R., FERRINI, R. Y LAFORENZA, D., (2000). Computational granularity and parallel models to scale up reactive scattering calculations. Computer Physics Communications, 128, 295-314.
- LANKFORD, P.W. Y ECKENFELDER, W.W., (1990). Toxicity Reduction in Industrial Effluents. Van Nostrand Reinhold.
- LAUMAKIS, T.M., POHL, D.H. Y MARTIN, J.P. (1998). Adsorption isotherm parameter estimation of metals for tropical soils under varying pH conditions. Environmental geotechnical properties of contaminated soils, 208-218.

- LECOMTE, K.L., PASQUINI, A.I., DEPETRIS, P.J., (2003), Mineral weathering in a semiarid mountain river: Its assessment through PHREEQC inverse modeling, Applied Geochemistry (en prensa).
- LEIJ, F.J., Y VAN GENUCHTEN, M. TH. (2002). "Solute transport." Soil Physics Companion, edited by Warwick, A.W., 189-248, CRC Press, Boca Raton.
- LEVENSPIEL, O., (1999). Chemical Reaction Engineering, 3rd Ed., John Wiley And Sons, New York.
- LI, L., QUINLIVAN, P.A., KNAPPE, D.R.U., (2002). Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. Carbon 40, 2085–2100.
- LIAPIS, A.I. Y RIPPIN, D.W.T., (1977). A General Model For The Simulation Of Multicomponent Adsorption From A Finite Bath. Chemical Engineering Science, 32, 619-627.
- LIAPIS, A.I. Y RIPPIN, D.W.T., (1978). The Simulation Of Binary Adsorption In Activated Carbon Columns Using Estimates Of Diffusional Resistance Within The Carbon Particles Derived From Batch Experiments. Chemical Engineering Science, 33, 593-600.
- LIU D, SANSALONE J, M.ASCE, Y CARTLEDGE F. (2004). "Adsorption Characteristics Of Oxide Coated Buoyant Media ($P_s < 1.0$) For Store Water Treatment. I: Batch Equilibria And Kinetics". Journal Of Environmental Engineering Asce, 374-382.

- MACKENZIE, R.M. (1980). The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res.* 18, 61-73.
- MARTIN MONERRIS, Miguel; MARZAL DOMÉNECH Paula. (1997) *Modelación De La Calidad Del Agua*. Universidad Politécnica De Valencia, Departamento De Ingeniería Hidráulica Y Medio Ambiente, Escuela Técnica Superior De Ingenieros De Caminos, Canales Y Puertos.
- MARTÍNEZ, V.H., ALONSO, P.A., LÓPEZ, J., SALADO, M. Y ROCHA, J.A., (2000). *Simulación de Procesos en Ingeniería Química*. Plaza y Valdés, Méjico.
- MAYES, M.A., JARDINE, P.M., MEHLHORN, T.L., BJORNSTAD, B.N., LADD J.L. (2003). Transport of multiple tracers in variably saturated humid region structured soils and semi-arid region laminated sediments. *Journal Hydrology*. 275(3–4):141–161.
- MCCABE, W., SMITH, J. Y HARRIOT, P., (1991). *Unit Operations of Chemical Engineering*, 5th ed., McGraw Hill, New York.
- MCKAY, G. y ALLEN, S.J. (1983). Single resistance mass transfer models for the adsorption of dyes on peat. *Journal of Separation Process Technology*, 4 (3), 1-7.
- MCKAY, G. Y BINO, M.J., (1985). Application of two resistance mass transfer model to adsorption systems. *Chemical Engineering Research and Design*, 63 (3), 168-174.

- MERKLE P.B, KNOCKE W.R, GALLAGHER D.L, (1997). Method for coating filter media with synthetic manganese oxide. Journal Environmental Engineering 123 642-649.
- MERKLE P.B, KNOCKE W.R, GALLAGHER D.L, LITTLE J.C. (1997) Dynamic model for soluble Mn^{+2} removal by oxide-coated filter media. Journal Environmental Engineering 123 650-658.
- MERKLE PETER B.; KNOCKE, W.R.; GALLAGHER D.; JUNTA-ROSSO J; SOLBERG T. (1996). Characterizing Filter Media Mineral Coatings American Water Works Association. Journal. Denver: Dec . Vol.88, Iss. 12; Pg. 62, 12 Pgs.
- MERKLE, P.B.; KNOCKE, W.R.; GALLAGHER, D.L (1994). "Filter Media Mineral Coatings: Filtration Theory And Practice". Proceedings Of The Annual Conference Of The American Water Works Association (June), New York.
- MESHKO, V., MARKOVSKA, L., MINCHEVA, M. Y RODRIGUES, A.E., (2001). Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. Water Research, 35 (14), 3357-3366.
- NDEI-KIZZA, P., BIGGAR, J.W., SELIM, H.M., VAN GENUCHTEN, M.TH., WIERENGA, P.J., DAVINSON, J.M. Y NIELSEN, D.R. (1984). On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through and aggregated oxisol. Water Resour. Res., 20 1123-1130.
- NEEDHAM, R.B., CAMPBELL, J.M. Y MCLEOD, H.O., (1966). Critical Evaluation Of Mathematical Models Used For Dynamic Adsorption Of

Hydrocarbons. *Industrial Engineering Chemical Process Design And Development*, 5, 122-128.

- NILCHAN S. Y PANTELIDES, C.C., (1998). On the optimisation of periodic adsorption processes. *Adsorption*, 4, 113-147.
- NITTA, T. Y SHIGETA, T., (1998). Computer simulation studies of adsorption characteristics in supercritical fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 144, 245-256.
- OH, M. Y PANTELIDES, C.C., (1996). A modeling and simulation language for combined lumped and distributed parameter systems. *Computers and Chemical Engineering*, 20 (6/7), 611-633.
- PACE, M. N., MAYES, M. A., JARDINE, P. M., MEHLHORN T. L., ZACHARA, J. M. AND. BJORNSTAD, B. N (2003). Quantifying the Effects of Small-Scale Heterogeneities on Flow and Transport in Undisturbed Cores from the Hanford Formation. Published in *Vadose Zone Journal* 2:664–676.
- PAKER, J.C Y VAN GENUCHTEN, M. TH. (1984). Flux averaged and volume average concentrations in continuum approaches to solute transport. *Water Resour. Res.* 20(7), 866-872.
- PAYNE, T.E., LUMPKIN, G.R Y WAITE, T.D. (1998). Uranium VI adsorption on model minerals. Controlling factors and surface complexation modeling. *Adsorption of metals by Geomedia*. Ed. Jenne, E.A. Academic press. New York, 583 pp. 75-97.

- PETKOVA, Simeonova Verguinia (1997) Remoción De Fierro Y Manganeso Por Medios De Contacto No Convencionales, Instituto Mexicano De Tecnología Del Agua, Cuernavaca, Morelos, C.P. 62550
- PIÑA S, M; RAMÍREZ G, A; RIVERA H., M. (2002). Remoción de hierro y manganeso en fuentes de agua para abastecimiento público aplicando una técnica de adsorción – oxidación que utiliza zeolita natural como medio de contacto en los estados de Sinaloa y Chihuahua. EN. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental Cancún, México, 27 al 31 de octubre de 2002.
- POULSEN, I.F. Y BRUUN, H.C. (2000). Soil sorption of nickel in presence of citrate or arginine. *Water, Air, and Soil Pollution*, 120, 249-259.
- PRASHER, B.D. y MA, Y.H., (1977). Liquid diffusion in microporous alumina pellets. *AIChE Journal*, 23 (3), 303-311.
- QUINHONG, H. Y BRUSSEAU, M.L. (1994). The effect of solute size on diffusive-dispersive transport in porous media. *Journal of Hydrology*, 158, 305-317.
- RAGHAVAN, N.S. Y RUTHVEN, D.M., (1984). Dynamic behaviour of an adiabatic adsorption column-II. *Chemical Engineering Science*, 39 (7/8), 1201-1212.
- RAJASREE, R. Y MOHAIR, A.S., (2000). Simulation based synthesis, design and optimization of pressure swing adsorption (PSA) processes. *Computers and Chemical Engineering*, 24, 2493-2505.

- RAMSTEDT, Madeleine. (2004). Chemical Processes at the Water-Manganite (g- MnOOH) Interface. Tesis de grado. Department of Chemistry, Inorganic Chemistry. Umeå University SWEDEN.
- RAO, M.B. Y SIRKAR, S. (1993). Liquid-phase adsorption of bulk ethanol-water mixtures by alumina. Adsorption Science and Technology, 10, (1-4), 93-104.
- RAO, P.S.C. (1974). Pore geometry effects on solute dispersion in aggregated soils and evaluation of a predictive Model. Ph.D. dissertation, University of Hawaii, USA.
- RAO, P.S.C., BELLIN, C.A., BRUSSEAU, M.L. (1993). Coupling biodegradation of organic chemicals to sorption and transport in soils and aquifers: paradigms and paradoxes, 1-26. In sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soils. Soil Sci. Soc. Am Special Publication, no. 32, Madison, USA.
- RAY, M.S. Y SNEESBY, M.G., (1998). Chemical Engineering Design Project. A Case Study Approach, 2nd ed., Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam.
- Referencia: APHA 1998 sección 408C del Standard Métodos (AWWA 1985).
- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. Y POLING, B.E., (1987). The Properties Of Gases And Liquids, 4th Ed., Mcgraw-Hill, New York.

- RIBET, I., PTACEK, C.J., BLOWES, D.W. AND JAMBOR, J.L. (1995). The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings. *Journal of Cont. Hydrology*, 17, 239-273.
- RIVERO M, María José. (2002). Diseño del proceso de purificación de estireno mediante adsorción en alúmina. Tesis Doctoral. Santander. España. Universidad de Cantabria. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación. Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica
- ROBERTS, P.V.; CORNEL, P.; SUMMERS, R. S. (1985). "External Mass-Transfer Rate In Fixed- Bed Adsorption"; *Journal Of The Environmental Engineering Division –Asce*, (11:6), 891
- RODRIGUES, A.E., LEVAN, M.D. Y TONDEUR, D. (Eds.), (1989). *Adsorption: Science and Technology*. NATO ASI Series, vol. 158. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- ROSEN J.B., (1954). General Numerical Solution For Solid Diffusion In Fixed Beds. *Industrial And Engineering Chemistry*, 46 (8), 1590-1594.
- ROSEN, J.B., (1952). Kinetics Of A Fixed Bed System For Solid Diffusion Into Spherical Particles. *The Journal Of Chemical Physics*, 20 (3), 387-394.
- RUNPING HANA, WEIHUA ZOUA, ZONGPEI ZHANG A, JIE SHI A, JIUJUN YANG (2006). Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand: characterization and kinetic study *Journal of Hazardous Materials B137* 384–395.

- RUTHVEN, D.M., (1984). Principles Of Adsorption And Adsorption Processes. John Wiley And Sons, New York.
- SAMPER, J.F (1993). Transporte de solutes. La Zona No Saturada y la contaminación de las aguas subterráneas. Teoría, medición y modelos. Eds candela, L. y Varela, M.. pp 63-82.
- SANTACESAREA, E., MORBIDELLI, M., SERVIDA, A., STORTI, G. Y CARRA, S., (1982). Separation Of Xylenes On Y Zeolites. 2. Breakthrough Curves And Their Interpretation. Industrial And Engineering Chemistry Process Design And Development, 21, 446-451.
- SANTHIYA, D., SUBRAMANIAN, S., NATARAJAN, K.A. Y MALGHAN, S.G., (1999). Surface chemical studies on the competitive adsorption of poly(acrylic acid) and poly(vinyl alcohol) onto alumina. Journal of Colloid and Interface Science, 216 (1), 143-153.
- SASLOGLOU, S.A., PETRU, J.K., KANELLOPOULOS, N.K. Y ANDROUTSOPOULOS, G.P., (2000). Realistic random sphere pack model for the prediction of sorption isotherms. Microporous and Mesoporous materials, 39, 477-483.
- SELIM, H.M. Y AMACHER, C. (1997). Reactivity and transport of heavy metals in soils. Lewis Publishers. New York. 201 pp.
- SELIM, H.M., DAVINSON, J.M. Y MANSELL, R.S. (1976). Evaluation of a two site adsorption desorption model for describing solute transport in soil. Proceedings of the computer simulation conference, Am. Inst. Of Chem. Eng. Washington, D.C. 444-448.

- SEN Tushar Kanti; MAHAJA S.P; KHILAR Karic C. (2002). Adsorption of Cu^{+2} and Ni^{2+} on iron oxide and Kaolin and its importance on Ni^{2+} transport in porous media. Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering. Vol 211, pag 91-102.
- SIRCAR, S. MYERS, A.L. Y MOLSTAD, M.C., (1970). Adsorption of dilute solutes from liquid mixtures. Transactions of the Faraday Society, 66, 2354-2363.
- SKELLAND, A.H.P., (1974). Diffusional Mass Transfer, Robert E. Krieger Publishing Co, Inc., Malabar, Florida.
- SMITH, G.D. Numerical solution of partial differential equations: Finite difference methods. Oxford University Press. N.Y. Third edition, 1985, p 345-27.
- SMITH, K.S., RANVILLE, J.F., PLUMLEE, G.S. Y MACALADY, D.L. (1998). Predictive double layer modeling of metal sorption in mine drainage systems. 521-547, en jenne, E.A. (1998). Adsorption by Geomedia. Ed. Academic Pres., New York, 583 pp.
- SOOD, A. Y FEMING, H.L., (1987). Purification of liquid ethylene dichloride by adsorption. AIChE Symposium Series, 83 (259), 40-51.
- SPARK D.L., (1995). Ion exchange processes. Chapter 6 in Environmental soil chemistry. Academic press. New York. 141-158.
- SPARKLET, P., MEGGITT, W.F. Y PENNER, D. (1975). Rapid inactivation of Glyphosate in soils, Weed Sci., 23, 224-228.

- STAHL R.S, B.R JAMES. Zinc sorption by manganese-oxide-coated sand as a function of pH. Soil Science Soc. Am. 55(1991) 1291-1294.
- SUZUKI, M. (1990). Adsorption Engineering, Chapter 7, Chemical Engineering Monographs No.25, , Kodansha Ltd., Tokyo, And Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- SUZUKI, M. (1990). Adsorption Engineering, Chapter 7, Chemical Engineering Monographs No.25, , Kodansha Ltd., Tokyo, And Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- SVEDBERG, U.G., (1979). Simulation and scale-up of adsorption columns.
- SZEKERES, M., TOMBÁ CZ, E., FERENCZ, K. Y DÉKÁ NY, I., (1998). Adsorption of salicylate on alumina surfaces. Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects, 141, 319-325.
- TAN I.A.W, AHMAD A.L, HAMEED B.H. (2008) Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. Desalination 13-28.
- TAN K.H. (1992). Absorption in soils, chapter 6. Cation exchange, chapter 7. Principles of soil chemistry. Editorial Marcel Dekker, INC. New York, 362pp.
- TAN K.H. (1994). Electrochemical properties of solid constituents, chapter 6. Environmental soil science. Editorial Marcel Dekker, INC. New York, 255pp.

- TEO, W.K. Y RUTHVEN, D.M., (1986). Adsorption of water from aqueous ethanol using 3-A molecular sieves. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25 (1), 17-21.
- TIEN, C., (1994). *Adsorption Calculations and Modeling*. Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering, Newton, MA.
- TREYBAL, R.E., (1991). *Operaciones De Transferencia De Masa*, 2ª Ed. En Español, Mcgraw-Hill, Méjico.
- TROUTMAN, B. M. (1985). Errors And Parameter Estimation In Precipitation-Runoff Modeling: 1. Theory., *Water Resources Research*, (21:8), 1195.
- TYLER, G. (1981). Leaching rates of heavy metal ions in forest soil. *Water Air Soil Pollution*. 15, 353-369.
- US EPA METHOD 200.7, Revision 4.4: Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-atomic Emission Spectrometry. *Methods for the Determination of Metals in the Environmental Samples - Supplement I*, EPA-600/R-94-111, May 1994.
- VAN GENUTHEN, M.TH. Y WAGENET, R.J (1989). Two-Site/Two-Region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions. *Soil Science Society of America*, 53(5), 1303-1309.
- VAN GENUTHEN, M.TH. Y WIERENGA, P.J. (1977). Mass transfer studies in porous media: II analytical solutions. *Soils Soc. Am. J.*, 41, 272-278.

- VAN GULIK, C., (1998). Using computational fluid dynamics to calculate transversal dispersion in a structured packed bed. *Computers and Chemical Engineering*, 22, (suppl), S767-S770.
- WAKAO, N. Y FUNAZKRI, T., (1978). Effect Of Fluid Dispersion Coefficients On Particle-to-Fluid Mass Transfer Coefficients In Packed Beds. *Chemical Engineering Science*, 33, 1375-1384.
- WANG, W.Z., BRUSSEAU, M.L. Y ARTIOLA, J. (1998). No-equilibrium and sorption during transport of cadmium, nickel and strontium through subsurfaces soils. *Adsorption of metals by Geomedia*. Ed. Jenne, e.a., Academic Press. New York, 583 pp.427-443.
- WANG, X.P., SHEN, Z.Q., ZHANG, F.Y. Y ZHANG, Y.F., (1996). A novel composite chitosan membrane for the separation of alcohol-water mixtures. *Journal of Membrane Science*, 119 (2), 191-198.
- WANKAT, P.C., (1994). *Rate-Controlled Separations*. Blackie Academic and Professional, London.
- WENFENG TAN, FAN LIU *, XIONGHAN FENG, QIAOYUN HUANG, XUEYUAN IL. (2005). Adsorption And Redox Reactions Of Heavy Metals On Fe–Mn Nodules From Chinese Soils. *Journal Of Colloid And Interface Science* 284 600–605. Department Of Resources And Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, People's Republic Of China.
- WENG C.; HOVEN, D.L.; SCHWARTZ, B.J (1986). Ozonation: An Economic Choice For Water Treatment. *Journal Awwa* 78:11:83.

- WONG, J.M. (1984). "Chlorination-Filtration For Iron, And Manganese Removal", Journal AWWA (76:76).
- YANG, X.Y. Y AL-DURI, B., (2001). Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon. Chemical Engineering Journal, 83, 15-23.
- ZAPFFE, C. (1933). "The History Of Manganese In Water Supplies And Methods For Its Removal", J. Awwa (25:5), 655

ANEXO A

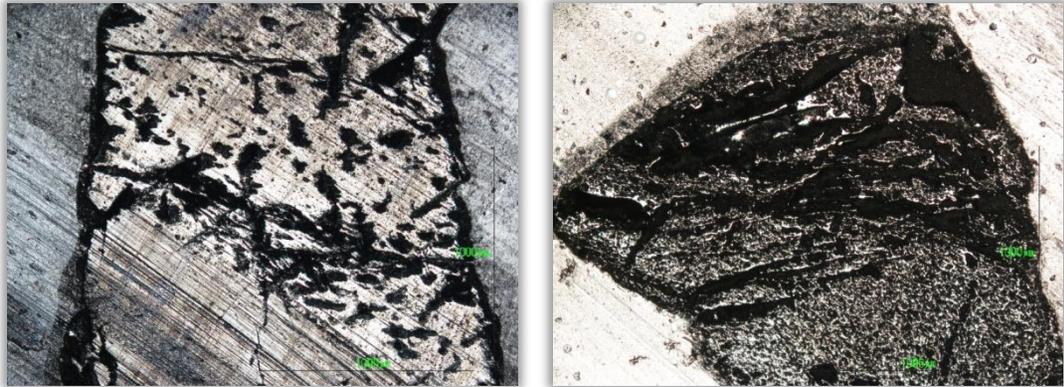
CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE ÓXIDOS MINERALES SOBRE LA ANTRACITA, DE LA PLANTA MANANTIALES.

EXTRACCIÓN QUÍMICA El efecto del proceso de extracción química es ilustrado en las siguientes fotografías las cuales son las imágenes de luz refleja de una sección transversal del medio filtrante de la Planta de Potabilización Manantiales antes y después de la extracción, respectivamente.

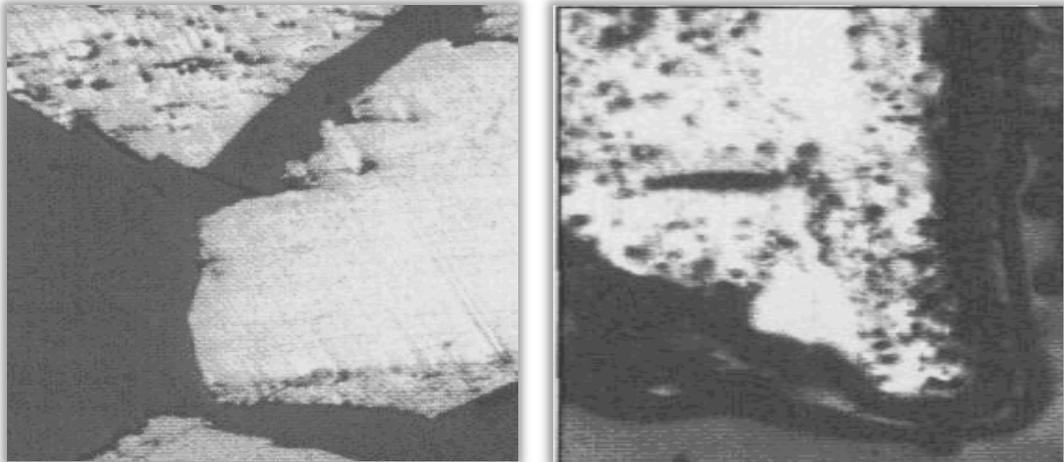
En las fotografías el área rectangular de color blanco son la antracita, y las regiones oscuras son los recubrimientos minerales. Después de la extracción, la superficie del medio está completamente limpia de depósitos. También puede apreciarse la rugosidad de las muestras, lo cual es una característica predominante de estos medios recubiertos.

Comparando los valores obtenidos con los hallados en la bibliografía para antracita recubierta naturalmente con óxidos de manganeso durante su operación normal, durante años, en la filtración de plantas convencionales, se nota que el valor del contenido experimentalmente extraíble de Mn para el medio filtrante de la planta Manantiales concuerda bien con los datos encontrados en la bibliografía.

Fotografías de la antracita recubierta con óxidos.

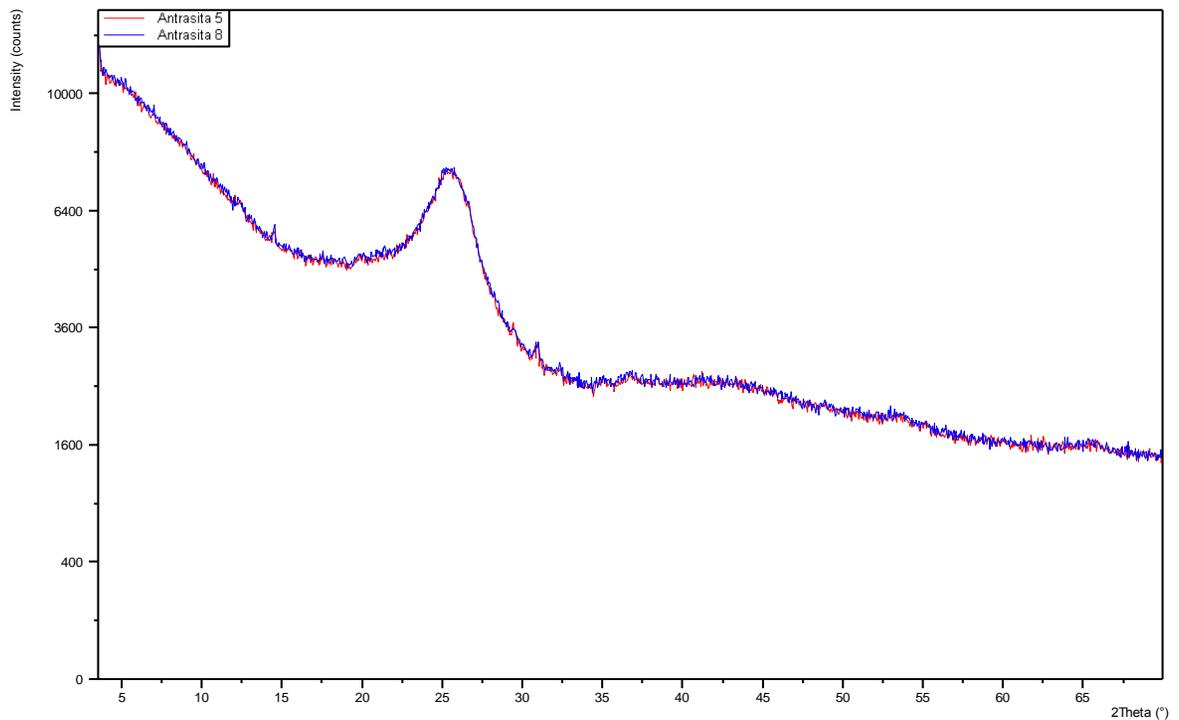


Fotografías de la antracita sin recubrimientos.



DIFRACCIÓN DE RAYOS X: Considerando el ambiente químico de los lechos filtrantes en servicio, las formas minerales más probables en los medios recubiertos naturalmente son los hidruros de Mn y los óxidos de Al. Una vez más, estas formas minerales pueden acumularse en los flocs del coagulante capturado, o unirse a partículas tales como arcillas minerales, o pueden formarse por la adsorción y oxidación del Mn^{2+} , con la incorporación de aluminio particulado o soluble.

Los difractogramas de rayos x (entregados por el Servicio técnico de Laboratorios de Materiales de la Universidad Nacional) de los medios filtrantes recubiertos naturalmente (extraídos de los filtros de la Planta de Potabilización Manantiales), no permiten identificar, total o definitivamente, la fase mineral del recubrimiento. La extrema pobre resolución de los picos (picos ampliados) es causada probablemente por el tamaño pequeño de las partículas y su falta de cristalinidad. Además, se puede establecer que las muestras en polvo correspondían no solo al recubrimiento, sino también, a partículas del medio, lo cual contamina la muestra.



ANEXO B

PROTOCOLO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN EN UNA COLUMNA DE ABSORCIÓN CON RECIRCULACIÓN

REACTIVOS:

Todas las soluciones se preparan con Agua Desionizada

- Solución A: 2mg L^{-1} $[\text{Mn}^{2+}]$ (Usando estándar $[\text{Mn}^{2+}]$) de 1000 mg/l)
- Solución B: 7 g L^{-1} NaCl (Preparar 500 ml)
- Soluciones para ajuste del pH: 0.5M de HCl y 0.5M de NaOH
- 336 mg NaHCO_3 , 880.4mg $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1. A un frasco volumétrico de 2L, agregar 150 ml de la solución B de cloruro de sodio (NaCl) y el Bicarbonato de sodio (NaHCO_3). Llenar hasta completar el volumen y drenar en el tanque o reservorio de 4L. (Para la prueba con $[\text{Ca}^{+}]$, omitir la solución B, agregar el $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y disolver, remolinando el frasco antes de llenar).

2. A un frasco volumétrico de 2L, agregar la solución A para obtener la concentración inicial deseada $[\text{Mn}^{2+}]$ de la solución a recircular, y adicionarla al tanque. Insertar el pH metro y el termómetro al tanque que contiene la solución.

3. Comenzar a bombear la solución a través de la columna a una rata de 10gpm pie², mojando todas las superficies. Llenar la columna para evitar la interceptación del aire. Ajustar el pH de recirculación de la solución al valor deseado por la adición, gota a gota, del ácido o la base al depósito. Cuando se estabiliza el pH, circular la solución por 5 minutos, después tomar una muestra de 10 ml (concentración inicial de $[\text{Mn}^{2+}]$) y filtrarla a través de filtro de papel de 0.45 micrones.

4. Agregar 20-60 g (20cm) de medios a la columna y cerrar el sistema (tiempo =0 minutos).

5. Muestrear el agua del tanque a los 10, 40, 80, 100, y 150 minutos, tomando una muestra de 10 ml y filtrándose como se hizo para la muestra inicial. Durante el período de la recirculación, supervisar el pH y ajustarlo, adicionando gota a gota la solución de ácido o de la base al depósito (la mayoría de los cambios de pH ocurren durante los primeros 30 min del período de recirculación)

6. Para la muestra final a los 150 minutos, drenar toda la solución nuevamente dentro del depósito antes de muestrear. Analizar las muestras por el método ICP.

El cálculo de la capacidad de la absorción (que corrige para el retiro de muestra):

$$Mn^{2+} \text{ uptake (mg)}: (CV)_{inicial} - (CV)_{final} - (V_s \times \sum(C_t))$$

Donde

C = Concentración del Mn^{2+} en el tanque

V = Volumen del agua en el tanque (asumir 3.990L iniciales y 3.950L finales)

V_s = Volumen de la muestra (10mL)

C_t = concentración de Mn^{2+} en la muestra en cada tiempo = 10,40,80,120 min

ANEXO C

Fotografías de la instalación piloto en la planta de Potabilización Manantiales



ANEXO D

Fotografía de la instalación en el laboratorio de la planta de Potabilización Manantiales

