

REMOCIÓN DE BORO DE AGUA SUPERFICIAL MEDIANTE COLUMNA DE LECHO FIJO CON AMBERLITE IRA 743: ESTUDIO DINAMICO Y MODELADO LOGÍSTICO

Jean C. Pizarro Rabanal^a, Margarita Briceño Toledo^b, Edilberto P. Mamani Lopéz^a,
Edgardo O. Avendaño Caceres^{a*}

RESUMEN

El objetivo de este estudio fue determinar la capacidad de la columna y la isoterma de adsorción, ajustar y analizar las curvas de avance, determinar los parámetros de la ecuación logística para tres modelos de lecho fijo (Bohart-Adams, Thomas y Yoon-Nelson). Se utilizó la resina Amberlite IRA 743 y la columna operó a 3, 7 y 11 mL min⁻¹. Se empleó la ecuación logística para ajustar las curvas de avance y determinar los parámetros para los tres modelos de lecho fijo. La capacidad de la columna se basó en los tiempos de ruptura (t_b), la capacidad total (t_t) y la capacidad utilizable (t_u). El análisis de boro se realizó por espectrofotometría visible utilizando Azometina H. El modelo de Langmuir se ajustó mejor a los datos experimentales con un $q_{\text{máx}}=11,97 \text{ mg g}^{-1}$ y $b=0,02 \text{ L mg}^{-1}$. Los datos experimentales de las curvas de avance para 3, 7 y 11 mL min⁻¹ se ajustaron a la ecuación logística obteniendo $R^2=0,985$, 0,997 y 0,999, respectivamente. En la determinación de la capacidad de la columna se encontró que t_u/t_t (fracción de la capacidad de lecho utilizada hasta el punto de ruptura) para los flujos de 3, 7 y 11 mL min⁻¹ fueron de 0,67, 0,39 y 0,25, respectivamente. Los resultados evidenciaron que el modelo de Langmuir se ajustó mejor a los datos experimentales, las curvas de avance y la capacidad de la columna demostraron que caudales bajos optimizan el contacto y el uso del lecho adsorbente.

Palabras clave: intercambio iónico, boro, adsorción e isoterma

BORON REMOVAL FROM SURFACE WATER USING A FIXED-BED COLUMN WITH AMBERLITE IRA 743: DYNAMIC STUDY AND LOGISTIC MODELING

ABSTRACT

The objective of this study was to determine the column capacity and adsorption isotherm, adjust and analyze breakthrough curves, and determine the parameters of the logistic equation for three fixed bed models (Bohart-Adams, Thomas, and Yoon-Nelson). Amberlite IRA 743 resin was used and the column operated at 3, 7, and 11 mL min⁻¹. The logistic equation was employed to adjust breakthrough curves and determine the parameters for the three fixed bed models. Column capacity was based on breakthrough

^a Departamento de Química e ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, Av Miraflores s/n, Tacna Perú. 23001.

*eavendanoc@unjbg.edu.pe

^b Facultad de Ciencias de la Salud, Carrera de Química y Farmacia, Núcleo de Investigación en Laboratorio Natural en Sistemas Socio-ecológicos de Territorios Ancestrales. Universidad Arturo Prat. Iquique, Chile.

time (t_b), total capacity (t_t), and usable capacity (t_u). Boron analysis was performed by visible spectrophotometry using Azomethine H. The Langmuir model showed better fit to experimental data with $q_{\text{máx}} = 11,97 \text{ mg g}^{-1}$ and $b = 0,02 \text{ L mg}^{-1}$. Experimental data from breakthrough curves for 3, 7, and 11 mL min^{-1} were fitted to the logistic equation obtaining $R^2 = 0,985$, 0,997, and 0,999, respectively. In the determination of column capacity, it was found that t_u/t_t (fraction of bed capacity used up to the breakthrough point) for flow rates of 3, 7, and 11 mL min^{-1} were 0,67, 0,39, and 0,25, respectively. Results demonstrated that the Langmuir model showed better fit to experimental data, and breakthrough curves and column capacity showed that low flow rates optimize contact and use of the adsorbent bed.

Keywords: ion exchange, boron, adsorption, isotherm.

INTRODUCCIÓN

El boro se libera al medio ambiente tanto de forma natural, a través de la meteorización de rocas, como por actividades humanas presente en las aguas residuales generadas por la industria y la agricultura¹. Aunque es un micronutriente esencial para plantas y animales, tiene múltiples aplicaciones comerciales y su exceso resulta tóxico para ambos. El margen entre las dosis seguras y las perjudiciales para plantas y personas es muy reducido, por lo que con frecuencia es necesario eliminarlo del agua y de las aguas residuales². Al ser los cultivos muy sensibles a concentraciones altas de boro en el agua de riego, su concentración es una grave amenaza para ellos³. No hay un único método para eliminar el boro del agua. Dependiendo de la concentración de boro presente, se puede utilizar uno o varios métodos. Entre los métodos disponibles se incluyen la adsorción sobre cenizas volantes, precipitación química, nanofiltración, osmosis inversa, electrodialisis, microfiltración con intercambio iónico, así como procesos híbridos como la ultrafiltración con intercambio iónico y electrodesionización entre otros. El método de mayor uso en soluciones acuosas es el uso de resina quelante selectiva de boro mediante intercambio iónico⁴. La cantidad de boro presente en el agua está influenciada por las características geológicas circundantes, como el contenido de boro de las formaciones geológicas locales y las fuentes antropogénicas. El agua de mar presenta como concentración promedio $4,6 \text{ mg L}^{-1}$ de boro oscilando entre concentraciones de 0,5 a 9,6 mg L^{-1} , en contraste el agua dulce muestra concentraciones de boro $< 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ a 1,5 mg L^{-1} . En el agua superficial las concentraciones de boro encontradas oscilan desde $< 10 \text{ mg L}^{-1}$ a mayores de 1000 mg L^{-1} ⁽³⁾. Lo anterior implica que en diferentes lugares se requiere remover el boro de las fuentes consideradas para abastecimiento público y/o en su caso para riego agrícola de cultivos sensibles al boro.

En este estudio se utilizaron muestras de agua provenientes de la salida de los filtros de la planta antigua de tratamiento del distrito de Ite (provincia de Jorge Basadre, región de Tacna en Perú). Esta agua no está destinada para consumo humano debido a que la concentración de arsénico supera el valor máximo recomendado (norma nacional peruana Decreto Supremo N°031-2010-SA) de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ los pobladores lo utilizan para otros usos, la concentración promedio de boro determinada durante el estudio fue de $9,64 \pm 0,27 \text{ mg L}^{-1}$. Los habitantes de Ite consumen agua subterránea. Según los registros de la Administración Local del Agua Caplina Locumba (ALA-Caplina-Locumba), perteneciente a la Autoridad Nacional del Agua (ANA Perú), los monitoreos

participativos de la calidad del agua superficial en la cuenca Locumba, realizados entre 2016 y 2021 en la estación de monitoreo 1316RLocu5 (ubicada en el río Locumba, coordenadas UTM WGS 84 Zona 19 K, 300083 Este y 8036874 Norte), muestran valores promedio de boro de $8,44 \pm 1,55 \text{ mg L}^{-1}$, pH de $8,31 \pm 0,17$ y conductividad eléctrica de $2400 \pm 150 \mu\text{Scm}^{-1}$. A pocos metros aguas abajo de esta estación se encuentra la bocatoma del canal de Ite, que deriva parte del caudal del río hacia el distrito de Ite, donde una porción de esta agua es tratada en la planta antigua de tratamiento de agua. El distrito de Ite es una zona agrícola donde las concentraciones altas de boro afectan a la diversificación de cultivos. El presente estudio propone utilizar las aguas tratadas por la planta antigua de tratamiento, reduciendo las concentraciones de boro utilizando la resina Amberlite IRA 743 a niveles para uso agrícola.

La región de transferencia de masa en un proceso de adsorción está condicionada por elementos tales como la isoterma de adsorción, el flujo, la transferencia de masa hacia las partículas y la difusión en los poros. A pesar de la existencia de técnicas teóricas para la predicción de la transferencia de masa y los perfiles de concentración en el lecho, sus hallazgos pueden resultar imprecisos debido a las incertidumbres vinculadas al flujo y a las correlaciones empleadas. Por consiguiente, resulta imprescindible llevar a cabo experimentos a escala de laboratorio para lograr resultados fiables⁵.

El objetivo del presente estudio fue determinar la remoción de boro utilizando la resina de intercambio iónico Amberlite IRA 743 (AI743), específica para la remoción de boro del agua de la salida de los filtros de la planta antigua de tratamiento del distrito de Ite. Para ello, se empleó una columna de lecho fijo a nivel de laboratorio, lo que permitió llevar a cabo un estudio dinámico en el que se analizó la curva de avance, se calcularon los parámetros de los modelos de lecho fijo de Yoon-Nelson, Thomas y de Bohart-Adams mediante la aplicación del modelo logístico, así como también la determinación de la capacidad de la columna y las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich.

PARTE EXPERIMENTAL

Área de estudio

El área de estudio está ubicada en el distrito de Ite, que pertenece a la provincia de Jorge Basadre, una de las cuatro provincias del departamento de Tacna ubicado en el país de Perú. Se tomaron muestras representativas de la salida del filtro de la antigua planta de tratamiento de agua cuya ubicación en coordenadas UTM WGS 84, 291849 Este y 8024164 Norte, Zona 19 K. La figura 1 muestra el departamento de Tacna ubicado en el sur del Perú, con sus cuatro provincias y la provincia Jorge Basadre donde se encuentra ubicado el distrito de Ite. La zona ampliada corresponde a la planta antigua de tratamiento de agua de Ite.

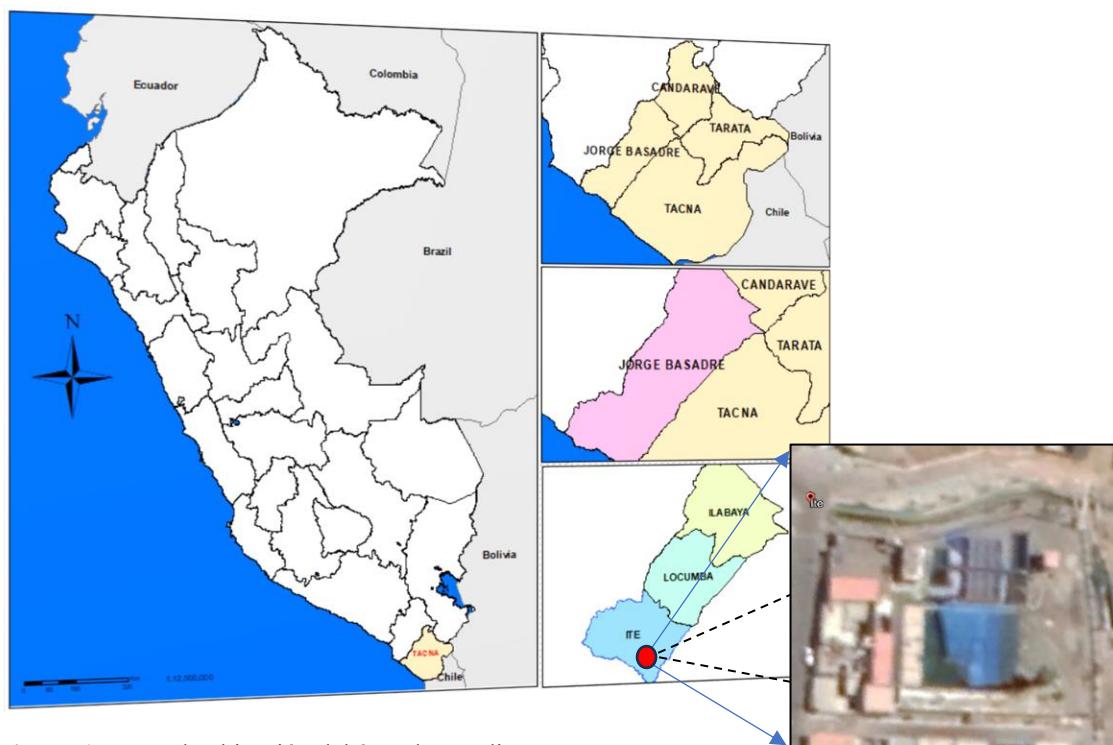


Figura 1. Mapa de ubicación del área de estudio

Propiedades del adsorbente

La resina de intercambio iónico Amberlite IRA 743, según su hoja de especificaciones técnicas tiene las siguientes características.

Matriz	: Poliestireno macro poroso
Grupo funcional	: N-Metilglucamina
Forma física	: Perlas de color beige
Forma iónica al ser enviado	: Base libre (FB)
Capacidad total	: 0,7 eq L ⁻¹

Tamaño de partícula

Tamaño medio armónico	: 0,500 – 0,700 mm
Coeficiente de uniformidad < 0,300 mm	: Máximo 1%

Construcción y descripción de la columna de intercambio iónico

La columna de intercambio consta de dos tubos de vidrio de 22 cm y 82 cm, un diámetro interno de 1,5 cm, con un espesor de 0,2 cm; ambos tubos fueron conectados con una unión de goma de 3,5 cm de altura. El sistema de drenaje es un tapón circular fabricado de goma de 0,4 cm de espesor, diámetro interno de 1,5 cm y 3,4 cm de altura. La goma tiene una salida que está conectada a una tubería tipo T, utilizada para la salida del líquido intercambiado y para el proceso de expansión de la resina; en el interior de la goma descansa una rejilla que va sellada al tapón utilizando silicona, con el fin de evitar que la resina salga por la tubería de salida de la columna de intercambio. La columna tiene en la parte superior un tapón de goma con dimensiones de 0,5 cm de espesor, 1,5 cm de

diámetro interno una altura de 3,5 cm; con un orificio en la parte lateral de diámetro de 0,65 cm, donde se conecta la alimentación para la columna. El flujo de alimentación se realizó utilizando una bomba peristáltica, pasando el líquido por gravedad a través de la columna (flujo de arriba hacia abajo). Se utilizó una masa de 15g de resina AI743, teniendo un volumen de resina de $21,8 \pm 0,2$ mL para un diámetro de columna de intercambio de 1,5 cm y una altura de lecho de 15 cm. En la figura 2, se observa el esquema del sistema de intercambio iónico que fue construido para la adsorción de boro.

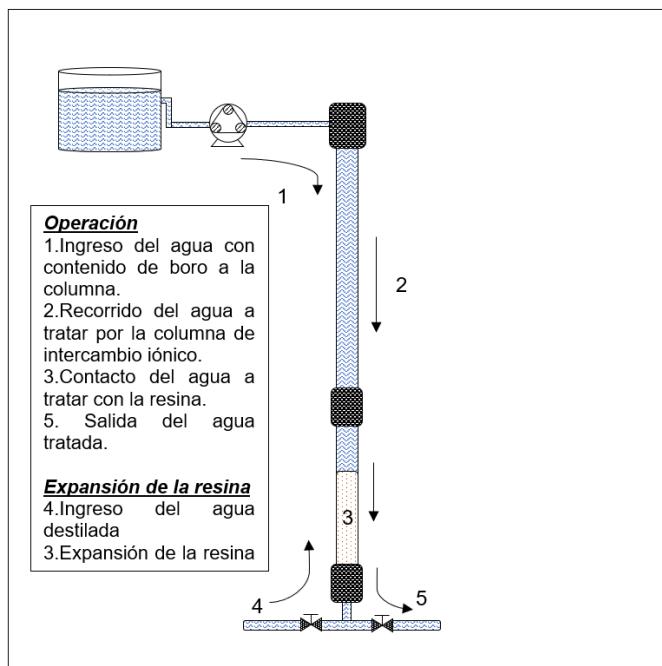


Figura 2. Esquema del sistema de intercambio iónico utilizado para adsorción de boro

Curvas de avance:

Se mantuvo el pH natural del agua y la temperatura ambiente. Se trabajó con tres flujos diferentes dentro del rango de trabajo recomendado por las especificaciones técnicas de la resina (4 a 30 volúmenes por hora, BV/h). Los flujos de trabajo fueron de 11, 7 y 3 mL min^{-1} . Los flujos fueron regulados a través de una bomba peristáltica con cabezal multicanal (MasterFlex L/S). Previamente la resina AI743 fue hidratada 24 horas antes con agua destilada y colocada en la columna de intercambio. Una vez establecido el caudal, se empezó a alimentar la columna con la muestra de agua colectada. Se determinaron los períodos de tiempo de toma de muestras, que es dependiente del volumen de agua a tratar y el caudal de alimentación. La recolección de las muestras a diferentes tiempos se realizó en envases de plástico y se procedió al análisis de las mismas; las muestras fueron colectadas hasta que la concentración de salida de la columna de intercambio sea igual o similar a la concentración de entrada a la misma. Esto indica que la resina llegó a su saturación llamado también punto de agotamiento de la resina. Los análisis de boro para las curvas de avance fueron realizados utilizando un espectrofotómetro UV-Visible, un medidor de pH (HANNA, modelo HI98129), los reactivos utilizados para determinar el boro por espectrofotometría visible utilizando Azometina H fueron: azometina H (Sigma-Aldrich, grado P.A.), ácido ascórbico (Sigma Aldrich, grado ACS), EDTA (Merck, ACS), ácido acético (Merck, EMSURE), acetato de

amonio (Merck, EMSURE) y una solución estándar de boro de 1000 mg L⁻¹ (Merck, Certipur) y ácido bórico (Merck, EMSURE).

Isoterma de adsorción:

Se prepararon seis soluciones de 250 mL con diferentes concentraciones de boro (57, 78, 184, 476, 1249 y 1661 mg L⁻¹), las mismas fueron colocadas en envases de plástico de 750 mL, posteriormente se procedió con el análisis de boro de cada solución. Se adicionaron 2,0g de resina Al743, en cada uno de los envases de plástico con las soluciones de boro antes preparadas procediendo a tapar los envases. Se agitan los envases y se deja un tiempo de contacto de seis días a temperatura ambiente hasta alcanzar el equilibrio, luego se realizó nuevamente los análisis de boro en cada una de las seis soluciones. Estos análisis fueron realizados en el Laboratorio de Química Analítica y Ambiental de la Carrera de Química y Farmacia de la Facultad de Ciencias de la Salud de la Universidad Arturo Prat de Iquique-Chile, por espectrofotometría visible (Genesys 20 de Spectronic Unicam) utilizando Azometina-H. El método de análisis de boro se basó en la norma 11.1 INIA de Chile 2006⁶; teniendo como modificación que no se utiliza el extractante CaCl₂ para el análisis de boro en agua.

Determinación de las constantes para los modelos de lecho fijo de Bohart-Adams, Thomas y Yoo-Nelson utilizando el modelo logístico para 03 diferentes flujos

El autor Chu⁷ demostró en su investigación que los parámetros de los tres modelos de lecho fijo (Bohart-Adams, Thomas y Yoo-Nelson) pueden estimarse mediante el ajuste de una única ecuación: la función logística.

Cuyos parámetros para cada modelo se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 1. Parámetros de los tres modelos de lecho fijo expresados en términos de los parámetros generales “a” y “b” de la ecuación logística.

Modelo	Parámetros de ecuación logística	
	a	b
Bohart-Adams	$k_{BA} N_o L/u$	$k_{BA} C_o$
Thomas	$k_T q_o M/Q$	$k_T C_o$
Yoon-Nelson	$k_{YN} \tau$	k_{YN}

Donde: C_0 , concentración inicial del adsorbato (mg cm^{-3}). L , profundidad del lecho (cm). M , masa del adsorbente (g). Q , caudal volumétrico ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$). u , velocidad superficial (cm min^{-1}). k_{BA} , coeficiente de velocidad de Bohart-Adams ($\text{cm}^3 \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). N_0 , Capacidad de adsorción del adsorbente por unidad de volumen de lecho (mg cm^{-3}). k_T , coeficiente de velocidad de Thomas ($\text{cm}^3 \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). q_0 , carga sólida por unidad de masa de adsorbente (mg g^{-1}). k_{YN} , coeficiente de velocidad de Yoon-Nelson (1 min^{-1}). τ , tiempo requerido para el 50% de ruptura (min). Referencia Chu⁷.

Utilizando la ecuación logística se ajustó estadísticamente los datos experimentales de las curvas de avance de los tres flujos con los que trabajó ($3, 7, 11 \text{ mL min}^{-1}$), determinando los parámetros generales “a” y “b” junto a los parámetros propios de cada modelo. Físicamente las constantes “a” y “b” en la ecuación logística representan: el parámetro “a” representa la capacidad del sistema. El parámetro “b” representa la cinética del

proceso de adsorción. Para el diseño de lechos fijos valores altos de “a” indican mayor capacidad de adsorción y tiempos de servicio más largos. Valores altos de “b” indican transiciones más rápidas entre la zona no saturada y saturada. Esta comprensión unificada del significado físico de los parámetros es fundamental para el diseño y optimización de sistemas de adsorción en lecho fijo, ya que permite una interpretación coherente independientemente del modelo matemático específico utilizado. En la Tabla 1 se muestra los parámetros antes mencionados.

Determinación de la Capacidad de la columna

Es posible demostrar que la capacidad total o estequiométrica de una torre de lecho empacado, al alcanzar el equilibrio con la corriente de alimentación, es directamente proporcional al área comprendida entre la curva de ruptura y la línea correspondiente a $C/C_0 = 1,0$ como se evidencia en la siguiente figura 3⁵.

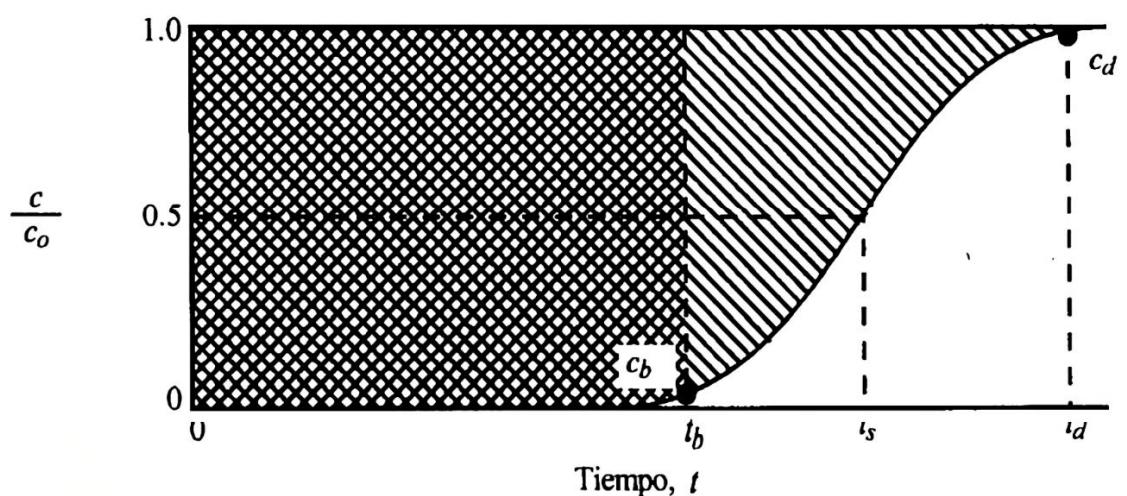


Figura 3. Determinación de la capacidad a partir de la curva de avance⁵

El área total sombreada representa la capacidad total o estequiométrica del lecho:

Donde t_e es el tiempo equivalente a la capacidad total o estequiométrica. La capacidad utilizable del lecho hasta el tiempo del punto de ruptura t_b , es el área cuadriculada de la figura 3. C_0 y C representan la concentración inicial y en el tiempo del boro respectivamente.

Donde t_u es el tiempo equivalente a la capacidad utilizable o el tiempo en el cual la concentración del efluente alcanza su máximo nivel permisible.

La relación t_u/t_t es la fracción de la capacidad o longitud total del lecho utilizada hasta el punto de ruptura. Así para una longitud total del lecho de H_T , H_B es la longitud del lecho utilizada hasta el punto de ruptura.

La longitud de lecho no utilizado H_{UNB} en m, es entonces la fracción no usada multiplicada por la longitud total. H_{UNB} representa la sección o zona de transferencia de masa; depende de la velocidad del fluido y es independiente de la longitud total de la columna.

$$H_{UNB} = \left(1 - \frac{t_u}{t_f}\right) H_T \dots \dots \dots \quad (5)$$

Se utilizaron los datos experimentales de las curvas de avance de los tres caudales (3, 7 y 11 mL min⁻¹) y fueron ajustados utilizando la ecuación logística (ecuación 1); luego en base a las tres ecuaciones logísticas ajustadas (una para cada flujo) se procedió a determinar para cada una de las tres curvas de avance el tiempo equivalente a la capacidad total (t_t), el tiempo equivalente a la capacidad utilizable (t_u), la longitud de lecho utilizado hasta el punto de ruptura (H_B) y la longitud de lecho no utilizada (H_{UNB}), para estos cálculos se utilizaron las ecuaciones 2, 3, 4 y 5 respectivamente. La concentración utilizada para el punto de ruptura fue de 0,05 ($C/C_o = 0,05$) para las tres curvas de avance. La altura total para los 03 lechos de intercambio fue de 15 cm (H_T).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Isotermas de adsorción:

Se utilizaron dos isotermas de adsorción de Langmuir y de Freundlich para evaluar los datos experimentales. Una isoterma de adsorción representa la relación entre la cantidad de contaminante retenido en el adsorbente y la concentración en solución acuosa, bajo condiciones de equilibrio y temperatura constante⁸. Las formas linealizadas de las dos isotermas se muestran a continuación.

Isoterma de Langmuir:

Isoterma de Freundlich:

Donde: q_e cantidad de adsorbato retenido por el adsorbente en condiciones de equilibrio (mg g^{-1}); C_e es la concentración de equilibrio (mg L^{-1}), b y $q_{\text{máx}}$ son las constantes de Langmuir, donde b es la constante relacionada con la afinidad del sitio de adsorción (L mg^{-1}) y $q_{\text{máx}}$ es la constante referida a la capacidad máxima de adsorción en monocapa (mg g^{-1}). K_F es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción ($\text{mg g}^{-1})(\text{dm}^3 \text{ g}^{-1})^n$, n intensidad de la adsorción⁹.

Se llevó a cabo la investigación del equilibrio de adsorción del boro en la resina Amberlite IRA 743, utilizando los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich. Los hallazgos obtenidos (Tabla 2, Figura 4) evidencian resultados diferenciables en cuanto al ajuste de los datos experimentales a cada modelo.

Para el modelo de Langmuir, el coeficiente de correlación lineal ($R^2=0,989$) señala un alto ajuste, lo que indica que el proceso de adsorción es en monocapa, se lleva a cabo principalmente en una superficie homogénea, la energía de activación es constante y la interacción entre las moléculas de adsorbato es insignificante¹⁰. El valor de $q_{\text{máx}}$ de Langmuir calculado tiene un valor de $11,970 \text{ mg g}^{-1}$. Los autores Nasef et al.¹¹ describen que se ha determinado una capacidad máxima de adsorción de boro de $0,69 \text{ mmol g}^{-1}$ ($7,46 \text{ mg g}^{-1}$) a pH 9,5, 30 °C y 140 rpm durante 2 h, con una concentración inicial de 40 mg L⁻¹. Adicionalmente también describen que la eficiencia de remoción disminuía con el aumento de la concentración de boro en la alimentación. Estos resultados concuerdan con las investigaciones de Nasef et al.¹¹, Marín Martínez¹² y García-Soto¹³ quienes coinciden en el ajuste significativo del modelo de Langmuir en trabajos con la resina Amberlite IRA 743 y la adsorción de boro.

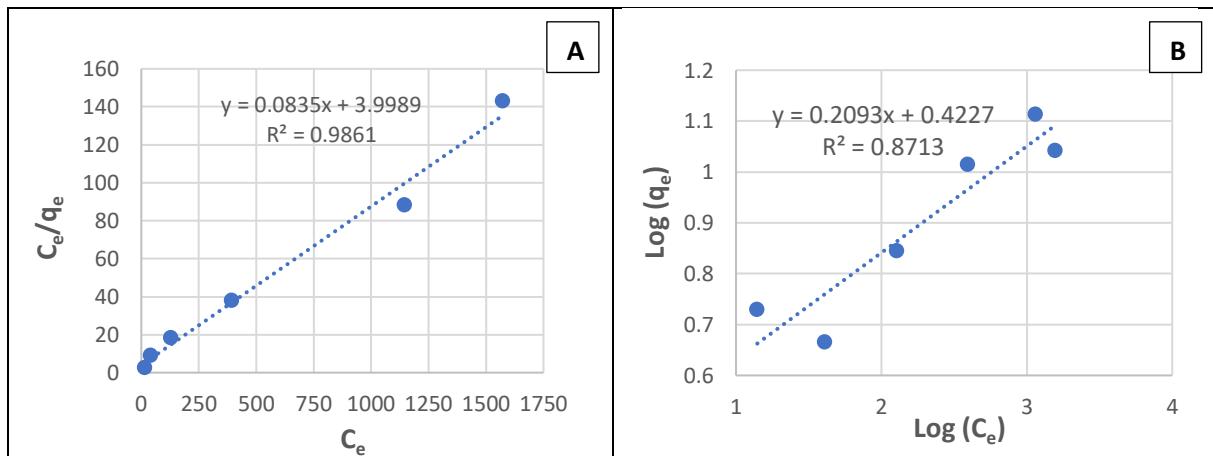
Tabla 2. Parámetros de Langmuir y Freundlich para la adsorción de boro sobre la resina Amberlite IRA 743

Langmuir			Freundlich			
$q_{\text{máx}} (\text{mg g}^{-1})$	$b (\text{L mg}^{-1})$	R_L	R^2	$1/n$	$K_F (\text{L g}^{-1})$	R^2
11,97	0,021	Isoterna Favorable	0,989	0,209	2,647	0,871

R_L : Parámetro de equilibrio¹⁴

El ajuste de los datos experimentales utilizando el modelo de Freundlich mostraron un coeficiente de determinación menor ($R^2=0,871$) que el encontrado por el modelo de Langmuir ($R^2=0,989$) representando este último mejor el comportamiento de los datos experimentales. Lo antes mencionado también puede deducirse analizando los ajustes no lineales que se aprecian en la figura 4(A) y 4(B). Mostrando el modelo de Langmuir ajustarse mejor a los datos experimentales. En la figura 5 se aprecia que los valores de R_L confirman una adsorción favorable para todas las condiciones evaluadas ($0 < R_L < 1$)¹⁴. En reacciones de intercambio que exhiben isotermas favorables como es el caso de este estudio, la forma característica de la curva de ruptura y su amplitud generalmente no varían con la longitud del lecho¹³.

Estos valores permiten afirmar que el modelo de Langmuir describe mejor la adsorción de boro en la resina Amberlite IRA 743, teniendo el boro una alta afinidad con los sitios activos de la resina



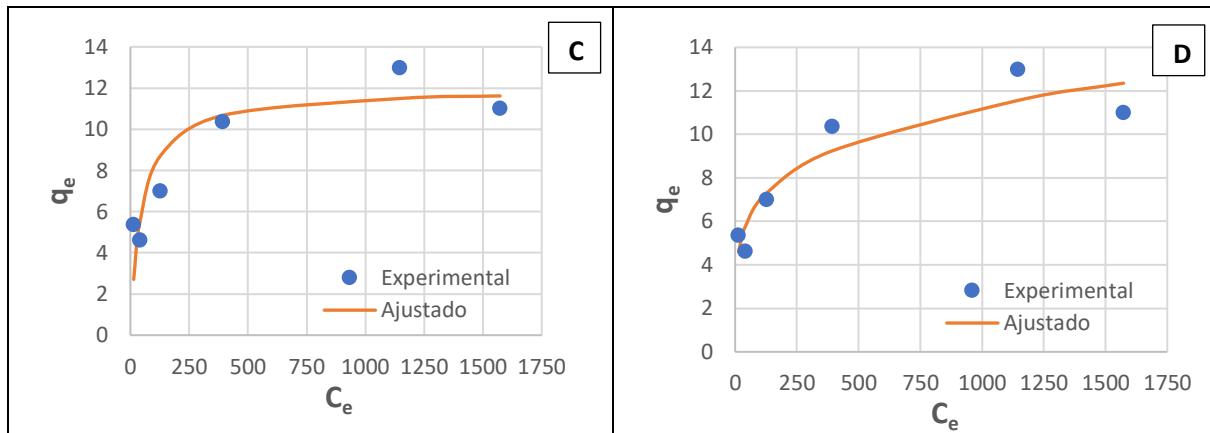


Figura 4. Estudio del equilibrio de adsorción del boro A) Ajuste de la forma lineal de la Isoterma Langmuir, B) Ajuste de la forma de lineal de la isoterma de Freundlich, C) Isoterma de Langmuir ajustada, D) Isoterma de Freundlich ajustada.

El parámetro R_L (factor de separación o parámetro de equilibrio), es utilizado para comprobar si el ajuste al modelo de Langmuir es favorable para el proceso de adsorción. Confirma si el modelo de Langmuir es apropiado para describir el sistema estudiado. El parámetro R_L , adimensional se define^{14, 15, 16, 17}.

Donde b es el parámetro de Langmuir y C_i la concentración inicial de la muestra estudiada. Este parámetro define el tipo de isoterma obtenida: un $R_L > 1$ indica una isoterma no favorable, $R_L = 1$ corresponde a una isoterma lineal, R_L entre 0 y 1 representa una isoterma favorable, y un $R_L = 0$ es una isoterma irreversible.

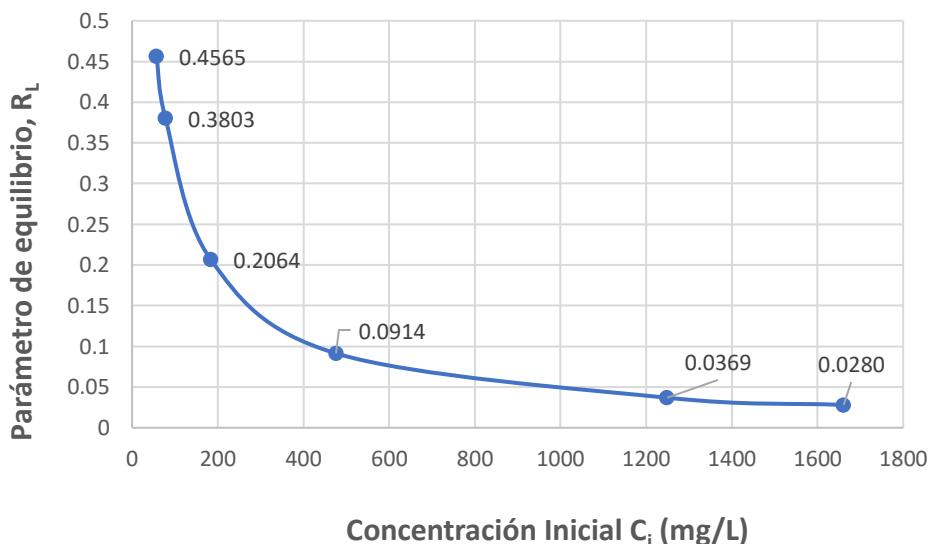


Figura 5. Ajuste del modelo de Langmuir Favorable

Ajuste de las curvas de avance y determinación de las constantes para los modelos de lecho fijo de Bohart-Adams, Thomas y Yoo-Nelson utilizando el modelo logístico para 03 diferentes caudales.

Se utilizó tres caudales (3, 7 y 11 mL min⁻¹) para evaluar la adsorción de boro en una columna de lecho fijo. Se generaron datos experimentales de las curvas de avance que fueron ajustadas con el modelo logístico (ecuación 1), la figura 6 muestra los datos experimentales con las curvas de avance ajustadas. El modelo logístico también fue utilizado para calcular los parámetros de los modelos de lecho fijo de Bohart-Adams, Thomas y Yoon-Nelson. En tabla 3 se observa los valores para los parámetros calculados y el nivel de ajuste (R^2) alcanzado para cada caudal utilizado. Autores como Bakka et al¹⁸, Juela et al¹⁹ y Dima et al.²⁰ también han utilizado el modelo logístico en sus trabajos de investigación.

La figura 6 evidencia que a medida que aumenta el caudal, la curva de avance tiende a inclinarse hacia la izquierda, logrando períodos de tiempo más breves por lo tanto saturaciones más rápidas. Esto puede explicar el hecho que a mayores velocidades en la columna no permiten un tiempo de contacto suficiente entre el adsorbato y adsorbente, reduciendo la eficiencia de adsorción consecuentemente permitiendo que se alcance rápidamente el punto de ruptura de la columna. Con caudales de 11 mL min⁻¹ se llega a la saturación alrededor de 1500 minutos, mientras que a 3 ml min⁻¹ la saturación se prolonga alrededor de 4000 minutos. Los autores Yilmaz et al²¹ y García-Soto¹³ en sus investigaciones de adsorción de boro mediante intercambio iónico; utilizando la resina Amberlite IRA 743 encontraron también que flujos mayores disminuyen la eficiencia de captura de boro.

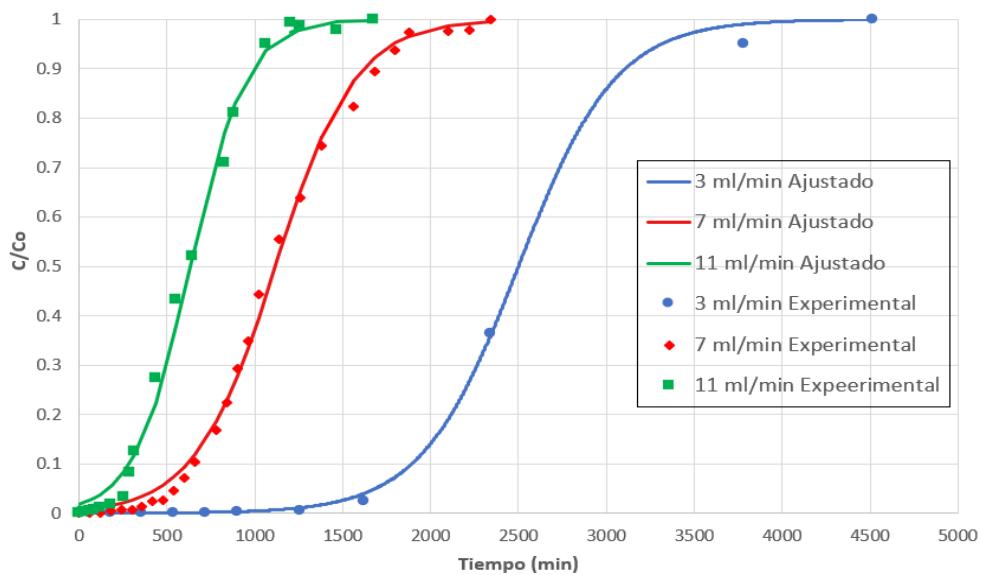


Figura 6. Ajuste de las curvas de avance utilizando el modelo logístico

El modelo logístico utilizado para el ajuste de las curvas de avance se ajustó en un alto grado mostrando valores del coeficiente de determinación (R^2) mayores a 0,98. Estos resultados son consistentes con⁷, quien validó el uso del modelo logístico para la obtención de parámetros cinéticos clásicos.

Tabla 3. Valores de las constantes de los modelos de lecho fijo de Bohart-Adams, Thomas y Yoo-Nelson utilizando el modelo logístico para 03 diferentes caudales

Modelo	ml min ⁻¹	Parámetros de ecuación logística		R ²
		a	b	
Bohart-Adams				
Thomas	11	3,984	0,006	0,985
Yoon-Nelson				
Bohart-Adams				
Thomas	7	4,917	0,004	0,997
Yoon-Nelson				
Bohart-Adams				
Thomas	3	9,047	0,004	0,999
Yoon-Nelson				

Los resultados encontrados explican que las tasas de flujo bajas aumentan el tiempo de contacto, promoviendo mecanismos de difusión y captura del boro en las zonas activas del adsorbente.

En la tabla 4, se observa que los valores de k_B , k_T y k_{YN} aumentan con el aumento de la velocidad de flujo evidenciando esto una cinética más rápida. Respecto a N_o y q_o mantiene un valor constante a flujos intermedios a bajos y disminuye a flujos altos significando que flujos altos provocan un menor aprovechamiento del lecho y del adsorbente. En cuanto a τ se puede notar que disminuye con el aumento de flujo alcanzando el sistema más rápido el 50% de saturación.

Tabla 4. Parámetros de los modelos de lecho fijo de Bohart-Adams, Thomas y Yoo-Nelson.

Modelo	Parámetro	Flujos (ml min ⁻¹)		
		3	7	11
Bohart-Adams (BA)	k_{BA} (ml mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,36	0,46	0,66
	N_o (mg ml ⁻¹)	2,83	2,85	2,50
Thomas	k_T (ml mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,36	0,46	0,66
	q_o (mg g ⁻¹)	5,00	5,03	4,41
Yoon-Nelson (YN)	k_{YN} (min ⁻¹)	0,00362	0,0044	0,0063
	τ (min)	2499,36	1117,5	633,52

3

Donde⁽¹⁸⁾: K_{BA} es la constante del modelo de (BA), N_o es la capacidad de sorción del adsorbente por unidad de volumen de lecho, K_T es la constante del modelo de Thomas, q_o es la concentración máxima en la fase sólida, k_{YN} es el coeficiente de velocidad de (YN), τ es el tiempo necesario para alcanzar el 50% de penetración del adsorbato.

Estudios previos como los de Marín Martínez¹² han trabajado en modelos cinéticos clásicos en batch y columna. La presente investigación propone utilizar el modelo

lógistico como herramienta para estimar los parámetros de modelos clásicos con un alto ajuste estadístico.

Determinación de la capacidad de la columna

Las curvas de avance utilizadas para determinar la fracción de lecho utilizada y la zona no utilizada o de transferencia de masa, se obtuvieron para tres caudales ($3, 7, 11 \text{ mL min}^{-1}$), considerando los tiempos de ruptura t_b , la capacidad total t_t y la capacidad utilizable t_u . La relación t_u/t_t , que representa la proporción del lecho que se emplea efectivamente, indica que con el incremento del caudal, la proporción del lecho utilizado será menor, como puede observarse en la Tabla 5, donde con el menor caudal de trabajo se logra utilizar 67% del lecho, y con el mayor caudal de trabajo se logra solo utilizar solo el 25%; de igual modo, en la figura 7, se muestra claramente que con flujos bajos se aprovecha mayor cantidad de lecho, que trabajando a flujos altos, que trae en consecuencia una menor cantidad de lecho sin utilizar.

Tabla 5. Parámetros para el cálculo de la capacidad de la columna para tres diferentes caudales

$Q(\text{ml}/\text{min})$	C/C_0	$t_b(\text{min})$	$t_t(\text{min})$	$t_u(\text{min})$	t_u/t_t	$H_B(\text{cm})$	$H_{UNB}(\text{cm})$	$H_T(\text{cm})$
3	0,05	1685,98	2499,2	1671,8	0,67	10,03	4,97	15
7	0,05	448,34	1118,1	438,3	0,39	5,88	9,12	15
11	0,05	165,40	636,2	160,2	0,25	3,78	11,22	15

Donde: Q (caudal), C/C_0 (concentración en el punto de ruptura), t_b (tiempo del punto de ruptura), t_t (tiempo equivalente a la capacidad total), t_u (tiempo equivalente a la capacidad utilizable), t_u/t_t (fracción de la capacidad de lecho utilizada hasta el punto de ruptura), H_B (longitud de lecho utilizado hasta el punto de ruptura), H_{UNB} (longitud de lecho no utilizada) y H_T (longitud total del lecho de intercambio).

En la tabla 5, la longitud del lecho que no se usa es representado por el parámetro H_{UNB} , observándose que, al aumentar el flujo, el tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente disminuye, ocasionando un aumento del área de transferencia de masa y disminución en la eficiencia del proceso de adsorción en columna; teniendo como consecuencia que una parte mayor del lecho no sea utilizada efectivamente.

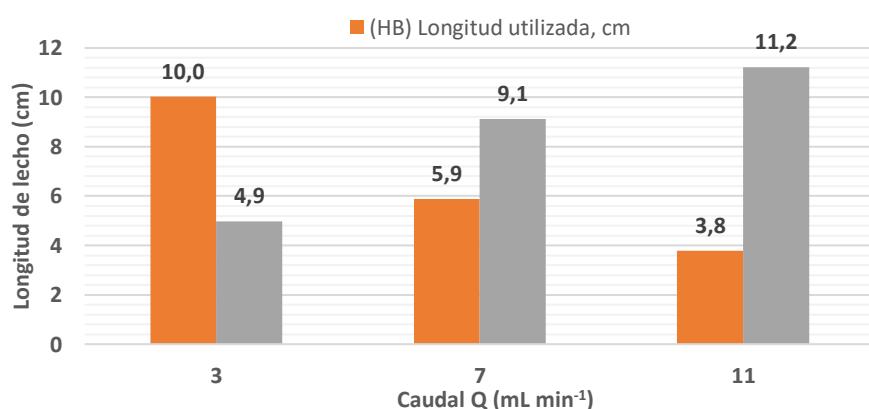


Figura 7. Comparación entre longitud utilizada y no utilizada del lecho

Con un flujo menor, el tiempo hasta el punto de ruptura t_b es mucho mayor (hasta 1685 minutos a 3 mL min^{-1}), disminuyendo hasta 165 minutos para un flujo de 11 mL min^{-1} y

análogamente, el tiempo de la capacidad total t_t se reduce cuando el caudal aumenta (de 2499,2 a 636,2 min) observándose, además, que los caudales más bajos facilitan una mejor interacción entre el contaminante y el adsorbente, lo que aumenta el tiempo de funcionamiento antes de llegar a la saturación.

CONCLUSIONES

El estudio realizado para la determinación de la isoterma de adsorción, mostró que los datos experimentales son mejor representados por la isoterma de Langmuir. Lo que indica según los postulados de Langmuir, que el proceso de adsorción es en monocapa y se lleva a cabo en una superficie homogénea.

El modelo logístico utilizado permitió realizar una interpretación representativa de los datos experimentales facilitando la estimación de parámetros cinéticos para tres modelos de lecho fijo. Se determinó que trabajar con caudales bajos mejora el proceso de contacto entre el adsorbente y adsorbato; haciendo más eficiente el proceso de adsorción, significando una mayor retención del boro y un uso más eficiente del lecho. El modelo logístico muestra ser versátil y sólido para estudiar la dinámica de intercambio en columnas de lecho fijo.

El estudio de la capacidad de la columna para tres flujos (3, 7 y 11 mL min^{-1}) basándose en los tiempos de ruptura t_b , la capacidad total t_t y la capacidad utilizable t_u , puso de manifiesto que trabajar con flujos bajos emplea una proporción mayor de lecho adsorbente. Trabajar a caudales bajos optimiza en el caso de estudio la capacidad útil del sistema, prolongará su vida útil y mejora el rendimiento del proceso de tratamiento de adsorción de boro del agua.

En conjunto, estos hallazgos evidencian que la resina selectiva a boro Amberlite IRA 743 es una alternativa eficiente y viable para la remoción de boro en regiones afectadas por altas concentraciones de boro, siendo una alternativa de mejora de calidad del agua para uso agrícola. Se recomienda realizar más estudios a escala mayores, evaluar la regenerabilidad, estabilidad a largo plazo y de esta manera fortalecer la sustentabilidad económica y ambiental del proceso.

Este estudio representa la primera validación experimental exitosa del modelo logístico propuesto por Chu⁽⁷⁾ para la remoción de boro, demostrando su aplicabilidad práctica en sistemas reales de tratamiento de agua.

AGRADECIMIENTO

J.C.P.R. Agradece a la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann (UNJBG), el financiamiento de la tesis para optar el título profesional de ingeniero químico, logrado a través de concurso organizado por el vicerrectorado de investigación de la UNJBG con recursos de Canon, SobreCanon y Regalías Mineras.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bolan S, Wijesekara H, Amarasiri D, Zhang T, Ragályi P, Brdar-Jokanović M, et al. Boron contamination and its risk management in terrestrial and aquatic environmental settings. *Sci Total Environ.* 2023;894:164744. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.164744.
2. Bodzek M. The removal of boron from the aquatic environment—state of the art. *Desalin Water Treat.* 2016;57(3):1107–31. doi:10.1080/19443994.2014.1002281.
3. Bilgin Simsek E, Beker U, Senkal BF. Predicting the dynamics and performance of selective polymeric resins in a fixed bed system for boron removal. *Desalination.* 2014;349:39–50. doi:10.1016/j.desal.2014.06.015.
4. Recepoglu YK, Kabay N, Ipek IY, Arda M, Yüksel M, Yoshizuka K, et al. Packed bed column dynamic study for boron removal from geothermal brine by a chelating fiber and breakthrough curve analysis by using mathematical models. *Desalination.* 2018;437(February):1–6. doi:10.1016/j.desal.2018.02.022.
5. Geankoplis CJ. Procesos de transporte y operaciones unitarias. 3a Edición. México: Compañía Editorial Continental S.A. de C.V.; 1998. 1024 p.
6. Sadzawka R A, Carrasco R MA, Grez Z R, Mora G M de la luz, Flores P H, Neaman A. Métodos de análisis recomendados para los suelos de Chile revisión 2006. Chile: Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA) - Gobierno de Chile; 2006. p. 150.
7. Chu KH. Breakthrough curve analysis by simplistic models of fixed bed adsorption: In defense of the century-old Bohart-Adams model. *Chem Eng J.* 2020; 380(15):122513. doi:10.1016/j.cej.2019.122513
8. Lavado C, Sun R, Castro T. Biosorción del colorante azul de metileno usando los cladodios de la tuna (*Opuntia ficus indica*). *Rev Soc Quím Perú.* 2020;86(3):231–45. doi:10.37761/rsqp.v86i3.297.
9. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J.* 2010;156(1):2–10. doi:10.1016/j.cej.2009.09.013.
10. Wang J, Guo X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere.* 2020;258:127279. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
11. Nasef MM, Nallappan M, Ujang Z. Polymer-based chelating adsorbents for the selective removal of boron from water and wastewater: A review. *React Funct Polym.* 2014;85:54–68. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2014.10.007
12. Marín Martínez A. Estudio de adsorción de boro con Amberlite IRA 743. Barcelona: Universidad Politécnica de Cataluña; 2011.
13. García-Soto M. Diseño y desarrollo de un sistema de tratamiento para la eliminación de boro en vertidos industriales. [Tesis Doctoral]. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid; 2000.
14. Weber TW, Chakravorti RK. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE J.* 1974;20(2):228–38. doi:10.1002/aic.690200204.
15. Achmad A, Kassim J, Suan TK, Amat RC, Seey TL. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of direct dye onto a novel green adsorbent developed from *Uncaria gambir* extract. *J Phys Sci.* 2012;23(1):1–13.
16. Gouamid M, Ouahrani MR, Bensaci MB. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using Date palm Leaves. *Energy Procedia.* 2013;36:898–907. doi:10.1016/j.egypro.2013.07.103.
17. Bouhamed F, Elouear Z, Bouzid J. Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium,

- kinetics and thermodynamics. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2012;43(5):741–9. doi:10.1016/j.jtice.2012.02.011.
- 18. Bakka A, Mamouni R, Saffaj N, Lakenfli A, Aziz K, Roudani A. Removal of bifenthrin pesticide from aqueous solutions by treated patellidae shells using a new fixed bed column filtration technique. *Process Saf Environ Prot.* 2020;143:55–65. doi:10.1016/j.psep.2020.06.030.
 - 19. Juela D, Vera M, Cruzat C, Alvarez X, Vanegas E. Mathematical modeling and numerical simulation of sulfamethoxazole adsorption onto sugarcane bagasse in a fixed-bed column. *Chemosphere.* 2021;280:130687. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.130687.
 - 20. Dima JB, Ferrari M, Zaritzky N. Mathematical Modeling of Fixed-Bed Columns Adsorption: Hexavalent Chromium onto Chitosan Flakes. *Ind Eng Chem Res.* 2020;59(34):15378–86. doi:10.1021/acs.iecr.0c02004.
 - 21. Yilmaz AE, Boncukcuoglu R, Yilmaz MT, Kocakerim MM. Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor. *J Hazard Mater.* 2005;117(2–3):221–6. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.09.012.