



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

COMPORTAMIENTO QUÍMICO Y SIMULACIÓN
NUMÉRICA DEL Cr(VI) EN SORBENTES
POROSOS DE ORIGEN NATURAL: CAÑA DE
MAÍZ Y BAGAZO DE AGAVE EN SISTEMAS
ESTÁTICOS Y DINÁMICOS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

MARÍA DE JESÚS MARÍN ALLENDE

DIRIGIDO POR:

**DR. JORGE JAVIER RAMÍREZ GARCÍA
DRA. ELIZABETH TERESITA ROMERO GUZMÁN
DR. LÁZARO RAYMUNDO REYES GUTIÉRREZ**



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, OCTUBRE 2017

**COMPORTAMIENTO QUÍMICO Y SIMULACIÓN
NUMÉRICA DEL Cr(VI) EN SORBENTES
POROSOS DE ORIGEN NATURAL: CAÑA DE
MAÍZ Y BAGAZO DE AGAVE EN SISTEMAS
ESTÁTICOS Y DINÁMICOS.**



El presente trabajo fue desarrollado en los laboratorios del Departamento de Química de la Gerencia de Ciencias Básicas del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares bajo la dirección de la Dra. Elizabeth Teresita Romero Guzmán, del Dr. Jorge Javier Ramírez García de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México y del Dr. Lázaro Raymundo Reyes Gutiérrez de la Universidad Autónoma Metropolitana, campus Lerma.





Contenido

	Página
Acrónimos	i
Figuras	ii
Tablas	v
Resumen	vi
Abstract	viii
Introducción	x
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	
1.1. EL AGUA	2
1.2. EL AGUA SUBTERRÁNEA	2
1.3. CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR METALES PESADOS	3
1.3.1 Cromo.....	3
1.3.1.1. Usos del cromo.....	4
1.3.1.2. Efectos en la salud humana.....	4
1.3.1.3. Límites Máximos Permisibles.....	5
1.4. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LA UTILIZACIÓN DE Cr(VI)	6
1.5. PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE Cr(VI)	8
1.5.1. Biosorbentes.....	13
1.5.1.1. Maíz.....	13
1.5.1.2. Agave.....	14
1.6. SORCIÓN	15
1.6.1. Sorción en lotes.....	16
1.6.1.1. Cinética de sorción.....	16
1.6.1.1.1. Modelo de pseudo-primer orden.....	17
1.6.1.1.2. Modelo de pseudo-segundo orden.....	17
1.6.1.2. Isotermas de sorción.....	18
1.6.1.2.1. Modelo de Langmuir.....	18
1.6.1.2.2. Modelo de Freundlich.....	19
1.6.1.2.3. Modelo de Langmuir-Freundlich.....	20
1.6.2. Sorción en columna.....	20



1.6.2.1.	Modelo de Thomas.....	21
1.6.2.2.	Modelo de Adams-Bohart.....	22
1.7.	SIMULACIÓN NUMÉRICA DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DEL Cr(VI) EN MEDIO POROSO DE CAÑA DE MAÍZ COMO MATERIAL ADSORBENTE.....	23
1.7.1.	Simulación numérica.....	23
1.7.1.1.	Métodos de solución.....	24
1.7.1.1.1.	Método del elemento finito.....	25
1.7.1.2.	Condiciones límite y de frontera.....	26
1.7.1.3.	Verificación y validación.....	26
1.7.1.4.	Calibración del modelo.....	27

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1.	RECOLECCIÓN DE BIOSORBENTES.....	30
2.2.	PREPARACIÓN DE LAS BIOMASAS NO VIVAS.....	30
2.3.	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS BIOSORBENTES DE ORIGEN NATURAL: CAÑA DE MAÍZ Y BAGAZO DE AGAVE.....	30
2.3.1.	Morfología y composición química elemental.....	30
2.3.2.	Análisis por Difracción de Rayos X.....	31
2.3.3.	Análisis Termogravimétrico.....	31
2.3.4.	Análisis en la región Infrarroja.....	32
2.4.	CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LOS BIOSORBENTES DE ORIGEN NATURAL: CAÑA DE MAÍZ Y BAGAZO DE AGAVE.....	32
2.4.1.	Área superficial específica y volumen total de poro.....	32
2.4.2.	Punto de carga cero (pH_{pzc}).....	32
2.4.3.	Cinética de hidratación.....	33
2.4.4.	Densidad de sitios activos.....	33
2.5.	PROCESOS DE SORCIÓN.....	34
2.5.1.	Pruebas por lotes.....	34
2.5.1.1.	Efecto del pH inicial.....	34
2.5.1.2.	Efecto de la dosis del biosorbente.....	35
2.5.1.3.	Efecto del tiempo de contacto.....	35
2.5.1.3.1.	Cinética de sorción.....	35
2.5.1.4.	Efecto de la concentración.....	35
2.5.1.4.1.	Isotermas de sorción.....	36
2.5.1.5.	Análisis de las fases después del contacto con Cr(VI).....	36

2.5.1.5.1.	Fase líquida: Solución remanente de Cr(VI).....	36
2.5.1.5.2.	Fase sólida: Biosorbentes de origen natural (caña de maíz y bagazo de agave).	36
2.5.1.5.2.1.	Morfología y composición química elemental.....	36
2.5.1.5.2.2.	Análisis en la región Infrarroja.....	36
2.5.1.5.2.3.	Análisis por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	37
2.5.2.	Pruebas en continuo: flujo vertical descendente y horizontal.....	37
2.5.2.1.	Efecto de la concentración del influente sobre la curva de ruptura.....	38
2.5.2.2.	Ajuste a modelos matemáticos.....	38
2.5.3.	Desorción del Cr(VI) con NaOH.....	38
2.5.3.1.	Caracterización del biosorbente después del proceso de desorción.....	39
2.5.3.1.1.	Morfología y composición química elemental.....	39
2.6.	SIMULACIÓN NUMÉRICA.....	39
2.6.1.	Selección de las ecuaciones en COMSOL Multiphysics 3.5a.....	39
2.6.1.1.	Ecuación de Brinkman.....	41
2.6.1.2.	Ecuación de Navier Stokes.....	41
2.6.1.3.	Ecuación de Transporte de solutos.....	42
2.6.2.	Geometría y dimensiones del dominio.....	44
2.6.3.	Propiedades del material.....	45
2.6.4.	Condiciones iniciales y de frontera.....	46
2.6.5.	Mallado.....	48
2.6.6.	Solución del modelo.....	48
2.6.7.	Postprocesamiento de la solución.....	48
2.6.8.	Calibración de la solución.....	49
2.6.9.	Verificación de los resultados y comparación con los datos experimentales...	50
2.6.10.	Escalamiento de columnas empacadas a diferentes dimensiones mediante el modelo propuesto.....	51
2.6.11.	Generación de gráficos.....	51

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS BIOSORBENTES DE ORIGEN NATURAL: CAÑA DE MAÍZ Y BAGAZO DE AGAVE.....	53
3.1.1.	Morfología y composición química elemental.....	53
3.1.1.1.	Caña de maíz.....	53
3.1.1.2.	Bagazo de agave.....	55
3.1.2.	Análisis por Difracción de Rayos X.....	58
3.1.3.	Análisis Termogravimétrico.....	59
3.1.4.	Análisis en la región Infrarroja.....	60
3.2.	CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LOS BIOSORBENTES DE ORIGEN NATURAL: CAÑA DE MAÍZ Y BAGAZO DE AGAVE.....	61
3.2.1.	Área superficial específica y volumen total de poro.....	61



3.2.2.	Punto de carga cero (pH_{PZC}).....	61
3.2.3.	Cinética de hidratación.....	62
3.2.4.	Densidad de sitios activos.....	63
3.3.	PROCESOS DE SORCIÓN.....	65
3.3.1.	Pruebas por lotes.....	65
3.3.1.1.	Efecto del pH inicial.....	65
3.3.1.2.	Efecto de la dosis del biosorbente.....	66
3.3.1.3.	Efecto del tiempo de contacto.....	67
3.3.1.3.1.	Cinética de sorción.....	68
3.3.1.4.	Efecto de la concentración.....	70
3.3.1.4.1.	Isotermas de sorción.....	71
3.3.1.5.	Análisis de las fases después del contacto con Cr(VI).....	74
3.3.1.5.1.	Fase sólida: Biosorbentes de origen natural (caña de maíz y bagazo de agave). 74	
3.3.1.5.1.1.	Morfología y composición química elemental.....	75
3.3.2.	Pruebas en continuo: flujo vertical descendente y horizontal.....	77
3.3.2.1.	Efecto de la concentración del influente sobre la curva de ruptura.....	77
3.3.2.2.	Sorción de Cr(VI) en columna empacada con biosorbente de caña de maíz en flujo vertical descendente.....	79
3.3.2.3.	Sorción de Cr(VI) en columna empacada con biosorbente de caña de maíz en flujo horizontal.....	80
3.3.2.3.1.	Ajuste de los datos experimentales al modelo de Thomas.....	81
3.3.3.	Desorción del Cr(VI) con NaOH.....	83
3.3.3.1.	Caracterización del biosorbente después del proceso de desorción.....	84
3.3.3.1.1.	Morfología y composición química elemental.....	84
3.4.	MODELACIÓN NUMÉRICA.....	85
3.4.1.	Calibración de la solución.....	85
3.4.2.	Solución a las ecuaciones de Flujo de fluidos.....	88
3.4.3.	Solución a la ecuación de Transporte.....	91
3.4.4.	Validación del modelo.....	95
	CONCLUSIONES	96
	REFERENCIAS	99
	ANEXOS	107



Acrónimos

ASE	Área Superficial Específica
ATG	Análisis Termogravimétrico
ATSDR	Agency for Toxic Substances & Disease Registry
CH	Cinética de Hidratación
DSA	Densidad de Sitios Activos
DRX	Difracción de Rayos X
EDS	Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X
FTIR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
JCPDS	Join Committee on Powder Diffraction Standards
LGEEPA	Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente
MEB-LV	Microscopía Electrónica de Barrido de Bajo Vacío
NMX	Norma Mexicana
NOM	Norma Oficial Mexicana
OMS	Organización Mundial de la Salud
PZC	Potential Zero Charge
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
U.S. EPA	Environmental Protection Agency of United States
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy



Figuras

Página

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

Figura 1.1.	Mapa de zonas contaminadas con Cr(VI) a nivel mundial.....	6
Figura 1.2.	Proceso de discretización en un sistema continuo.....	25

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

Figura 2.1.	Esquema general del trabajo.....	29
Figura 2.2.	Esquema de columnas empacadas con biomasa en flujo vertical y horizontal	38
Figura 2.3.	Diagrama de flujo para la solución numérica de un modelo utilizando COMSOL Multiphysics 3.5a.....	40
Figura 2.4.	Subdominio y ajustes para la ecuación de Brinkman.....	41
Figura 2.5.	Subdominio y ajustes para la ecuación de Navier Stokes.....	42
Figura 2.6.	Subdominio y ajustes para la ecuación de Transporte.....	43
Figura 2.7.	Geometría y dimensiones de la columna empacada con biomasa de caña de maíz.....	44
Figura 2.8.	Condiciones de frontera usadas para la solución de la ecuación de flujo de fluidos.....	46
Figura 2.9.	Condiciones iniciales y de frontera usadas para la solución de la ecuación de transporte de soluto.....	47
Figura 2.10.	Malla utilizada para la solución de las ecuaciones diferenciales parciales mediante el método del elemento finito.....	49

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 3.1.	Micrografías electrónicas de barrido de vacío controlado de la caña de maíz observadas a (a) 100 X y (b) 300 X.....	53
Figura 3.2.	Micrografías electrónicas de barrido de vacío controlado de la caña de maíz en un corte transversal observadas a (a) 40 X y (b) 300 X.....	54
Figura 3.3.	Micrografía electrónica de barrido de vacío controlado de la biomasa de caña de maíz observada a 400 X después del proceso de molienda y tamizado.....	54

ii



Figura 3.4.	Espectro de dispersión de energías de rayos X de biosorbente de caña de maíz.....	55
Figura 3.5.	Micrografías electrónicas de barrido de vacío controlado de la biomasa de bagazo de agave.....	56
Figura 3.6.	Micrografía electrónica de barrido de vacío controlado de la biomasa de bagazo de agave observada a 100X después del proceso de molienda y tamizado.....	57
Figura 3.7.	Espectro de dispersión de energías de rayos X de biosorbente de bagazo de agave.....	57
Figura 3.8.	Difractograma de rayos X, correspondiente al biosorbente de caña de maíz.....	58
Figura 3.9.	Difractograma de rayos X, correspondiente al biosorbente de bagazo de agave.....	59
Figura 3.10.	Espectro FTIR del biosorbente de caña de maíz.....	60
Figura 3.11.	Potencial de carga cero, pH_{PZC} mediante titulación en masa de los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave.....	62
Figura 3.12.	Curvas de cinética de hidratación de los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave.....	63
Figura 3.13.	Densidad de sitios de superficie de los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave.....	64
Figura 3.14.	Efecto del pH en la sorción de Cr(VI), utilizando biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave.....	65
Figura 3.15.	Diagrama de distribución de especies de Cr(VI), concentración de 1×10^{-2} M.....	66
Figura 3.16.	Efecto de la dosis de biosorbente de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave en la sorción de Cr(VI).....	67
Figura 3.17.	Efecto del tiempo de contacto en la sorción del Cr(VI) con los biosorbente de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave.....	68
Figura 3.18.	Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de sorción de Cr(VI) con el biosorbente de caña de maíz.....	69
Figura 3.19.	Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de sorción de Cr(VI) con el biosorbente de bagazo de agave.....	69
Figura 3.20.	Efecto de la concentración del Cr(VI) en la sorción utilizando biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave.....	70
Figura 3.21.	Modelo de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich aplicado al proceso de sorción de Cr(VI) utilizando el biosorbente de caña de maíz...	73
Figura 3.22.	Modelo de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich aplicado al proceso de sorción de Cr(VI) utilizando el biosorbente de bagazo de agave.....	74
Figura 3.23.	Micrografías electrónicas de barrido de vacío controlado de la caña de maíz después del contacto con Cr(VI) observadas a (a) 100 X y (b) 500 X.....	75
Figura 3.24.	Espectro de dispersión de energías de rayos X de biosorbente de caña de maíz después del contacto con Cr(VI).....	76

Figura 3.25.	Micrografías electrónicas de barrido de vacío controlado del bagazo de agave después del contacto con Cr(VI) observadas a (a) 200 X y (b) 500 X.....	76
Figura 3.26.	Espectro de dispersión de energías de rayos X de biosorbente de bagazo de agave después del contacto con Cr(VI).....	77
Figura 3.27.	Curvas de ruptura a diferentes concentraciones de Cr(VI): 90, 70, 40 y 30 mg/L, con el biosorbente de caña de maíz.....	78
Figura 3.28.	Puntos importantes en la curva de ruptura.....	79
Figura 3.29.	Curva de ruptura para la sorción de Cr(VI), 40 ppm, por el biosorbente de caña de maíz en flujo vertical.....	80
Figura 3.30.	Curva de ruptura para la sorción de Cr(VI), 40 ppm, por el biosorbente de caña de maíz en flujo horizontal.....	81
Figura 3.31	Curva de ruptura de la sorción de Cr(VI) con caña de maíz ajustada al modelo de Thomas.....	82
Figura 3.32.	Curva de ruptura de la desorción de Cr(VI) en biomasa de caña de maíz...	83
Figura 3.33.	Micrografía electrónica de barrido de vacío controlado de la caña de maíz después de la desorción del Cr(VI) con NaOH 0.5 M observadas a 100 X.	84
Figura 3.34.	Espectro de dispersión de energías de rayos X de biosorbente de caña de maíz después de la desorción del Cr(VI).....	85
Figura 3.35.	Malla final obtenida durante la calibración.....	87
Figura 3.36.	Campo de velocidades en el área de alimentación a la columna, v [m/s]...	88
Figura 3.37.	Campo de velocidades en el área de alimentación a la columna, v [m/s]...	89
Figura 3.38.	Perfil de velocidades dentro de la columna.....	90
Figura 3.39.	Campo de velocidades en zona empacada con biomasa de caña de maíz, v [m/s].....	91
Figura 3.40.	Concentración en el interior de la columna a diferentes tiempos, c [Kg/m ³].....	92
Figura 3.41.	Flux másico en el interior de la columna, $c * v$ [Kg/(m ² *s)].....	93
Figura 3.42.	Saturación de la biomasa en función del tiempo.....	94
Figura 3.43.	Comparación de la curva de ruptura obtenida experimentalmente, el ajuste al modelo de Thomas y la simulación numérica.....	95

Tablas

Página

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

Tabla 1.1.	Propiedades fisicoquímicas del cromo	4
Tabla 1.2.	Límites máximos permitidos para Cr(VI) establecidos en la NOM 002-ECOL-1996.....	5
Tabla 1.3.	Algunos sitios contaminados con Cr(VI) en México.....	7

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

Tabla 2.1.	Parámetros utilizados para la solución del modelo mediante el software.....	45
------------	---	----

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.1.	Grupos funcionales identificados en los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave.....	61
Tabla 3.2.	Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-segundo orden aplicado a la sorción del Cr(VI) utilizando los biosorbentes: caña de maíz y bagazo de agave.....	70
Tabla 3.3.	Parámetros del modelo de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich para la sorción del Cr(VI) utilizando el biosorbente de caña de maíz.....	73
Tabla 3.4.	Parámetros del modelo de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich para la sorción del Cr(VI) utilizando el biosorbente de bagazo de agave.....	74
Tabla 3.5.	Comparación de la capacidad de sorción obtenido experimental y calculado..	75
Tabla 3.6.	Resultados de los puntos de ruptura y de saturación de la sorción a diferentes concentraciones para columnas del biosorbente de caña de maíz en flujo vertical.....	79
Tabla 3.7.	Parámetros del modelo Thomas para la sorción del Cr(VI) utilizando el biosorbente de caña de maíz.....	83

v



Resumen



La contaminación de agua potable, subterránea o superficial; es un problema que requiere la búsqueda de soluciones, ya que el agua contaminada no es apta para su uso y consumo humano, si a ello se aúna la escasez cada vez mayor de éste recurso natural, queda claro que los esfuerzos por mejorar la calidad del agua disponible, son de gran valor. Dentro de los contaminantes que requieren atención, se encuentran los metales pesados; debido a la toxicidad que presentan en la mayoría de los casos.

La contaminación de cromo hexavalente [Cr(VI)], en agua subterránea, es un problema de gran impacto ambiental que requiere de una remediación urgente, debido a las propiedades toxicológicas que presenta el cromo en su estado de oxidación hexavalente, la ingestión y exposición a éste metal puede provocar diversos síntomas en las personas, el Cr(VI) es carcinógeno.

En esta investigación se presentan los resultados obtenidos al evaluar la capacidad máxima de remoción de Cr(VI) en solución, utilizando dos sorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave (materiales muy económicos e incluso llegados a considerarse como desechos), determinando en principio sus propiedades fisicoquímicas, mediante las técnicas de MEB-LV, DRX, ATG y FTIR y sus propiedades de superficie a través de conocer parámetros como Área Superficial Específica, Densidad de Sitios Activos, Punto de Carga Cero y Cinética de Hidratación, encontrando que se trata de materiales de superficies heterogéneas compuestos principalmente de celulosa.

El valor máximo de sorción de Cr(VI) en los biosorbentes se obtuvo evaluando el efecto de parámetros como tiempo, pH, concentración y dosis del biosorbente, mediante procesos por lotes, obteniendo un valor de 14.56 mg/g y 9.99 mg/g para la caña de maíz y bagazo de agave, respectivamente. El modelo que mejor describió la cinética de sorción en ambos casos fue el modelo de pseudo segundo orden, de acuerdo con el coeficiente de correlación ($R^2=0.99$) en ambos casos. El comportamiento de la sorción del Cr(VI) sobre los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave lo describe la isoterma de Freundlich, lo que indicó que se trata de materiales de superficie heterogénea ($R^2=0.96$ y 0.97), respectivamente.

Se evaluó la capacidad de sorción/desorción de Cr(VI) en solución empleando la biomasa no viva de caña de maíz en condiciones dinámicas utilizando columnas de vidrio en flujo vertical y flujo horizontal. Los datos experimentales se ajustaron al Modelo de Thomas.

Por otra parte, se realizó la simulación numérica del transporte del Cr(VI) a través del biosorbente de caña de maíz, mediante el software COMSOL multiphysics considerando al material como un medio poroso saturado. Los resultados de la simulación fueron comparados con los experimentales y se observó un buen ajuste entre ambos, por lo que se concluyó que el modelo establecido es apropiado para predecir el comportamiento de este tipo de sistemas.



Abstract



Drinking water contamination, underground or surface; is a problem that requires the search for solutions, since contaminated water is not suitable for human use and consumption, if this is compounded by the increasing scarcity of this natural resource, it is clear that efforts to improve the quality of Water available, are of great value. Among the pollutants that require attention, are heavy metals; Due to the toxicity they present in most cases.

The contamination of hexavalent chromium [Cr(VI)] in groundwater is a problem of great environmental impact that requires an urgent remediation due to the toxicological properties presented by chromium in its state of hexavalent oxidation, the ingestion and exposure to this metal Can cause various symptoms in people, Cr(VI) is a carcinogen.

In this research the results obtained when evaluating the maximum capacity of Cr(VI) removal in solution are presented, using two sorbents of natural origin: maize cane and agave bagasse (very economical materials and even come to be considered as waste), Determining in principle its physicochemical properties, using MEB-LV, XRD, ATG and FTIR techniques and its surface properties through the use of parameters such as Specific Surface Area, Active Site Density, Point Zero Charge and Hydration Kinetics, finding that they are materials of heterogeneous surfaces composed mainly of cellulose. The maximum value of Cr(VI) sorption in the biosorbents was obtained by evaluating the effect of parameters such as time, pH, concentration and dose of the biosorbent, by batch processes, obtaining a value of 14.56 mg/g and 9.99 mg/g for the cane and agave bagasse, respectively. The model that best described the sorption kinetics in both cases was the pseudo second order model, according to the correlation coefficient ($R^2 = 0.99$). The behavior of Cr(VI) sorption on natural biosorbents: maize cane and agave bagasse is described by the Freundlich isotherm, which indicates that they are heterogeneous surface materials ($R^2 = 0.96$ y 0.97), respectively.

The sorption/desorption capacity of Cr(VI) in solution was evaluated using the non-living biomass of maize cane under dynamic conditions using glass columns in vertical flow and horizontal flow. The experimental data were fitted to the Thomas Model.

On the other hand, the numerical simulation of Cr(VI) transport through maize cane biosorbent was carried out using COMSOL multiphysics software considering the material as a saturated porous medium. The results of the simulation were compared with the experimental ones and a good adjustment was observed between both, so it was concluded that the established model is appropriate to predict the behavior of this type of systems.



Introducción



El Cr(VI) es altamente tóxico para los organismos y en especial para el ser humano debido a las propiedades fisicoquímicas y toxicológicas que presenta ésta especie. Su uso continuo en industrias que generan efluentes y residuos sólidos contaminados, ha causado su dispersión de manera incontrolada. Bajo la premisa de que el agua es un elemento fundamental para la vida y el desarrollo material y cultural de las sociedades, el consumo del vital líquido, con niveles de Cr(VI) superiores a los permitidos por la OMS (0.01 mg/L), significa fundamentalmente, un riesgo para la salud de quienes la consumen. A través del tiempo se han propuesto diversas técnicas para remover metales pesados del agua, sin embargo muchas de ellas no son eficientes o requieren de una gran infraestructura o de importantes inversiones económicas. Durante las últimas dos décadas se han probado nuevos materiales sorbentes que tengan como principal característica alta selectividad hacia el contaminante de interés (Haque *et al.*, 2007) así mismo que ofrezca la posible recuperación del contaminante, ejemplo de estos materiales son los sorbentes de origen natural, como la caña de maíz y bagazo de agave, los cuales son de bajo costo y en algunos casos son considerados como desechos.

Por lo anterior, es necesario determinar las características estructurales y químicas de los sorbentes de origen natural; caña de azúcar y bagazo de agave antes y después de estar en contacto con el Cr(VI) para observar el comportamiento de este metal y así poder determinar su potenciabilidad para ser utilizados en la remoción de contaminantes de sistemas acuosos, tal como es el Cr(VI) y que a estos materiales, considerados como desechos se les otorgue un valor agregado para el tratamiento de aguas contaminadas.

De tal modo, que los objetivos se presentan a continuación:

1. OBJETIVO

Determinar las propiedades químicas y de superficie de biosorbentes; caña de maíz y bagazo de agave, evaluar la capacidad de sorción/desorción del Cr(VI) en solución bajo condiciones estáticas y dinámicas para identificar el mecanismo de sorción del Cr(VI) en los materiales

y determinar parámetros hidrodinámicos-transporte para reproducir numéricamente el comportamiento experimental.

1.1. Objetivos específicos

- a) Obtener y preparar los biosorbentes bajo estudio: caña de maíz y bagazo de agave.
- b) Caracterizar fisicoquímicamente a los biosorbentes: caña de maíz y bagazo de agave por Microscopía Electrónica de Barrido de Bajo Vacío (MEB-LV), Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Termogravimétrico (ATG) y Análisis en la región Infrarroja (IR).
- c) Caracterizar la superficie de los biosorbentes, caña de maíz y bagazo de agave obteniendo su Área Superficial, Densidad de Sitios Activos, Potencial de Carga Cero y Cinética de Hidratación.
- d) Determinar la cinética de sorción del Cr(VI) en solución con los biosorbentes bajo estudio: caña de maíz y bagazo de agave y ajustar los datos obtenidos a modelos cinéticos.
- e) Establecer las condiciones óptimas de remoción del Cr(VI) por los biosorbentes bajo estudio, como una función del pH, concentración de metal y peso de la masa de los biosorbentes y ajustar los datos obtenidos a modelos de isothermas.
- f) Realizar las pruebas de sorción/desorción del Cr(VI) en solución con el biosorbente de mayor capacidad en condiciones dinámicas utilizando columnas de lecho fijo con flujo vertical y horizontal y construir con los resultados obtenidos las respectivas curvas de ruptura.
- g) Realizar la simulación del transporte de Cr(VI) a través de medios porosos del biosorbente con mayor capacidad de sorción utilizando el software COMSOL *Multiphysics* Versión 3.5a y comparar los resultados con los obtenidos experimentalmente.

2. CONTENIDO DE LA MEMORIA DE TESIS.

El Capítulo I, incluye un marco teórico que describe los tipos de contaminantes del agua, la contaminación de ésta con Cr(VI), las principales propiedades del cromo, así como su producción, uso, aplicaciones y toxicología. Se abordan algunas técnicas de remediación de aguas contaminadas con metales pesados, resaltando el uso de biosorbentes.



Se muestran resúmenes de investigaciones realizadas para eliminar Cr(VI) del agua, destacando la problemática y los resultados obtenidos, Finalmente se muestran algunas generalidades de lo que es la simulación numérica, así como del software COMSOL *Multiphysics* y de los métodos de solución.

En el Capítulo II, se describe los pasos realizados, tanto experimentalmente (técnicas analíticas e instrumentos utilizados en la realización de los experimentos) como en la realización de la simulación numérica.

En el Capítulo III, se presentan los resultados obtenidos en cada una de las etapas mencionadas en el desarrollo experimental, desde la caracterización fisicoquímica y de superficie de los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave, los procesos de sorción en lotes y en columna y su correlación con los diferentes modelos matemáticos de cinéticas e isothermas hasta los resultados de la simulación numérica y su comparación con los resultados experimentales.

Capítulo I



Antecedentes



1.1. EL AGUA

El agua es uno de los recursos naturales más importantes para los seres vivos ya que es indispensable para llevar a cabo funciones vitales como disolver los nutrientes, distribuirlos en las células, regular la temperatura y eliminar los productos de desecho.

Según una de las estimaciones más aceptadas, poco más del 97% del volumen de agua existente en nuestro planeta es agua salada y está contenida en océanos y mares; mientras que apenas algo menos del 3% es agua dulce o de baja salinidad. Del volumen total de agua dulce, estimado en unos 38 millones de kilómetros cúbicos, poco más del 75% está concentrado en casquetes polares, nieves eternas y glaciares; el 21% está almacenado en el subsuelo, y el 4% restante corresponde a los cuerpos y cursos de agua superficial (lagos y ríos), siendo las principales fuentes de agua para uso y consumo humano (Baird, 2001).

1.2. EL AGUA SUBTERRÁNEA

El agua dulce almacenada en el subsuelo es muy superior a la existente en las corrientes superficiales; pero sólo es aprovechable en parte, debido a limitaciones físicas y económicas. Gran parte del agua dulce aprovechable transita y se almacena en los primeros 1,000 m a partir de la superficie del terreno, donde se alojan los acuíferos de mayor permeabilidad, de renovación más activa, económicamente accesibles y con agua de buena calidad.

El agua subterránea es el nombre dado al agua dulce que se encuentra en la zona saturada, la cual alcanza hasta un 0.6% del total de agua en el planeta, su origen es el agua de lluvia, pues al caer sobre la superficie, una pequeña fracción se filtra hasta la zona saturada. La parte superior de ésta zona se denomina capa freática. Es generalmente de buena calidad, libre de sólidos en suspensión y, excepto en limitadas áreas donde han sido afectadas por la contaminación, libres de bacterias y otros patógenos (Gray, 1996).



1.3. CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR METALES PESADOS

La actividad industrial y minera arroja al ambiente metales tóxicos como plomo, mercurio, cadmio, arsénico y **romo**, muy dañinos para la salud humana y para la mayoría de formas de vida. La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables. Una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. Los metales pesados se encuentran en forma natural en la corteza terrestre, éstos se pueden convertir en contaminantes si su distribución en el ambiente se altera mediante actividades humanas. Los metales pesados más peligrosos para la salud son el plomo, mercurio, cadmio, cobre, zinc y **romo** (Bailey, *et al.*, 1999). Dado que el presente trabajo se centrará en el cromo, a continuación se describen las características más importantes de este metal, así como la problemática que representa en el agua.

1.3.1. Cromo

El cromo (del griego “croma”, color) fue descubierto en 1797 por el químico francés Vauquelin, que lo denominó así debido a los múltiples colores de sus compuestos. Es un elemento duro, brillante, de color gris acero, que cristaliza en el sistema cúbico centrado en el cuerpo, ocupa el lugar 21 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre (Barceloux, 1990). Las propiedades fisicoquímicas del cromo como elemento se presentan en la **Tabla 1.1**.

El cromo es un metal que se suele encontrar en dos estados estructuralmente diferentes y muy estables: el cromo III o trivalente y cromo VI o hexavalente. Los dos estados de oxidación son fácilmente interconvertibles, dependiendo la dirección de esta conversión fundamentalmente por el pH del medio, de la presencia de condiciones aerobias o anaerobias y de la temperatura.



Tabla 1.1. Propiedades fisicoquímicas del cromo (Fonseca, 1988).

PROPIEDAD	VALOR
Número atómico	24
Masa	51.996 g/g mol
Estados de Oxidación	0, +2, +3, +6
Clasificación	Metal de transición
Punto de fusión	1857 °C
Punto de ebullición	2672 °C
Estructura cristalina	Cúbico centrado en el cuerpo
Densidad a 25°C	7.19 g/m ³

1.3.1.1. Usos del cromo

Específicamente, las sales de Cr(VI) se utilizan ampliamente en procesos industriales del acero, pinturas, colorantes y cerámicas. Las sales de Cr(III) se utilizan en la industria textil como colorantes, en la industria de la cerámica y el vidrio, en la industria curtidora y en fotografía. El cromo en sus dos principales estados de oxidación se utiliza en diversos procesos industriales por tanto puede estar presente en las aguas residuales de dichas empresas (Nriagu, 1998).

1.3.1.2. Efectos en la salud humana

El Cr(III) un elemento esencial, participa en el metabolismo de los lípidos, los hidratos de carbono y otras funciones. El Cr(III) presenta toxicidad extremadamente baja o ninguna por todas las vías de exposición humana y no plantea un problema carcinógeno (ATSDR, 2000; U. S. EPA, 1998a; OMS, 1998).



El Cr(VI) posee gran afinidad por las proteínas orgánicas a las que se fija con extremada estabilidad. Se fija también en los eritrocitos, pero no tiene selectividad acumulativa para el pulmón. El Cr(VI) puede causar gastroenteritis aguda, dermatitis alérgica, laringitis crónica, úlcera gastroduodenal, conjuntivitis crónica, rinofaringitis y perforación del tabique nasal. A niveles no letales, el Cr(VI) es carcinógeno. (ATSDR, 2000; U. S. EPA, 1998a; OMS, 1998).

1.3.1.3. Límites Máximos Permisibles

Una concentración o límite máximo es definido como el nivel de concentración de un contaminante, por debajo del cual no se prevé riesgo para la salud, el bienestar humano y los ecosistemas, que es fijado por la autoridad competente y es legalmente exigible.

La Organización Mundial de la Salud (OMS), permite desde 1958 una concentración máxima de 0.05 mg/L de Cr(VI) en el agua de consumo, mientras que la EPA ha establecido un límite de 100 µg de Cr(III) y Cr(VI) por litro de agua (ATSDR; 2000). En México, la NOM-127-SSA1-1994 establece una concentración máxima de 0.05 mg/L de cromo total en agua potable.

En la **Tabla 1.2** se indican los límites máximos permisibles para el Cr(VI) en aguas residuales que se descargan a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996.

Tabla 1.2. Límites máximos permitidos para Cr(VI) establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996.

Parámetro (mg/L)	Concentración promedio mensual (mg/L)	Concentración promedio diario (mg/L)	Instantáneo (mg/L)
Cr(VI)	0.5	0.75	1.0



1.4. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LA UTILIZACIÓN DE Cr(VI)

De acuerdo a la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos de América (US EPA) el cromo es el segundo metal después del plomo con mayor presencia en acuíferos contaminados. La **Figura 1.1** muestra un mapa donde se puede observar las diferentes zonas contaminadas con cromo hexavalente a nivel mundial.



Figura 1.1. Mapa de zonas contaminadas con Cr(VI) a nivel mundial

En nuestro país se tiene conocimiento de la existencia y funcionamiento de pequeñas industrias cromadoras que en la mayoría de los casos, operan de tal manera que no tratan los desechos generados durante sus procesos de producción, además de que no cumplen con las condiciones de seguridad e higiene necesarias para operar.



Dichas empresas generan durante su proceso una cierta cantidad de residuos con altas concentraciones de Cr(VI), generalmente sobrepasando los límites establecidos en la normatividad ambiental vigente (SEMARNAT, 2003). En la **Tabla 1.3** se muestran varios casos en los que la contaminación con Cr(VI) representa un problema con un impacto ambiental importante.

Tabla 1.3. Algunos sitios contaminados con Cr(VI) en México.

LUGAR	ACCIÓN	EFEECTO
NIPOON CHEMICAL (1960)	Vertió desechos no reducidos de Cr(VI) en lugares donde años más tarde se edificaron escuelas.	- Cáncer de pulmón - Tumores malignos
CROMATOS DE MÉXICO (1976)	Utilizó desechos de cromo para tapar baches de Lechería, Tultitlán, Estado de México.	- Muerte - Cáncer de pulmón - Llagas y perforaciones en el tabique nasal
QUÍMICA CENTRAL DE MÉXICO (1980)	Detectó contaminación, pero no se han registrado afecciones en el personal	- Arrastre de Cr(VI) hacia los mantos freáticos.
LECHERÍA, TULTITLÁN ESTADO DE MÉXICO. GUTIÉRREZ <i>et al.</i> (1990)	Lechería afectada por la exposición continúa a los residuos de cromo, generados por Cromatos de México S. A. Monitoreo de agua en pozos. Contaminación en pozos de termoeléctrica Jorge Lucke y las empresas Altos Hornos y Goodyear	- Daños en la salud y entorno ambiental - Peligro para los obreros que se bañaban con esa agua. - Daños a construcciones, traspasando muros y techos.



1.5. PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE Cr(VI)

La toxicidad del Cr(VI) ha justificado numerosos trabajos relacionados con su eliminación del ambiente, se han investigado diversas formas de retirarlo del ambiente entre las que se encuentran pruebas de reducción de Cr(VI) por medio de Fe (Rivero-Huguet y Marshall, 2009; Tzou *et al.*, 2003), cítricos (Macario *et al.*, 2008). Se ha evaluado también la reducción de Cr(VI) por vitamina C en solución (Xu *et al.*, 2004).

Otro proceso utilizado es la biorremediación por diversas masas celulares ya sea de levaduras o bacterias (Carro Navarro *et al.*, 1995; Otiniano *et al.*, 2007; Acosta *et al.*, 2008). También existen trabajos que pretenden sorber el Cr(VI) por plantas vivas o materiales derivados de ellas (Gardea-Torresdey *et al.*, 2004; Gupta y Babu, 2006; Elangovan *et al.*, 2008; Elangovan *et al.*, 2008) utilizando residuos de productos agrícolas (Cimino *et al.*, 2000; Low *et al.*, 2001; Horsfall *et al.*, 2006; Garg *et al.*, 2007;) bagazo de caña de azúcar (Garg *et al.*, 2009) carbón activado derivado de bagazo de olivo (Demiral *et al.*, 2008).

En cuanto a la reducción del Cr(VI), soluble y móvil, a Cr(III) insoluble e inmóvil, se han estudiado diversos agentes, por ejemplo:

Rivero-Huguet y Marshall (2009), reportaron resultados de la influencia de moléculas orgánicas en la reducción de Cr(VI) mediante hierro de valencia cero. Los resultados que obtuvieron demuestran que la influencia de moléculas como carboxilatos y fenolatos influyen de manera positiva en la reducción de Cr(VI) a Cr(III) por hierro cero.

Tzou *et al.* (2003), estudiaron la reducción de Cr(VI) por compuestos orgánicos y minerales del suelo catalizada por luz, encontraron que, el pH de la solución modifica las velocidades de reducción siendo más rápida en condiciones ácidas. Se favorece la reacción por efecto de la luz y adición de Fe(III) acidificado. Este estudio también mostró que partículas del suelo como TiO₂ pueden catalizar la reducción de Cr(VI) a pH menor de 7.0 bajo luz de laboratorio.



En 2008 Macario y colaboradores, realizaron la reducción de Cr(VI) por medio de cítricos. Se observó que el jugo de naranja y el jugo de limón son buenos agentes reductores para llevar a cabo la reducción al 100% se requirió 0.5 mL y 1 mL respectivamente. La reacción que se lleva a cabo es espontánea. (Macario *et al.*, 2008).

Xu *et al.* (2004), analizaron por primera vez la reducción de Cr(VI) por ácido ascórbico en solución acuosa, los resultados indicaron que la vitamina C puede ser usada como remediación en suelos y agua contaminada con Cr(VI) al observar que la reducción se efectúa en un amplio intervalo de pH con presencia o ausencia de luz solar.

Se han reportado estudios de bioadsorción con diversos materiales Gardea-Torresdey *et al.* (2004), estudiaron la reducción de riesgos a la salud del Cr(VI) empleando mezquite, el cual demostró la capacidad de concentrar suficiente cromo en los tejidos de sus hojas, para así considerarlo como un hiperacumulador desértico de cromo. Adicionalmente esta planta adsorbe Cr(VI) y lo convierte al menos tóxico Cr(III).

Gupta y Babu (2006), probaron un adsorbente de bajo costo preparado a partir de semillas de tamarindo, el cual resultó ser adecuado para la remoción de Cr(VI) en solución acuosa, mostrando una capacidad de adsorción de 11.08 mg/g a un valor de pH de 7.

Elangovan *et al.*, (2008), examinaron la remoción de Cr(VI) y Cr(III) en solución utilizando plantas acuáticas. El modelo de pseudo-segundo orden fue el que mejor describió la cinética de sorción. La capacidad máxima de remoción fue de 7.18 mg/g biomasa.

Elangovan *et al.*, (2008) experimentaron la remoción de Cr(VI) y Cr(III) en solución acuosa empleando como biosorbente la planta *Borassus aethiopum*, observaron que la máxima remoción fue de 6.24 mg/g de biomasa.

Dentro de los trabajos que reportan la bioadsorción de Cr(VI) por microorganismos, está el de Carro Navarro *et al.* (1995) en el que utilizan la biomasa celular de la levadura capsulada *Cryptococcus neoformans*, reportando alta eficiencia en captación de Cr(VI), 95% de bioadsorción a un valor de pH igual a 2. A medida que se aumenta la concentración del metal disminuye la capacidad de captación del mismo por la biomasa celular.



Otiniano *et al.* (2007), realizaron un estudio de biorremediación de Cr(VI) de aguas residuales por *Pseudomonas sp.* No lleva a cabo una remoción significativa de Cr(VI), solo reduce 13.51% con una velocidad de reacción de 4.16×10^{-4} ppm/h, mientras el cromo total alcanza una remoción considerable a las 24 h con una velocidad de 89.17 ppm/h, que es el tiempo donde la población bacteriana alcanza su fase logarítmica.

Acosta *et al.* (2008), valoraron la remoción de Cr(VI) en solución acuosa por la biomasa celular de *Paecilomyces sp.*, encontrando que la mayor bioadsorción fue a pH 1, a 50°C durante 16 h con 7.2 mg/200 mL de concentración inicial de Cr(VI) y 80 mg/200 mL de biomasa celular. Un gramo de biomasa celular fúngica remueve 100 mg/200 mL del metal a las 3 h de incubación.

También han sido probados diferentes adsorbentes de origen natural derivados de residuos de productos agrícolas. Cimino *et al.* (2000) utilizaron cascara de avellana para remover metales pesados: Cd(II), Zn(II) y Cr(VI) y obtuvieron que la remoción de Cr(VI) está directamente relacionada con el pH, encontrando que el pH óptimo para la remoción de dicho metal se encuentra entre 2.5 y 3.5.

Low *et al.* (2001) evaluó la sorción de Cr(VI) en solución utilizando granos viejos bajo condiciones Batch. Los parámetros investigados fueron el pH de la solución, tiempo de contacto, dosis del sorbente, tiempo de agitación y la presencia de otros aniones. La aplicación del modelo de Langmuir determinó una capacidad máxima de sorción de 18.94 mg/g de biosorbente.

En el 2006 Horsfall y colaboradores estudiaron la sorción del Cr(VI) en solución utilizando como biosorbente a la Yuca (*Manihot sculenta*) y encontraron que la máxima capacidad de sorción fue de 61.79 mg de Cr(VI) por gramo de biomasa. La cinética de sorción se ajustó al modelo de pseudo-segundo orden a una temperatura de 30 °C. Los datos de la cinética de adsorción sugirieron que se trata de un proceso exotérmico y el paso limitante de la reacción es la fisisorción.



Garg y colaboradores en 2006, utilizaron diferentes residuos agrícolas, bagazo de caña de azúcar, granos de maíz y aceite de *Jatropha* para eliminar Cr(VI) de soluciones acuosas variando diferentes parámetros. La máxima adsorción fue observada en un medio ácido a un valor de pH de 2, con un tiempo de contacto de 60 minutos y a una velocidad de agitación de 250 rpm.

El aceite de *Jatropha* fue el adsorbente que presentó la mejor capacidad de adsorción de Cr(VI) bajo las mismas condiciones experimentales.

En 2009, Garg *et al.* realizó un estudio sobre la adsorción de Cr(VI) utilizando como adsorbente bagazo de caña de azúcar acondicionado con ácido succínico y la influencia de parámetros como la dosis del sorbente, el pH, y la velocidad de agitación. Las condiciones óptimas para una solución de Cr(VI) de 50 mg/L fueron: dosis del sorbente (20 g/L), pH (2.0) y una velocidad de agitación (250 rpm).

Para la adsorción de Cr(VI) en solución, Demiral y colaboradores (2008) utilizaron carbón activado preparado a partir de bagazo de olivo, para su caracterización determinaron su área superficial (718 m²/g) el volumen de poro y su distribución.

La máxima adsorción ocurre a un valor de pH igual a 2.0 y los datos experimentales de la cinética de sorción mostraron un buen ajuste al modelo de pseudo-segundo orden.

Otro biosorbente utilizado para la remoción de Cr(VI) es el quitosán, En 2010, Chauhan *et al.* estudiaron el comportamiento del metal frente a éste adsorbente mediante pruebas por columna de lecho fijo. Bajo las condiciones iniciales de un lecho de biosorbente de alto de 20 cm y un flujo de 5 mL/min se obtuvo una capacidad máxima de remoción de 202.5 mg/g de biosorbente.

La aplicación de diversos materiales de origen natural como sorbentes de metales pesados y contaminantes orgánicos es un método alternativo que recientemente se ha estudiado, Brandao y colaboradores en 2010 evaluaron la capacidad de adsorción del bagazo de caña de azúcar para eliminar hidrocarburos de petróleo en solución. Se obtuvieron las curvas cinéticas y las isothermas de adsorción de la gasolina y el n-heptano en el biosorbente.



Los resultados mostraron que el bagazo de caña de azúcar es un biosorbente potencial para eliminar dichos contaminantes, removiendo el 99% de gasolina y 90 % de n-heptano en solución con una concentración del 5% de los contaminantes.

Sharma *et al.*, 2010 evaluaron a la cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz para eliminar azul de metileno de aguas residuales, mediante pruebas por lotes. Se identificó que el pH óptimo para la remoción es el neutral y que la eficiencia de remoción aumenta cuando se incrementa la temperatura del proceso. De acuerdo a los ajustes con los modelos matemáticos se observó que la ceniza de cáscara de arroz presenta mayor capacidad de sorción (1455.6 mg/g) que la cáscara de arroz (1347.7mg/g).

Kurniawan y colaboradores en 2011 evaluaron la eficiencia de remoción del Ni utilizando como biosorbente la piel de la yuca, lo resultados mostraron que la máxima capacidad de sorción del biosorbente fue de 57 mg/g a un valor de pH de 4.5. Los datos experimentales mostraron una mejor correlación al modelo de pseudo-segundo orden, indicando un mecanismo de quimisorción.

En otra investigación, Achak *et al.*, 2009 probaron la piel de banana para eliminar compuestos fenólicos de aguas residuales, estudiando diversos parámetros como la dosis del sorbente, el pH de la solución y el tiempo de contacto. Los resultados indicaron que el aumento en la dosis del biosorbente de 10 a 30 g/L incrementa significativamente la capacidad de adsorción de los compuestos fenólicos de 60 a 88%. El incremento del pH cerca del neutral mejora la eficiencia de remoción y el proceso de adsorción alcanza su equilibrio a un tiempo de 3 h.

Debido a las diferentes ventajas que ofrece el uso de sorbentes de origen natural para la eliminación de contaminantes, sobre todo que son materiales de bajo costo, es importante seguir estudiando las propiedades de materiales que puedan ser aplicables a la remediación de aguas o suelos contaminados con metales pesados, como es el caso de la caña de maíz y el bagazo de agave.



1.5.1. Biosorbentes

El uso de plantas secas, no vivas, para la remoción de metales pesados como un material adsorbente simple, presenta ventajas por su alta eficiencia en eliminar tóxicos diluidos de aguas contaminadas (Fernández *et al.* 2006).

- **Ventajas del uso de biosorbentes**

Las principales ventajas del uso de biosorbentes como materiales adsorbentes son:

- [1] Mínimo volumen de químicos o residuo biológico que debe tratarse.
- [2] Bajo costo de conservación, transporte y manipuleo.
- [3] No existen requerimientos de nutrientes.
- [4] Los metales pesados pueden ser recuperados.

Los biosorbentes pueden considerarse intercambiadores naturales que principalmente contienen grupos débilmente ácido-básico en su superficie. (Fernández *et al.* 2006).

1.5.1.1. Maíz (*Zea mays*)

Zea mays, comúnmente llamada maíz, es una planta gramínea anual originaria de América introducida en Europa en el siglo XVI. Actualmente, es el cereal con mayor volumen de producción en el mundo, superando al trigo y al arroz. Es una planta monoica; sus inflorescencias masculinas y femeninas se encuentran en la misma planta. Si bien la planta es anual, su rápido crecimiento le permite alcanzar hasta los 2.5 m de altura, con un tallo erguido, rígido y sólido; algunas variedades silvestres alcanzan los 7 m de altura.





El tallo está compuesto a su vez por tres capas: una epidermis exterior, impermeable y transparente, una pared por donde circulan las sustancias alimenticias y una médula de tejido esponjoso y blanco donde almacena reservas alimenticias, en especial azúcares.

Las hojas toman una forma alargada íntimamente arrollada al tallo, del cual nacen las espigas o mazorcas. Cada mazorca consiste en un tronco u olote que está cubierta por filas de granos, la parte comestible de la planta, cuyo número puede variar entre ocho y treinta. El uso principal del maíz es alimentario, pero también es básico en la producción de aceite comestible y etanol.

1.5.1.2. Agave

Las plantas del género *Agave* son originarias del continente americano, con la mayor concentración de especies nativas de México en donde se les conoce con los nombres comunes de "magueyes" o "mezcales".



Estas plantas forman una gran roseta de hojas gruesas y carnosas, generalmente terminadas en una afilada aguja en el ápice y, a menudo, también con márgenes espinosos. El líquido destilado derivado de los agaves es conocido como mezcal o tequila (Iñiguez, *et al.*, 2004). La continua y creciente demanda del tequila da lugar a la producción de millones de litros anuales de esta bebida, aunado a este proceso de producción, se encuentra la generación de residuos, siendo el bagazo de agave uno de los principales, por cada litro de tequila que se produce, se obtienen ocho kilos de bagazo de agave el cual, por sus altos contenidos de



azúcares residuales, celulosa, lignina y hemicelulosa, presenta un serio problema de contaminación a consecuencia de los grandes volúmenes que se acumulan durante largos periodos debido a su alta resistencia a la degradación (Linerio, 1998). Dentro de las principales aplicaciones que se le dan al bagazo de agave están el uso parcial del residuo para alimentar rumiantes (Iñiguez, *et al.*, 2004), la fabricación de papel, muebles y rellenos de colchones (Idarraga *et al.*, 1999), como substrato para cultivo de hongos comestibles, para fabricar ladrillos y como compostas (Iñiguez *et al.*, 2001).

1.6. SORCIÓN

La sorción es uno de los procesos clave para eliminar contaminantes presentes en una solución acuosa. El término sorción incluye la absorción, la adsorción y el intercambio iónico y es una expresión general para un proceso en el cual el componente se mueve desde una fase para acumularse en otra.

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello, se considera como un fenómeno superficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase adsorbente se llama "adsorbente" y la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase.

En el proceso de sorción se incluyen mecanismos de sorción física o fisisorción, sorción química o quimisorción y el intercambio iónico:

- **Sorción física o fisisorción:** Se lleva a cabo más frecuentemente por fuerzas de Van der Waals aunadas a fuerzas electrostáticas entre las moléculas del sorbato y los átomos que componen la fase o superficie sorbente. Incluyendo todas las fuerzas interactivas y repulsivas secundarias. De esta manera los sorbentes se caracterizan primero por sus propiedades superficiales y por su área específica.



- **Sorción química o quimisorción:** Involucra una reacción entre el sorbato y el sorbente resultando un cambio en la forma química del sorbato. El enlace resultante de la quimisorción, es más fuerte que el formado por las fuerzas de Van der Waals de la fisorción. En este tipo de sorción las interacciones se llevan a cabo por medio de enlaces químicos, lo que hace que el proceso sea más selectivo, es decir, que depende marcadamente de la naturaleza de las sustancias involucradas.
- **Intercambio iónico:** Es un proceso en el cual hay una reacción entre los iones de una fase líquida y los iones de una fase sólida. Este proceso es considerado como un proceso de sorción ya que ocurren entre los iones mantenidos en la superficie del sólido por las fuerzas electrostáticas que se intercambian por otros iones de carga similar, desde una solución en la cual el sólido está inmerso. Es decir hay una transferencia de iones, desde una fase en solución a una fase superficial donde quedan adheridos.

1.6.1. Sorción en lotes (batch)

1.6.1.1. Cinética de sorción

La cinética involucra las velocidades de los procesos químicos en función de la concentración de las especies que reaccionan, de los productos de reacción, de los catalizadores e inhibidores, de los diferentes medios disolventes, de la temperatura, y de todas las demás variables que pueden afectar a la velocidad de una reacción. La cinética busca la relación entre la forma precisa en que varía la velocidad de reacción con el tiempo.

Diferentes modelos son utilizados para expresar los mecanismos de sorción de un soluto sobre un sorbente. Para determinar los diferentes parámetros cinéticos de sorción se emplearon las ecuaciones de pseudo-primer orden y ecuación de pseudo segundo orden.



1.6.1.1.1. Modelo de pseudo-primer orden

La ecuación de velocidad de Lagergren, es la ecuación de primer orden desarrollada para sistemas líquido/sólido, basada en la capacidad de adsorción del sólido (adsorbente). La ecuación de velocidad de Lagergren (Pokhrel y Viraraghavan, 2008) es la más utilizada para evaluar la adsorción de un soluto de una solución líquida.

La ecuación de pseudo-primer orden se representa como:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_L t}) \dots\dots\dots(1)$$

Donde:

q_e = Cantidad de Cr(VI) removido en el equilibrio por cantidad de adsorbente (mg/g).

q_t = Cantidad de Cr(VI) removido en tiempo t por cantidad de adsorbente (mg/g).

k_L = Constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de pseudo-primer orden (1/min).

t = Tiempo (min).

1.6.1.1.2. Modelo de pseudo-segundo orden

La sorción de Cr(VI) sobre las biomazas no vivas de plantas acuáticas puede involucrar un proceso de sorción químico. Ho (1999) desarrollo una expresión cinética de pseudo-segundo orden para los sistemas de adsorción de iones metálicos divalentes. La velocidad de una reacción de pseudo-segundo orden depende de la cantidad del ion metálico divalente en la superficie de un sorbente y de la cantidad del ion metálico divalente sorbido en el equilibrio. La sorción en el equilibrio, q_e , es una función de la temperatura, la concentración inicial del ión metálico, la dosis del sorbente y la naturaleza de la interacción entre el soluto y el sorbente.



La expresión de velocidad para la sorción está descrita por la siguiente ecuación (Ho y Mckay, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} \dots\dots\dots(2)$$

Donde:

q_e = Cantidad de Cr(VI) removido en el equilibrio por cantidad de adsorbente (mg/g).

q_t = Cantidad de Cr(VI) removido en el tiempo t por cantidad de adsorbente (mg/g).

t = Tiempo (min).

k = Constante de velocidad en el equilibrio de una sorción de pseudo-segundo orden (g/mg min).

1.6.1.2. Isotérmicas de Sorción

La adsorción de una sustancia de una fase en la superficie de otra en un sistema específico, permite una distribución termodinámicamente definida de esas sustancias entre las fases cuando el sistema alcanza el equilibrio. La manera más común de expresar esta cantidad es la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de peso de adsorbente, q_e , como una función de la concentración residual en el equilibrio, C_e , de la sustancia remanente en la solución. Una expresión de este tipo son las isotermas de adsorción, las cuales definen una función de equilibrio representando la distribución de la adsorción con la concentración del soluto en solución a temperatura constante.

1.6.1.2.1. Isoterma de Langmuir

En el modelo de sorción de Langmuir se asume que la energía de sorción de cada molécula es la misma e independiente de la superficie que se cubre considerando una adsorción de monocapa, sin la interacción entre las moléculas adsorbidas (Ho *et al.*, 2004).



La ecuación que describe este modelo es:

$$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e} \dots\dots\dots(3)$$

Donde:

q_e = Cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso adsorbente.

q_m = Cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso adsorbente requerido para formar una monocapa en la superficie.

K_a = Constante de Langmuir, la cual se refiere a la energía de adsorción.

C_e = Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio.

1.6.1.2.2. Isoterma de Freundlich

Es el modelo más ampliamente utilizado como modelo de isoterma no lineal, se puede aplicar en sistemas de sorción de soluciones diluidas. Es un modelo riguroso para los casos de sorción en superficies heterogéneas (Ho *et al.*, 2004).

La isoterma de Freundlich es expresada por la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \dots\dots\dots(4)$$

Donde:

q_e = Cantidad de soluto retenido

K_F = Constante de Freundlich

C_e = Concentración del soluto en la solución acuosa en el equilibrio

$1/n$ = intensidad de sorción del adsorbato por el adsorbente

K_F y $1/n$, son coeficientes obtenidos empíricamente y son constantes características del sorbente y del sorbato.



1.6.1.2.3. Isoterma de Langmuir – Freundlich

Al igual que la ecuación de Freundlich, el modelo de Langmuir – Freundlich es de tipo empírico y consiste en una combinación de ambas ecuaciones, este modelo es aplicado a concentraciones bajas de adsorbato, tiende a comportarse de acuerdo a la ecuación de Freundlich, mientras que al aplicarla en concentraciones altas de adsorbato, se comporta de acuerdo a la ecuación de Langmuir (Vaguetti *et al.*, 2009).

La forma general de la ecuación de Langmuir – Freundlich puede escribirse de la siguiente manera:

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + a C_e^{1/n}} \dots \dots \dots (5)$$

Donde:

- q_e = Concentración del adsorbato removido por el adsorbente en el equilibrio (mg/L).
- C_e = Concentración del adsorbato en la solución en el equilibrio (mg/L).
- K_{LF} = Constante relativa a la afinidad.
- a = Constante empírica (adimensional).
- n = Exponente de Langmuir – Freundlich, cuyo recíproco indica la intensidad (adimensional).

1.6.2. Sorción en columna

Los sistemas de sorción en continuo se basan en el empleo de columnas rellenas de materiales reactivos que retienen un determinado grupo o tipo de compuesto (analito contaminante) de manera globalizada cuando la muestra, líquida o gaseosa, circula a través de la columna. La retención debe ser reversible ya que es imprescindible que con un cambio adecuado del fluido que pasa a través de la columna, las especies retenidas son arrastradas con gran rapidez y en su totalidad.



Los estudios en columna conducen a una mayor aproximación a las condiciones reales, ya que permiten controlar la velocidad de flujo y obtener de este modo coeficientes de distribución más reales, para determinar la capacidad de sorción del sorbente en condiciones dinámicas, el tiempo de saturación y de ruptura, tiempo efectivo de contacto, variación de calidad de salida del efluente, y pretratamientos que deben darse al influente. Los porcentajes de eliminación dependen del tiempo de contacto entre el influente y el sorbente (Ramalho, 1996).

El diseño de una columna de biosorción requiere, fundamentalmente, conocer el perfil concentración-tiempo. Desarrollar un modelo que describa dicho perfil es, en la mayor parte de los casos, difícil ya que la concentración de metal en el líquido que se desplaza a través del lecho va cambiando y, por tanto, el proceso no opera en estado estacionario. Las ecuaciones fundamentales para una columna de lecho fijo dependen del mecanismo responsable del proceso (transferencia de materia desde el líquido a la superficie del sólido, difusión y/o reacción en la superficie del sólido) e incluyen, balances de materia entre el sólido y el fluido y para el soluto retenido, velocidad del proceso, etc. Todas estas ecuaciones suelen ser complejas y requieren de un método numérico riguroso para su solución, por lo que han sido desarrollados varios modelos más simples que pueden predecir el comportamiento del proceso de biosorción en columna. A continuación se describen los modelos que se aplicaron a los datos experimentales en esta investigación.

1.6.2.1. Modelo de Thomas

El modelo de Thomas es uno de los más generales y utilizados para describir el comportamiento del proceso de biosorción en columnas de lecho fijo. Su principal limitación es que su derivación está basada en una cinética de segundo orden y considera que la biosorción no está limitada por la reacción química sino que está controlada por la transferencia de materia en la interfase. Esta discrepancia puede conducir a errores cuando



este método es utilizado para modelar procesos de biosorción en determinadas condiciones (Chu, 2010). El modelo de Thomas viene representado por la siguiente expresión:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q_{Th}}(q_0 X - C_0 V_{ef})\right)} \dots\dots\dots (7)$$

Donde:

C = Concentración del efluente (mg/mL)

C₀ = Concentración del influente (mg/mL)

k_{Th} = Constante de velocidad de Thomas (mL min⁻¹ mg⁻¹)

q₀ = Capacidad máxima de sorción del sorbente (mg/g)

X = Masa del adsorbente en la columna (g)

V_{ef} = velocidad del flujo (mL/min)

1.6.2.2. Modelo de Adams – Bohart

La ecuación fundamental que describe la relación entre C/C_i y t en un sistema continuo fue establecida por Bohart y Adams en 1920 (Chu, 2010) y, aunque originalmente fue aplicada a un sistema gas-sólido, ha sido ampliamente utilizada para describir y cuantificar otro tipo de sistemas. Este modelo supone que la velocidad de sorción es proporcional a la capacidad residual del sólido y a la concentración de la especie retenida y es usado para describir la parte inicial de la curva de ruptura. Este modelo viene descrito por la siguiente ecuación:

$$\frac{C}{C_0} = e^{K_{AB} C_0 t - \frac{K_{AB} N_0 Z}{v}} \dots\dots\dots (8)$$

Donde:

C = Concentración del soluto en la fase líquida (efluente) (mg/L)



C_0 = Concentración del influente (mg/L)

K_{AB} = Constante cinética (L/mg min)

t = tiempo (min)

N_0 = Capacidad de sorción volumétrica máxima (mg/L)

Z = Altura del relleno de la columna (cm)

v = Velocidad de flujo lineal (cm/min)

1.7. SIMULACIÓN NUMÉRICA DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DEL Cr(VI) EN MEDIO POROSO DE CAÑA DE MAÍZ COMO MATERIAL ADSORBENTE

1.7.1. Simulación Numérica

La simulación implica crear un modelo que aproxima un sistema del mundo real y que puede ser usado para generar historias artificiales del sistema, de forma tal que permite predecir cierto aspecto del comportamiento del sistema. Actualmente se utilizan software para imitar comportamientos de sistemas físicos, evaluando numéricamente modelos de los mismos. Un modelo es una representación de un objeto, idea, o sistema en una forma diferente a la entidad misma, en este caso, el modelo es un conjunto de relaciones matemáticas o lógicas derivadas de supuestos sobre el comportamiento del sistema.

Los modelos de simulación son generalmente programas grandes, que si no se tienen las precauciones respectivas, es posible tener errores de programación que hagan las conclusiones sin sentido. Sin embargo, aun cuando no haya errores de programación, puede ser que el modelo no represente al sistema real adecuadamente por supuestos incorrectos en su formulación. Es esencial que el modelo sea validado para asegurar que las conclusiones a las que se pueda llegar sean las mismas que se obtendrían del sistema real.

Todo modelo de simulación debe estar bajo incertidumbre, hasta que se pruebe lo contrario por modelos analíticos o mediciones.



Para una simulación es necesario resolver los modelos que representan el sistema real que se quiere simular. Por lo cual, es necesario utilizar métodos que sean capaces de resolver las ecuaciones incluidas en el modelo.

Existen diferentes métodos de solución a los modelos, el método elegido depende principalmente de las características del modelo. Es necesario establecer la geometría sobre la cual se pretende realizar la simulación, es decir, si se realizará en una, dos o tres dimensiones, ya que entre más dimensiones se utilicen es posible que se necesite un mayor número de elementos discretos en la malla, lo cual aumenta también la capacidad de equipo computacional necesaria para solucionar el modelo.

El flujo y propagación de fluidos a través de un medio poroso como suelos, columnas empacadas, cerámicos y concreto es un importante tema de investigación debido a su gran campo de aplicación en una gran variedad de procesos y tecnologías ambientales (Sahimi, 1994).

Para representar el flujo de la solución de Cr(VI), así como, su adsorción en una columna empacada con biomasa de caña de maíz (considerando a la biomasa como medio poroso), se propuso un modelo que incluyera cálculos de velocidades de fluidos y del transporte de masa a través de un medio poroso. Es posible realizar la simulación desde un punto de vista macroscópico o microscópico. Dependiendo si la simulación es macroscópica o microscópica, el modelo difiere debido a que se tiene diferentes consideraciones para el cálculo de las variables a resolver, como; las velocidades en el interior de la columna, concentración de Cr(VI) en la solución y la cantidad de éste retenido en la biomasa.

1.7.1.1. Métodos de Solución

Existen métodos analíticos y métodos numéricos. Los métodos analíticos como separación de variables, series de Fourier, entre otros, se utilizan en casos de ecuaciones simples y en las cuales es posible obtener una solución de manera analítica.



Cuando no es posible obtener una solución analítica se usan métodos de solución numérica como diferencias finitas, elemento finito y volumen finito, en los cuales se utiliza una malla para la discretización de las ecuaciones, donde el conjunto infinito de números que representan la función o funciones incógnitas es reemplazado por un número finito de parámetros incógnita y este proceso requiere alguna forma de aproximación.

1.7.1.1.1. Método del elemento finito

Se trata de un método general para la solución de problemas de contorno gobernados por ecuaciones diferenciales ordinarias o parciales. El método del elemento finito usa formulaciones integrales para crear un sistema de ecuaciones algebraicas, por otra parte, una función continua aproximada se asume para representar la solución para cada elemento, la solución completa se genera conectando o armando las soluciones individuales, permitiendo la continuidad de los límites interelementales.

En esencia, se trata de una técnica que sustituye el problema diferencial por un algebraico, aproximadamente equivalente, para el cual se conocen técnicas generales de resolución. Para ello hace uso de la "discretización" o subdivisión de una región sobre la cual están definidas las ecuaciones en formas geométricas simples, denominadas elementos finitos. Las propiedades materiales y relaciones gobernantes en estos elementos se expresan en función de los valores desconocidos en las "esquinas" de los elementos o nodos (**Figura 1.3**).

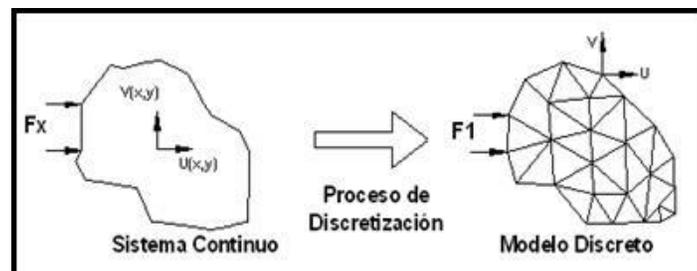


Figura 1.2. Proceso de discretización en un sistema continuo.



La geometría puede ser definida por el usuario o creada a partir de algún programa. El segundo paso consiste en definir el modelo matemático a resolver. Este es el paso fundamental donde se especifica el tipo de ecuaciones a determinar, las condiciones de frontera, propiedades materiales y otros detalles acerca del método en sí mismo. Una vez efectuada dicha definición, el programa resuelve automáticamente las ecuaciones pertinentes y provee los resultados en una forma apropiada para el analista.

1.7.1.2. Condiciones límite y frontera

Debido a que muchos problemas y fenómenos pueden ser representados mediante ecuaciones diferenciales, muy frecuentemente se conoce información adicional sobre ese fenómeno o de esa ecuación, lo que es equivalente a saber el valor de las variables o de las derivadas bajo condiciones específicas.

Esas condiciones especiales que permiten ajustar los problemas a condiciones específicas se conocen indistintamente como “condiciones de frontera”, “condiciones de borde” o “condiciones iniciales”, (Tagle *et al.*, 2001).

Existen tres tipos de condiciones límite:

Dirichlet o necesarias	$u(\phi, t) = g(t)$
------------------------	---------------------

Dirichlet o necesarias	$\frac{\partial u}{\partial x}(\phi, t) = g(t)$
------------------------	---

Robín o mixtas	$\frac{\partial u}{\partial x}(\phi, t) + \lambda u(\phi, t) = g(t)$
----------------	--

1.7.1.3. Verificación y Validación

Dado que el modelo es una abstracción del sistema real se debe hacer la pregunta si existe una correspondencia entre el sistema real y el modelo.



Los términos más usados para describir el proceso mediante el cual el modelo es una representación creíble del sistema real son verificación y validación del modelo.

Se puede definir verificación como el proceso de determinar si la lógica operacional del modelo corresponde con la lógica del diseño, en términos más simples, consiste en determinar si hay errores en el programa. La validación es el proceso de determinar si el modelo es una buena representación del sistema real.

1.7.1.4. Calibración del modelo

El desarrollo de un modelo es un proceso iterativo en el que hay sucesivos refinamientos en cada etapa. El paso entre las distintas etapas está marcado por el éxito o fracaso al hacer la verificación y la validación en las mismas. Usualmente la validación se consigue a través de la calibración del modelo, en un proceso iterativo de comparación del comportamiento del modelo con el del sistema real y se emplean las diferencias entre ambos para mejorar el modelo. Este proceso se repite hasta que el modelo se considera aceptable. Se han de establecer uno o más criterios para validar el modelo.

Capítulo II



Desarrollo Experimental



Las actividades que se realizaron para cumplir con los objetivos de la investigación se dividieron en 4 etapas y se muestran en la **Figura 2.1**.

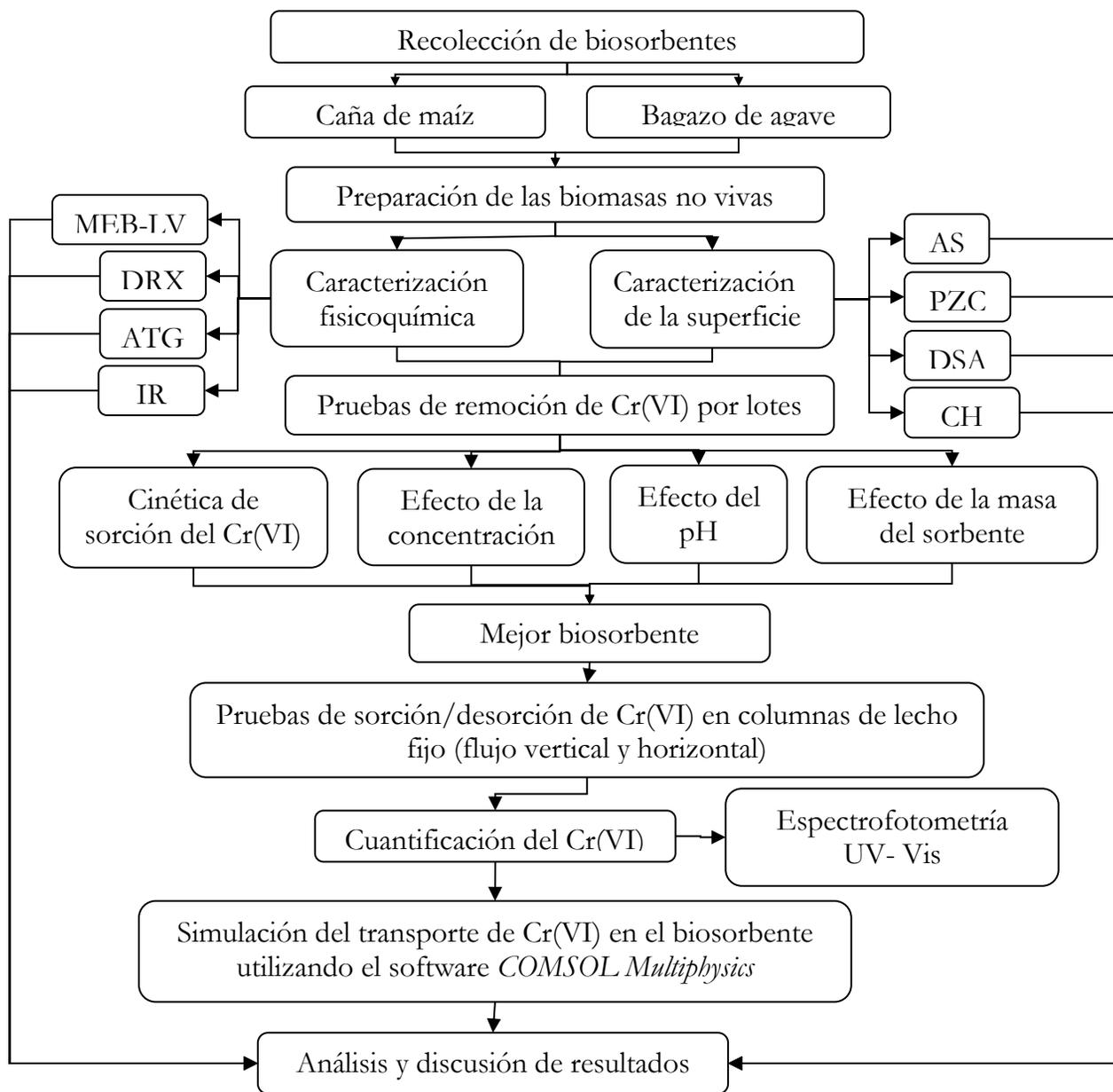


Figura 2.1. Esquema general de trabajo.



2.1. RECOLECCIÓN DE BIOSORBENTES

Se llevó a cabo la recolección de los biomateriales para obtener la biomasa no viva a utilizar en los experimentos de remoción de Cr(VI): caña de maíz y bagazo de agave en dos zonas del Estado de México, donde su presencia es abundante. La caña de maíz se recolectó de una zona del municipio de Lerma y en el caso del bagazo de agave se obtuvo del municipio de Zumpahuacan.

2.2. PREPARACIÓN DE LAS BIOMASAS NO VIVAS

El acondicionamiento de las muestras consistió en poner a secar el biomaterial (caña de maíz y bagazo de agave) en una estufa a temperatura constante de 70°C por 24 h. Posteriormente, los materiales se molieron en una licuadora y se tamizaron para obtener un diámetro de partícula específico menor a 1 mm.

2.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS BIOSORBENTES DE ORIGEN NATURAL: CAÑA DE MAÍZ Y BAGAZO DE AGAVE

Con el fin de evaluar cada una de las propiedades fisicoquímicas de los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave se realizaron análisis por: Microscopía Electrónica de Barrido de Vacío controlado (MEB-LV), Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Termogravimétrico (ATG) y Análisis por Espectroscopia Infrarrojo (IR), éste último para determinar los principales grupos funcionales presentes en los biomateriales.

2.3.1. Morfología y composición química elemental

Para determinar las características de cada uno de los biosorbentes (caña de maíz y bagazo de agave): tamaño, morfología y composición química elemental, se realizó un análisis por



Microscopía Electrónica de Barrido de Vacío controlado (MEB – LV), se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5900 LV, con 3.5 nm de resolución, un voltaje máximo de aceleración de 30 kV y una máxima amplificación de 20,000 X, asociado a una microsonda marca EDAX. Se colocó una pequeña cantidad de biosorbente sobre una cinta de cobre, adherida a un portamuestras de aluminio, el cual fue colocado dentro del microscopio para realizar el análisis. Con el análisis químico elemental se identificó el % en peso de cada uno de los elementos componentes de los biosorbentes.

2.3.2. Análisis por Difracción de Rayos X

La identificación de los componentes mineralógicos de las biosorbentes en estudio se realizó mediante la técnica de Difracción de Rayos X, utilizando un difractómetro de polvos SIEMENS D-5000, con ánodo de cobre, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

Para realizar este análisis se colocaron 0.5 g del biomaterial en el portamuestras, y fue introducido en un goniómetro al que se le hizo incidir un haz de rayos X, obteniéndose una gráfica de intensidad contra el ángulo de difracción, con un barrido de 4° a $90^\circ 2\theta$. Los resultados obtenidos fueron confrontados con las tarjetas de los patrones reportados por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) para corroborar la presencia de los componentes presentes (Bayliss, 1986).

2.3.3. Análisis Termogravimétrico

Para determinar cualquier cambio en las propiedades físicas de los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave en función de un gradiente de temperatura, se realizó un análisis termogravimétrico, utilizando un analizador Belsorp max. Marca BEL, de la compañía Japan Inc., bajo atmósfera de nitrógeno a 50 mL por minuto y a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. Los datos fueron analizados utilizando el software BelMaster.



2.3.4. Análisis en la región Infrarroja

Los biosorbentes: caña de maíz y bagazo de agave se mezclaron con KBr en una relación aproximada (1:99) de biomasa:KBr, para obtener pastillas translúcidas. Para llevar a cabo los análisis espectroscópicos en la región IR, se utilizó un equipo Nicolet, modelo 550, en un intervalo de longitud de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.4. CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LOS BIOSORBENTES DE ORIGEN NATURAL: CAÑA DE MAÍZ Y BAGAZO DE AGAVE

La caracterización de la superficie de las biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave consistió en la determinación del Área Superficial Específica (ASE), el valor de pH del Potencial de Carga Cero (pH_{PZC} ; Point Zero Charge), la Densidad de Sitios Activos (DSA) y la Cinética de Hidratación (CH) para cada uno. Cada procedimiento se realizó por triplicado en cada biomasa.

2.4.1. Área Superficial Específica (ASE) y volumen total de poro

El área específica y el volumen total de poro de ambos biosorbentes; caña de maíz y bagazo de agave, se determinaron mediante el método BET multipunto, utilizando un equipo Beisorp Max, Bel Japan Inc.

2.4.2. Punto de Carga Cero (pH_{PZC})

En tubos de polipropileno de 50 mL se adicionaron diferentes cantidades de biosorbente de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave respectivamente (0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 y 1.5 g). A cada tubo se le adicionaron 40 mL de solución de KNO_3 0.5 M y se pusieron a agitar a una velocidad constante de 40 rpm durante 24 horas. Terminada la agitación, cada tubo fue centrifugado por 15 minutos a 3500 rpm y se procedió a medirles



el pH con la ayuda de un potenciómetro Thermo Modelo Orion 5 Star previamente calibrado, utilizando buffers de pH 4, 7 y 10 a temperatura ambiental.

2.4.3. Cinética de Hidratación (CH)

Este proceso se realizó con el fin de determinar el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio entre el sólido seco (biomasa) y el medio acuoso. Se pusieron en contacto 0.6 g de biosorbente (caña de maíz; bagazo de agave) con 30 mL de una solución de KNO_3 0.5 M a diferentes tiempos: 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 24, 48 y 72 horas, en agitación constante a 40 rpm. El pH de la solución a los diferentes tiempos de contacto fue obtenido a través de una titulación potenciométrica utilizando KOH 0.1 M. Cuando la cantidad de solución valorada utilizada en la titulación es igual para dos tiempos diferentes, se dice que se ha alcanzado la máxima hidratación.

2.4.4. Densidad de Sitios Activos (DSA)

Se colocaron 0.6 g de biosorbente (caña de maíz y bagazo de agave) en diferentes tubos de polipropileno, a cada tubo se le adicionaron 30 mL de solución de KNO_3 0.5 M y se agitaron por 24 horas a una velocidad de 40 rpm. Posteriormente, la solución se colocó en una celda electrolítica y se procedió a su titulación. El titulante que se utilizó fue una solución de KOH 0.1 M, previamente valorado con ftalato ácido de potasio. Las lecturas de pH resultantes se graficaron y el valor de densidad de sitios activos se obtuvo a partir de la siguiente ecuación (Romero *et al.*, 2013):

$$d_s \left(\frac{\text{sitios}}{\text{nm}^2} \right) = \frac{(nOH/2)(N_A)}{(A_S)C|(V)(10^9)^2}$$

Donde:

d_s = Densidad de sitios (sitios/nm²)

nOH = Número de OH⁻ retenidos por el compuesto

N_A = Número de Avogadro (6.023 x 10²³)



A_s = Área superficial específica del compuesto (m^2/g)

$[C]$ = Concentración del compuesto en la solución (g/L)

V = Volumen inicial de la titulación (L)

2.5. PROCESOS DE SORCIÓN

Una vez que se tiene la caracterización fisicoquímica y de superficie de los biosorbentes a utilizar (caña de maíz y bagazo de agave) para remover $\text{Cr}(\text{VI})$ en solución, se evaluó la eficiencia de remoción de los materiales mediante pruebas por lotes (batch), evaluando los resultados obtenidos se eligió el mejor biosorbente para las pruebas en flujo continuo (columnas). Las disoluciones de $\text{Cr}(\text{VI})$ de todos los experimentos se prepararon utilizando una solución stock de $1000 \text{ mg}/\text{L}$ de $\text{Cr}(\text{VI})$ preparada a partir de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, después del contacto con el biosorbente, la fase líquida de cada experimento se cuantificó por espectrofotometría UV-Visible de acuerdo al método de la difenil-carbazida descrito en la NMX-AA-044-SCFI-2001. Los experimentos de sorción se realizaron a temperatura ambiental, realizando cada prueba por triplicado.

2.5.1. Pruebas por lotes

2.5.1.1. Efecto del pH inicial

Se pesaron muestras de 0.1 g de biosorbente (caña de maíz ó bagazo de agave), y posteriormente se adicionaron 10 mL de solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ con concentración de $50 \text{ mg}/\text{L}$ de $\text{Cr}(\text{VI})$ a diferentes pH: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 ajustando el pH de cada muestra con soluciones de NaOH 1 M y HCl al 10% (Hansen, *et al.*, 2006).

Se pusieron a agitar durante 24 horas a 40 rpm . Pasado este tiempo se separaron las fases por centrifugación a $3,500 \text{ rpm}$ durante 10 minutos y las fracciones se almacenaron en viales de polipropileno para su análisis posterior mediante la técnica de espectrofotometría de ultravioleta – visible.



2.5.1.2. Efecto de la dosis del biosorbente

Se pesaron muestras de 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.15 y 0.2 g de biosorbente (caña de maíz ó bagazo de agave), a cada tubo se le adicionaron 10 mL de solución de $K_2Cr_2O_7$ con concentración de 50 mg/L de Cr(VI), con un $pH_{inicial}$ igual a 2; se dejaron en contacto por 24 horas agitándose a 40 rpm, las fases se separaron por centrifugación a 3,500 rpm durante 10 minutos. El Cr(VI) en el remanente se cuantificó por espectrofotometría UV-Vis.

2.5.1.3. Efecto del tiempo de contacto

En viales de polipropileno que contenían 0.1 g de biosorbente (caña de maíz y bagazo de agave) se adicionaron 10 mL de solución de $K_2Cr_2O_7$ con una concentración de 50 mg/L de Cr(VI), con $pH_{inicial}$ igual a 2. Posteriormente, se colocaron en un agitador mecánico a diferentes tiempos de contacto de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 1440 y 2880 y 4320 minutos, todos ellos a una velocidad de 40 rpm. Después de alcanzar el tiempo establecido, se separaron las fases por centrifugación durante 10 minutos a 3,500 rpm, tanto la fase líquida, como la sólida se almacenaron en viales de vidrio para su análisis cuantitativo.

2.5.1.3.1. Cinética de sorción

Los datos obtenidos experimentalmente se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

2.5.1.4. Efecto de la concentración

Se pesaron muestras de 0.1 g de biosorbente (caña de maíz ó bagazo de agave) y se le adicionaron 10 mL de solución de $K_2Cr_2O_7$ con diferentes concentraciones de Cr(VI): 10, 30, 50, 70, 100, 150 y 200 mg/L; ajustadas a un pH igual a 2, se dejaron en contacto por 24 horas agitándose a una velocidad constante de 40 rpm, pasado el tiempo establecido las fases se separaron por centrifugación a 3,500 rpm durante 10 minutos para su análisis posterior.



2.5.1.4.1. Isotermas de Sorción

Los datos obtenidos experimentalmente en función de la concentración, se ajustaron a los diferentes modelos matemáticos de isotermas: modelo de Langmuir, modelo de Freundlich y modelo de Langmuir-Freundlich.

2.5.1.5. Análisis de las fases después del contacto

2.5.1.5.1. Fase líquida: Solución de Cr(VI)

Se llevó a cabo la determinación cuantitativa de las especies de Cr(VI) en la solución remanente de acuerdo al método de la difenilcarbazida descrito en la norma NMX-AA-044-SCFI-2001 “Análisis de aguas – determinación de cromo hexavalente en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas”, utilizando un espectrofotómetro UV – visible, Perkin Elmer, lambda 10.

2.5.1.5.2. Fase sólida: Biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave.

2.5.1.5.2.1. Morfología y composición química elemental

Con el fin de observar un cambio en la morfología de las biomásas en estudio después del contacto con el Cr(VI) y corroborar la presencia de dicho metal se realizó un análisis por Microscopía Electrónica de Barrido de Vacío controlado (MEB – LV), anteriormente descrito en la sección 2.3.1.

2.5.1.5.2.2. Análisis en la región Infrarroja

Para corroborar la presencia del Cr en las biomásas se realizó un análisis en la región Infrarroja, para observar si hubo un desplazamiento en las bandas de los grupos funcionales identificados previamente.



2.5.1.5.2.3. Análisis por Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Para analizar la química superficial de la biomasa de caña de maíz después del proceso de adsorción de Cr(VI) y determinar el estado de oxidación del Cr en la superficie de la biomasa, para corroborar la presencia de Cr(III) en caso de haberse llevado a cabo la reducción del Cr(VI), se realizó un análisis por Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

De acuerdo a la discusión y análisis de los datos obtenidos experimentalmente del proceso de sorción en lotes, se determinó que el material de origen natural más eficiente fue el obtenido de la caña de maíz, por lo que fue el material que se utilizó para continuar con las pruebas por columna.

2.5.2. Pruebas en continuo (columna): flujo vertical descendente y horizontal.

Se empacaron 0.5 gramos de biomasa de caña de maíz en una columna de vidrio de 1 cm de diámetro, 16.5 cm de altura, con capacidad de volumen aproximado de 15 cm³, en el extremo inferior de la columna se utilizó fibra de vidrio como base para evitar el paso de la biomasa, y en el extremo superior un tapón de plástico donde se insertó la manguera que transportaba las soluciones de Cr(VI), tanto para flujo vertical descendente como flujo horizontal (**Figura 2.2**).

Teniendo empacada la columna con la biomasa de caña de maíz se montó el dispositivo, realizando, en principio, la hidratación del biosorbente, utilizando 250 mL de agua destilada alimentándola con la ayuda de una bomba peristáltica mini-pump variable flow, Modelo 281-482-1714, Control Company, para controlar y establecer el flujo de la solución de Cr(VI), que posteriormente se hizo eluir a través de cada columna.

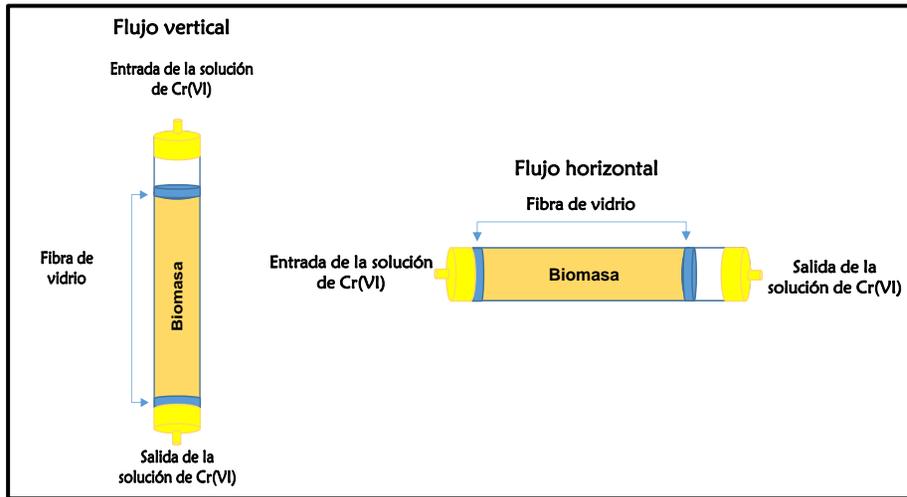


Figura 2.2. Esquema de columnas empacadas con biomasa en flujo vertical y horizontal.

2.5.2.1. Efecto de la concentración del influente sobre la curva de ruptura.

Los experimentos de sorción, evaluando el efecto de la concentración del Cr(VI) en la solución, fueron realizados bajo condiciones dinámicas a temperatura ambiental con un flujo controlado de 0.45 mL/s, en columnas empacadas con biomasa de caña de maíz, descritas anteriormente. Se eluyeron soluciones de Cr(VI) de diferentes concentraciones (30, 40, 70 y 90 mg/L), con un pH de 2 ajustado con una solución de HNO₃ al 10%.

2.5.2.2. Ajuste a modelos matemáticos

Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de adsorción para procesos continuos: Modelo de Thomas y Modelo de Adams – Bohart, ecuación 7 y 8 respectivamente.

2.5.3. Desorción de Cr(VI) con NaOH

A las columnas saturadas con Cr(VI) se les hizo eluir 100 mL de una solución de NaOH 0.5 M, a un flujo de 0.45 mL/min, se recolectaron alícuotas de 3 mL, determinando el valor de pH de cada una con un potenciómetro previamente calibrado.



2.5.3.1. Caracterización del biosorbente después del proceso de desorción

2.5.3.1.1. Morfología y composición química elemental

Para observar el cambio en la morfología de la biomasa de caña de maíz con Cr(VI) después del proceso de desorción con NaOH 0.5 M se realizó un análisis por Microscopía Electrónica de Barrido de Vacío controlado (MEB – LV), siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.3.1.

2.6. MODELACIÓN NUMÉRICA

Para llevar a cabo la simulación numérica del proceso de sorción del Cr(VI) en la columna empacada con biomasa de caña de maíz se utilizó el software COMSOL Multiphysics 3.5a, en el cual se introdujo el modelo establecido para realizar la simulación. La librería de COMSOL cuenta con una gran variedad de modelos, los cuales se encuentran divididos en módulos de acuerdo al tipo de aplicación. Por lo cual, es posible elegir un modelo ya establecido en la biblioteca o introducir un modelo personalizado.

En la **Figura 2.3** se presenta el diagrama de flujo para la solución numérica de un modelo utilizando *COMSOL Multiphysics* versión 3.5a.

2.6.1. Selección de ecuaciones en COMSOL

COMSOL Multiphysics proporciona una serie de modelos basados en leyes de la física. Para la presente investigación se utilizó el módulo de ciencias de la tierra, el cual cuenta con modos de aplicación para modelar flujo de fluidos, transferencia de calor, transporte de soluto, entorno del modelado para la investigación cuantitativa de los fenómenos geofísicos y ambientales.



Para realizar la simulación numérica se utilizaron las ecuaciones de Brinkman, Navier Stokes, y transporte de soluto, las cuales se encuentran en la librería del módulo de ciencias de la tierra del software COMSOL.

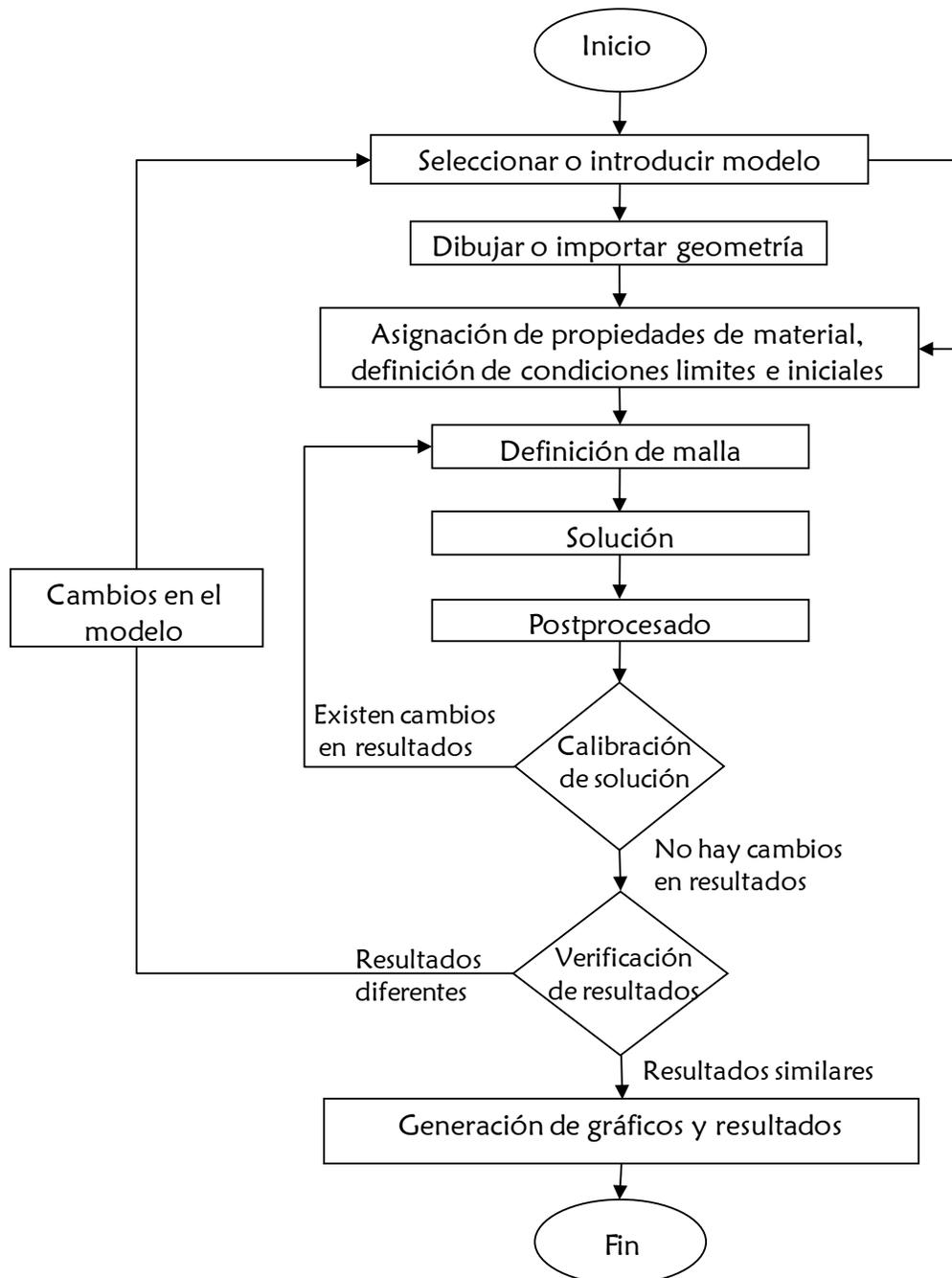


Figura 2.3. Diagrama de flujo para la solución numérica de un modelo utilizando *COMSOL Multiphysics 3.5a*.



2.6.1.1. Ecuación de Brinkman

La ecuación de Brinkman se utilizó para calcular las velocidades del fluido en el medio poroso. En la **Figura 2.4** se muestra el subdominio en donde se realizó el cálculo de las velocidades por medio de la ecuación de Brinkman, que es la zona en donde se encuentra empacada la biomasa de caña de maíz, junto con los ajustes de cada subdominio para la simulación. Las variables dependientes en la ecuación de Brinkman fueron las velocidades y la presión.

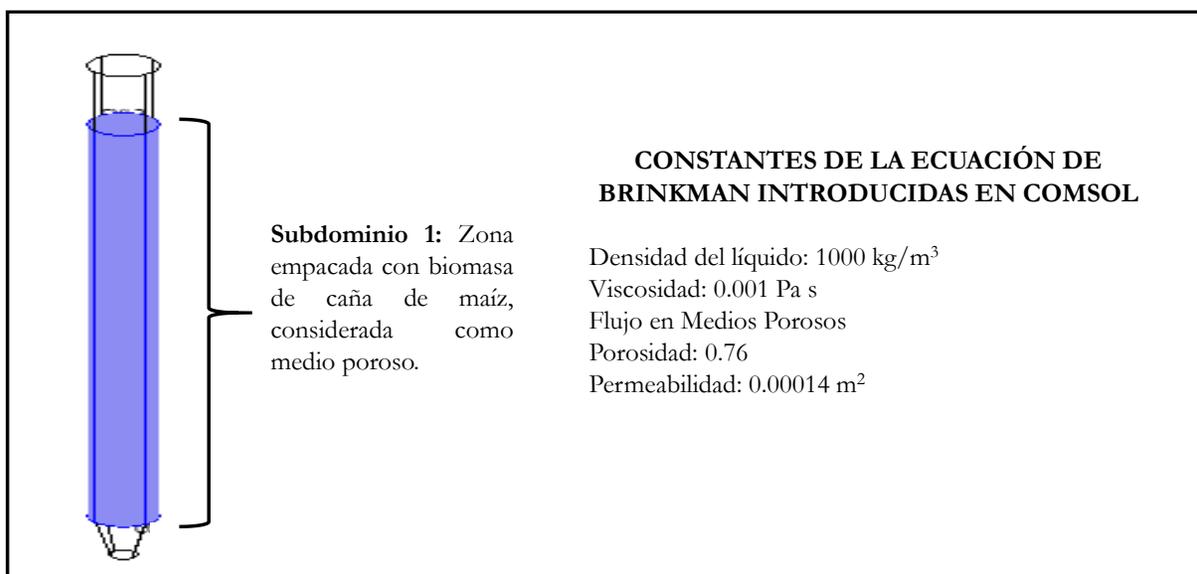


Figura 2.4. Subdominio y ajustes para la Ecuación de Brinkman.

2.6.1.2. Ecuación de Navier Stokes

Esta ecuación se utilizó para calcular las velocidades del fluido en las zonas libres de biomasa de caña de maíz. La **Figura 2.5** muestra los subdominios en donde se utilizó la ecuación de Navier Stokes para el cálculo de las velocidades, zona libre de biomasa a la salida de la columna. En la figura también se reportan los ajustes de cada subdominio para la simulación. La ecuación de Navier Stokes para fluidos incompresibles asume que la densidad es constante, este es el caso para todos los fluidos bajo condiciones normales.

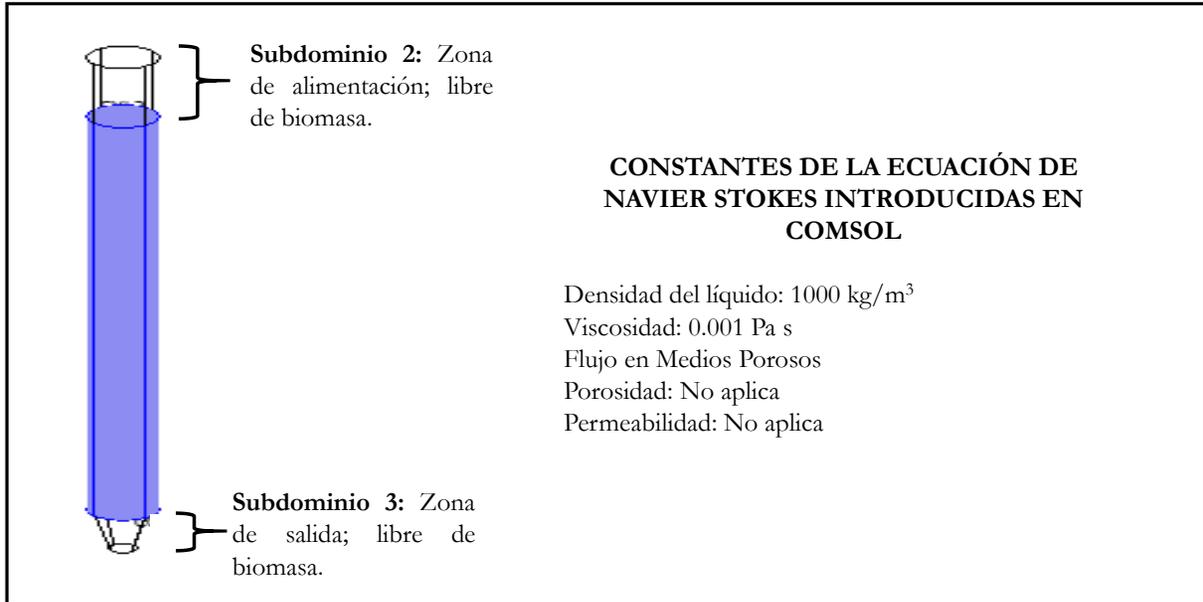


Figura 2.5. Subdominio y ajustes para la Ecuación de Navier Stokes.

2.6.1.3. Ecuación de Transporte de Solute

El transporte de Cr(VI) a través de las columnas empacadas con biomasa de caña de maíz y la concentración del contaminante retenido en la biomasa se calculó con la ecuación de transporte y el uso de la isoterma de Freundlich, modelo seleccionado por los resultados experimentales.

A diferencia de las ecuaciones de flujo, la ecuación de transporte se utilizó en ambos subdominios, debido a que el transporte se calcula en función de la velocidad resultante de las ecuaciones de flujo y la solución de Cr(VI) que viaja a través de toda la columna.

La **Figura 2.6** muestra los ajustes de los subdominios para la solución a la ecuación de transporte. Los valores de la velocidad en x , y y z reportados en la Figura 2.6, se obtienen a partir de la solución a las ecuaciones de Brinkman y Navier Stokes.

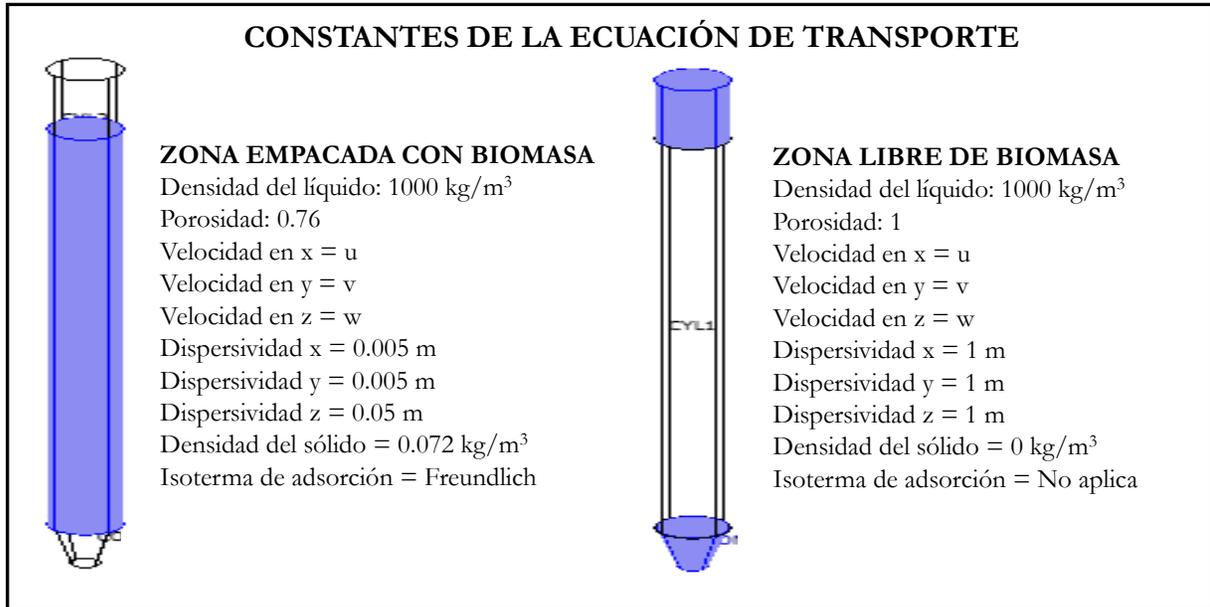


Figura 2.6. Subdominio y ajustes para la Ecuación de Transporte.

Utilizando una de las opciones que ofrece COMSOL, se agregó una ecuación para el cálculo de la relación entre la concentración de entrada y la concentración de salida en el límite inferior de la columna para calcular la curva de ruptura. Los resultados al calcular esta ecuación, ayudan a comparar los resultados obtenidos por simulación y los resultados experimentales. La ecuación de ruptura se expresa de la siguiente manera:

$$ruptura = \frac{C}{C_{in}}$$

Donde:

C = concentración de salida

C_{in} = concentración de entrada.



2.6.2. Geometría y dimensiones del dominio

Las dimensiones del dominio se obtuvieron de la columna que se usó en el proceso experimental de laboratorio. La geometría del dominio se realizó utilizando las herramientas del software COMSOL, mediante las cuales, se crearon dos cilindros con longitudes de 1 y 15 cm respectivamente, ambos con diámetro de 1 cm, los cuales representaban la zona libre y empacada de la columna y un cono con diámetro superior de 1 cm y diámetro inferior de 3 mm representando la zona de salida. Ambas figuras se unieron mediante límites continuos, dando así, forma similar a la columna de cristal utilizada en laboratorio (**Figura 2.7**).

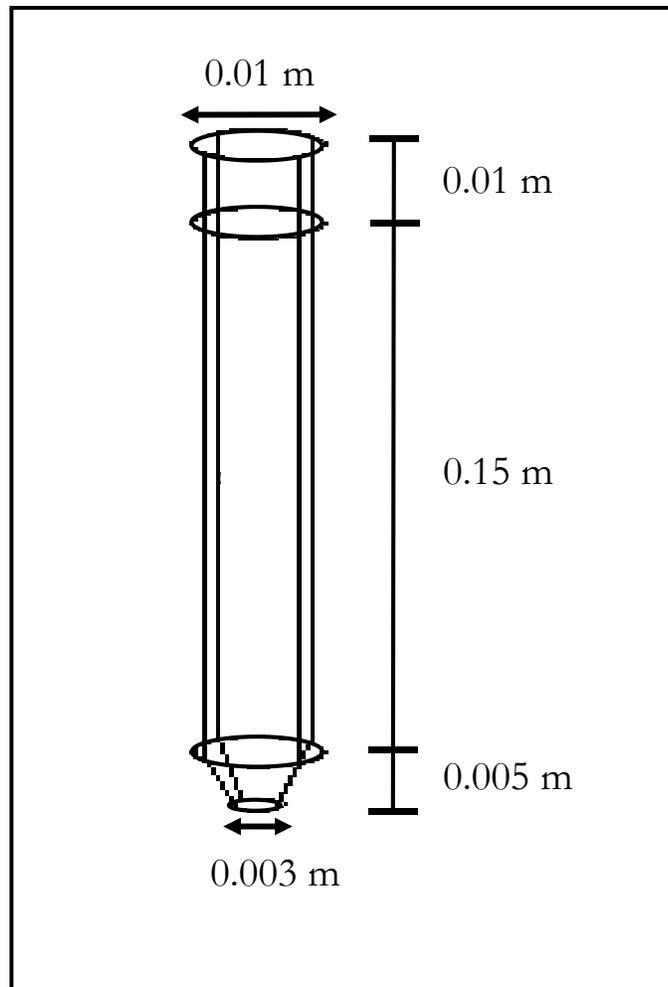


Figura 2.7. Geometría y dimensiones de la columna empacada con biomasa de caña de maíz.



2.6.3. Propiedades del material

Para relacionar el modelo con el sistema utilizado en laboratorio, se requirieron las propiedades de la biomasa de caña de maíz utilizada en el experimento para alimentar los valores de las constantes incluidas en el modelo como son: la permeabilidad, porosidad, densidad, viscosidad, entre otras. Los parámetros obtenidos del proceso experimental utilizados para la solución del modelo se describen en la **Tabla 2.1**.

Tabla 2.1. Parámetros utilizados para la solución del modelo mediante el software COMSOL Multiphysics 3.5a.

NOMBRE	VALOR	DESCRIPCIÓN
Densi_c	0.072 kg/m ³	Densidad de la caña de maíz
Densi_a	1000 kg/m ³	Densidad del agua
Porosidad	0.76	Porosidad
Perm	0.00014 m ²	Permeabilidad
Alpha_1	0.03 m	Dispersividad en z
Alpha_2	0.005 m	Dispersividad en x
Alpha_3	0.005 m	Dispersividad en y
C_Cr	0.04 kg/m ³	Concentración de Cr(VI) en solución
Vel	0.5955 cm/min	Velocidad normal de alimentación
KF	0.907	Constante KF de Freundlich
NF	2.015	Constante N de adsorción de Cr(VI) en caña de maíz
Visc	0.001 Pa·s	Viscosidad del agua



2.6.4. Condiciones iniciales y de frontera

Las condiciones iniciales y de frontera para la simulación de la adsorción de Cr(VI) en la caña de maíz se consideraron a partir del sistema experimental; una concentración inicial de Cr(VI) en el interior de la columna de 0 Kg/m^3 y un flujo controlado de alimentación de 0.45 mL/min de una solución acuosa con concentración de Cr(VI) de 40 mg/L .

Para la solución del modelo es necesario considerar las condiciones iniciales y de frontera para las ecuaciones de flujo y transporte. Las condiciones de frontera utilizadas para la solución de la ecuación de Navier Stokes se muestran en la **Figura 2.8**.

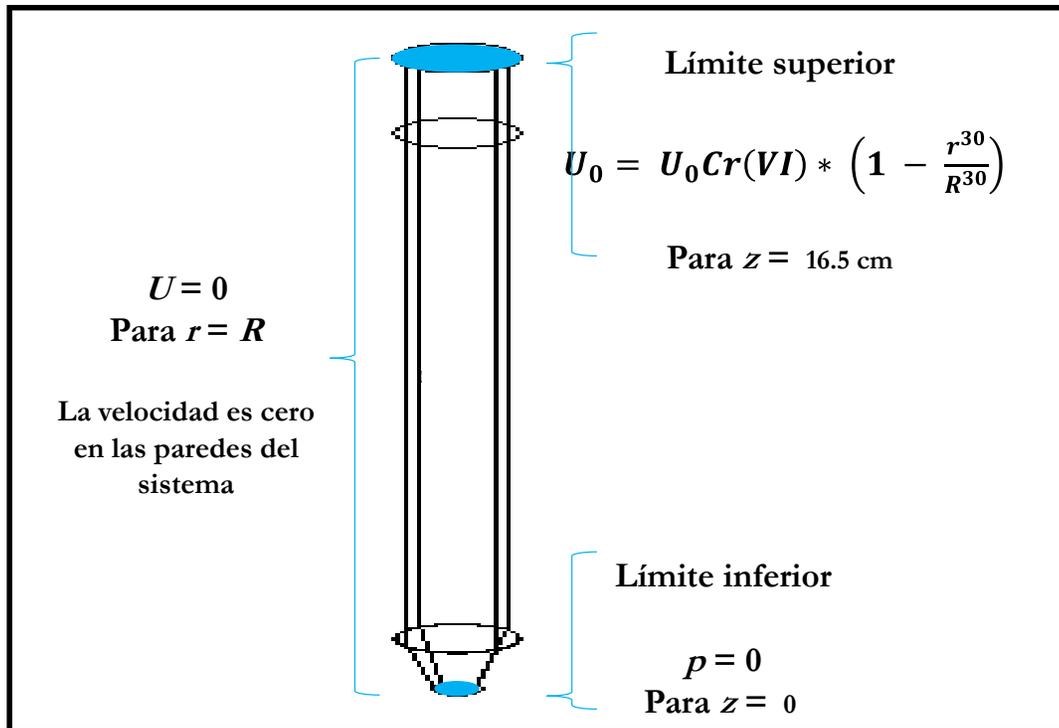


Figura 2.8. Condiciones de frontera usadas para la solución a las ecuaciones de flujo de fluidos.

Con estas condiciones de frontera se considera que la velocidad en las paredes de la columna es cero, así mismo, se establece una función para el flujo normal de alimentación utilizando una función que representara la mayor área de alimentación con una velocidad uniforme y no presentara errores de discontinuidad.



En el límite inferior se utilizó una condición límite de presión, la cual se establece de manera que el programa toma en cuenta la presión ejercida por la altura del líquido en el interior de la columna (ESMUG, 2008). Las condiciones iniciales y de frontera utilizadas para la solución a la ecuación de transporte se describen en la **Figura 2.9**.

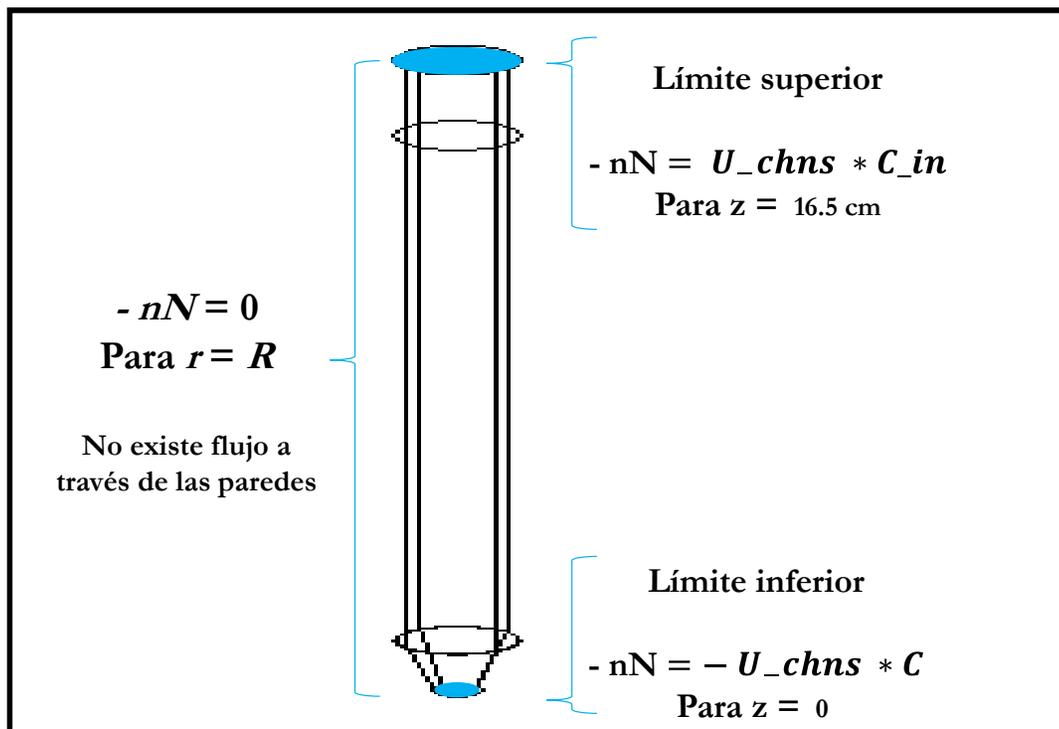


Figura 2.9. Condiciones iniciales y de frontera usados para la solución a la ecuación de transporte de soluto.

Utilizando las condiciones iniciales y de frontera mostradas en la Figura 2.9 se establece lo siguiente:

- Que no existe Cr(VI) en el interior de la columna al iniciar la alimentación, lo que indica que para un tiempo igual a cero, la concentración de Cr(VI) en el líquido es cero.
- Se considera a la biomasa libre de cromo, es decir, el valor de C_p para un tiempo igual a cero es cero.



- Se indica que no existe flujo de Cr(VI) a través de las paredes de la columna.
- Se establece un flujo normal de Cr(VI) a la entrada de la columna, calculado mediante el producto de la velocidad de la solución a la entrada de la columna por su concentración.
- Se establece un flujo normal de Cr(VI) a la salida de la columna, calculado mediante el producto de la velocidad de la solución a la salida de la columna y su concentración calculada por la ecuación de transporte.

2.6.5. Mallado

Para la solución al modelo se dividió el sistema en 34 393 elementos tetraédricos, con un tamaño máximo de elemento de 3 mm para cada uno de los subdominios (**Figura 2.10**), el límite superior de la columna, así como el límite inferior de la zona empacada con biomasa tienen un tamaño máximo de elemento de 1 mm y el límite inferior de la columna con un tamaño máximo de elemento de 0.5 mm.

2.6.6. Solución del modelo

La solución al modelo se realizó en dos pasos: primero se resolvió la ecuación de flujo de fluidos, Navier Stokes y Brinkman, con la que se obtuvo la velocidad con que fluye la solución de Cr(VI) en el sistema. Posteriormente utilizando la velocidad calculada, se resolvió la ecuación de transporte de soluto y se obtuvo el flujo de Cr(VI) a través del sistema, utilizando un resolvidor de sistema lineal SPOOLES.

2.6.7. Postprocesamiento de la solución

El postprocesamiento es de ayuda para la calibración de la solución, la verificación y la validación de los resultados obtenidos de la simulación. Con la ayuda de la herramienta de postprocesado del software COMSOL se analizaron los resultados de la solución mediante



la formación de gráficas y animaciones, las cuales muestran los valores del campo de velocidad en el interior de la columna, el flujo del Cr(VI) en el interior de la columna a través del tiempo, la saturación de la biomasa, y la comparación de los datos simulados con los obtenidos experimentalmente.

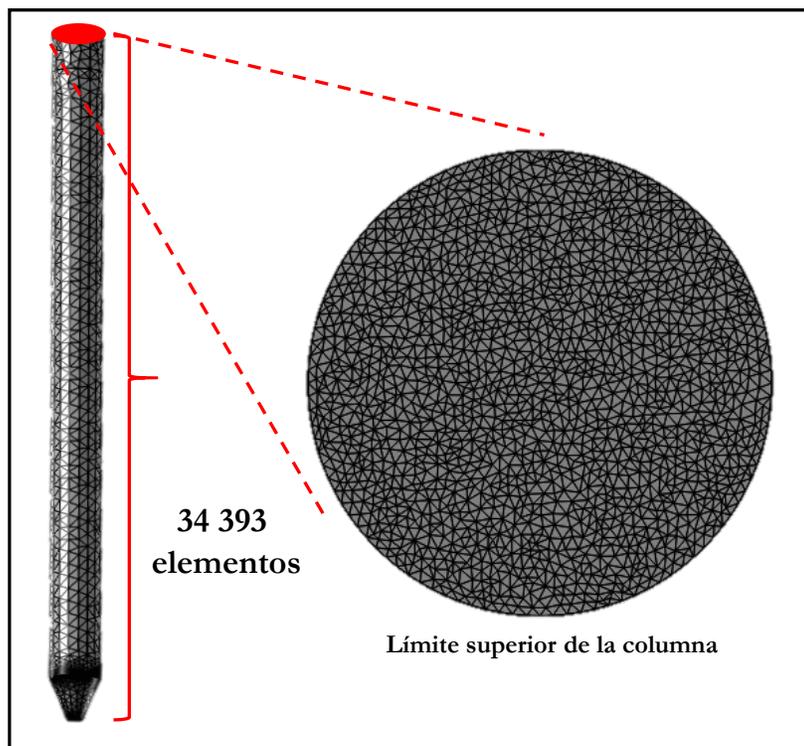


Figura 2.10. Malla utilizada para la solución a las ecuaciones diferenciales parciales utilizando el método del elemento finito.

2.6.8. Calibración de la solución

Para establecer la malla final con la cual se dió solución al modelo, fue necesario realizar una calibración de la solución. Esto es hacer cambios en la malla hasta no obtener variaciones en el resultado. Se puede optar por realizar cambios en la forma y tamaño del elemento; sin embargo, debe considerarse que entre mayor sea el número de elementos que se tengan en una malla, mayor será el número de ecuaciones que se resolverán y por lo tanto es necesario tener una mayor capacidad de memoria para su solución.



Es necesario establecer un parámetro de calibración con el cual se pueda medir el error en la solución y así establecer la malla que presente un error menor. En la calibración de la solución se comparó el resultado numérico de la velocidad y el número de Reynolds. Se varió el número de elementos de la malla y se comparaban los resultados. La malla utilizada fue la que mostró mejor relación entre ambos resultados.

2.6.9. Verificación de los resultados y comparación con los datos experimentales

Al definir la malla con la cual no se obtienen variaciones en los resultados, se hace la verificación de los mismos, esto es, que los resultados obtenidos sean congruentes a lo esperado antes de realizar la simulación, de no ser así, es preciso hacer cambios en el modelo antes de continuar con la comparación de resultados experimentales y la generación de gráficos. Es esencial validar el modelo, para asegurar que las conclusiones a las que se pueda llegar sean las mismas que se obtendrían del sistema real. Los resultados obtenidos experimentalmente fueron utilizados para la validación de la simulación. Es necesario analizar los resultados, realizando un análisis de error u obteniendo una correlación entre los resultados de simulación y experimentales. La correlación existente entre los resultados experimentales y los resultados de simulación se calculó mediante el software Excel utilizando la correlación de Pearson y la función “coeficiente de correlación”.

Es necesario tomar una decisión de acuerdo al error o correlación entre ambos resultados, debido a que si existe un error muy grande o poca correlación entre ellos, quizá el modelo utilizado en la simulación no sea el adecuado para este tipo de sistemas, por lo cual es necesario ajustar el modelo con la finalidad de obtener mejores resultados que asimilen el sistema real en la simulación.



2.6.10. Escalamiento de columnas empacadas a diferentes dimensiones mediante el modelo propuesto

Utilizando los resultados obtenidos experimentalmente se hicieron las simulaciones con columnas de las mismas dimensiones y se utilizaron los resultados para la validación del modelo en diferentes escalas. Después de validar el modelo, se simularon las columnas de adsorción de Cr(VI) a escalas mayores para obtener una aproximación en los tiempos de saturación sin la necesidad de realizar el experimento.

2.6.11. Generación de gráficos

Una vez validado el modelo y la simulación, se procedió a generar gráficas e imágenes de los resultados finales para la presentación de resultados. Cabe mencionar que, las gráficas e imágenes generadas dependieron de la finalidad de la simulación, por ejemplo: si se simuló un sistema en el cual existe transferencia de calor, uno de los resultados importantes a mostrar sería la temperatura, si la simulación fue de un sistema eléctrico, se podrían mostrar como resultados la corriente eléctrica. En esta investigación se muestran los resultados de flujo de fluidos y transporte de masa, por lo cual corresponden a gráficos de velocidad, concentración, líneas de flujo, adsorción, curvas de ruptura, entre otros.

Es de vital importancia que las gráficas e imágenes presentadas estén dirigidas de acuerdo al objetivo principal de la simulación, ya que en base a lo presentado es posible obtener un mejor análisis del sistema o proceso que se esté simulando.

Capítulo III

Resultados y Discusión

3.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS SORBENTES DE ORIGEN NATURAL: CAÑA DE MAÍZ Y BAGAZO DE AGAVE.

3.1.1. Morfología y composición química elemental

3.1.1.1. Caña de maíz

La morfología de la caña de maíz observada de manera general a una ampliación de 100 X (**Figura 3.1a**) muestra que la caña está formada por una red de estructuras hexagonales con cavidades circulares de tamaño que oscilan entre los 50 y 160 μm (**Figura 3.1b**) distribuidas de forma homogénea.

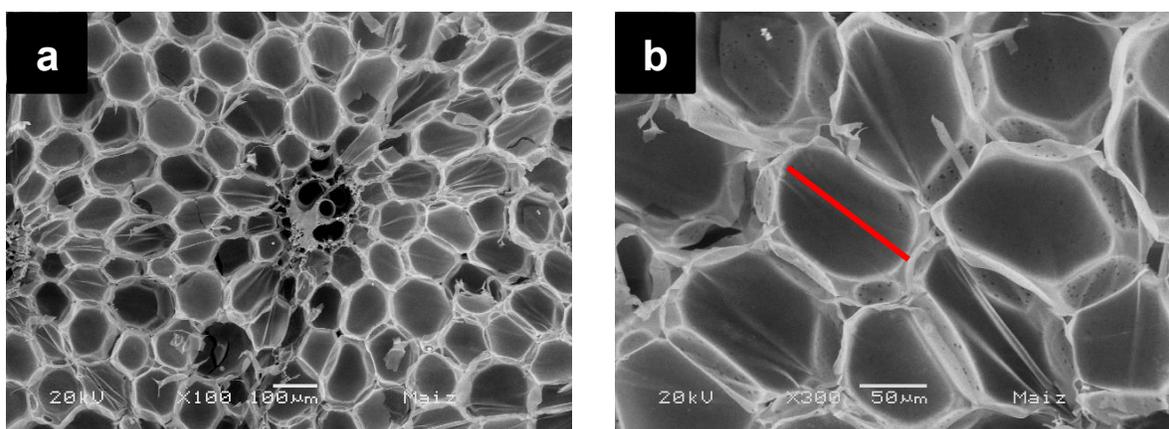


Figura 3.1. Micrografías electrónicas de barrido de vacío controlado de la caña de maíz observadas a (a) 100 X y (b) 300 X.

Al observar la caña de maíz en un corte longitudinal a una ampliación de 500 X se puede identificar el tejido fundamental o mesófilo (**Figura 3.2a**), constituido por el parénquima o microconductos a través de los cuales se alimenta la planta, los cuales tienen un tamaño aproximado de 50 μm (**Figura 3.2b**).

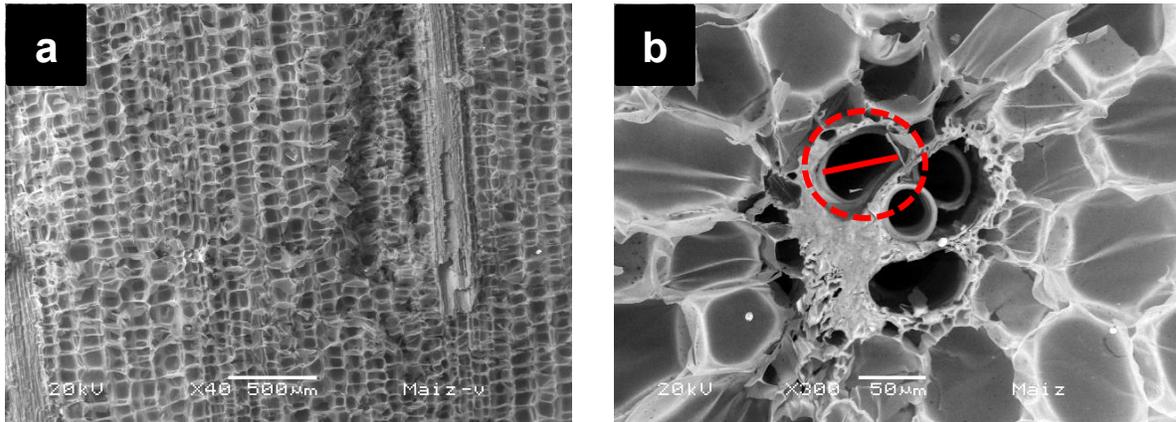


Figura 3.2. Micrografías electrónicas de barrido de vacío controlado de la caña de maíz en un corte transversal observadas a (a) 40 X y (b) 300 X.

Después de realizar la molienda y tamizado a la caña de maíz para obtener la biomasa, se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido de vacío controlado para observar si se presentó algún cambio en la morfología del material. Como se puede observar en la **Figura 3.3** se aprecia la fragmentación del material, pero no una diferencia notable en la superficie.

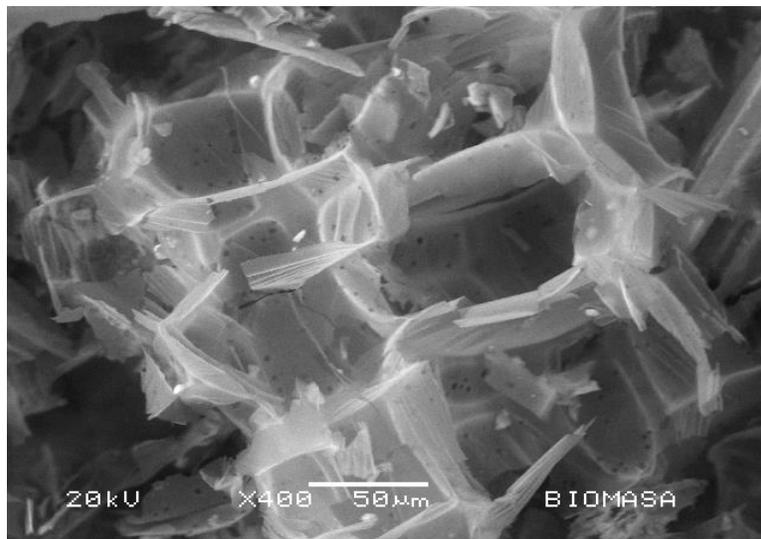


Figura 3.3. Micrografía electrónica de barrido de vacío controlado de la biomasa de caña de maíz observada a 400 X después del proceso de molienda y tamizado.



En el análisis químico Espectroscopía de Dispersión de energías de rayos X, realizado al biosorbente de caña de maíz se observó la presencia de varios elementos, los más abundantes; carbono (59 %), oxígeno (37 %) y en menor proporción potasio (3 %), cloro y silicio (1 %) determinados de acuerdo a la intensidad de los picos tal como se aprecia en la **Figura 3.4**.

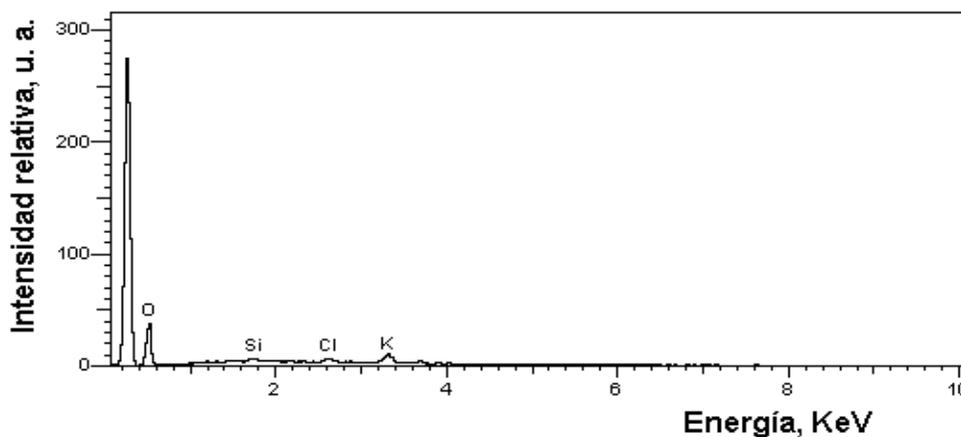


Figura 3.4. Espectro de dispersión de energías de rayos X de biosorbente de caña de maíz.

3.1.1.2. Bagazo de agave

Al observar el bagazo de agave a una amplificación de 100 X se encontraron estructuras con formas y morfologías muy diferentes (**Figura 3.5**), fibras (**d**), espirales (**e**), y otras más de formas irregulares con superficies rugosas (**c**) o con pequeñas cavidades distribuidas homogéneamente (**a, b, f**) y algunas otras lisas.

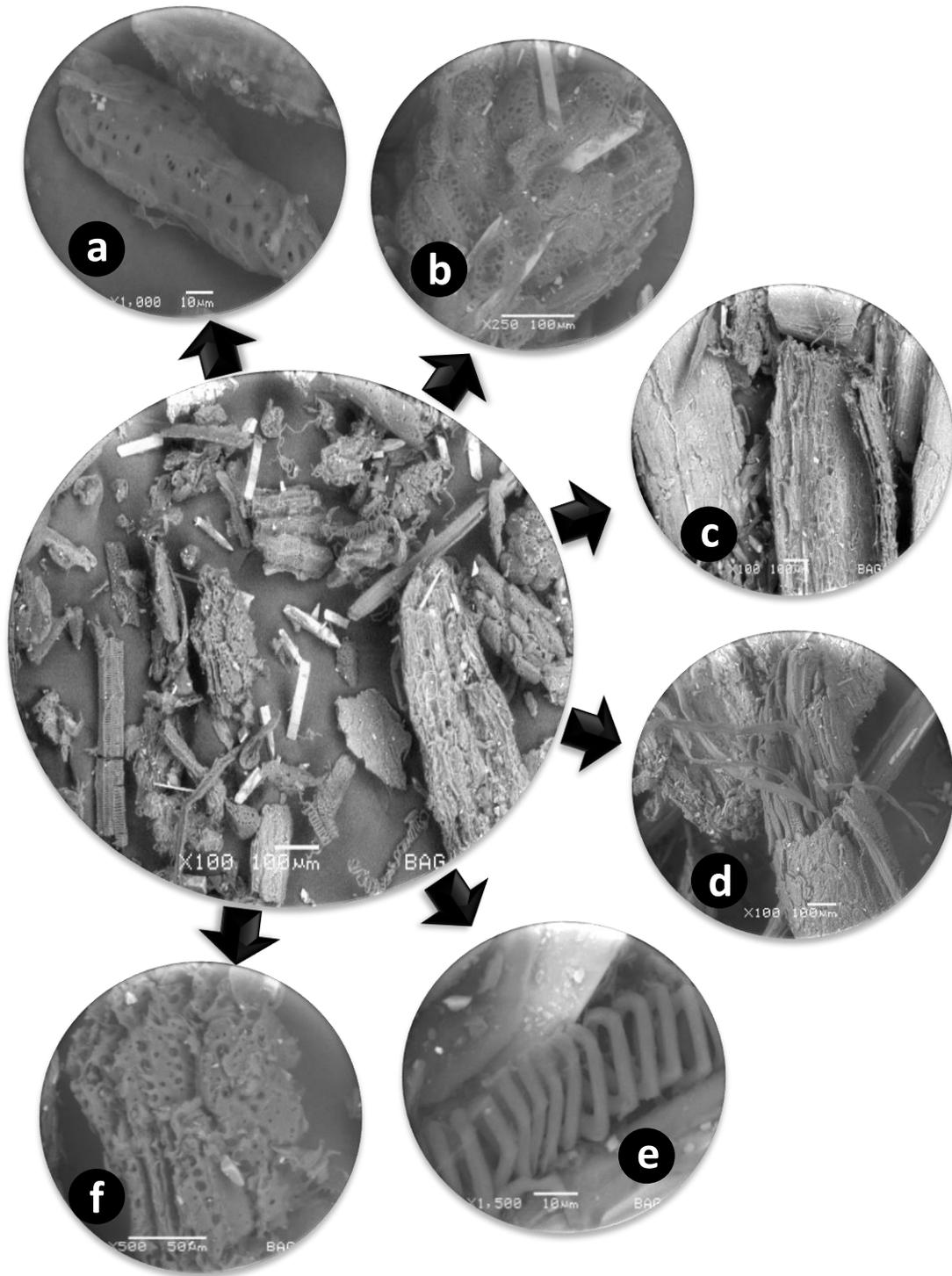


Figura 3.5. Micrografías electrónicas de barrido de vacío controlado de la biomasa de bagazo de agave.



Después del proceso de molienda y tamizado no hubo cambio en la morfología del biosorbente de bagazo de agave tal y como se observa en la **Figura 3.6**.



Figura 3.6. Micrografía electrónica de barrido de vacío controlado de la biomasa de bagazo de agave observada a 100 X después del proceso de molienda y tamizado.

El análisis químico elemental del biosorbente de bagazo de agave por espectroscopia de dispersión de energías de rayos X; EDS, (**Figura 3.7**) permitió identificar la presencia de tres elementos principales, en diferentes proporciones, carbono (59 %), oxígeno (39 %) y calcio (2 %).

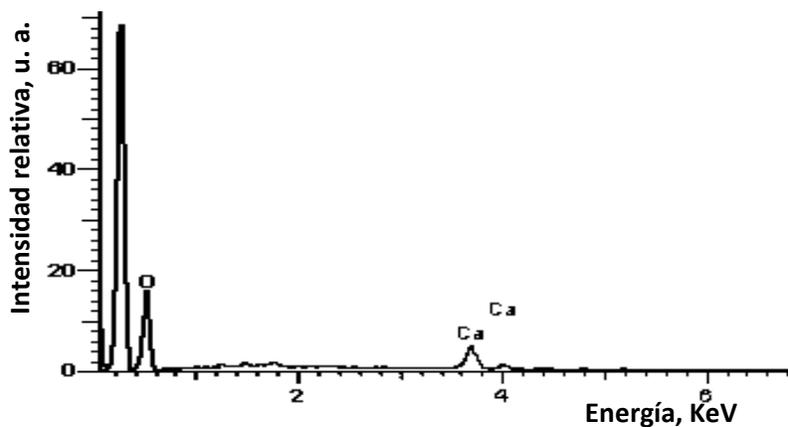


Figura 3.7. Espectro de dispersión de energías de rayos X de biosorbente de bagazo de agave.



3.1.2. Análisis por Difracción de Rayos X

La identificación de los componentes en los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave fueron determinados por difracción de rayos X. La fase encontrada en el biosorbente de caña de maíz fue la celulosa ($C_6H_{10}O_5$)_n identificada con la tarjeta No. 056-1719 (**Figura 3.8**), reportada por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (Luna *et al.*, 2009), para el caso del biosorbente de bagazo de agave se identificó, además de la celulosa cristalina (JCPDS No. 056-1719), la celulosa amorfa (JCPDS No. 003-0289) y la wewelita (JCPDS No. 01-075-1313) como se observa en la **Figura 3.9**.

Los biosorbentes son materiales amorfos, ya que no existe una clara definición en los picos, lo cual es característico en materiales o fibras de origen natural. La intensidad del pico entre 22° y 23° para la celulosa nativa representa el material cristalino de la celulosa, y la intensidad de entre 18° y 19° representa un segundo plano para el material amorfo en celulosa (Zhou *et al.*, 2005; 2009).

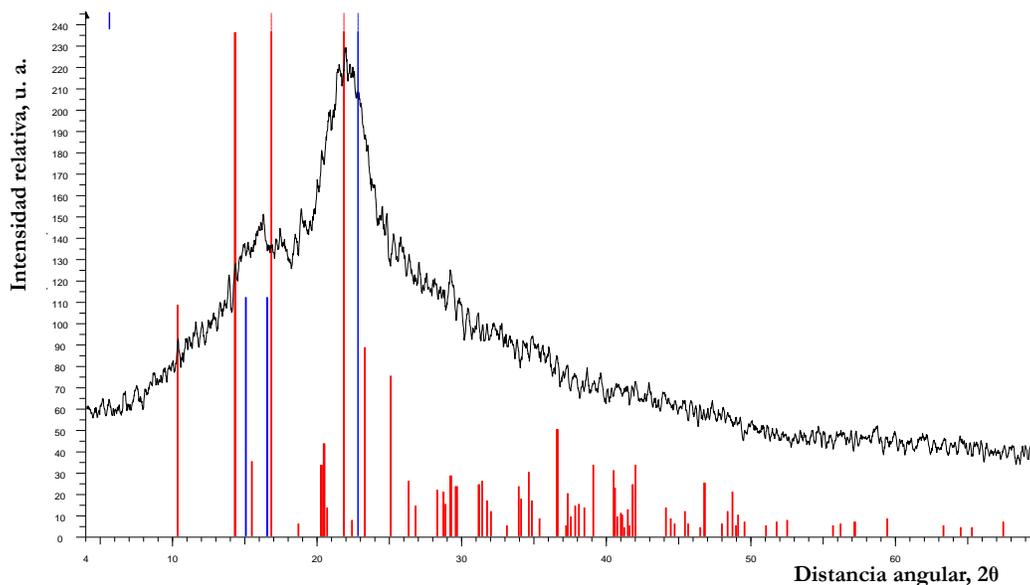


Figura 3.8. Difractograma de rayos X, correspondiente al biosorbente de caña de maíz.

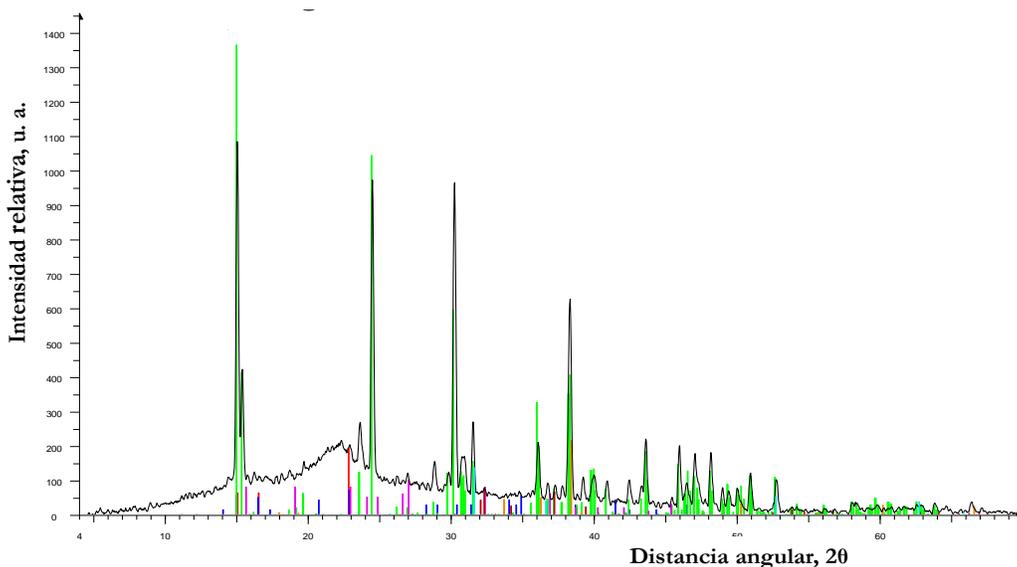


Figura 3.9. Difractograma de rayos X, correspondiente al biosorbente de bagazo de agave.

3.1.3. Análisis Termogravimétrico

Al evaluar la estabilidad de los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave frente a cambios de temperatura, mediante un análisis termogravimétrico, se determinó una mayor estabilidad térmica del biosorbente de bagazo de agave (25° - 250 °C) que el biosorbente de caña de maíz (25 - 180 °C), etapa correspondiente a la pérdida de agua adsorbida entre las unidades estructurales de la celulosa. Sobrepasando estas temperaturas (250 y 180 °C respectivamente) se observa una pérdida en peso del 70 % en ambos biosorbentes, lo cual se atribuye a una mezcla de reacciones, que incluyen la pirólisis de varios macromoléculas tales como la celulosa, hemicelulosa y la lignina.

En la última etapa, sobre los 340 °C para la caña de maíz y 380°C para el bagazo de agave ocurre la degradación de la celulosa y lignina restante. La pérdida de peso se produjo principalmente en la segunda etapa. Resultados similares fueron reportados por García *et al.* en 2010 al realizar la caracterización de biomasa derivada de caña de maíz.



3.1.4. Análisis en la región Infrarroja

Los espectros FTIR son una herramienta útil para identificar los principales grupos funcionales presentes en una molécula, ya que cada enlace químico tiene una banda de absorción de energía única, lo que da la posibilidad de obtener información estructural (Zhou *et al.*, 2005). La composición de la pared celular de algas y biomasa de plantas contienen gran cantidad de compuestos orgánicos complejos como proteínas, lípidos, carbohidratos (celulosa), algunos iones inorgánicos como Ca^{2+} , Mg^{2+} y grupos carboxilo. La presencia de estos grupos funcionales afecta directamente la capacidad de adsorción de la biomasa (Saygideger *et al.*, 2005). Los espectros FTIR (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) de los biosorbentes naturales: caña de maíz y bagazo de agave se muestra en la **Figura 3.10**. La **Tabla 3.1** muestra los grupos funcionales identificados con sus correspondientes frecuencias vibracionales. Los resultados de FTIR mostraron que los biosorbente en estudio presentan diferentes grupos funcionales como carboxilo y grupos hidroxilo, que pueden interactuar con el metal a remover (Cr(VI)).

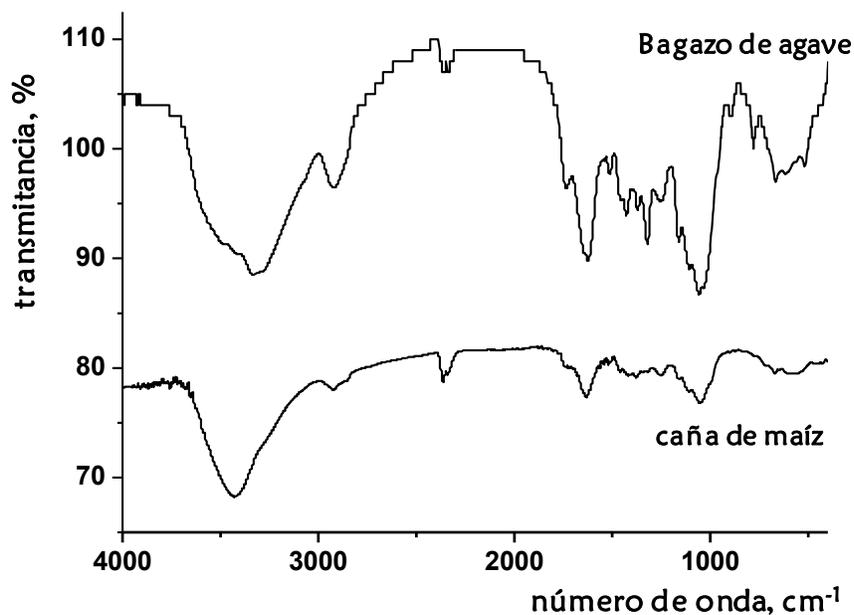


Figura 3.10. Espectro FTIR del biosorbente de caña de maíz.



Tabla 3.1. Grupos funcionales identificados en los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave.

Frecuencia vibracional, cm^{-1}	Grupo Funcional
3338	O-H
2933	C-H
1623	C=O
1058	C-O

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LOS BIOSORBENTES DE ORIGEN NATURAL: CAÑA DE MAÍZ Y BAGAZO DE AGAVE

3.2.1. Área Superficial Específica y volumen total de poro

El valor del área superficial específica que se determinó para los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave fue de $0.54 \text{ m}^2/\text{g}$ y $1.51 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente, dicha magnitud representa la capacidad de los biomateriales para sorber especies químicas presentes en la solución. Se identificó un volumen total de poro de $0.003 \text{ cm}^3/\text{g}$ para la caña de maíz y de $0.006 \text{ cm}^3/\text{g}$ para el bagazo de agave y un diámetro de poro de 25.8 nm y 16.1 nm para la caña de maíz y bagazo de agave respectivamente, que, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC corresponde a materiales mesoporosos ($2 - 50 \text{ nm}$).

3.2.2. Punto de Carga Cero (pH_{PZC})

La determinación del Punto de Carga Cero (pH_{PZC}) se realizó con la finalidad de conocer el valor de pH, a partir del cual las especies de Cr(VI) se verán favorecidas para su remoción, sabiendo que a valores de pH por encima del valor de pH_{PZC} la carga en la



superficie del biomaterial en solución será positiva y a valores de pH por debajo del pH_{PZC} la superficie estará cargada negativamente como resultado de la protonación y desprotonación de los sitios anfotéricos en la superficie (Noh y Shwarz, 1989).

Se obtuvo un valor de pH igual a 5.9 para el biosorbente de caña de maíz y 5.1 para el bagazo de agave (**Figura 3.11**).

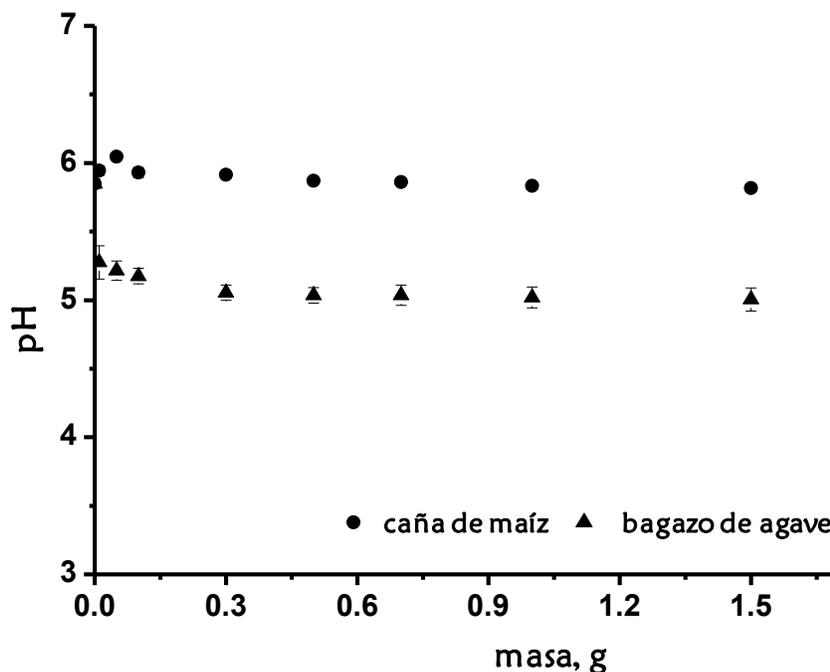


Figura 3.11. Potencial de carga cero, pH_{PZC} mediante titulación en masa de los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave.

3.2.3. Cinética de Hidratación

La determinación de la cinética de hidratación es importante porque es el parámetro que indica el tiempo en el que el material en estudio, alcanza su máximo grado de hidratación y por lo tanto los demás sitios activos disponibles quedan libres para que el sustrato problema se fije, retenga o sorba en el material reactivo.



El tiempo máximo de hidratación determinado para ambos biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave fue de 24 h (**Figura 3.12**), tiempo en el que se alcanza el equilibrio entre el material sorbente y el medio acuoso, el cual se determina cuando las curvas de titulación se traslapan.

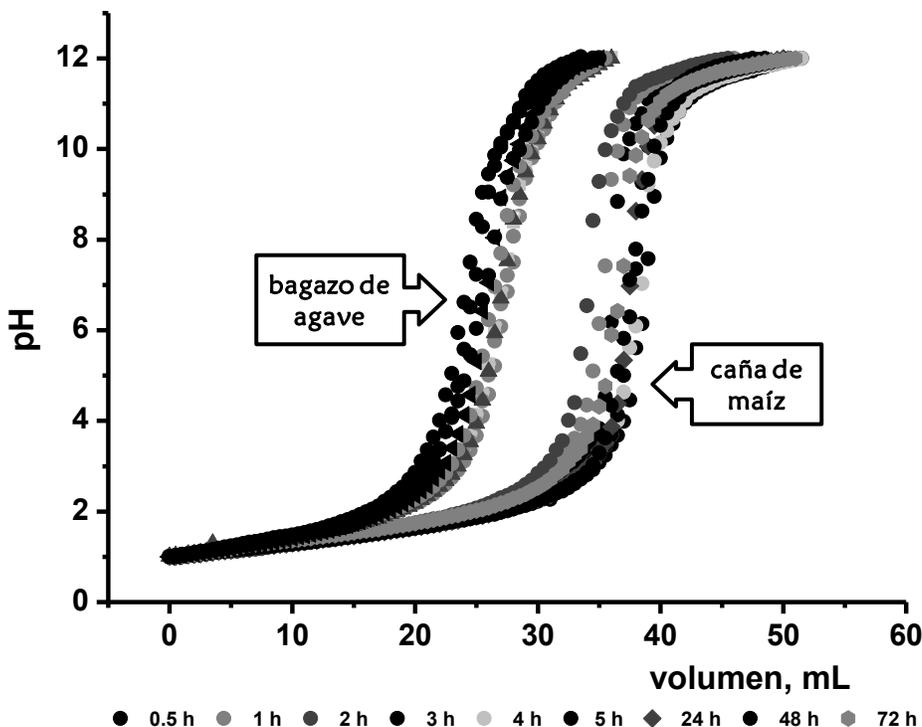


Figura 3.12. Curvas de cinética de hidratación de los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave.

3.2.4. Densidad de Sitios Activos

La densidad de sitios de superficie se obtuvo directamente de las curvas de titulación potenciométricas obtenidas de la suspensión y del electrolito KNO_3 0.5 M.

De los resultados obtenidos, se graficó el número de moles de iones OH^- adicionados a la suspensión contra el número de moles de estos iones en solución acuosa (**Figura 3.13**), lo anterior relacionado con las medidas de pH registradas, cuya parte final de la curva resultó ser lineal, en este intervalo ya no ocurren más reacciones y la cantidad total de



iones hidroxilos sólo se encuentran presentes en la solución. La superficie sólida ha reaccionado totalmente y los sitios anfotéricos ya no pueden ser protonados.

La curva de titulación obtenida de la sal de fondo, KNO_3 0.5 M, también presentó en la misma sección un comportamiento lineal.

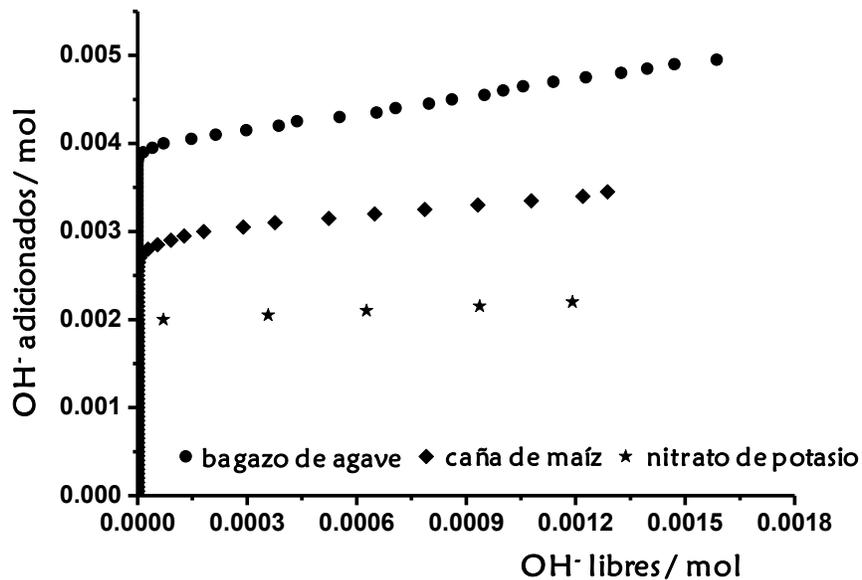


Figura 3.13. Densidad de sitios de superficie de los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave.

Después de extrapolar la parte lineal a una concentración de iones OH^- de cero tanto para la suspensión de cada uno de los biosorbentes de origen natural como para la sal de fondo, conociendo el área de superficie específica y la cantidad de sólido en la suspensión, se calculó la densidad de sitios de superficie mediante la **Ecuación 2.1**.

Sustituyendo los valores en la ecuación y considerando que a un valor de pH inicial del experimento de titulación, los sitios anfotéricos fueron totalmente protonados, el número de sitios de superficie para el biosorbente de caña de maíz y de bagazo de agave fueron de 10.7 sitios/ nm^2 y 8.1 sitios/ nm^2 respectivamente.



3.3. PROCESOS DE SORCIÓN

3.3.1. Pruebas por lotes

3.3.1.1. Efecto del pH inicial

El pH de la solución acuosa es un parámetro importante en los experimentos de adsorción. El efecto del pH en el proceso de adsorción de Cr(VI) con los biosorbentes de origen natural en estudio se muestra en la **Figura 3.14** en un intervalo de pH de 2 a 9, con una concentración inicial del metal de 50 mg/L. Se puede observar que la sorción de Cr(VI) disminuye al aumentar el pH. La máxima sorción fue de 82 % para el biosorbente de caña de maíz y 87 % para el biosorbente de bagazo de agave, ambas a un pH igual a 2. El pH afecta sustancialmente la disponibilidad de los iones de cromo en solución (especiación) para su interacción con la superficie de los biosorbentes de origen natural en estudio.

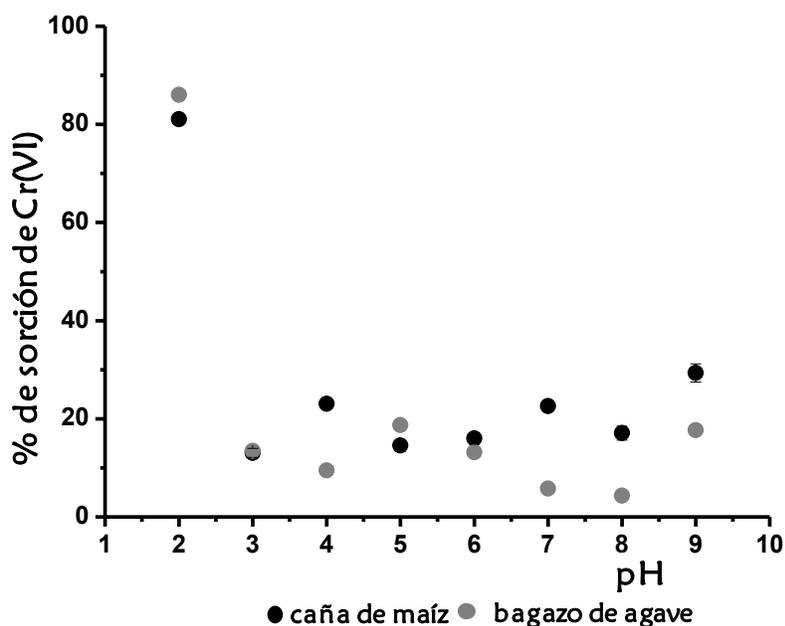


Figura 3.14. Efecto del pH en la sorción de Cr(VI), utilizando biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave.



En la **Figura 3.15** se presenta el diagrama de especies de Cr para una concentración de 1×10^{-2} M, se observa como especie mayoritaria al $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en un 90% a pH inferiores a 5.8 y tiende a disminuir a partir de este pH; sin embargo, la especie que comienza a predominar en un porcentaje mayor al 40 % y a un pH superior a 7.3 es el CrO_4^{2-} . Cabe señalar, que se presentan otras tres especies de Cr, sin embargo su formación no representa más del 30 %. El diagrama de distribución de especies de Cr(VI) corrobora el porcentaje de remoción de este ion por efecto del pH como dos especies principales $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y CrO_4^{2-} , se puede observar que conforme disminuye el pH aumenta la sorción del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y a pH superiores a 7 aumenta la sorción del CrO_4^{2-} .

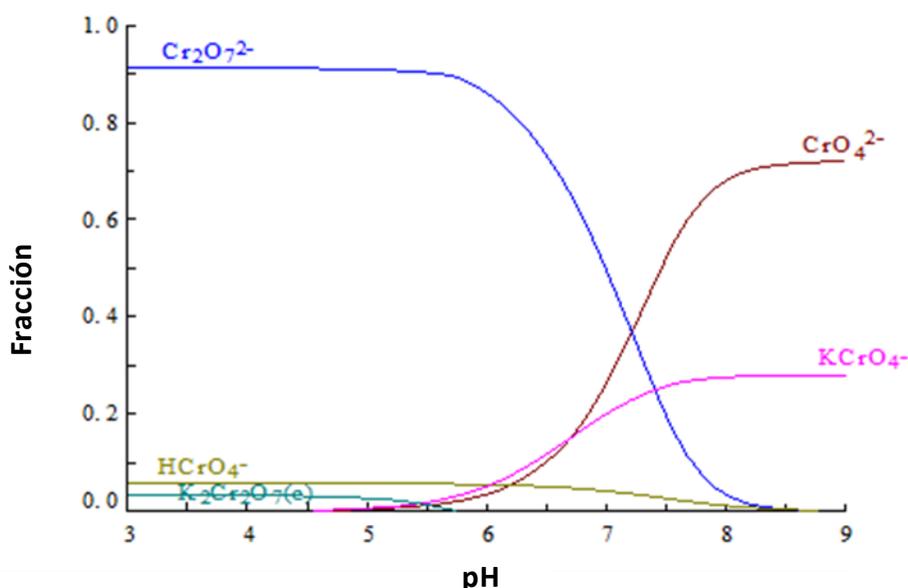


Figura 3.15. Diagrama de distribución de especies de Cr(VI), concentración de 1×10^{-2} M.

3.3.1.2. Efecto de la dosis de adsorbente

El efecto de la cantidad de biosorbente de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave en la sorción del Cr(VI) se muestra en la **Figura 3.16**. Se observa una clara tendencia en la sorción del Cr(VI), ésta aumenta junto con la dosis del biosorbente.



La remoción máxima de dicho ion fue de 90% para la caña de maíz y 97% para el bagazo de agave, cuando se usaron 0.2 g de biosorbente, a una concentración de 50 mg/L de Cr(VI).

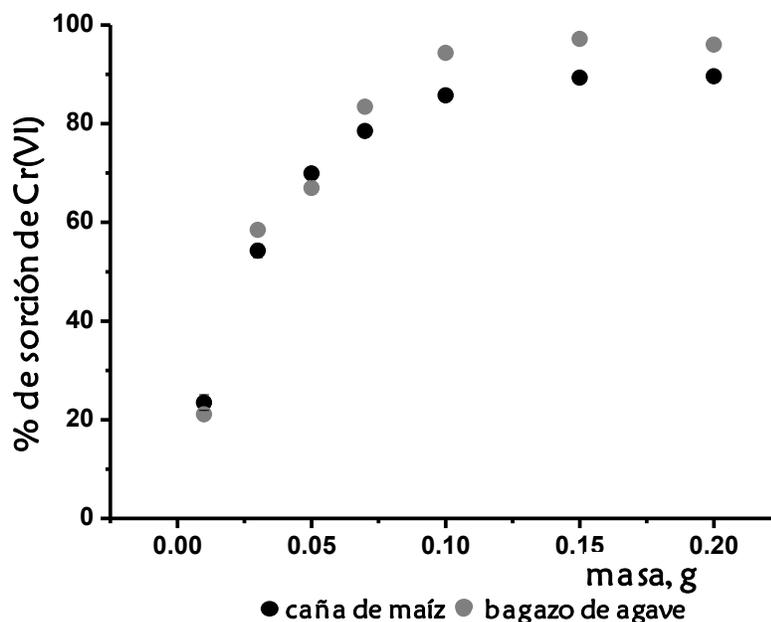


Figura 3.16. Efecto de la dosis de biosorbente de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave en la sorción de Cr(VI).

3.3.1.3. Efecto del tiempo de contacto

EL efecto del tiempo de contacto en la sorción del Cr(VI) con cada uno de los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave se muestra en la **Figura 3.17**, se puede observar que el equilibrio con ambos biosorbentes se alcanza a las 24 h y que el máximo porcentaje de sorción para la caña de maíz fue de 87% y para el bagazo de agave del 99% utilizando una concentración inicial del metal de 50 mg/L, en temperatura ambiental y a una relación masa/volumen constante (100 mg/10 mL).

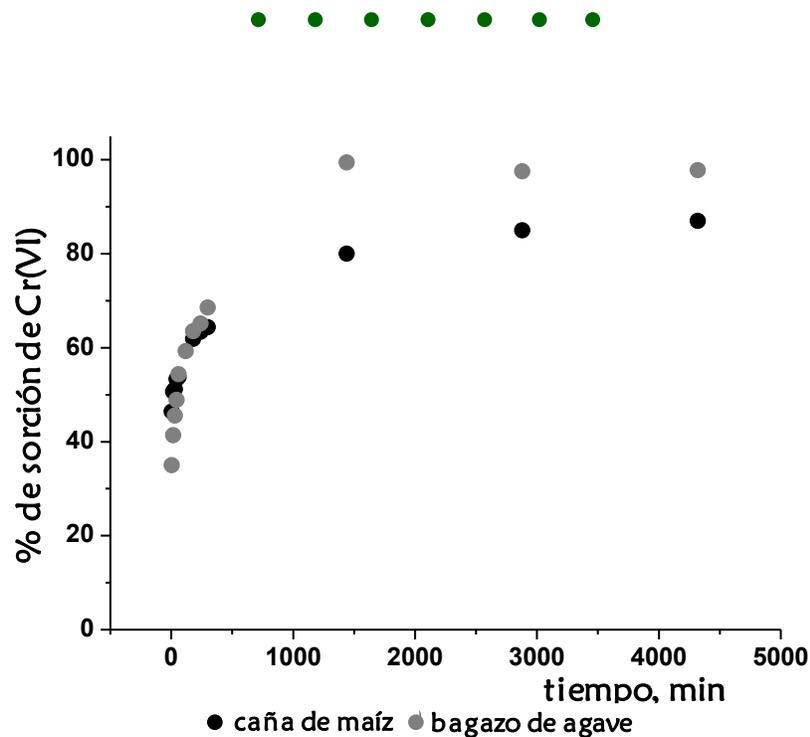


Figura 3.17. Efecto del tiempo de contacto en la sorción del Cr(VI) con los biosorbente de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave.

3.3.1.3.1. Cinética de sorción

Varios modelos cinéticos se han considerado para evaluar la sorción de contaminantes de sistemas acuosos por diversos sorbentes (Ho, 1999). Los datos experimentales fueron ajustados al modelo de pseudo – segundo orden (**Figura 3.18** y **Figura 3.19**), para calcular el valor de K (constante de adsorción) y el coeficiente de correlación correspondiente. Este modelo se aplica generalmente a materiales heterogéneos como es el caso de los biosorbentes de origen natural en estudio, por lo que de acuerdo a los coeficientes de correlación obtenidos (**Tabla 3.2**), se consideró que es el modelo que mejor describe la cinética de adsorción de Cr(VI) en los materiales bajo estudio.

Es importante mencionar que este modelo se basa en el supuesto de que el paso limitante de la velocidad se debe a una sorción química o quimisorción, la cual, involucra fuerzas de valencia a través de intercambio iónico o que comparten electrones el adsorbente y el adsorbato, como fuerzas covalentes (Ho y Mckay, 2000).

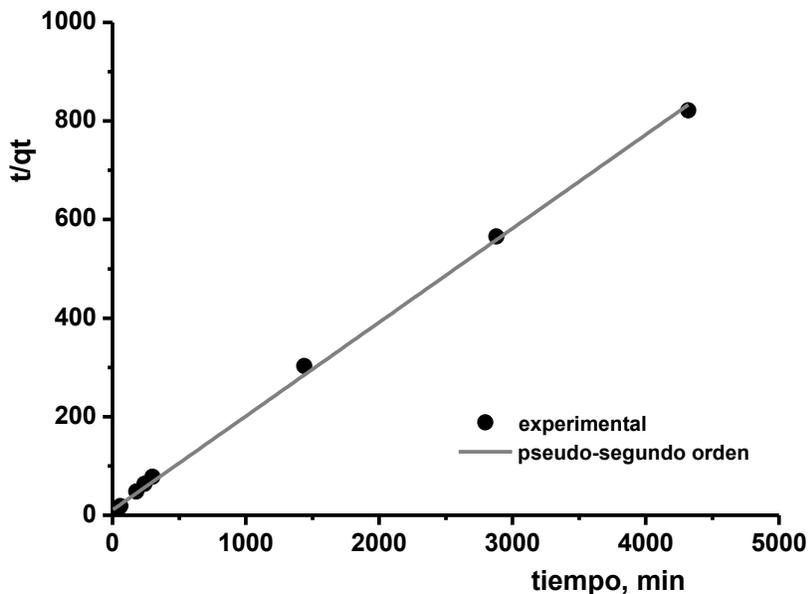


Figura 3.18. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de sorción de Cr(VI) con el biosorbente de caña de maíz.

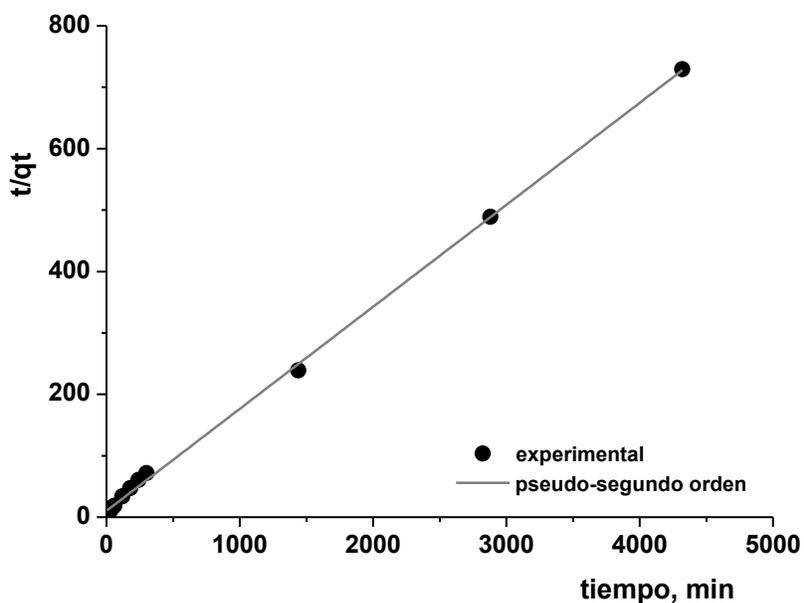


Figura 3.19. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de sorción de Cr(VI) con el biosorbente de bagazo de agave.



Tabla 3.2. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-segundo orden aplicado a la sorción del Cr(VI) utilizando los biosorbentes: caña de maíz y bagazo de agave.

Biosorbente	q_e (mg/L)	K_L (min ⁻¹)	R^2
Caña de maíz	5.25	0.0034	0.9986
Bagazo de agave	6.03	0.0027	0.9989

3.3.1.4. Efecto de la concentración

El comportamiento de los materiales sorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave al variar la concentración de Cr(VI) en la solución, utilizando 100 mg de biosorbente y a un valor de pH inicial igual a 2 se muestra en la **Figura 3.20**. Se puede observar que la sorción del Cr(VI) disminuye al aumentar la concentración del ion en la solución, es decir los biomateriales de origen natural son más eficientes a concentraciones diluidas, como se ha mencionado en otras investigaciones.

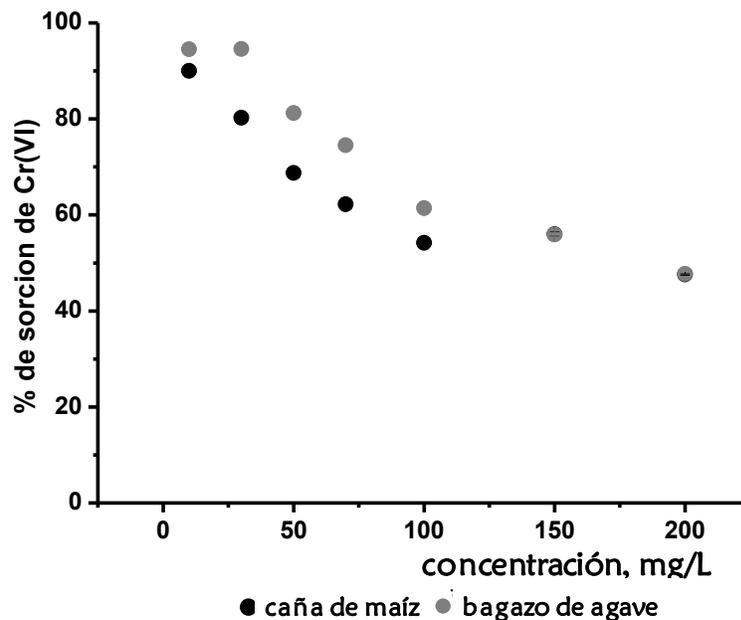


Figura 3.20. Efecto de la concentración del Cr(VI) en la sorción utilizando biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave.



La máxima sorción fue de 82 % para la caña de maíz y 95 % para el bagazo de agave, ambas a una concentración de 10 mg/L.

3.3.1.4.1. Isotermas de sorción

El análisis de las isotermas conduce a obtener una ecuación que represente los resultados experimentales y que pueda ser utilizada con fines de diseño. Existen en la literatura diversas ecuaciones de isotermas de sorción, tres de ellas fueron seleccionadas para este trabajo: la ecuación de Langmuir, la ecuación de Freundlich y la ecuación de Langmuir-Freundlich.

La isoterma de adsorción de Langmuir se ha aplicado favorablemente en los procesos de sorción de diversos contaminantes y es el modelo más utilizado para describir la adsorción de solutos en soluciones acuosas (Ho *et al.*, 2002). Se basa en que la sorción conduce a la deposición de una capa de moléculas de soluto en la superficie del sorbente, el adsorbato es químicamente adsorbido por un número estable de sitios bien definidos, cada sitio puede retener solamente una molécula de adsorbato, todos los sitios son energéticamente equivalentes y no hay interacciones entre las moléculas del adsorbato (Vaguetti *et al.*, 2009).

La ecuación de Freundlich es empírica y asume que la concentración de adsorbato sobre la superficie del adsorbente, se incrementa conforme la concentración de dicho adsorbato aumenta también, establece la combinación de adsorción química en la capa de adsorbato directamente sobre la superficie del adsorbente y adsorción física en las capas de adsorbato sucesivas que ya no tienen contacto con las superficie del adsorbente, sino con las moléculas previamente retenidas. Esta ecuación es ampliamente aplicada a sistemas heterogéneos (Shen *et al.*, 2009; Vaguetti *et al.*, 2009). La constante de Freundlich KF es un indicativo de la capacidad de adsorción del adsorbente, mientras que el parámetro n indica el efecto de la concentración en la capacidad de adsorción y representa la



intensidad de adsorción (Loukidou *et al.*, 2003), para el caso de la caña de maíz el valor de n es menor que el del bagazo de agave, indicando que es más favorable la adsorción de las especies aniónicas del Cr(V) sobre la superficie de este biosorbente.

Al igual que la ecuación de Freundlich, el modelo de Langmuir – Freundlich es de tipo empírico y consiste en una combinación de ambas ecuaciones, este modelo es aplicado a concentraciones bajas de adsorbato, tiende a comportarse de acuerdo a la ecuación de Freundlich, mientras que al aplicarla en concentraciones altas de adsorbato, se comporta de acuerdo a la ecuación de Langmuir (Vaguetti *et al.*, 2009).

La **Figura 3.21** muestra el ajuste de los puntos experimentales obtenidos de la isoterma de adsorción de Cr(VI) con el biosorbente de caña de maíz a los tres modelos seleccionados. Los valores de R^2 y los parámetros obtenidos de cada uno de los modelos se presentan en la **Tabla 3.3** respectivamente.

Se puede observar que los datos experimentales de la remoción de Cr(VI) con la caña de maíz mostraron un mejor ajuste al modelo de Freundlich (valores de $R^2 > 0.96$), lo cual indica que la superficie del material es heterogénea, establece la combinación de adsorción química en la capa de adsorbato directamente sobre la superficie del adsorbente y adsorción física en las capas de adsorbato sucesivas que ya no tienen contacto con la superficie del adsorbente, sino con las moléculas previamente retenidas. Del ajuste de los datos al modelo de Langmuir se determinó la capacidad máxima de remoción del Cr(VI) utilizando el biosorbente de caña de maíz de 14.56 mg/g.

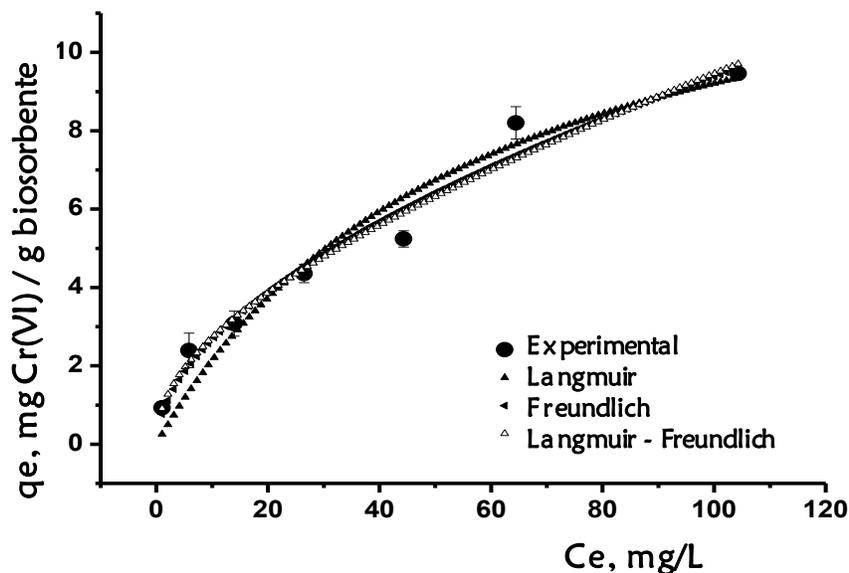


Figura 3.21. Modelo de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich aplicado al proceso de sorción de Cr(VI) utilizando el biosorbente de caña de maíz.

Tabla 3.3. Parámetros del modelo de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich para la sorción del Cr(VI) utilizando el biosorbente de caña de maíz.

Caña de maíz	Parámetros obtenidos		
Langmuir	$Q_0=14.5635 \text{ mg/g}$	$K=0.0172 \text{ L/mg}$	$R^2=0.9354$
Freundlich	$K_F=0.7555 \text{ mg/g}$	$n=1.8285$	$R^2=0.9682$
Langmuir – Freundlich	$K_{LF}=0.8741 \text{ mg/g}$	$n= 2.2148$	$R^2=0.9621$

Al ajustar los diferentes modelos seleccionados a los datos experimentales de la isotermas de adsorción de Cr(VI) para el biosorbente de bagazo de agave (Figura 3.22), al igual que para la caña de maíz el modelo que presentó mayor ajuste fue el de Freundlich con un coeficiente de correlación de 0.97 (Tabla 3.4).

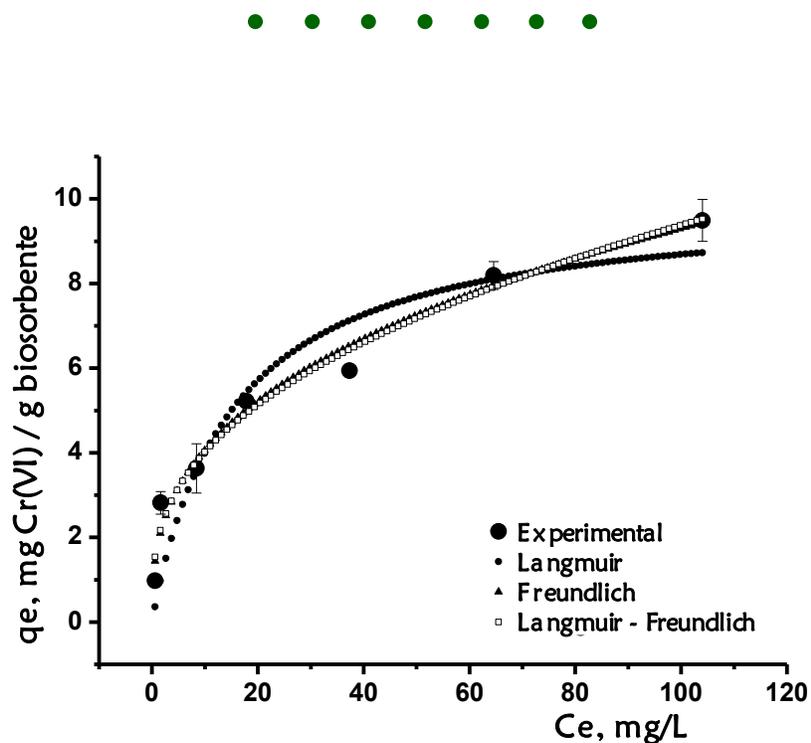


Figura 3.22. Modelo de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich aplicado al proceso de sorción de Cr(VI) utilizando el biosorbente de bagazo de agave.

Tabla 3.4. Parámetros del modelo de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich para la sorción del Cr(VI) utilizando el biosorbente de bagazo de agave.

Bagazo de agave	Parámetros obtenidos		
Langmuir	$Q_0=9.9911$ mg/g	$K=0.0665$ L/mg	$R^2=0.8707$
Freundlich	$K_F=1.7700$ mg/g	$n=2.6763$	$R^2=0.9732$
Langmuir – Freundlich	$K_{LF}=1.7605$ mg/g	$n= 3.2056$	$R^2=0.9675$

La **Tabla 3.5** muestra la comparación de la capacidad máxima de sorción obtenida experimental y calculada de acuerdo al modelo de Langmuir, de ambos biosorbentes en estudio; así como su comparación con otros biosorbentes.



Tabla 3.5. Comparación de la capacidad de sorción obtenido experimental y calculado.

Biosorbente	Experimental	Calculado
Caña de maíz	9.45 mg/g	14.56 mg/g
Bagazo de agave	9.46 mg/g	9.99 mg/g

3.3.1.5. Análisis de las fases después del contacto con Cr(VI)

3.3.1.5.1. Fase sólida: Biosorbentes de origen natural (caña de maíz y bagazo de agave)

3.3.1.5.1.1. Morfología y composición química elemental

3.3.1.5.1.1.1. Caña de maíz

Después de realizar el proceso de sorción del Cr(VI) en el biosorbente de caña de maíz, se realizó el análisis por MEB-LV para observar la morfología del biomaterial en estudio y determinar si hubo algún cambio en la misma. En la **Figura 3.23a** se puede observar que se conserva la estructura del material, es decir se sigue observando la forma de panal en forma fragmentada debido a la molienda y en la **Figura 3.23b** se siguen apreciando los conductos a través de los cuales la planta se alimenta.

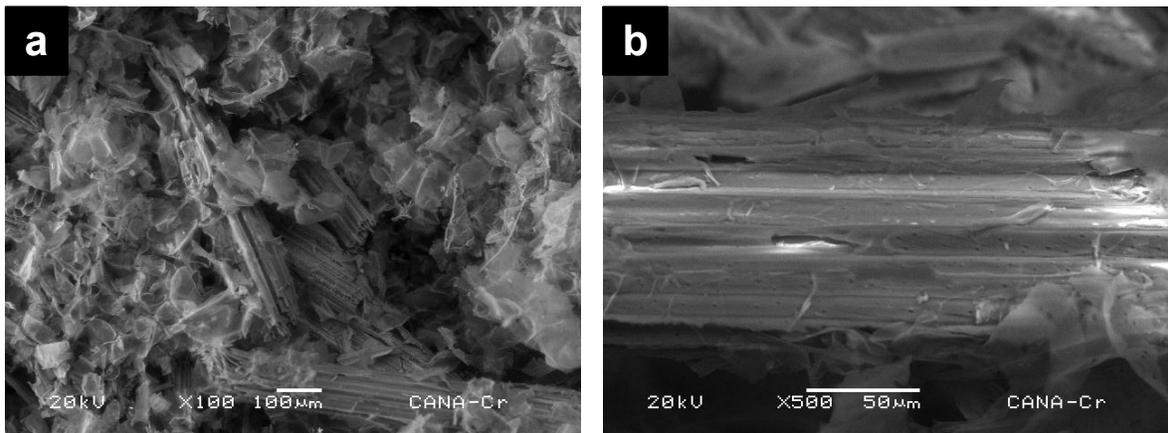


Figura 3.23. Micrografías electrónicas de barrido de vacío controlado de la caña de maíz después del contacto con Cr(VI) observadas a (a) 100 X y (b) 500 X.

Con el fin de corroborar la presencia del cromo en el biosorbente natural de caña de maíz se realizó el análisis químico elemental EDS, se puede apreciar en la **Figura 3.24** el pico correspondiente a la presencia del metal en el biomaterial.

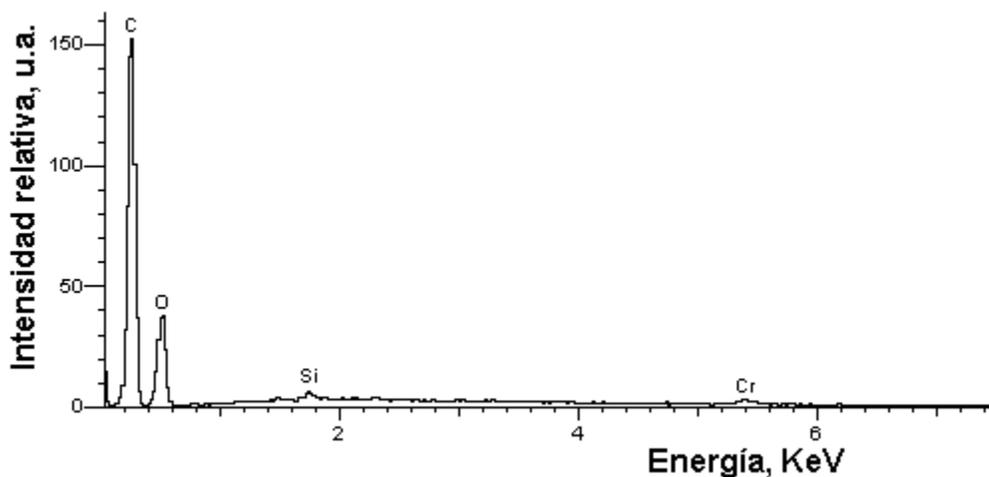


Figura 3.24. Espectro de dispersión de energías de rayos X de biosorbente de caña de maíz después del contacto con Cr(VI).

3.3.1.5.1.1.2. Bagazo de agave

Al igual que en el biosorbente natural de caña de maíz, el bagazo de agave conservó las diferentes morfologías determinadas en el previo análisis realizado al biomaterial tal y como se observa en las **Figuras 3.25a y 3.25b**, se pueden identificar los espirales, las estructuras con pequeñas cavidades, las fibras con superficies lisas y en otras casos porosas.

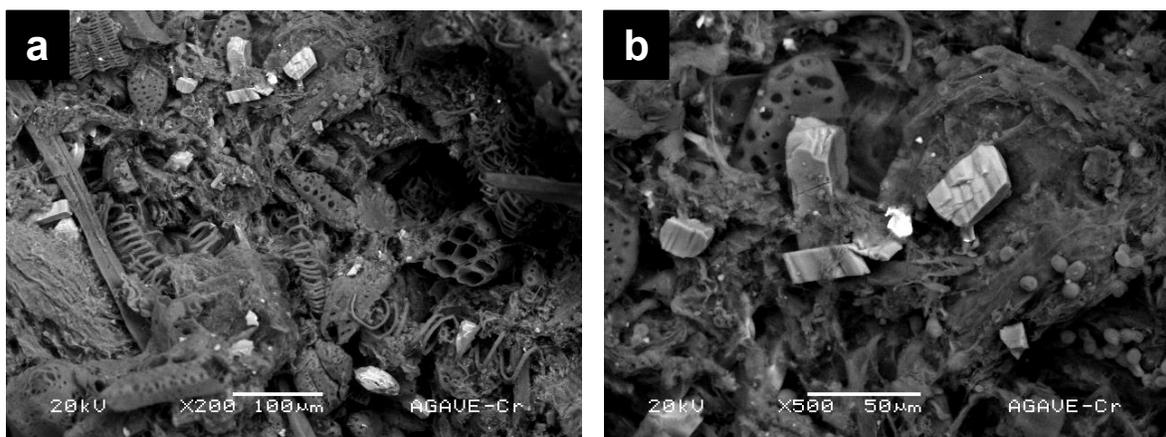


Figura 3.25. Micrografías electrónicas de barrido de vacío controlado del bagazo de agave después del contacto con Cr(VI) observadas a (a) 200 X y (b) 500 X.

En el análisis EDS realizado al biomaterial de bagazo de agave, además de los metales ya identificados en el análisis previo, se determinó la presencia del cromo en el material, como se observa en la **Figura 3.26**.

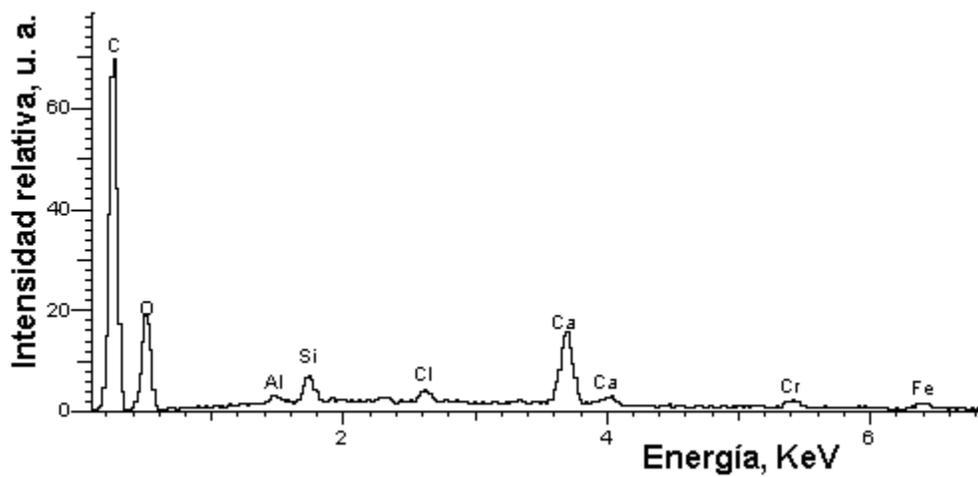


Figura 3.26. Espectro de dispersión de energías de rayos X de biosorbente de bagazo de agave después del contacto con Cr(VI).

3.3.2. Pruebas en sistema continuo (columna)

3.3.2.1. Sorción de Cr(VI) por caña de maíz: Efecto de la concentración del influente sobre la curva de ruptura

Los resultados de la sorción de Cr(VI) en columna de lecho fijo empacada con 0.5 g de biosorbente de caña de maíz, en flujo vertical descendente a concentraciones de 90, 70, 40 y 30 mg/L de Cr(VI) se muestra en la **Figura 3.27**.

Como se puede observar, las curvas de ruptura presentan un comportamiento semejante, ya que a pesar de la influencia de concentración, el punto de ruptura determinado a los 12 mL es el mismo en las 4 concentraciones estudiadas, sin embargo el punto de saturación varía de manera descendente, a la concentración más baja (30 mg/L) el punto de saturación se observa a un volumen mayor (74 mL) que el determinado para la concentración mayor de 90 mg/L observado a un volumen de 51 mL (**Tabla 3.6**).

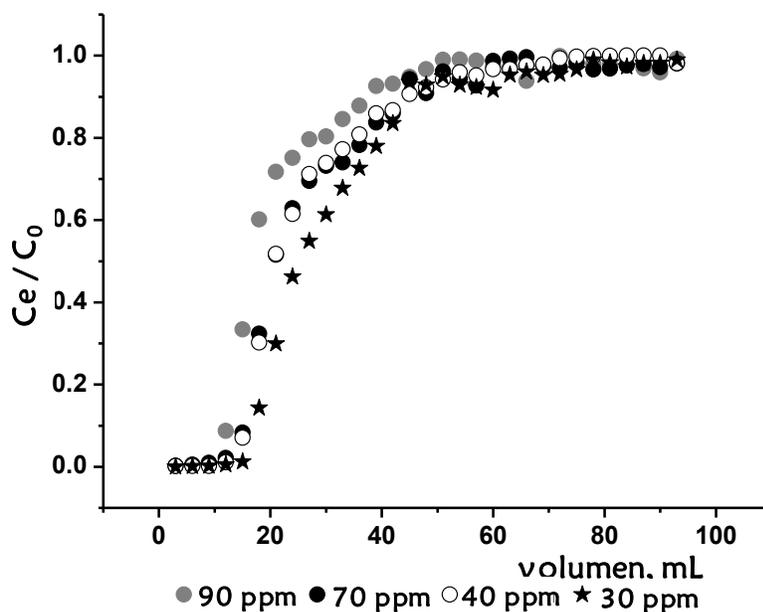


Figura 3.27. Curvas de ruptura a diferentes concentraciones de Cr(VI): 90, 70, 40 y 30 mg/L, con el biosorbente de caña de maíz.

Tabla 3.6. Resultados de los puntos de ruptura y de saturación de la sorción a diferentes concentraciones para columnas del biosorbente de caña de maíz en flujo vertical.

Concentración (ppm)	Volumen de la alícuotas (mL)	Punto de Ruptura (mL)	Punto de Saturación (mL)
90	3	12	51
70	3	12	60
40	3	12	66
30	3	12	74



3.3.2.2. Sorción de Cr(VI) en columna empacada con biosorbente de caña de maíz en flujo vertical.

Para conocer los puntos de ruptura y de saturación de los resultados de sorción/desorción del biosorbente en estudio obtenidos en el laboratorio, la curva obtenida de manera experimental fue comparada con la curva de ruptura ideal mostrada en la **Figura 3.28**.

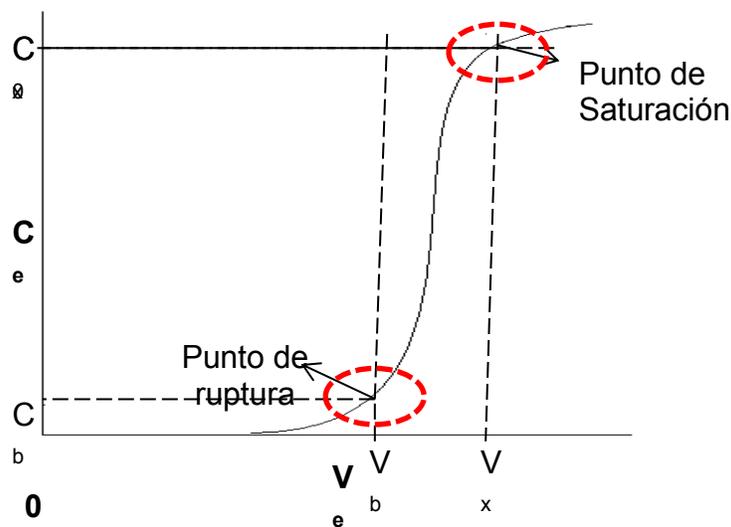


Figura 3.28. Puntos importantes en la curva de ruptura.

Los datos que se tomaron en cuenta son el punto de quiebre o punto de ruptura y el punto de saturación o agotamiento de una columna, definido como el punto donde el quiebre de la columna intercepta la relación $C_e/C_o = 1$. En la **Figura 3.29** se pudo identificar que para el biosorbente de caña de maíz el punto de quiebre se presenta a los 27 min y el punto de saturación ocurre a un tiempo de 125 min.

Entre menor sea el flujo de la solución del Cr(VI) en la columna empacada con el biosorbente, es mayor el tiempo de contacto entre éste y la solución de cromo, por lo que hay mayor sorción de éste metal en el biosorbente de caña de maíz.

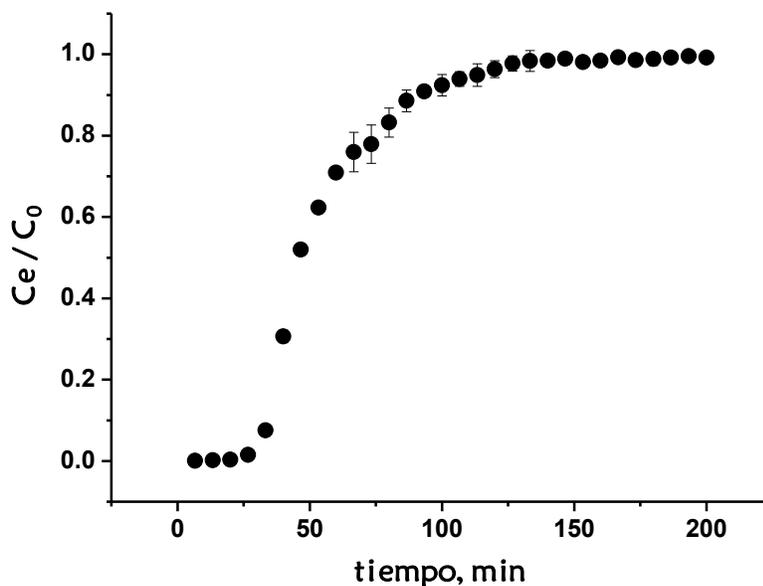


Figura 3.29. Curva de ruptura para la sorción de Cr(VI), 40 ppm, por el biosorbente de caña de maíz en flujo vertical.

3.3.2.3. Sorción de Cr(VI) en columna empacada con biosorbente de caña de maíz en flujo horizontal.

En la **Figura 3.30** se pudo identificar que para el biosorbente de caña de maíz el punto de quiebre se presenta a los 27 min y el punto de saturación ocurre a un tiempo de 125 min.

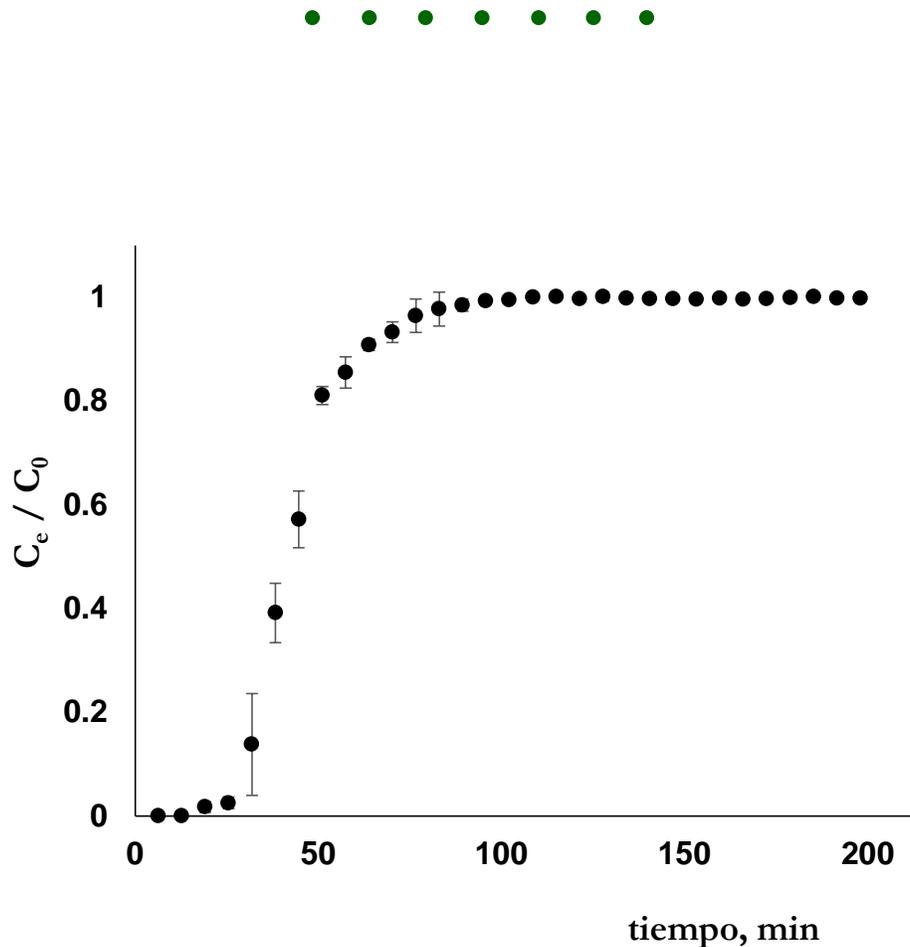


Figura 3.30. Curva de ruptura para la sorción de Cr(VI), 40 ppm, por el biosorbente de caña de maíz en flujo vertical.

3.3.2.3.1. Ajuste de los datos experimentales al Modelo de Thomas

Los datos obtenidos experimentalmente en la columna empacada con el biosorbente de caña de maíz fueron usados para calcular la concentración máxima en fase sólida de Cr(VI) sobre el lecho del biosorbente y la constante de sorción usando el modelo cinético desarrollado por Thomas (**Figura 3.31**). El modelo de Thomas es uno de los modelos ampliamente usados en experimentos dinámicos con columnas.



La **Tabla 3.7**, muestra los parámetros obtenidos del ajuste de los resultados experimentales de la forma no lineal de la ecuación de Thomas, para el proceso de sorción de Cr(VI) utilizando el biosorbente de caña de maíz. Se puede observar que la capacidad máxima de sorción para la caña de maíz fue de 24.54 mg/g. El valores de K_T indica la velocidad con que se lleva a cabo el proceso de sorción de Cr(VI).

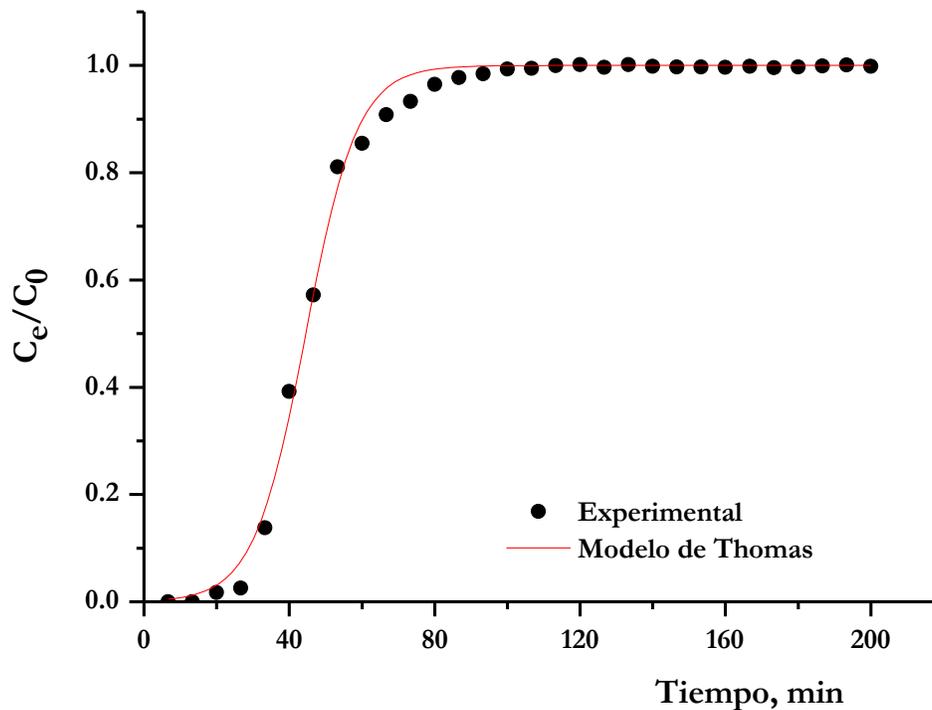


Figura 3.31. Curva de ruptura de la sorción de Cr(VI) con caña de maíz ajustada al modelo de Thomas.

Tabla 3.7. Parámetros del modelo Thomas para la sorción del Cr(VI) utilizando el biosorbente de caña de maíz.

Biosorbente	Parámetros modelo de Thomas			R^2
	C_0 (mg/L)	K_T (L/min mg)	q_0 (mg/g)	
Caña de maíz	40	0.1981	2.10	0.9953



3.3.3. Desorción del Cr(VI) con NaOH

Los resultados de desorción del Cr(VI) en la biomasa de caña de maíz se muestran en la **Figura 3. 32**, se eluyó una solución de NaOH 0.5 M a través de las columnas saturadas con el metal, se puede observar que se desorbe el 100 % del Cr(VI) de la biomasa. Para este caso, se denominó que el punto de ruptura es el tiempo en el cual se comenzó a desorber el Cr(VI), en este caso es mayor que el obtenido en la sorción y se puede apreciar que tarda también más en desorberse el Cr(VI) o denominado punto de insaturación, en comparación con la saturación en la sorción,

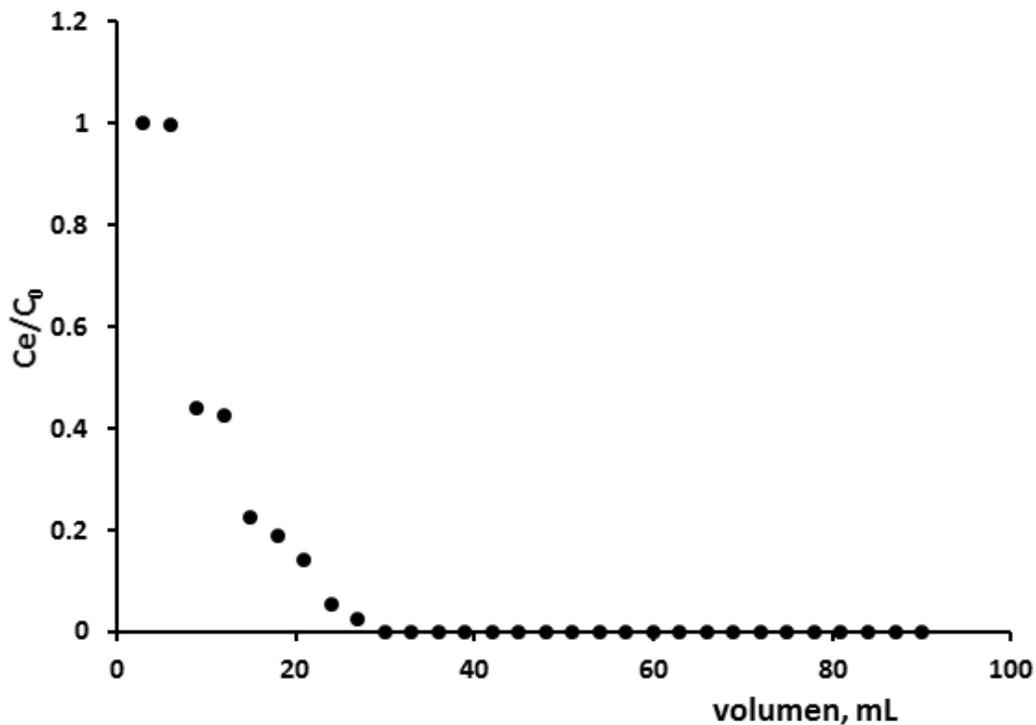


Figura 3.32. Curva de ruptura de la desorción de Cr(VI) en biomasa de caña de maíz.



3.3.3.1. Caracterización del biosorbente Caña de maíz después del proceso de desorción con NaOH

3.3.3.1.1. Morfología y composición química elemental

Al llevar a cabo la desorción del Cr(VI) en la caña de maíz, se realizó el análisis por microscopía electrónica de barrido de vacío controlado para observar los cambios en la morfología del material debido al contacto con la solución de NaOH 0.5M y como se observó en la **Figura 3.33** el cambio en la estructura es muy evidente ya que no se observan las cavidades identificadas en los análisis anteriores, ahora la superficie podría decirse, es compacta y rugosa.

Como principales elementos químicos observados en el biomaterial después de la desorción del Cr(VI), mediante el análisis por EDS, se identificaron al carbono, oxígeno, sodio, aluminio, silicio y ya no se identificó la señal que corresponde a la presencia del cromo (**Figura 3.34**).

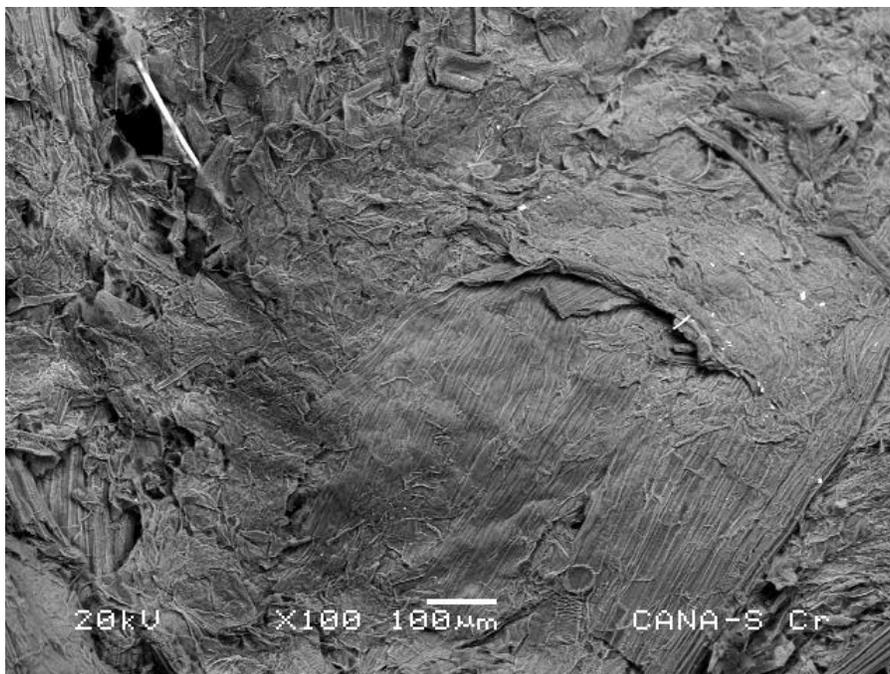


Figura 3.33. Micrografía electrónica de barrido de vacío controlado de la caña de maíz después de la desorción del Cr(VI) con NaOH 0.5 M observadas a 100 X.

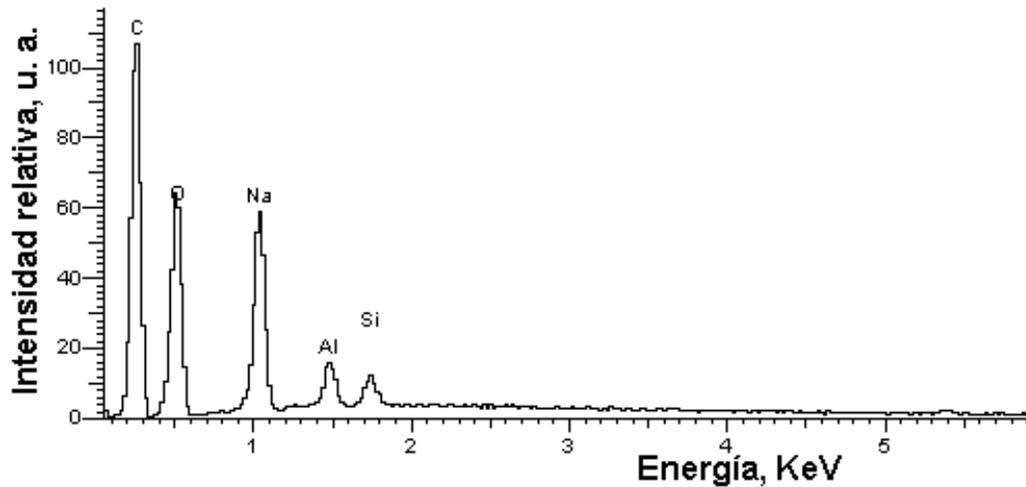


Figura 3.34. Espectro de dispersión de energías de rayos X de biosorbente de caña de maíz después de la desorción del Cr(VI).

3.4. MODELACIÓN NUMÉRICA

3.4.1. Calibración de la solución

Para obtener la malla final se realizó una calibración, en la cual se varió el número de elementos en el interior de la malla hasta obtener una configuración en la cual no existieran cambios en la solución. Es importante señalar que entre mayor sea el número de elementos en la malla, mayor es la cantidad de memoria utilizada para la solución. Sin embargo, es recomendable utilizar un número de elementos que no presenten cambios en la solución.

Para la comparación de la variación en la solución se utilizó el número de Reynolds, ya que mostró mayor sensibilidad al cambio en la configuración de la malla. Las características de la malla final obtenida durante la calibración, utilizando las dimensiones de la columna mostrada en la **Figura 3.35** se muestran a continuación:

Número de puntos de malla: 8 091

Número de elementos: 34 393

Tetraédrica: 34 393



Número de elementos de contorno: 10 037

Número de elementos de arista: 836

Número de elementos de vértice: 21

Tamaño máximo de elemento para cada subdominio: 3 mm

Tamaño máximo de elemento, límite superior e inferior de la columna y zona empacada:
1 mm

Para la elección del número de elementos en la malla se comparó el resultado numérico del número de Reynolds con el resultado numérico de la velocidad. Se eligió el número de elementos que mostró mayor similitud entre ambos resultados.

También se corroboró que el resultado numérico de la velocidad en los límites de entrada y salida correspondiera a las velocidades del sistema experimental. En los resultados obtenidos durante la calibración se observa que el mallado afecta a la solución del modelo, contrario a lo reportado por Parvareh y colaboradores en 2009, en donde un cambio de malla no presenta cambios en la solución.

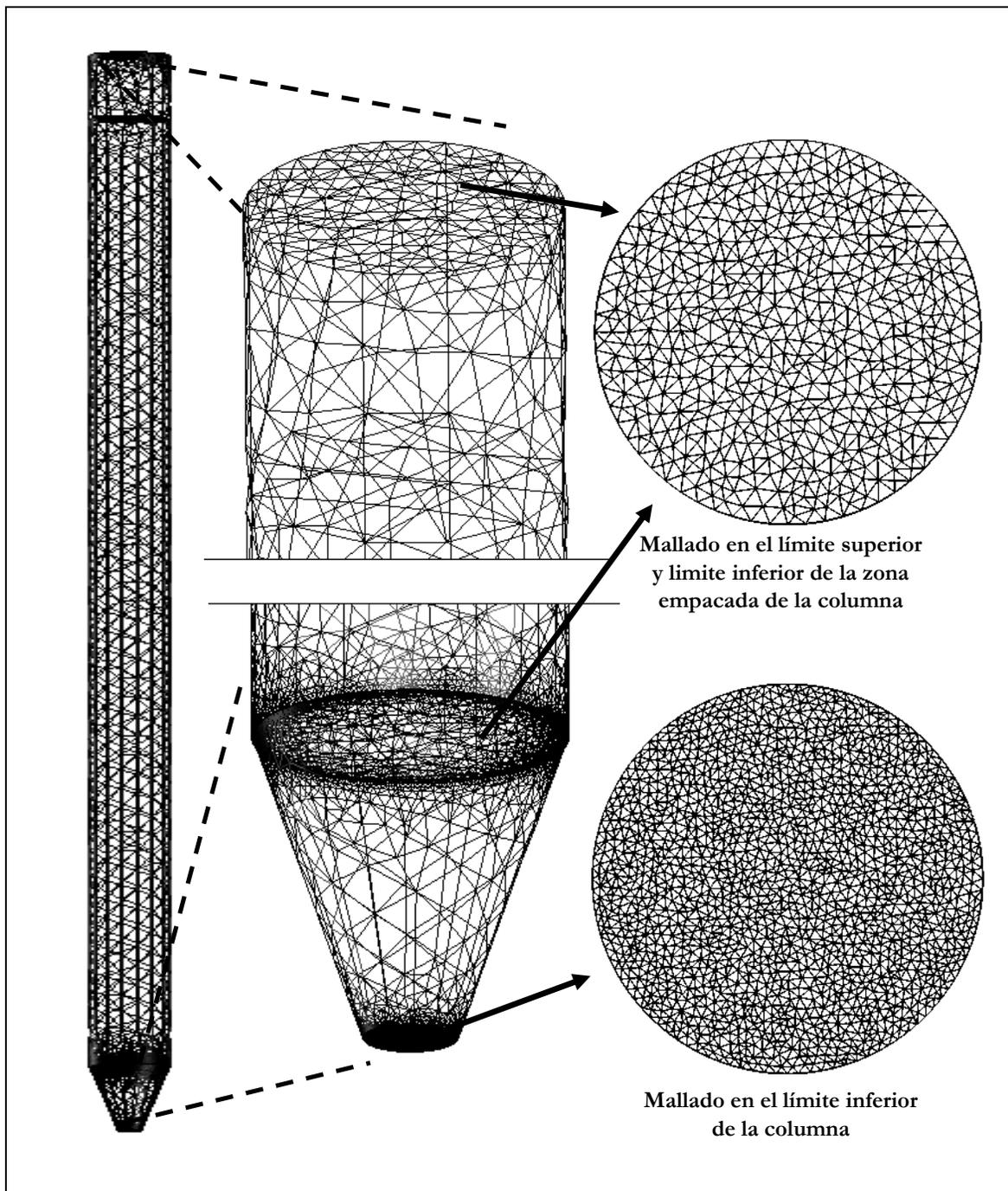


Figura 3.35. Malla final obtenida durante la calibración.



3.4.2. Solución a las ecuaciones de Flujo de Fluidos

En la **Figura 3.36** se muestra el campo de velocidades, calculado mediante la ecuación de Navier Stokes en el límite superior de la columna que corresponde a la zona de alimentación, se observa que la zona de máxima velocidad se encuentra en el centro de la columna y abarca la mayor parte del área de alimentación, debido a que se consideró que la columna se alimenta con una velocidad uniforme en toda el área de alimentación.

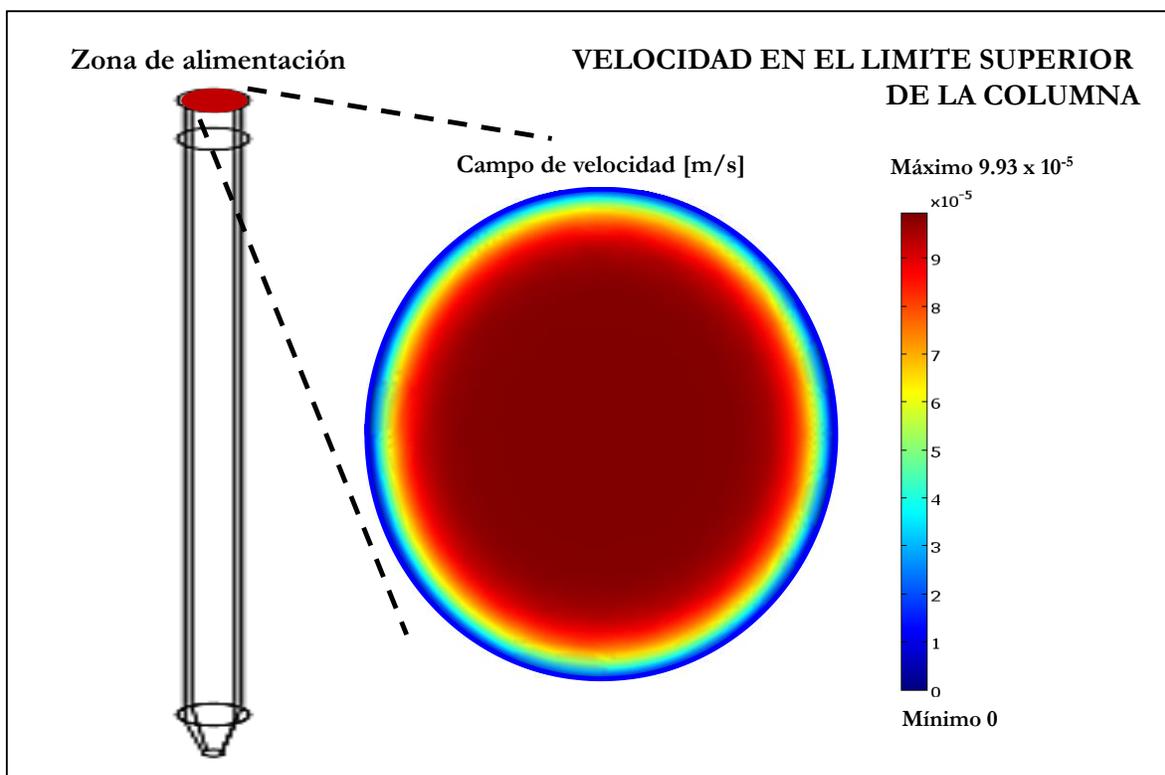


Figura 3.36. Campo de velocidades en el área de alimentación a la columna, U [m/s].

El campo de velocidades resultante corresponde al flujo en el interior de una tubería en el cual la velocidad es cero en las zonas de contacto con la superficie y su valor máximo se encuentra en el centro de la columna.



Este resultado es congruente para un flujo a bajo número de Reynolds como lo reportó Sigalotti *et al.* en 2003 en su trabajo “SPH Simulations of time-dependent Poiseuille flow at low Reynolds numbers”.

En la **Figura 3.37** se muestra el campo de velocidades en el límite inferior de la columna o zona de salida, en la cual se observa que la zona de mayor velocidad se encuentra en el centro de la columna.

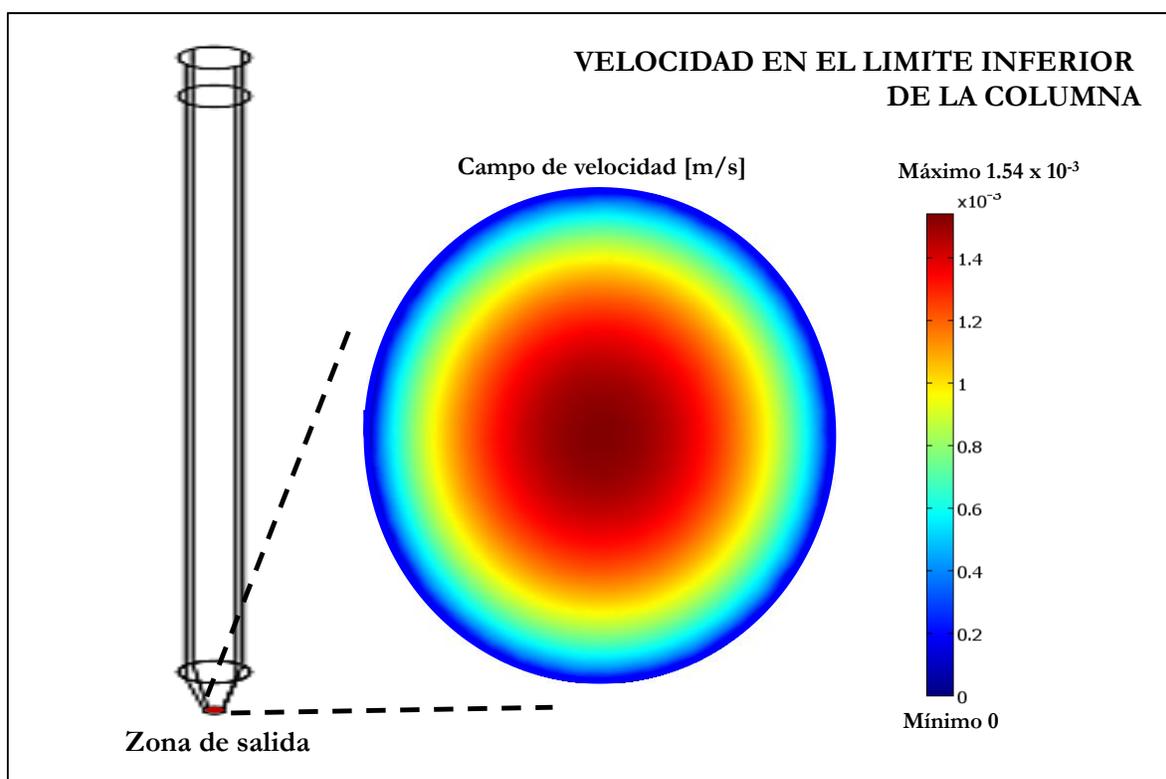


Figura 3.37. Campo de velocidades en el área de alimentación a la columna, U [m/s].

El valor de la velocidad es mayor al de entrada debido a la disminución del área transversal, sin embargo la distribución de la velocidad es diferente, como se pudo observar al desarrollar un perfil de velocidades durante el transcurso del líquido desde la entrada hasta la salida de la columna, la velocidad aumenta en el centro de la columna y se distribuye en forma parabólica (**Figura 3.38**).

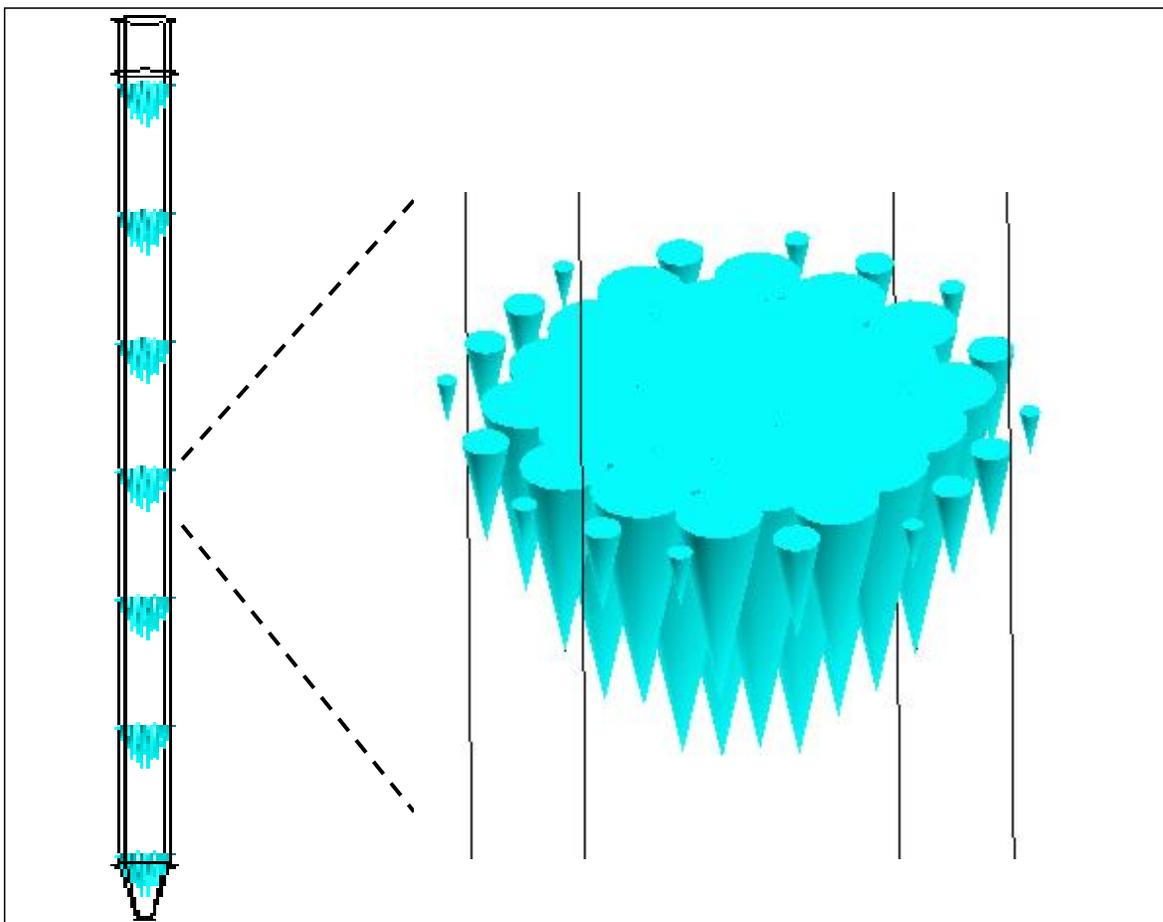


Figura 3.38. Perfil de velocidades dentro de la columna.

A través de la ecuación de Brinkman se obtuvo el campo de velocidades en el interior de la zona empacada con biomasa, se observó que el área de mayor velocidad es menor que en las zonas libres de biomasa debido al cambio de porosidad y permeabilidad en la zona, como se muestra en la **Figura 3.39**.

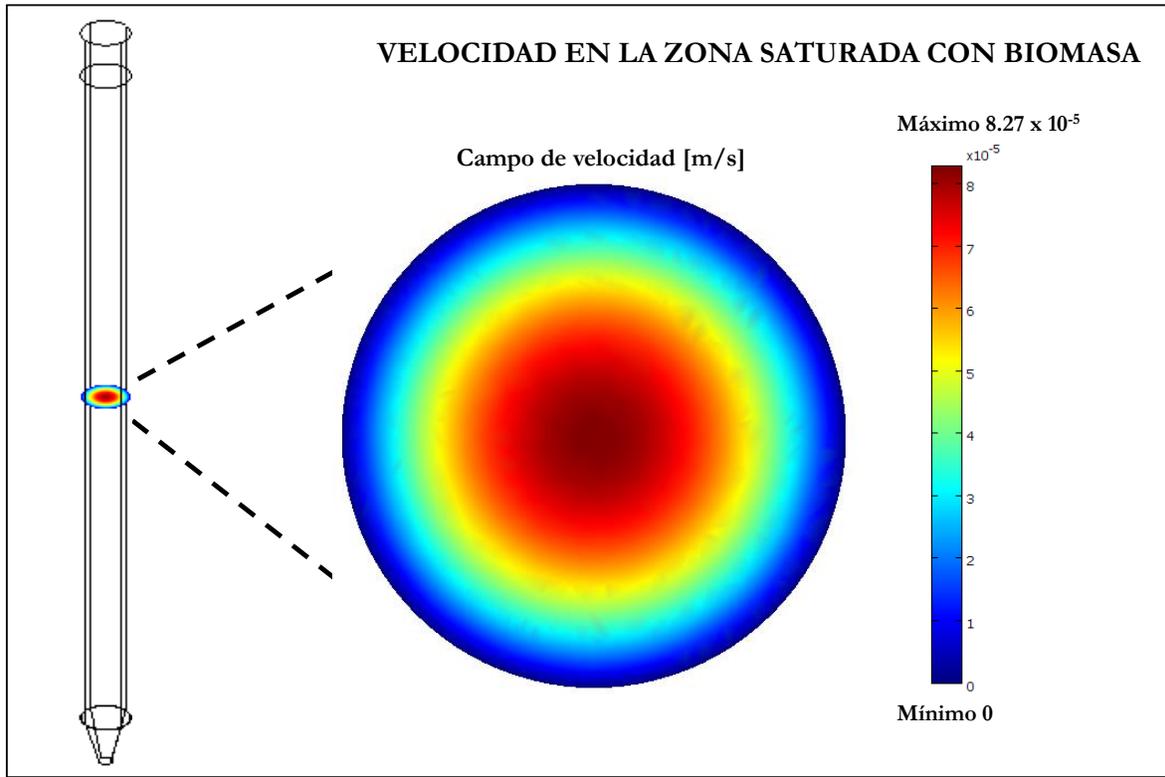


Figura 3.39. Campo de velocidades en zona empacada con biomasa de caña de maíz, u [m/s].

3.4.3. Solución a la ecuación de Transporte

La concentración de Cr(VI) a través de la columna, respecto al tiempo se muestra en la **Figura 3.40**, se pudo observar que la concentración aumenta gradualmente conforme pasa el tiempo hasta llegar al valor de la concentración de alimentación, después de 125 minutos de iniciar el flujo, se observó que el valor de la concentración en el interior de la columna es constante, debido a que la biomasa está saturada y no disminuye el valor de la concentración por el efecto de la adsorción. Este valor es congruente con el tiempo reportado en los resultados experimentales.

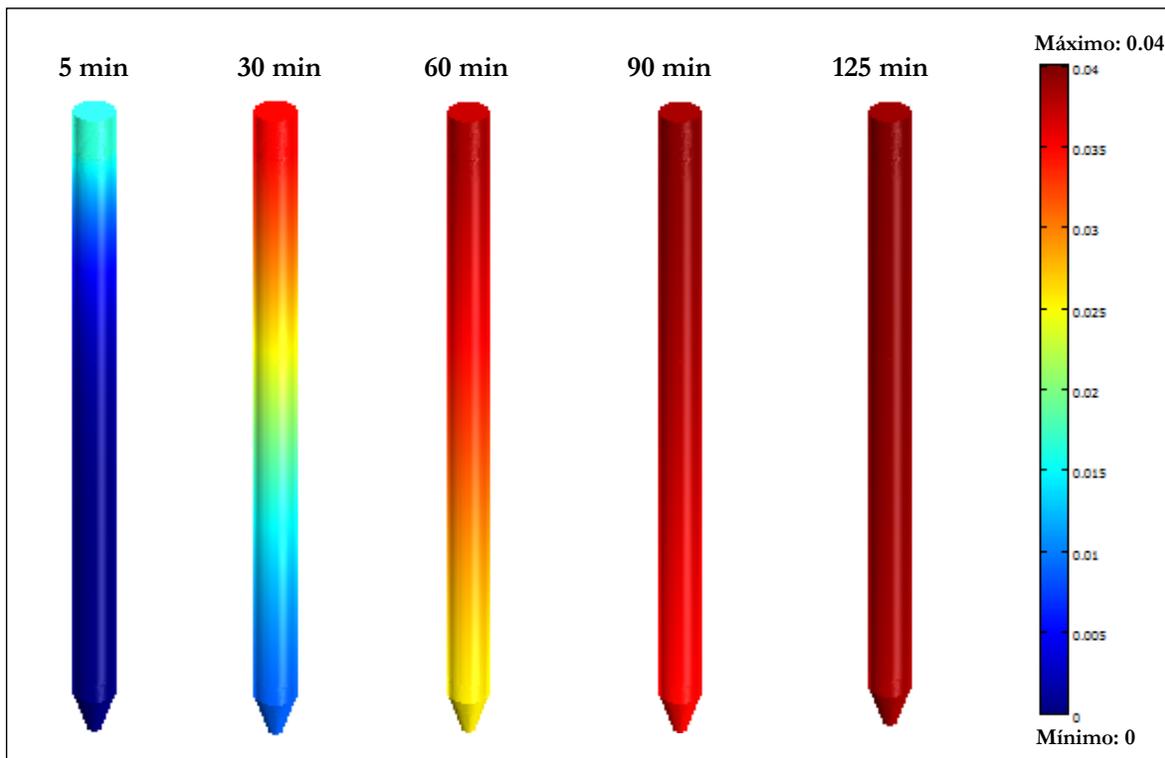


Figura 3.40. Concentración en el interior de la columna a diferentes tiempos, c [Kg/m^3].

El tiempo de saturación de la columna obtenido por simulación es similar al tiempo de saturación obtenido en el laboratorio, de acuerdo a la correlación entre ambos resultados (98 %), lo que indica que el transporte en el interior de la columna corresponde a lo establecido en el modelo, es decir, principalmente se presenta un flujo convectivo y el flujo difusivo es despreciable en relación a este. El Cr(VI) viaja principalmente por el interior de la columna debido a que es la zona en donde existe mayor velocidad del fluido (Figura 3.41).

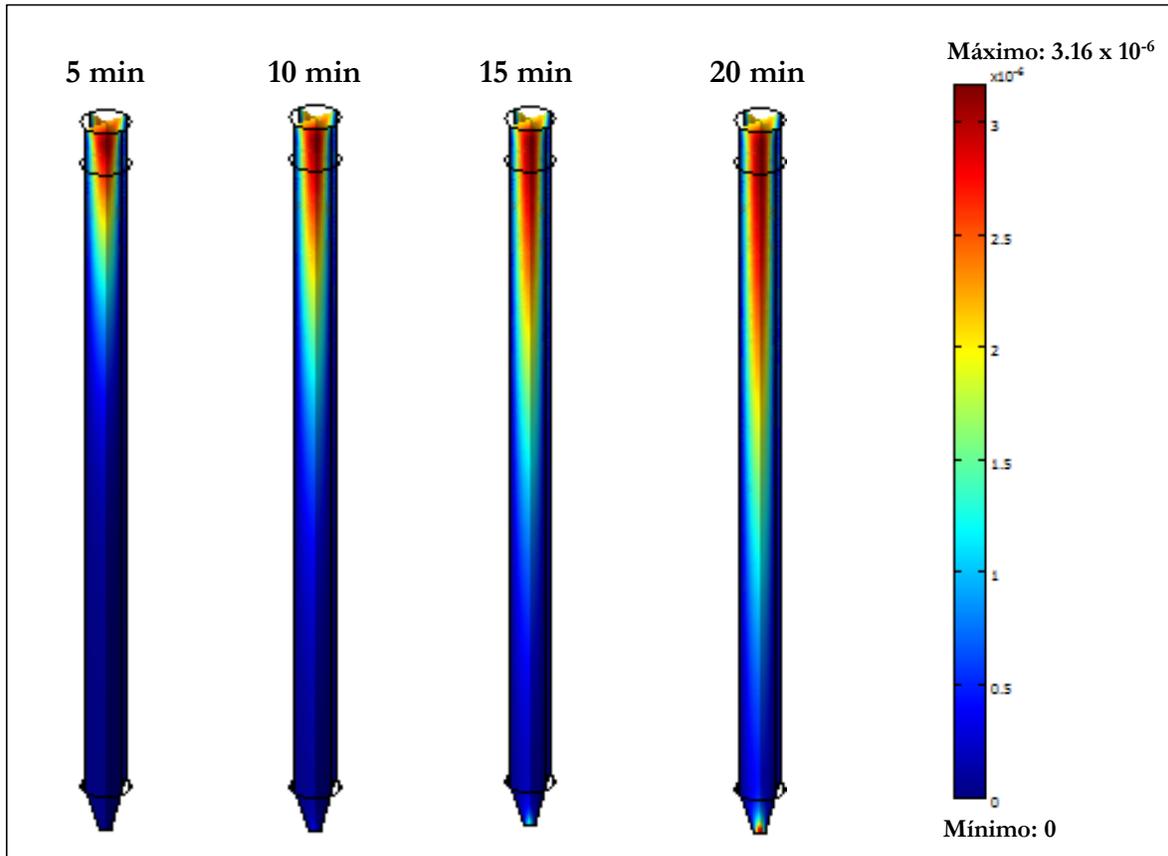


Figura 3.41. Flujo másico en el interior de la columna, $c * v$ [$\text{Kg}/(\text{m}^2 * \text{s})$].

La saturación del biosorbente de caña de maíz con Cr(VI) se muestra en la **Figura 3.42**. A los 125 minutos la biomasa se encuentra al 100 % de su capacidad de retención de Cr(VI), es decir, se encuentra completamente saturada. El tiempo de saturación es congruente con el tiempo en el que la concentración en el interior de la columna alcanza su máximo valor.

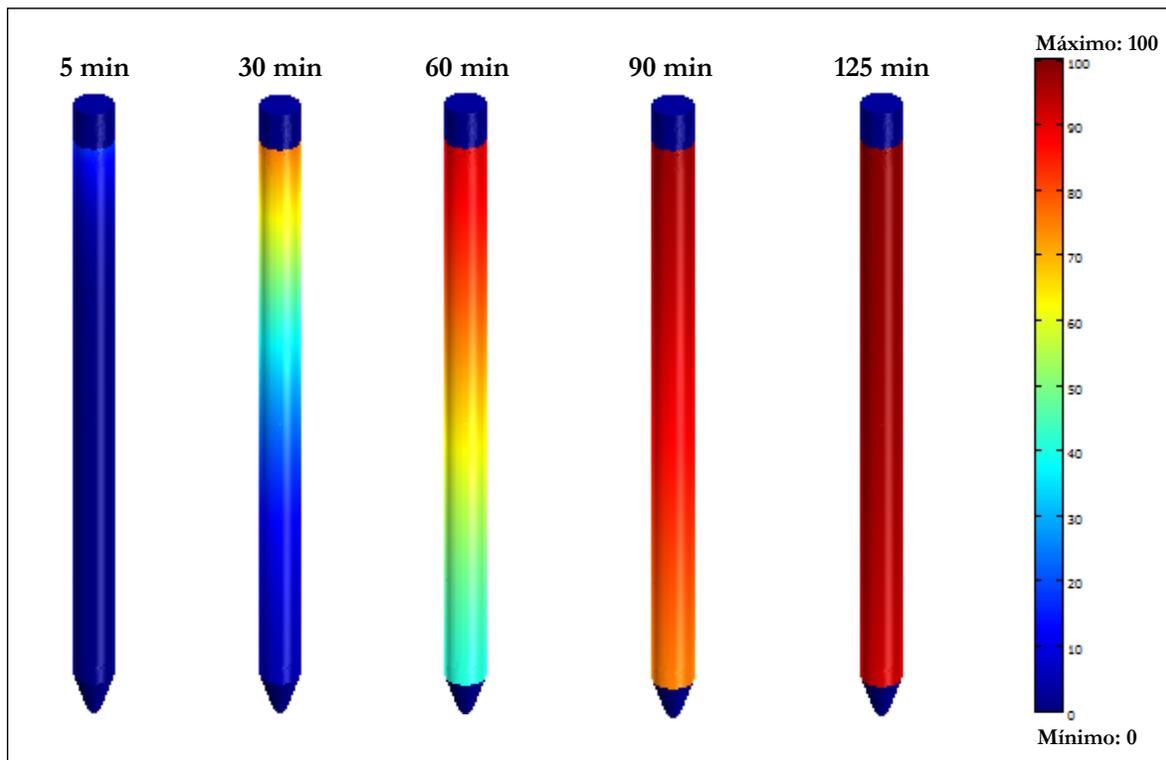


Figura 3.42. Saturación de la biomasa en función del tiempo.

3.4.4. Validación del modelo

La validación del modelo se llevó a cabo mediante la comparación de las curvas de ruptura obtenidas por datos experimentales y por simulación.

Se obtuvieron curvas de ruptura a partir de los resultados experimentales, del ajuste al modelo de Thomas y de los resultados de la simulación numérica (**Figura 3.43**). De acuerdo al cálculo del coeficiente de correlación existente entre estos tres resultados, se observó un buen ajuste entre las curvas de ruptura por experimentación y simulación.

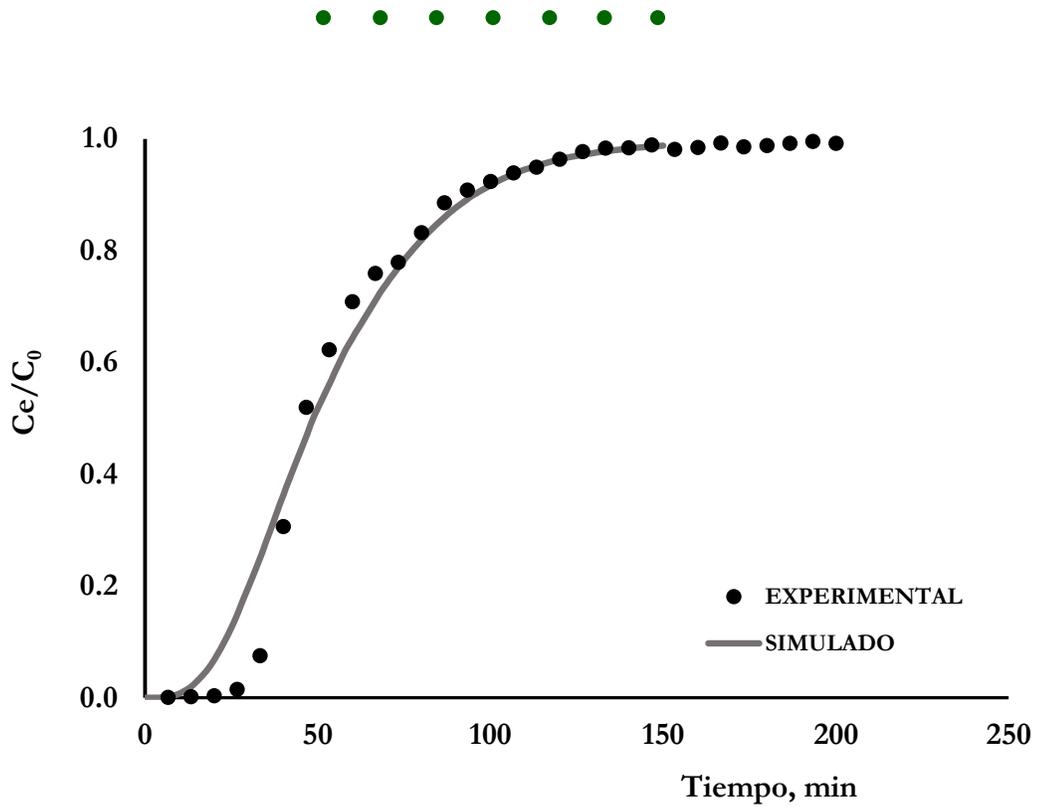


Figura 3.43. Comparación de la curva de ruptura obtenida experimentalmente, el ajuste al modelo de Thomas y la simulación numérica.

Si bien, en algunas curvas se tiene un mejor ajuste con el modelo de *Thomas*, este no considera la geometría y dimensiones del sistema, la velocidad en el interior de la columna, la dispersión, permeabilidad y porosidad del sistema como lo hace el modelo propuesto.



Conclusiones



- De acuerdo a la información obtenida de la caracterización fisicoquímica y de superficie de la caña de maíz y el bagazo de agave se identificó como principal componente de los materiales a la celulosa.
- La cinética del proceso de adsorción del Cr(VI) en los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave, se describe mediante el modelo de pseudo segundo orden, de acuerdo al valor del coeficiente de correlación , lo que sugiere una sorción química o quimisorción.
- El comportamiento de la sorción del Cr(VI) sobre los biosorbentes de origen natural: caña de maíz y bagazo de agave lo describe la isoterma de Freundlich, lo que indicó que se trata de materiales de superficie heterogénea, es decir los sitios activos poseen diferentes energías de sorción, lo cual es característico de materiales de origen natural como lo son los biosorbentes.
- La remoción de Cr(VI) aumenta cuando el valor de pH disminuye. La máxima remoción fue de 94% para el biosorbente de caña de maíz y 97% para el biosorbente de bagazo de agave a un pH igual a 2 para ambos casos, valor por debajo del determinado para el pH_{PZC} , que es cuando la superficie del material se encuentra cargada positivamente.
- De acuerdo a los resultados obtenidos de los procesos de contacto entre los biosorbentes de origen natural - Cr(VI) se determinó que el biosorbente más eficiente para eliminar dicho metal de soluciones acuosas es el biosorbente de caña de maíz ya que es el que posee una capacidad de sorción mayor $Q_0 = 14.56$ mg/g.



- La aplicación de las técnicas de análisis por MEB-LV, DRX, EDS, FTIR y determinación de área superficial específica, resultaron ser herramientas adecuadas para la caracterización morfológica, física y química del biosorbente caña de maíz, aportando datos necesarios para realizar la simulación numérica.
- Con base en los resultados obtenidos de los procesos de contacto por lotes y en columna se determinó que la biomasa-no viva de caña de maíz es un material eficiente para remover Cr(VI) de soluciones acuosas.
- La dinámica computacional de fluidos es una herramienta útil que sirve para predecir el transporte y la adsorción de Cr(VI) en columnas empacadas con medios porosos, como la biomasa de caña de maíz, en condiciones dinámicas.
- La solución de las ecuaciones de *Navier Stokes*, *Brinkman*, Transporte y Continuidad, con ayuda del software COMSOL Multiphysics 3.5a, demostraron que este modelo predice y simula el proceso de adsorción de Cr(VI) en este tipo de sistemas de una manera muy aproximada, de acuerdo al buen ajuste obtenido con los resultados experimentales.



Referencias



Achak, M., Hafidi, A., Ouazzani, N., Sayadi, S., Mandi, L. (2009). Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. 166(1): 117-125 .

Acosta, I., Cárdenas, J.F., Alvarado-Hernandez, D. (2008). Remoción de Cromo(VI) en solución acuosa por la biomasa celular de *Paecilomyces* sp. *Información tecnológica*. 19(1): 69-74.

ATSDR Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (2000). *Reseña toxicológica del cromo (en inglés)*. Atlanta, GA: Departamento de salud y servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Publica.

Bailey, S., Olin, T., Bricka, M. and Adrian, D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*. 33(11):2469-2479.

Barceloux, D.G. (1999). Chromium. Topanga California. *Clinical Toxicology*. 32(7): 173-194.

Bayliss, P. (1986). *Mineral Powder Diffraction File Date Book*: Swarthmore, PA, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

Brandáo P.C., Souza, T.C., Ferreira, C.A., Hori, C.E., Romanielo, L.L. (2010). Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 175(1-3): 1106-1112.

Carro Navarro, B., Moctezuma, M. de G., Acosta, I. (1995). Remoción de Cr(VI) por la biomasa celular de la levadura capsulada *Cryptococcus neoformans*. Centro de Investigación y de Estudios de Posgrado. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Editorial universitaria Potosina. 179-182.

Chu K. H. (2010). Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models. *Journal of Hazardous Materials*. 177(1-3):1006-1012.



Cimino, G., Passerini, A., Toscano, G. (2000). Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Research*. 34(11): 2955-2962.

Demiral, H., Demiral, I., Tmsek, F., Karabacakođlu, B. (2008). Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. *Chemical Engineering Journal*. 144(2): 188-196.

Elangovan, R., Ligy Philip and Chandraraj, K. (2008a). Biosorption of hexavalent and trivalent chromium by palm flower (*Borassus aethiopum*). *Chemical Engineering Journal*. 141(1-3) 99-111.

Elangovan, R., Ligy Philip and Chandraraj, K. (2008b). Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies. *Journal of Hazardous Materials*. 152(1): 100-112.

ESMUG (Earth Science Module User's Guide), 2008, by COMSOL AB ver. 3.5a. All rights reserved, 27-28, 77-83.

Fernández, C.A., Miretzky, P. and Saralegui, A. (2006). Simultaneous heavy metal removal mechanism by dried macrophytes. *Chemosphere*. 62: 247-254.

Fonseca. E.O. (1988). Determinación de Fe, Cr, como particula. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UAEM, Toluca, México.

García-Rosales, G and Colın-Cruz, A. (2010). Biosorption of lead by maize (*Zea mays*) stalk sponge. *Journal of Environmental Management*. 91(11): 2079-2086.

Gardea-Torresdey, J.L., Aldrich, M.V., Peralta-Videa, J.R., Parsons, J.G. (2004). Reduction of health risks due to chromium(VI) using mesquite a potential Cr phytoremediator. *Proceedings of the 227th. American Chemical Society Meeting*, 28 March – 1 april 2004. Anaheim, California. 461-466.



Garg, U. K., Kaur, M.P., Garg, V.K., Sud, D. (2007). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*. 140(1-2): 60-68.

Garg, U. K., Kaur, M.P., Sud, D., Garg, V.K. (2009). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption on treated sugarcane bagasse using response surface methodological approach. *Desalination*. 249(2): 475-479.

Gray, N.F. (1996). *Calidad del agua potable, problemas y soluciones*. Ed. Acribia, S. A. España, p. 49-73.

Gupta, S., y Babu, B.V. (2006). Adsorption of chromium(VI) by a Low-cost adsorbent prepared from tamarind seeds. In: *Proceedings of international Symposium y 59th Annual Session of IChE in association with international Partners (CHEMCON-2006)*, GNFC Complex, Bharuch. December. 27-30.

Haque, M.N., Morrison, G.M., Perrusquía, G., Gutierrez, M., Aguilera, A.F., Cano-Aguilera, I., Gardea-Torresdey, J.L. (2007). Characteristics of arsenic adsorption to sorghum biomass. *J. Hazard. Mater.* 145: 30-35.

Hansen, H.K., Ribeiro, A., Mateus, E. (2006). Biosorption of arsenic(V) with *Lessonia nigrescens*. *Miner. Engineering*. 19: 486-490.

Ho, Y. S., and G. McKay. (1999). Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochemistry* 34:451–65.

Ho, Y. Chiu, W. Hsu, C. Huang, C. (2004). Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent. *Hydrometallurgy*. 73: 55-61.

Horsfall, M., Ogban, F., and Akporhonor, E.E. (2006). Sorption of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Cassava (*Manihot sculenta* Cranz.) Waste Biomass. *Chemistry & Biodiversity*. 3: 61-174.



Idarraga, G., Ramos, J., Zuñiga, V., Sahin, T., Young, R. (1999). Pulp and paper from blue agave waste from Tequila production. *J. Agric. Food Chem.* 47: 4450-4455.

Iñiguez-Covarrubias, G., Lange, S.E., Rowell, R.M. (2001). Utilization of byproducts from the tequila industry: part 1: agave bagasse as a raw material from animal feeding and berboard. *Bioresou. Technol.* 77:25-32.

Iñiguez, C.G., Acosta, T.N., Martínez, C.L., Parra, J., González, O. (2004). Utilización de subproductos de la industria tequilera, Parte 7. Compostaje de bagazo de agave y vinazas tequileras. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 17(2)

Kurniawan, A., Kosasih, A.N., Febrianto, J., Ju, Y., Sunarso, J., Indraswati, N., Ismadji, S. (2011). Evaluation of Cassava Peel Waste as LowCost Biosorbent for Ni-Sorption: Equilibrium, Kinetics, Thermodynamics and Mechanism. *Chemical Engineering Journal.* 172(1):158-166.

Linerio, J. (1998). Residuos tequileros, normatividad y medio ambiente. *Bebidas mexicanas (CIATEJ)*.

Loukidou, M.X., Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Liakopoulou-Kyriakidou, M. (2003). Removal of As(V) from wastewater by chemically modified fungal biomass. *Water Research.* 37: 4544-4552.

Low, K-S., Lee, C.K., Low, C.H. (2001). Sorption of chromium (VI) by spent Grain under batch conditions. *Journal of Applied Polymer Science.* 82: 2128-2134.

Luna-Zaragoza, D., Romero-Guzmán E. T., and Reyes-Gutiérrez L. R. (2009). Surface and physicochemical characterization of phosphates vivianite, $Fe_2(PO_4)_3$ and hydroxyapatite, $Ca_5(PO_4)_3OH$. *Journal Minerals & Materials Characterization & Engineering* 8:591–609.



Macario, M., Sanchez lopez, N.A., Campos Armas, L., Sánchez Fernández, F., y Ramírez García, J.J. (2008). Reducción de Cromo VI por medio de cítricos. Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química.

Noh, J. S. and Shwarz, A. (1989). Estimation of the point zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science*. 130: 157-164.

Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. SEMARNAP, Diario Oficial de la Federación, 3 de junio de 1998.

Norma Oficial Mexicana NOM-127-SEMARNAT/SSA1-2004, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

Norma Mexicana NMX-AA-044-SCFI-2014, “Análisis de agua.- medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas, residuales y residuales tratadas- método de prueba”.

Nriagu. J.O. (1988). Production and Uses of Chromium. Chromium in the Natural and Human Environments. (J.O. Nriagu and E. Nieboer, editors). John Wiley & Sons, New York: 81: 104.

OMS (Organización Mundial de la Salud). (1998). Guidelines for drinking water quality. Second edition. Volume 1. Recommendations. WHO. Geneva 1993.

Otiniano, M., Tuesta, L., Robles, H., Luján, M., Chavez, M. (2007). Biorremediación de Cr(VI) de aguas residuales de curtiembres por *Pseudomonas sp* y su efecto sobre el ciclo celular de *Allium cepa*. *Revista Médica Vallejana*. 4(1): 32-42.



Parvareh A., Rahimi M., Yarmohammadi M., Alsairafi A., 2009, Experimental and CFD study on the effect of jet position on reactant dispersion performance, *International communications in heat and mass transfer* 36 (2009) 1096-1102.

Pokherel, D., Viraraghavan, T. (2008). Arsenic removal from an aqueous solution by modified *A. niger* biomass: Batch kinetic and isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials*. 150: 818–825.

Rivero-Huguet, M. y Marshall, W.D. (2009). Influence of various organic molecules on the reduction of hexavalent chromium mediated by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*. 15(1): 55-62.

Romero-Guzmán, E. T., Reyes-Gutiérrez L. R., Marín-Allende M. J., González-Acevedo Z. I., and Olguín-Gutiérrez M. T. (2013). Physicochemical properties of non-living water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and lesser duckweed (*Lemna minor*) and their influence on the As(V) adsorption processes. *Chemical and Ecology* 29:459–75

Sahimi M. (1994), *Application of percolation theory*, Taylor & Francis, London, UK

Saygideger, S., Gulnaz, O., Salih, E., Yucel, N. (2005). Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by *Lemna minor* L.: Effect of physicochemical environment. *J. Hazard. Mater.* B126, 96-104.

Sharma, P., Kaur, R., Baskar, C., Chung, W. (2010). Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash. *Desalination*. 259(1-3): 249-257.

Sigalotti G. L., Klapp J., Sira E., Meleán Y., Hasmy A., 2003, SPH simulations of time-dependent Poiseuille flow at low Reynolds numbers, *Journal of computational Physics* 191 (2003) 622–638.



Tagle R. K., Saff E. B. y Zinder A. D., 2001, Ecuaciones diferenciales y problemas con valores en la frontera, Pearson Educación, Tercera Edición.

Tzou, Y.M., Loeppert, R.H., y Wang, M.K. (2003). Light-Catalyzed Chromium(VI) reduction by organic compounds and soils minerals. *Journal of Environmental Quality*. 31: 1831-1841.

U.S: EPA Environmental Protection Agency (1998). Toxicological profile update on hexavalent chromium. *Integrated Risk Information Systems (IRIS)*. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency.

Vaguetti, J.C.P., Lima, E.C., Royer, B., de Cunha, B.M., Cardoso, N.F., Brasil, J.L., Dias, S.L.P. (2009). Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*: 162: 270-280.

Xu, X-R., Li, H-B., Li, X-Y., Gu, J-D. (2004). Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid in aqueous solutions. *Chemosphere*. 57:609-613.

Zhou, D., Zhang, L., Guo, S. (2005). Mechanism of lead biosorption on cellulose/chitin beads. *Water Research*. 39: 3755-3762.

Zhou, W., Zhu, D., Langdon, A., Li, L., Liao, S., Tan, L. (2009). The structure characterization of cellulose wanthogenate derived from the straw of *Eichhornia crassipes*. *Bioresour. Technol.* 21: 5366-5369.



Anexos



Chromium(VI) removal from aqueous medium by maize cane and agave bagasse biomasses

M. J. Marín-Allende, E. T. Romero-Guzmán, J. J. Ramírez-García & L. R. Reyes-Gutiérrez

To cite this article: M. J. Marín-Allende, E. T. Romero-Guzmán, J. J. Ramírez-García & L. R. Reyes-Gutiérrez (2016): Chromium(VI) removal from aqueous medium by maize cane and agave bagasse biomasses, Particulate Science and Technology, DOI: [10.1080/02726351.2016.1194350](https://doi.org/10.1080/02726351.2016.1194350)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/02726351.2016.1194350>



Accepted author version posted online: 10 Jun 2016.
Published online: 10 Jun 2016.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 24



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

Chromium(VI) removal from aqueous medium by maize cane and agave bagasse biomasses

M. J. Marín-Allende^{a,b,c}, E. T. Romero-Guzmán^a, J. J. Ramírez-García^b, and L. R. Reyes-Gutiérrez^d

^aInstituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Ocoyoacac, México; ^bUniversidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México; ^cTecnológico de Estudios Superiores Tlanguistenco, Santiago Tlanguistenco, Estado de México, México; ^dUniversidad Autónoma Metropolitana, Lerma de Villada, Estado de México, México

ABSTRACT

Chromium(VI) is a major water pollutant from industrial effluents whose concentration is to be reduced within the permissible limits. In this paper, the use of maize cane and agave bagasse as inexpensive adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions is considered. In the first place, they were conditioned and characterized to determine their physicochemical properties with scanning electron microscopy; the elemental composition with energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS); the principal functional groups with Fourier transform infrared spectroscopy; thermal stability with thermogravimetric analysis; and surface properties by specific surface hydration kinetics, point of zero charge determination by mass titration, and active site density are described. In the second place, their adsorption properties for Cr(VI) from aqueous solution were evaluated in a batch system. The kinetics of Cr(VI) sorption with both natural adsorbents were described with a pseudo-second-order model. Equilibrium data were found to be best represented for both adsorbents by the Freundlich isotherm model. Maize cane and agave bagasse can be effectively used as an adsorbents for the removal of Cr(VI) ions from the aqueous solution.

KEYWORDS

Agave bagasse; Cr(VI); maize cane; pH_{zpc} ; sorption

Introduction

Chromium, which is on the top-priority list of toxic pollutants defined by the US Environmental Protection Agency, exists in aqueous solutions in nature mainly as trivalent and hexavalent chromium (Chen et al. 2010). It is a key contaminant in the wastewater of industrial dyes and pigments, film and photography, galvanometry and electric, metal cleaning, plating and electroplating, leather, and mining. Chromium [Cr(VI)] is much more toxic than Chromium [Cr(III)] (Singha and Das 2011). Cr(VI) has been reported to be toxic to animals and humans, and also it is known to be carcinogenic, mutagenic, and teratogenic (Malkoc and Nuhoglu 2007). Its concentrations in industrial wastewater vary from 0.5 mg L⁻¹ to 270 mg L⁻¹. The maximum permissible limit of Cr(VI) for the discharge into inland surface water is 0.1 mg L⁻¹ and in potable water is 0.05 mg L⁻¹ (EPA 2009). Cr(VI) has high water solubility and mobility over almost the entire pH range.

Conventional methods for removing dissolved heavy metal ions include chemical precipitation, chemical oxidation and reduction, ion exchange, filtration, electrochemical treatment, and adsorption. However, these high-technology processes have significant disadvantages, including incomplete metal removal, high reagent or energy requirements, or generation of toxic sludge or other waste products that require disposal (Basha, Murthy, and Jha 2008). Sorption with natural biosorbents has become one of the alternatives to traditional methods of industrial wastewaters treatment, because it is a relatively inexpensive, highly efficient, non-hazardous, capable of easily

regenerating biosorbents, and may permit recovery of the metals from the sorbing biomass (Dupont and Guillon 2003).

The native exchange capacity and general sorption characteristics of these materials derive from their constituents such as cellulose, hemicellulose, pectin, lignin, and proteins, which contain a variety of functional groups that have been reported as Cr(VI) sorption sites or electron-donor groups that can adsorb certain contaminants in water (Elangovan, Philip, and Chandraraj 2008a; Ertugay and Bayhan 2008; Yang and Chen 2008; Velázquez-Jiménez, Pavlick, and Rangel Mendez 2013). Various reports have explored how each material's capacity depends on reaction time, solution pH, material dosage, and type of biomaterials (Park et al. 2008; Sud, Mahajan, Kaur 2008; Farooq et al. 2010). Among these, pH is one of the most important environmental factors, which affects not only biomass surface chemistry but also metal speciation (Blázquez et al. 2009).

Several materials (industrial, agricultural or natural waste), which are available in large quantities have been prospected as biosorbents of Cr(VI) such as *Pinus densiflora* (Park, Yun, and Lee 2011); palm flower (Elangovan, Philip, and Chandraraj 2008b); by-products of beer production (Cui et al. 2011); *Cystoseira indica*; (Basha, Murthy, and Jha 2008; Wu et al. 2010), *Sargassum* sp. (Yang and Chen 2008); pine (needle, bark, cone); oak leaf; sawdust; walnut shell; peanut shell; rice (straw and husk); banana skin; orange peel; green tea waste; fungal biomass of *Rhizopus*; and seaweed biomass of *Ecklonia*, *Sargassum*, and *Enteromorpha* (Park et al. 2007); waste acorn of *Quercus ithaburensis* (Malkoc and Nuhoglu 2007); activated

carbon from olive bagasse (Demiral et al. 2008), *Casurina equisetifoli* leaves (Ranganathan 2000), coconut shell (Park and Yang 2002), peanuts shell (Al-Othman, Ali, and Naushad 2012), rice husk (Bishnoi et al. 2004); tyres and sawdust (Hamadi et al. 2001); and agricultural wastes (Singha and Das 2011).

Maize stalk is an abundant agricultural waste found in Mexico and has a high content of cellulose (Chi and Chen 2009).

Agave (*Agave salmiana*) bagasse is an abundant lignocellulosic waste material of the alcohol industry: for example, about 350,000,000 kg per year are generated in the mezcal industry of Mexico. This residue produces ecological problems due to its low natural degradation rate, and because it is commonly eliminated by burning, thereby becoming a source of atmospheric pollution (Velázquez-Jiménez, Pavlick, and Rangel Mendez 2013). Recent studies indicated that agave bagasse has higher adsorption capacity for Cr(III) than sorghum or oat straw (Krishnani and Ayyappan, 2006; García-Reyes and Rangel Mendez 2009; García-Reyes et al. 2009) and for Cd(II), Pb(II), and Zn(II) (Velázquez-Jiménez, Pavlick, and Rangel Mendez 2013), which has encouraged us to explore its potential for removal of hexavalent chromium from wastewater.

The objective of the present study was to characterize chemical and surfacely both materials. In batch studies, the effect of initial pH, adsorbent dose, isotherms, and kinetic for the removal the Cr(VI) have been evaluated and discussed.

Experimental methods

Natural materials and preparation of biosorbents

Maize (*Zea mays*) cane and inactive tissues of agave bagasse were collected from a maize cultivar zone of Lerma and a local distillery in Zumpahuacan, Mexico State, respectively. They were washed several times with running tap water and distilled water to remove surface impurities and dried at 70°C in an oven for 24 h. Both adsorbents were cut into small pieces, ground in a blender, and sieved to obtain particles smaller than 1 mm.

The physicochemical characterization was done according to Romero-Guzmán et al. (2013).

Surface characterization

Specific surface

Specific surface (m^2g^{-1}) was determined using a multipoint N_2 adsorption/desorption Brunauer–Emmett–Teller (BET) method at room temperature in a surface area analyzer (Beisorp Max, Bel Japan Inc., Osaka Japan).

Hydration kinetics

The time taken for the surface to be hydrated was determined by means of acid/base potentiometric titrations. The potentiometric titration tests were carried out with 20 g L^{-1} aqueous suspensions of solid in 0.5 M KNO_3 medium, keeping ionic strength constant, as it is recognized that K^+ and NO_3^- ions do not usually sorb specifically (Preocanin and Kallay 1998). Deionized water was used in order to avoid the presence of carbonates. In situ pH values were measured with a combined ORION® glass electrode. The precision of the measured pH

values was estimated to be ± 0.2 units. The sample was shaken continuously to prevent settling. For the hydration step, the suspensions were shaken for 0 to 72 h of contact time at room temperature. After hydration, the pH of the initial suspension was adjusted to a value lower than the pH_{zpc} (pH close to 1) using a 0.5 M HNO_3 solution. The solution was mixed during 5 min until the pH value was constant. The solid was titrated by adding incremental volumes of a 0.1 M KOH solution.

Active site density

The surface site density was determined directly from the potentiometric titration curve of the suspension (natural adsorbents $-\text{OH}^-$ solution). When the mole number of OH^- ions added to the suspension was plotted against the mole number of these aqueous ions (related to the pH measurement), the final region of the resulting curve was linear. In this range, the reaction no longer occurs, and the total amount of hydroxide ions introduced is found entirely in the solution; the solid surface has reacted completely.

The titration curve obtained for the background salt alone (without solid) was also linear. By extrapolating this linear region to a zero OH^- concentration for both (the suspension and background salt), the uptake of OH^- by the solid phase by subtracting these two values was calculated (Bell, Posner, and Quirk 1973). Thus, by knowing the specific surface area and the quantity of powdered solid in the suspension, the surface site density was determined.

Sorption processes

Sorption experiments were carried out at room temperature. The stock solution of 1.0 g L^{-1} Cr(VI) was made by dissolving 2.828 g of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 1 L distilled water. The experimental solutions at the desired concentration were then obtained by successive dilutions. The initial pH adjustments were carried out either by HNO_3 or KOH.

Batch experiments were carried out in polypropylene tubes by adding natural adsorbent in 0.01 L of aqueous chromium solution varying initial pH, adsorbent dose, contact time, and metal concentration. The tubes were gently agitated in an electrical shaker at 40 rpm for some time. All experiments were performed in triplicates. The phases (liquid and solid) were separated by centrifugation at 3500 rpm in a BHG 1100 Segurita centrifuge, and the Cr(VI) in the liquid phases was analyzed by a UV-Vis spectrophotometer (model Perkin Elmer Lambda 10, Spain). (Hosseini-Bandegharai et al. 2010). The purple-violet complex formed between 1,5-diphenylcarbazide–Cr(VI) in the acid condition was measured at 540 nm using the UV-Vis spectrophotometer.

The Cr(VI) adsorption by natural adsorbent considering each specific parameter is described in the following sections.

Effect of pH

The effect of pH on the sorption capacities of the natural adsorbents for chromium ions was performed at pH values from 2 to 9. Experiments were carried out with 0.01 L of 40 mg L^{-1} solutions of Cr(VI) and 0.1 g of natural adsorbent. The initial pH values were adjusted by adding small volumes of 1 M NaOH or 10% HNO_3 solution. The samples were

stirred during 24 h at 40 rpm, after this time the samples were centrifuged and the fractions separated to measure both the pH and the Cr(VI) content in the remaining solutions.

Sorbent dose effect

It was performed by varying the dose from 0.01 g to 0.2 g in contact with 0.01 L of 40 mg L⁻¹ solution of Cr(VI) during 24 h, then the phases were separated by centrifugation to measure the Cr(VI) in the liquid phase.

Kinetic

The sorption of Cr(VI) by natural adsorbents was carried out within 5 to 4320 min at a concentration of 40 mg L⁻¹. The sorption was achieved by mixing 0.1 g of sample and 0.01 L of Cr(VI) solution.

Isotherm

The effect of Cr(VI) concentration on the uptake by the natural adsorbents was performed by varying the initial

concentrations of Cr(VI): 10 mg L⁻¹, 30 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹, 70 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹, 150 mg L⁻¹, and 200 mg L⁻¹. A volume of 0.1 g of sorbent was introduced into each tube, and 0.01 L of Cr(VI) solution was added to the tubes. The samples were stirred during 24 h at 40 rpm. After this, the samples were centrifuged at 3500 rpm for 10 min, then the fractions were separated to measure the Cr(VI) content in the remaining solutions.

Results and discussion

Physicochemical characterization of natural adsorbents

Morphology and elemental composition: To characterize the textural properties of maize cane and agave bagasse, the solid material was chemically and morphologically analyzed. The natural sorbents considered in this work were brown in color. **Figure 1a** shows the holes or channels surface, can be observed

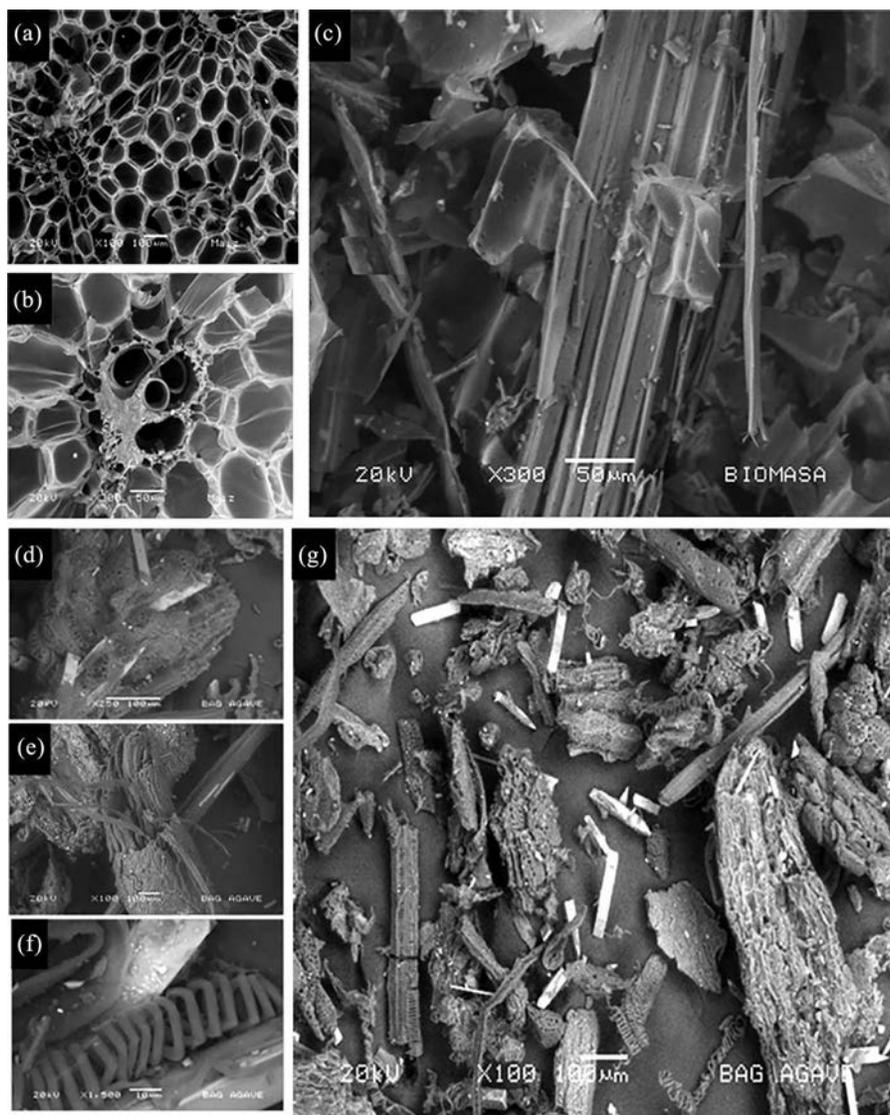


Figure 1. Scanning electron micrographs of the maize cane (a) Flats raw material, 100x; (b) tubes through the nutrients are transported, 300x; (c) maize cane grinded, 300x, and agave bagasse; (d) irregular structure with small cavities at the surface, 250x; (e) fibrillar structure, 100x; (f) spiral structure, 500x; and (g) agave bagasse grinded, 100x.

that the surface is mainly porous, with free spaces. The material displays a hexagonal structure with fine threads on the hexagonal structures with diameters between 50 μm and 160 μm . They showed transverse tubes through which nutrients are transported to the rest of the plant. The tubes had a 50- μm diameter and were distributed evenly across the stem in maize cane (Figure 1b). When the natural sorbent was ground, the hexagonal structure was destroyed, and the bio-material resembled to the shown in Figure 1c. In the images of agave bagasse, it is apparent that the adsorbent have porous structures with different shapes and morphologies (Figure 1g): fibers (Figure 1e), spirals (Figure 1f) and others more with the irregular forms with small cavities at the surface homogeneously distributed (Figure 1d).

The energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) results (weight percentages) showed that the average elemental content of maize cane was 58.98% C, 36.67% O, 2.92% K, 0.79% Cl, and 0.63% Si. For agave bagasse was found 57.05% C, 41.17% O, 1.37% Ca, 0.22% Al, and 0.19% Si. The given EDS values represent an average of ten data points obtained from random locations on the biosorbents. It is important to mention that agave bagasse presents Ca and Al and does not contain Cl in comparison with maize cane. The composition of them could be affecting the Cr(VI) adsorption behavior; however EDS, analyses yielded direct evidence of no chromium percentage in both samples, after chromium sorption process owing to the initial concentration and removal capacity.

Crystalline components: According to the JCPDS card 56-1719, the main organic compound present in both sorbents is cellulose, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ which is a mixture of crystalline and amorphous compounds (Preocanin and Kallay 1998; Luna-Zaragoza, Romero Guzmán, and Reyes-Gutiérrez 2009). The intensity of the peak between 22° and 23° for native cellulose is considered to represent the crystalline compound, and the intensity between 18° and 19° represents the background owing to amorphous components.

Functional groups: The infrared spectra (4000 cm^{-1} to 400 cm^{-1}) of natural adsorbents were done. In maize cane spectrum, the broad band observed at 3410 cm^{-1} indicated the presence of -OH and -NH groups. The absorption bands at 2920 cm^{-1} and 607 cm^{-1} could be assigned to C-H stretching. The peak at 1730 cm^{-1} corresponded to the stretching vibration of C=O that may be attributed to the lignin aromatic groups. The band appeared at 1052 cm^{-1} corresponding to the C-O stretching vibration of the cellulose (Garg et al. 2008). The Fourier transform infrared spectroscopy spectra for both natural sorbents are similar, with the difference that the agave bagasse spectrum contained vibrational frequencies around at 1551 cm^{-1} and 1246 cm^{-1} could be stretch of -NH and -SO₃ (Velázquez-Jiménez, Pavlick, and Rangel Mendez 2013). Therefore, maize cane and agave bagasse present diverse functional groups, which can be a potential binder for chromium ions, such as carboxyl, amide, and hydroxide groups.

Thermal stability: The thermal profiles of both bioadsorbents are similar, and they can be divided into three stages. The first stage, below 250°C, is the loss of adsorbed water and some dewatering of the cellulose structural units. The second stage, between 250 and 340°C, is expected to be the thermal decomposition of hemicellulose and cellulose b-(1 \rightarrow 4)-glycosidic

Table 1. Physical properties of natural adsorbents samples.

Sample	Surface area (S_{BET}), m^2/g	Total pore volume, cm^3/g	Pore diameter, Nm
Maize cane	0.54	0.003	25.8
Agave bagasse	1.51	0.006	16.1

linkages. The third stage, above 350°C, is likely to involve the decomposition of remaining cellulose and lignin.

Surface characterization

Specific surface area (S_{BET}): The total pore volume and mean pore diameter for both was evaluated by applying the Brunauer, Emmett, and Teller (BET) equations (Table 1). According to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), the pore structures are classified into three groups as micropore ($\leq 2\text{ nm}$), mesopore (2–50 nm), and macropore ($\geq 50\text{ nm}$), and the sorbents have mesopores.

Hydration kinetics: The potentiometric titration curves obtained at different times demonstrated that the hydration time required for equilibrium between the dried solid and the aqueous medium was at 24 h for both, as the union of the majority of the curves is observed at this time. It can be considered that at this time, the hydration of the compound is completed (Figure 2).

Point of zero charge (pH_{zpc}): The pH_{zpc} of a sorbents is a very important characteristic that determines the pH at which the adsorbent has net electrical neutrality, and at which value de acid or basic functional groups no longer contribute the pH of the solution (Wan, Ngah, and Hanafiah 2008). Then if the pH of the system is below the pH_{zpc} , the acidic water donates more protons than hydroxide groups and the sorbent surface is positively charged (attracting anions). In consequence, above pH_{zpc} , the surface is negatively charged (attracting cations). For maize cane the $\text{pH}_{\text{zpc}} = 5.9$, in contrast, for agave bagasse the $\text{pH}_{\text{zpc}} = 5.1$. In accordance with these results, at $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}(\text{sorbents})$ the sorbent had a high positive surface charge and adsorption capacity (Pillay, Cukrowska, and Coville 2009). This favored the adsorption of the

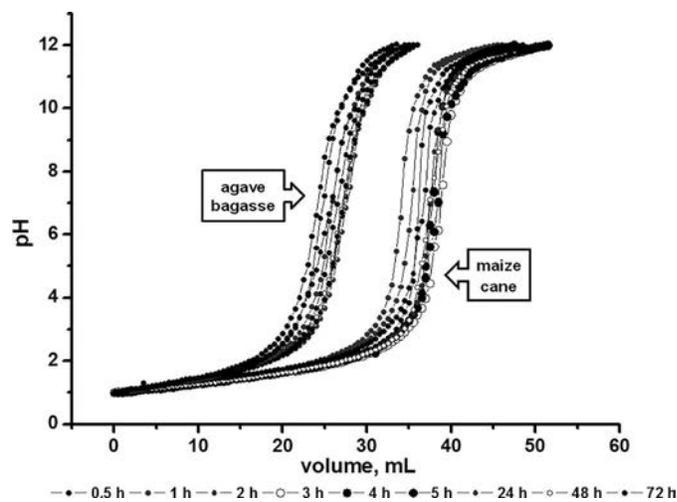


Figure 2. Potentiometric titration of maize cane and agave bagasse suspensions (0.6 g L^{-1}) in 0.5 M KNO_3 .

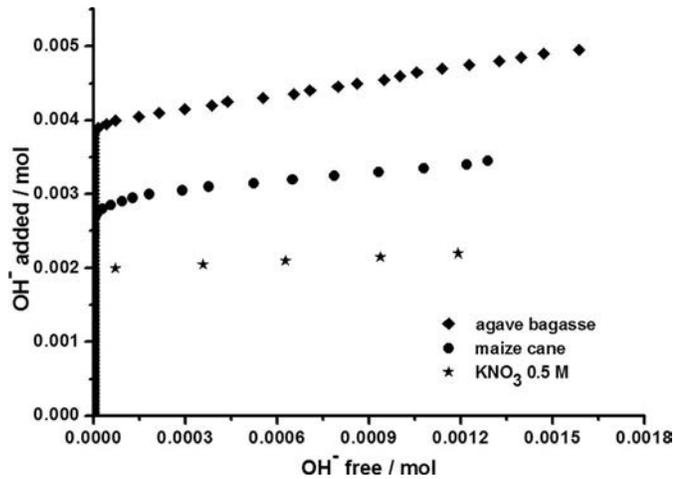


Figure 3. Surface site density of the maize cane and agave bagasse suspensions (20 g L^{-1}) in 0.5 M KNO_3 medium. Suspension (dots) and 0.5 M KNO_3 .

negatively charged chromate ions, but the negative surface charge facilitated electrostatic repulsion of the chromate ions.

Active site density: The active surface sites for sorbents were obtained by comparing the titration curve of the suspension with the curve obtained for the background 0.5 M KNO_3 salt solution titrated under the same experimental conditions. Figure 3 shows the number of OH^- moles added to the suspensions and to the background salt plotted against the total number of OH^- moles neutralized obtained. Densities of $11.1 \text{ sites (nm}^2)^{-1}$ and $8.1 \text{ sites (nm}^2)^{-1}$ were found for maize cane and agave bagasse, respectively, considering that the surface area (SA) of maize cane was $0.54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and for agave bagasse was $1.51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, these results are in agreement. It is important to mention that the concentration of adsorbent in solution was 20 g L^{-1} .

Sorption processes

Effect of pH

Aqueous phase pH governs the speciation of metals and also the dissociation of active functional sites on the sorbents. Hence, metal sorption is critically dependent on the pH. Not only different metals show different optimum pH for their sorption but also may vary from one kind of biomass to the other (Tiwari, Singh, and Saksena 1995).

Cr(VI) removal was studied as a function of pH over a pH range of 2–9 on adsorbents at the initial concentration of 40 mg L^{-1} , Figure 4. At pH values below the isoelectric point (<5.9 maize cane and <5.1 agave bagasse), the overall surface charge on cone biomass will be positive. Figure 4 shows that the maximum adsorption occurred at pH 2.0 for both sorbents. There was a sharp decrease in the sorption capacity when pH was raised from 2.0 to 7.0 and thereafter the effect became negligible. Cr(VI) may exist in three different ionic forms (HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-}) in aqueous solutions, and the stability of these ions in aqueous systems is mainly pH dependent (Singh and Tiwari 1997).

The percentage of Cr(VI) removal was higher in the lower pH ranges due to high electrostatic force of attraction. As the number of H^+ ions increased with lowering the solution pH, which neutralized the negative charge on adsorbent surface

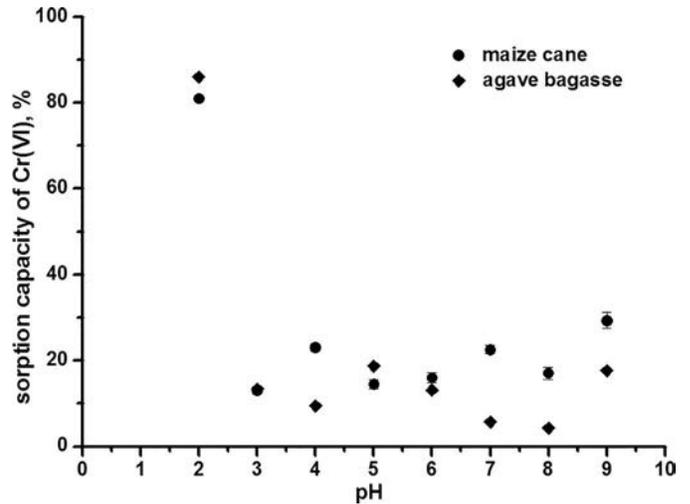


Figure 4. Effect of pH on Cr(VI) adsorption for maize cane and agave bagasse.

and thereby increased the diffusion of chromate ions into the bulk of the adsorbent (Rao, Parwate, and Bhole 2002). Dominant form of Cr(VI) at initial pH of 2 is HCrO_4^- (Namasivayam and Yamuna 1995). So, Cr(VI) was adsorbed on the surface of bioadsorbents mostly in the form of HCrO_4^- ions. The decrease in the adsorption with increase in pH may be due to the increased number of OH^- ions in the bulk that retarded the diffusion of chromate ions and the competitiveness of the oxyanions of chromium.

Hence pH 2.0 was taken as the optimal values for further studies of Cr(VI) adsorption on natural adsorbents.

Effect of sorbent dose

The effect of the adsorbent dose in the Cr(VI) the maximum removal was of 90% for maize cane and 97% for agave bagasse when 0.1 g of biomasses was used with an initial concentration of 40 mg L^{-1} of Cr(VI). The equilibrium uptakes and percent removal were presented in Figure 5. When the adsorbent dosage was increased, the removal increased. It is apparent that the percent removal of heavy metals increases rapidly with

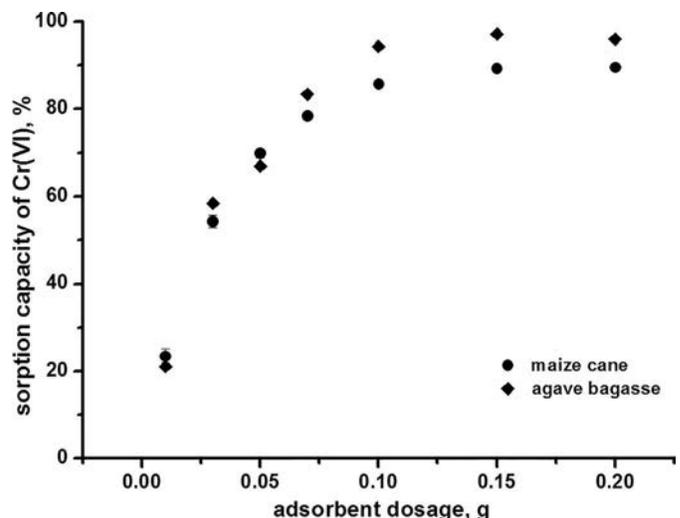


Figure 5. Effect of adsorbent dosage on Cr(VI) adsorption for maize cane and agave bagasse.

increase in the dose of the adsorbents due to the greater availability of the exchangeable sites or surface area. The decrease in adsorption uptake with increasing adsorbent dosage is mainly due to unsaturation of adsorption sites through the adsorption reaction.

Kinetic

The percentage removal was found to increase with increasing contact time and attained maximum value at 24 h for both bioadsorbents, with more than 80% and 90% from maize cane and agave bagasse, respectively, of total adsorption. There was no significant change in equilibrium concentration after 24 h. Based on these results, a contact time of 24 h was selected in subsequent studies.

Adsorption kinetics provides valuable information about the reaction pathways and mechanism of the reactions. The experimental data for the Cr(VI) sorption by sorbents were fitted to pseudo-second-order model to obtain the parameters that describe the process. The conformity between experimental data and the model predicted values was expressed by the correlation coefficients (R^2). A relatively high R^2 values indicated that the model successfully describes the kinetics of Cr(VI) adsorption.

The pseudo-second-order kinetic model (Ho and McKay 1999) is based on experimental data for solid-phase sorption and has generally been applied to heterogeneous systems in which chemical sorption is the primary mechanism, this model assumes that chemisorption is the rate-limiting step, which involves valence forces from the sharing or exchange of electrons between the sorbent and the sorbate. The plot of t/q_t versus t gave linear plots (Figure 6). The calculated k_2 , h , and the corresponding linear regression correlation coefficient (R^2) values for both natural adsorbents are summarized in Table 2.

The values of correlation coefficient for Ho equation were very high ($R^2 > 0.99$) for both adsorbents (Table 2). It can be said that the pseudo-second-order kinetic model provided a good correlation for the adsorption of Cr(VI) onto both biomasses.

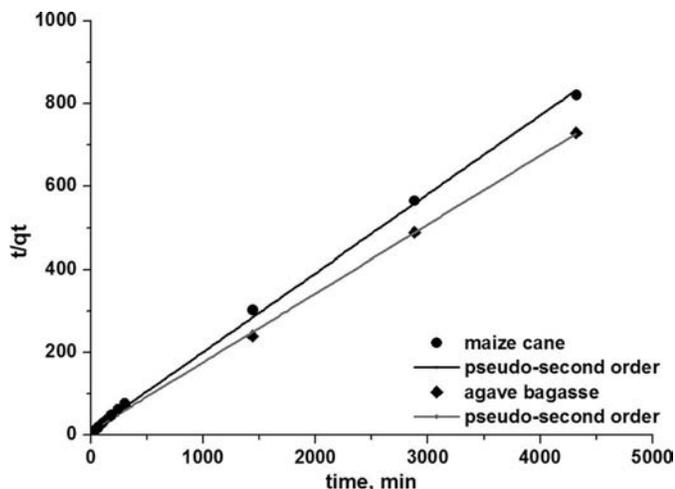


Figure 6. Kinetic model from the adsorption of Cr(VI) onto maize cane and agave bagasse.

Table 2. Kinetic model parameters obtained from the adsorption of Cr(VI) onto maize cane and agave bagasse.

Sample	Pseudo-second order			
	k_2 (g/mg min)	h (mg/g min)	q_e (mg/g)	R^2
Maize cane	0.0035	0.0948	5.25	0.9986
Agave bagasse	0.0027	0.0975	6.025	0.9989

Isotherm

As can be seen from Figure 7, percent removal of Cr(VI) ion decreases with the increase in initial Cr(VI) ion concentration for adsorbents. At lower concentration, all the Cr(VI) ions in the solution would react with the binding sites and thus facilitated almost complete adsorption. At higher concentration more Cr(VI) ions left un-adsorbed in the solution due to the saturation of the binding sites. This indicates that the energetically less favorable sites become involved with increasing Cr(VI) ions concentration in aqueous solutions. The percentage removal then depended upon the initial concentration. The curves also indicated that the adsorption led to saturation, suggested the possible monolayer coverage of Cr(VI) on the surface of adsorbent.

To examine the relationship between sorbed (q_e) and aqueous concentration (C_e) at equilibrium, sorption isotherms models are widely employed for fitting the data. The Langmuir and Freundlich (Jiménez-Cedillo et al. 2013) isotherms are most commonly used to describe sorption behavior. In this work, the Langmuir–Freundlich isotherm model (Nguyen et al. 2010) was also considered. The parameters obtained from the experimental data were fitted to the previously mentioned models.

Figure 8a,b shows the Langmuir, Freundlich, and Langmuir–Freundlich isotherms, and the experimental data for sorbents. The isotherms constants and R^2 values for each model are given in Table 3.

On the comparison of the R^2 values, it can be concluded that adsorption data in both adsorbents can be better described by the Freundlich isotherm model. These results also predict the heterogeneity of the sorption sites on sorbents. The Cr(VI) chemisorption was correlated with the Freundlich isotherm model.

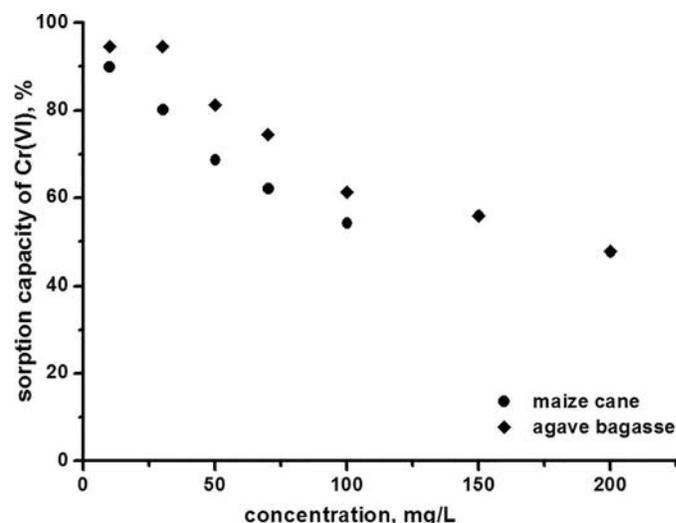


Figure 7. Effect of Cr(VI) concentration on adsorption for maize cane and agave bagasse.

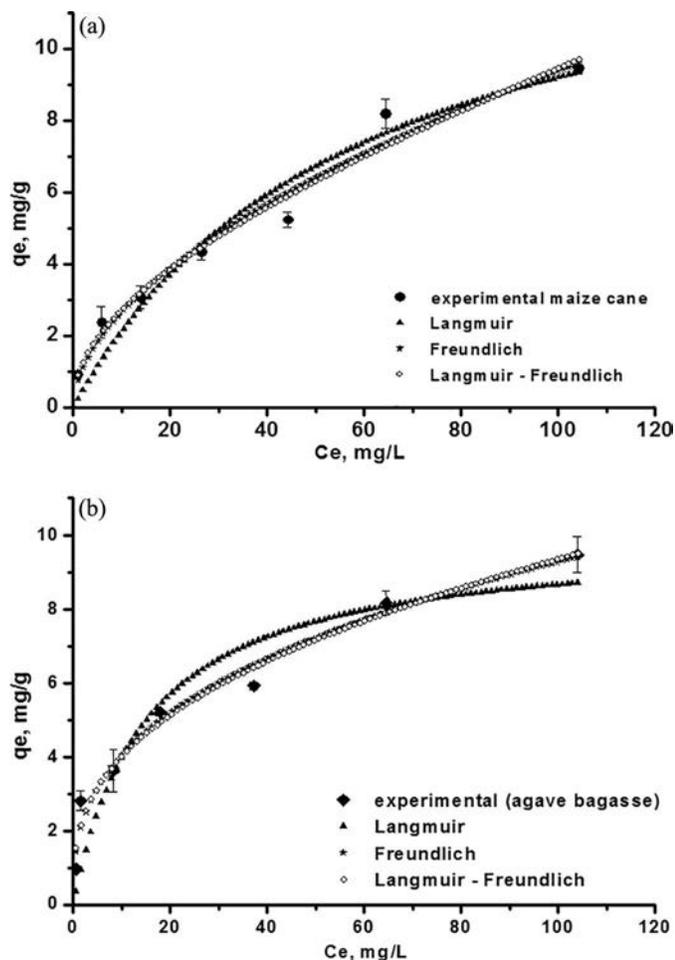


Figure 8. Isotherms for the Cr(VI) adsorption process for the (a) maize cane and (b) agave bagasse.

Table 3. Isotherm constants for the adsorption of Cr(VI) on natural adsorbents.

Model	Sample	
	Maize cane	Agave bagasse
	Langmuir	
Q_0 (mg/g)	14.564	9.991
K_L (L/mg)	0.017	0.067
R_L	0.592	0.272
R^2	0.935	0.871
	Freundlich	
K_F (mg/g)	0.907	1.770
n	2.015	2.776
$1/n$	0.496	0.362
R^2	0.983	0.973
	Langmuir–Freundlich	
K_{LF} (L/mg)	0.874	1.761
n	2.215	3.206
R^2	0.962	0.967

Conclusions

The morphology, textural characteristics, and surface properties of the natural adsorbents, such as maize cane and agave bagasse, influence on the Cr(VI) sorption behavior.

Cr(VI) adsorption was found to be pH dependent. Effective adsorption was occurred in the pH 2 for both the adsorbents. The removal percent was decreased with increase in initial concentration. The Cr(VI) sorption kinetic processes by both

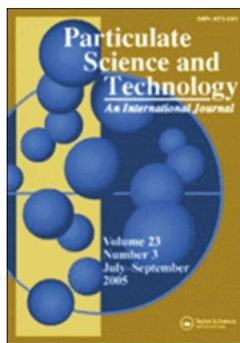
natural adsorbents are well described by a pseudo-second-order model. Isotherm data of the two adsorbents were treated according to Langmuir, Freundlich, and Langmuir–Freundlich models, but the Freundlich adsorption isotherm model fitted well as compared to the other models studied for both natural adsorbents, reflecting the heterogeneity of the sorption sites on maize cane and agave bagasse biomass.

These results demonstrate the great potential of biosorbents, as low-cost heavy metal adsorbents. The Cr(VI) removal technique using such adsorbents would be an effective method for the economic treatment of wastewater.

References

- Al-Othman, Z. A., R. Ali, and M. Naushad. 2012. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. *Chemical Engineering Journal* 184:238–47. doi:10.1016/j.cej.2012.01.048
- Basha, S., Z. V. P. Murthy, and B. Jha. 2008. Biosorption of hexavalent chromium by chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*. *Chemical Engineering Journal* 137:480–88. doi:10.1016/j.cej.2007.04.038
- Bell, L. C., A. M. Posner, and J. P. Quirk. 1973. The point of zero charge of hydroxyapatite and fluorapatite in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 42:250–61. doi:10.1016/0021-9797(73)90288-9
- Bishnoi, N. R., M. Bajaj, N. Sharma, and A. Gupta. 2004. Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. *Bioresource Technology* 91:305–07. doi:10.1016/s0960-8524(03)00204-9
- Blázquez, G., F. Hernández, M. Calero, M. A. Martín-Lara, and G. Tenorio. 2009. The effect of pH on the biosorption of Cr(III) and Cr(VI) with olive stone. *Chemistry Engineering Journal* 148:473–79. doi:10.1016/j.cej.2008.09.026
- Chen, S., Q. Yue, B. Gao, and X. Xu. 2010. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr(VI) using modified wheat residue. *Journal of Colloid and Interface Science* 349:256–64. doi:10.1016/j.jcis.2010.05.057
- Chi, F., and H. Z. Chen. 2009. Adsorption of ethanol by steam-exploded corn stalk. *Bioresource Technology* 100:1315–18. doi:10.1016/j.biortech.2008.08.009
- Cui, H., M. Fu, S. Yu, and M. K. Wang. 2011. Reduction and removal of Cr(VI) from aqueous solution using modified byproducts of beer production. *Journal of Hazardous Materials* 186:1625–31. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.050
- Demiral, H., I. Demiral, F. Tümsük, and B. Karabacakoglu. 2008. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. *Chemical Engineering Journal* 144:188–96. doi:10.1016/j.cej.2008.01.020
- Dupont, L., and E. Guillon. 2003. Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. *Environmental Science and Technology* 37:4235–41. doi:10.1021/es0342345
- Elangovan, R., L. Philip, and K. Chandraraj. 2008a. Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetic and mechanism studies. *Journal of Hazardous Materials* 152:100–12. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.067
- Elangovan, R., L. Philip, and K. Chandraraj. 2008b. Biosorption of hexavalent and trivalent chromium by palm flower (*Borassus aethiopicum*). *Chemical Engineering Journal* 141:99–111. doi:10.1016/j.cej.2007.10.026
- Ertugay, N., and Y. K. Bayhan. 2008. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus*. *Journal of Hazardous Materials* 154:432–43. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.070
- EPA (Environmental Protection Agency). 1990. EPA/625/5–90/025, EPA/625/4–89/023. Washington, DC, USA: US EPA Office of Technology Transfer and Regulatory Support.
- Farooq, U., J. A. Kozinski, M. A. Khan, and M. Athar. 2010. Biosorption on heavy metal ions using wheat based biosorbents—A review of the recent literature. *Bioresource Technology* 101:5043–53. doi:10.1016/j.biortech.2010.02.030
- García-Reyes, R. B., and J. R. Rangel Mendez. 2009. Contribution of agro-waste material main components (hemicelluloses, cellulose and lignin)

- to the removal of chromium(III) from aqueous solution. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84:1533–38. doi:10.1002/jctb.2215
- García-Reyes, R. B., J. R. Rangel-Mendez, and M. C. Alfaro-De la Torre. 2009. Chromium(III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism. *Journal of Hazardous Materials* 170:845–54. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.046
- Garg, U., M. P. Kaur, G. K. Jawa, D. Sud, and V. K. Garg. 2008. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials* 154:1149–57. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.040
- Hamadi, N. K., X. D. Chen, M. M. Farid, and M. G. Q. Lu. 2001. Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal* 84:95–105. doi:10.1016/s1385-8947(01)00194-2
- Ho, Y. S., and G. McKay. 1999. Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochemistry* 34:451–65. doi:10.1016/s0032-9592(98)00112-5
- Hosseini-Bandegharai, A., M. S. Hosseini, M. Sarw-Ghadi, S. Zowghi, E. Hosseini, and H. Hosseini-Bandegharai. 2010. Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of Cr(VI) sorption into toluidine blue o-impregnated XAD-7 resin beads and its application for the treatment of wastewaters containing Cr(VI). *Chemical Engineering Journal* 160:190–98. doi:10.1016/j.cej.2010.03.040
- Jiménez-Cedillo, M. J., M. T. Olguín, C. Fall, and A. Colin-Cruz. 2013. As(III) and As(V) sorption on iron-modified non pyrolyzed and pyrolyzed biomass from *Petroselinum crispum* (parsley). *Journal of Environmental Management* 117:242–52. doi:10.1016/j.jenvman.2012.12.023
- Krishnani, K. K., and S. Ayyappan. 2006. Heavy metals remediation of water using plants and lignocellulosic agrowastes. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 188:59–84. doi:10.1007/978-0-387-32964-2_2
- Luna-Zaragoza, D., E. T. Romero-Guzmán, and L. R. Reyes-Gutiérrez. 2009. Surface and physicochemical characterization of phosphates vivianite, Fe₂(PO₄)₃ and hydroxyapatite, Ca₅(PO₄)₃OH. *Journal Minerals & Materials Characterization & Engineering* 8:591–609. doi:10.4236/jmmce.2009.88052
- Malkoc, E., and Y. Nuhoglu. 2007. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *quercus ithaburensis*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46:1020–29. doi:10.1016/j.cep.2007.05.007
- Namasivayam, C., and R. Yamuna. 1995. Adsorption of chromium(VI) by a low-cost adsorbent: Biogas residual slurry. *Chemosphere* 30:561–78. doi:10.1016/0045-6535(94)00418-t
- Nguyen, T. V., S. Vigneswaran, H. H. Ngo, and J. Kandasamy. 2010. Arsenic removal by iron oxide coated sponge: Experimental performance and mathematical model. *Journal of Hazardous Materials* 182:723–29. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.094
- Park, D., S. R. Lim, Y. S. Yun, and J. M. Park. 2007. Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction. *Chemosphere* 70:298–305. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.06.007
- Park, D., S. R. Lim, Y. S. Yun, and J. M. Park. 2008. Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agriculture biowaste. *Bioresource Technology* 99:8810–18. doi:10.1016/j.biortech.2008.04.042
- Park, D., Y. Yun, and D. S. Lee. 2011. Optimum condition for the removal of Cr(VI) or total Cr using dried leaves of *Pinus densiflora*. *Desalination* 271:309–14. doi:10.1016/j.desal.2010.12.053
- Park, S. J., and Y. S. Yang. 2002. Pore structure and surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption mechanism and rate of Cr(VI). *Journal of Colloid and Interface Science* 249:458–63. doi:10.1006/jcis.2002.8269
- Pillay, K., E. M. Cukrowska, and N. J. Coville. 2009. Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 166:1067–75. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.011
- Preocanin, T., and N. Kallay. 1998. Application of mass titration to determination of surface charge of metal oxides. *Croatica Chemical Acta* 71:1117–25.
- Ranganathan, K. 2000. Chromium removal by activated carbons prepared from *Casurina equisetifolia* leaves. *Bioresource Technology* 73:99–103. doi:10.1016/s0960-8524(99)00176-5
- Rao, M., A. V. Parwate, and A. G. Bhole. 2002. Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Wastes Management* 22:821–30. doi:10.1016/s0956-053x(02)00011-9
- Romero-Guzmán, E. T., L. R. Reyes-Gutiérrez, M. J. Marín-Allende, Z. I. González-Acevedo, and M. T. Olguín-Gutiérrez. 2013. Physico-chemical properties of non-living water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and lesser duckweed (*Lemna minor*) and their influence on the As(V) adsorption processes. *Chemical and Ecology* 29:459–75. doi:10.1080/02757540.2013.772589
- Singh, V. K., and P. N. Tiwari. 1997. Removal and recovery of chromium (VI) from industrial waste water. *Journal of Chemistry Technology and Biotechnology* 69:376–82. doi:10.1002/(sici)1097-4660(199707)69:3<376::aid-jctb714>3.3.co;2-6
- Singha, B., and S. K. Das. 2011. Biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 84:221–32. doi:10.1016/j.colsurfb.2011.01.004
- Sud, D., G. Mahajan, and M. P. Kaur. 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solution—A review. *Bioresource Technology* 99:6017–27. doi:10.1016/j.biortech.2007.11.064
- Tiwari, D. P., D. K. Singh, and D. N. Saksena. 1995. Hg(II) adsorption from aqueous solution using rice-husk ash. *Journal Environmental Engineering* 121:479–81. doi:10.1061/(asce)0733-9372(1995)121:6(479)
- Velázquez-Jiménez, L. H., A. Pavlick, and J. Rangel Mendez. 2013. Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Industrial Crops and Products* 43:200–06. doi:10.1016/j.indcrop.2012.06.049
- Wan, W. S., M. A. Ngah, and K. M. Hanafiah. 2008. Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochemistry Engineering Journal* 39:521–30. doi:10.1016/j.bej.2007.11.006
- Wu, J., H. Zhang, P. He, Q. Yao, and L. Shao. 2010. Cr(VI) removal from aqueous solution by dried activated sludge biomass. *Journal of Hazardous Materials* 176:697–703. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.088
- Yang, L., and P. Chen. 2008. Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum* sp. *Bioresource Technology* 99:297–307. doi:10.1016/j.biortech.2006.12.021



Comparison Experimental and Numerical of Dispersion and sorption of Cr(VI) on maize cane biomass

Journal:	<i>Particulate Science and Technology</i>
Manuscript ID	Draft
Manuscript Type:	Original Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	MARIN ALLENDE, MARIA DE JESUS; INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES, QUIMICA ROMERO GUZMAN, ELIZABETH; ININ, QUIMICA ALVARADO RODRIGUEZ, CARLOS ENRIQUE; 4Abacus-Cinvestav. Carretera México Toluca km 38.5, La Marquesa, Ocoyoacác, Estado de México, México. C. P. 52740. REYES GUTIERREZ, LAZARO RAYMUNDO; UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA UNIDAD LERMA, RECURSOS DE LA TIERRA
Keywords:	Numerical simulation, Hydrodynamic dispersión, sorption, porous media, Chromium (VI)

SCHOLARONE™
Manuscripts

1
2
3 **Comparison Experimental and Numerical of Dispersion and sorption of**
4
5 **Cr(VI) on maize cane biomass**
6
7

8
9 M. J. Marín-Allende^{1,2,3}, E. T. Romero-Guzmán^{1*}, C. E. Alvarado-Rodríguez⁴,
10
11 L. R. Reyes-Gutiérrez⁵
12

13
14
15
16
17 *1 Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca S/N km 36.5.*
18 *C.P. 52750. A.P. 18-1027. La Marquesa Ocoyoacac México. Phone: +52 55 53297200, ext.*
19 *12279, Fax: +52 55 53297301. E-mail: *elizabeth.romero@inin.gob.mx*
20
21

22
23 *2 Universidad Autónoma del Estado de México. México. Paseo Colón y Paseo Tolloacan S/N.*
24 *C.P. 50000. Toluca, México. Phone: +52 72 221738 90. E-mail:*
25 *mary_chuy7@yahoo.com.mx*
26
27

28
29 *3 Tecnológico de Estudios Superiores Tianguistenco. Carretera Tenango – La Marquesa km.*
30 *22, Santiago Tianguistenco, Estado de México, México. C.P. 52650. Phone: +52 71*
31 *31310934. E-mail: mary_chuy7@yahoo.com.mx*
32
33

34
35 *4 Abacus-Cinvestav. Carretera México Toluca km 38.5, La Marquesa, Ocoyoacac, Estado de*
36 *México, México. C. P. 52740. E-mail: iqcarlosug@gmail.com*
37
38

39 *5 Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Lerma. Av. de las Garzas 10, Col. El*
40 *Panteón, Lerma de Villada, Municipio de Lerma, Estado de México, México. C. P. 52005.*
41 *Phone: +52 72 82827002. E-mail: l.reyes@correo.ler.uam.mx*
42
43
44
45
46

47
48 *Corresponding author: E. T. Romero Guzmán. Departamento de Química, Gerencia de*
49 *Ciencias Básicas. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca*
50 *S/N km 36.5. C.P. 52750. A.P. 18-1027. La Marquesa Ocoyoacac México. Phone: +52 55*
51 *53297200, ext. 12279, Fax: +52 55 53297301. E-mail: elizabeth.romero@inin.gob.mx*
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Comparison Experimental and Numerical of Dispersion and sorption of Cr(VI) on maize cane biomass.

Computational and theoretical modeling has become an important tool for the characterization, development and validation of packed beds. Relevant breakthrough curves would provide much valuable information on designing a fixed bed adsorption process in field applications. In this study, the hydrodynamic properties involved in the Navier–Stokes flow equation, such as velocity, pressure and permeability, in a packed bed were investigated. Experiments in natural porous media such as *maize cane* biomass for determining the sorption of Cr(VI) are compared with numerical simulations. The relevant ordinary partial equations were solved in COMSOL Multiphysics Software friendly and efficiently. The close agreement between the experimental and numerical results suggest that the theoretical model of hydrodynamic dispersion can be used to model the transport of Cr(VI) in unsaturated porous media composed of *maize cane* biomass.

Keywords: Numerical simulation, Hydrodynamic dispersion, sorption, porous media, chromium (VI)

1. Introduction

Heavy metal ions ubiquitous in the environment but their increased levels in water are consequences of man – made activities. One of the most toxic metal ions in our environment that has raised global concern is chromium (Asuquo and Martin, 2016).

Chromium contamination of soil and groundwater is a significant problem worldwide and is becoming a serious threat to our environments. The predominant forms of chromium in nature are Cr(III) (trivalent chromium) and Cr(VI) (hexavalent chromium) as chromate ion, which have different physicochemical characteristics including mobility, toxicity and bioavailability (Economou-Eliopoulos *et al.*, 2014) The Cr(VI) is 10 – 100 times more toxic than Cr(III) when both are introduced by oral ingestion (Polowczyk *et al.*, 2016). The World

1
2
3 Health Organization (WHO) reported that chromium is a priority pollutant and proposed a
4
5 provisional guideline value of 0.05 mg/L for total chromium, mainly soluble Cr(VI), in
6
7 drinking water (Wang and Choi, 2013; Owalude and Tella, 2016).
8
9

10
11 A variety of methods and materials have been developed for the Cr(VI) removal including
12
13 precipitation, membrane separation, or solvent extraction, neutralization and adsorption.
14
15 Among these techniques, biosorption using agricultural waste such as maize cane, has gained
16
17 considerable attention because of high efficiency, low cost, more availability and ease of
18
19 handling. (Ullah *et al.*, 2013; Asuquo and Martin, 2016). These materials have been reported
20
21 to possess good adsorption capability for Cr(VI) from aqueous system. The use of these
22
23 waste material as adsorbent also reduces the cost of the Cr(VI) treatment process and makes
24
25 the application of adsorption technology (Marín *et al.*, 2016).
26
27
28
29
30
31

32 The computational fluid dynamics (CFD) method is a useful tool for the validation of
33
34 experimental data. The main advantage of computational modelling may be that different
35
36 physical domains can be coupled, and solved efficiently. In fixed beds column, in general,
37
38 several modes of transport and processes take place simultaneously. For instance, fluid flow,
39
40 permeation, convection, diffusion and the chemical reactions involved in adsorption. The
41
42 CFD simulations can be applied by manually written codes or commercial software packages.
43
44 Some commercial packages, such as COMSOL Multiphysics (Femlab, formerly COMSOL,
45
46 Inc., Sweden) has become popular in the fluidics community in last decades, since
47
48 commercial packages are designer to be user friendly. The purpose of these programs is to
49
50 allow researchers who may not be well versed in fluid dynamics to model successfully the
51
52 channel- fluidic phenomena in an interdisciplinary field such as column adsorption (Esfandian
53
54
55
56
57
58
59
60 *et al.*, 2017).

1
2
3 The main objective in this research is to evaluate the behaviour of the Cr(VI) sorption in
4
5 natural porous media such as maize cane biomass through the experimental and simulated
6
7 breakthrough curves.
8
9

10 11 12 **2. Experimental methods**

13
14 The work model consists of a cylindrical container in three dimensions (3D), using porous
15 biomass of maize cane as fixed bed column, and 40 mg L⁻¹ Cr(VI) solution as eluents for the
16 sorption studies. The simulation is performed assuming the biomass is a porous and
17 permeable material. The speed of the water flow into the cylindrical container was obtained
18 by solving the Navier Stokes and continuity equations. The speed of the porous media was
19 obtained by solving the Brinkman and continuity equations. The dispersion, convection and
20 sorption of biomass were obtained by solving the transport equation. The equations were
21 solved by the finite element method. The COMSOL Multiphysics postprocessing was used to
22 analyze the simulation results. The analysis is performed by the generation of images of the
23 process and its animation.
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38

39 **2.1. Numerical Solution using COMSOL software**

40
41 COMSOL software (COMSOL Multiphysics program, Version 3.5^a) was used as a numerical
42 software package to solving sets of ordinary and/or partial differential equations for
43 modelling predicting and optimizing the performance of water treatment process, adsorption,
44 operations, flow behavior, etc. The numerical solution by COMSOL software is performed
45 based on the finite element method. The software runs the finite elements analysis together
46 using adaptive meshing and error control by a variety of numerical solvers.
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

2.2 Generating of the geometry

The geometry is based on the characteristics of the system used in the laboratory, in which the biomass is deposited in a cylindrical container with the dimensions indicates in Fig. 2.

The system is divided into three zones; Zone 1 is the feed injection zone, in this area there is no biomass and the feed flow is constant. Zone 2 the biomass is present, in this zone the interaction between the biomass and Cr(VI) solution occurs, these is considered as a saturated porous system. In the zone 3, there is no biomass here; it is when the Cr(VI) concentration value in the eluates is measured, to determine the concentrations of Cr(VI) sorbed in the biomass.

2.3. Mathematical model

The flow in the interstitial access from the biomass is calculated by solving the Navier Stokes equation and continuity which are written in the form:

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{g} \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -(\nabla \cdot \rho \mathbf{v}) \quad (2)$$

where ρ in the density [M/L³], \mathbf{v} is the velocity [L/t], t is the time [t], p is the pressure [M/Lt²], μ is the viscosity [M/Lt] and \mathbf{g} is the gravity [L/t²]. The equation used for the free flow in this simulation is obtained from equation (1), which is written as follows:

$$(-\nabla \cdot \mu (\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T)) + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} + \nabla p = 0 \quad (3)$$

where the density is considered constant and in the steady state equation the time dependent terms are eliminated (Bird *et al*, 2003). For the flow through the biomass (porous system), the Brinkman and the modified continuity equations for the porous systems are

$$-\nabla p - \frac{\mu}{k} \mathbf{v} + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{g} = 0 \quad (4)$$

$$\varepsilon \frac{\partial p}{\partial t} = -(\nabla \cdot \rho \mathbf{v}) \quad (5)$$

where ρ is the density [M/L³], \mathbf{v} is the velocity [L/t], t is the time [t], p is the pressure [M/Lt²], μ is the viscosity [M/Lt], \mathbf{g} is the gravity [L/t²], k is the permeability [L/t], ε is the porosity (the ratio between porous volume and total container volume). The equation used for the porous media flow in this simulation is obtained from equation 4, which is written as follows:

$$\left(-\nabla \cdot \frac{\mu}{\varepsilon} (\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T) \right) - \left(\frac{\mu}{k} \mathbf{v} + \nabla p \right) = 0 \quad (6)$$

where the density is considered constant and for steady state equation the time dependent terms has been eliminated. The steady state equations (2, 3, 5 and 6) are solved according with the experimental methodology. Cr(VI) transport and its sorption through the biomass are calculated by solving the transport equations. The Freundlich isotherm solution is written as follow:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial c_p}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot [-\varepsilon D_L \nabla c + \mathbf{v}c] = R_L + R_p + S_c \quad (7)$$

$$c_p = K_F c^N, \quad \frac{\partial c_p}{\partial c} = N K_F c^{N-1} \quad (8)$$

where ε is the porosity, c is the solute concentration [M/L³], t is the time [t], ρ_b is the density of the porous medium [M/L³], c_p is the concentration of the solute sorbed in the biomass (the mass amount of solute sorbed per unit of biomass), v is the velocity [L/t], D_L is the hydrodynamic dispersion tensor, K_F and N are constants of Freunlich isotherms (COMSOL 2008). The equation used for flow in porous medium in this simulation is obtained from equation (7), which is written as follows:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial c_p}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot [-\varepsilon D_L \nabla c + \mathbf{v}c] = 0 \quad (9)$$

where the reaction terms are removed if there are no chemical reaction.

2.4 Constants

The values of the constants were obtained according with the results from the physicochemical characterization of the biomass and the interaction between the Cr(VI) as a solute-biomass to determine the sorption rate, see Table 1.

2.5 Definition of initial and boundary conditions

The initial and boundary conditions are the follow: for $t = 0$, $c = 0$ and $c_p = 0$ and the boundary conditions are shown in Fig. 3, where $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, R is the radius of the cylinder, see Fig. 2, v is the velocity, n is a unit vector normal to the plane, N is the total flux of Cr(VI), V_{\max} is the feed velocity (Table 1), U_{chns} is the velocity calculated by the Navier Stokes equation, C_{in} is the initial concentration of Cr(VI) (Table 1), p is the pressure, c is the Cr(VI)

1
2
3 concentration in the solution, c_p is the solute concentration sorbed in the biomass, z is the
4
5 coordinate in the xyz plane and t is the time.
6
7

8 9 10 **2.6 Mesh and running solution**

11 The quality of the mesh plays a significant role to achieve accurate results without
12 unnecessary computational demand. The cell shape and cell size have an important effect on
13 the accuracy and stability of the numerical solution. The very fine meshes can obtain more
14 accurate results of solution but will cost higher computer memory and central processing unit
15 time. (Esfandian *et al.*, 2017). The mesh elements are prism and we use for the Navier-Stokes
16 equation a total of 34 393 elements (Fig. 1). The solution of the model was obtained with the
17 COMSOL Multiphysics software version 3.5a. This software uses the finite element method
18 for the discretization of the partial differential equations. The finite element method is one of
19 the most popular mathematical techniques used in decades, and it is employed in popular
20 modeling software is commonly used to solve partial differential equations in systems
21 possessing complex geometries (Qian *et al.*, 2012).
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38

39 **3. Results and discussion**

40
41 In Fig. 4 we present the velocity field at the entrance of the system and in the region occupied
42 by the biomass that is represented as a porous system. The velocity field is deviates when the
43 Cr(VI) solution gets in contact with the biomass because the porosity change and the
44 permeability is modified.
45
46
47
48
49

50
51 The input and output speed is shown in Fig. 5. The results indicate that the velocity is greater
52 in the center and zero on the walls. In the first case (Fig. 5a), the velocity field is uniform; the
53 Cr(VI) solution is injected at a constant rate around the entire surface.
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 Fig. 5b shows speed values larger than the maximum speed entry value due to the decrease in
4 the cross-sectional area, as well as a more uniform profile. The multiple core measurement at
5 the outlet column permitted an estimation of the velocity fluctuations. Due to different steady
6 state infiltration rates, the water content distribution in the non-living biomass column varied
7 with depth. In the central region the velocity is greater than near the walls, this behaviour is
8 correlated with Fig. 4 that indicates that in the core the velocity is greater and so the Cr(VI)
9 sorption is probably lower due of the lower Cr(VI)-biomass interaction time. On the other
10 hands, on the walls, the biomass has more interaction time with the solute, because the
11 velocity of interaction is lower or the interstitial water is saturating the pores.
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22

23 The velocity field of the porous biomass is shows in Fig. 6. These results indicate that
24 the pores of the biomass were saturated by the Cr(VI) solution, and then the fluid velocity
25 diminishes through the biomass column, causing that the outlet velocity also decreases. Thus,
26 higher values are obtained at the fluid outlet due of the pressure difference between the input
27 and output of the porous medium.
28
29
30
31
32
33

34 Solving the transport equation using the velocity field obtained previously, it was
35 simulated the Cr(VI) transport system and its sorption onto maize cane biomass. Fig. 7 shows
36 the biomass saturation time evolution during the Cr(VI) solution transport through the system
37 at 5, 30, 60, 90 and 125 minutes. In the same Fig. 7 it was observed that the Cr(VI)
38 concentration is not present at the bottom of the column, but it increases when it is
39 transporting through the maize cane biomass. At 60 minutes is observed the Cr(VI) transport,
40 the Cr(VI) is sorbed on the biomass, in the upper of the biomass column; the system is
41 getting saturated depending upon the Cr(VI) concentration transport. The Cr(VI)
42 concentration in the solution increases because the biomass is reaching its Cr(VI) saturation
43 or the Cr(VI) concentration in the solution decreases through the biomass because it is sorbed
44 by the biomass. Finally, at 125 minutes the biomass reaches its Cr(VI) saturation, the
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 concentration is constant; the biomass is saturated and already does not sorbs Cr(VI) from
4
5 solution.
6

7
8 Various mathematical models have been developed to predict the dynamic behaviour
9
10 of sorption column studies (Volesky, 2003; Naja and Volesky, 2006). In this case, the
11
12 experimental and simulated breakthrough curves for Cr(VI) sorption are shown in Fig. 8.
13
14 Comparison between experimental and simulated breakthrough curves showed good
15
16 agreement of predicted software COMSOL values, which indicates that the chosen models
17
18 are suitable for explain the Cr(VI) sorption during the interaction between the biomass and
19
20 the Cr(VI) solution.
21

22
23 According to breakthrough curves obtained with maize cane biomass, the point of rupture
24
25 and saturation in the vertical flow for experimental and simulated system are given in Table
26
27 2. This indicates a greater capacity of sorption in vertical flow and that the COMSOL
28
29 simulation is able to represent the dynamic conditions observed in a biomass-column test.
30
31

32 33 34 35 **4. Conclusions**

36
37
38 Model the transport of Cr(VI) in unsaturated porous media composed of *maize cane* biomass
39
40 enhances our understanding of the fundamental physical behaviour of hydrodynamic flows
41
42 and mass transfer in the channels of packed beds. Performing computational modelling
43
44 reduces the time needed to design and develop adsorption systems because many physical
45
46 parameters can be tested theoretically prior to the device fabrication. Data obtained from
47
48 simulations can be used to validate experimental data, thereby providing a theoretical
49
50 explanation of the performance of a system. Cr(VI) concentration measurements as obtained
51
52 from experiments during the solute-biomass interaction were used for the simulation of the
53
54 hydrodynamic dispersion. COMSOL software was proved to be an effective numerical tool to
55
56
57
58
59
60

1
2
3 describe the transport and adsorption phenomena of the Cr(VI) adsorption in fixed bed
4
5 column. Good agreement between the experimental results and the predicted theoretical
6
7 breakthrough curves was observed. The computational fluid dynamics prediction can be used
8
9 for analysing the experimental study of the sorption process in packed bed.
10
11

12 13 14 **References**

15
16 Asuquo E. D., Martin A. D. (2016). Sorption of cadmium (II) ion from aqueous solution onto
17
18 sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) peel adsorbent: Characterisation, kinetic and isotherm
19
20 studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4:4207-4228.
21
22

23
24
25 Basak P (1977) Non-Darcy Flow and Its Implications to Seepage Problems, *Journal of the*
26
27 *Irrigation and Drainage Division, American Society of Civil Engineers*, 103:459
28
29

30
31
32 Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN (2003) Fenómenos de transporte. Editorial reverté. 3-11,
33
34 3-5, 4-29
35
36

37
38 *COMSOL, Earth Science Module User's Guide*, ©1998–2008 by COMSOL AB.
39
40

41
42
43 Economou-Eliopoulos M., Frei R., Atsarou C. (2014). Application of chromium stable
44
45 isotopes to the evaluation of Cr(VI) contamination in groundwater and rock leachates
46
47 central Euboea and the Assopos (Greece). *Catena*. 122:216-228.
48
49

50
51
52 Esfandian H., Samady-Maybodi A., Khoshandam B., Parvini M. (2017). Experimental and
53
54 CFD modeling of diazinon pesticide removal using fixed bed column with Cu-modified
55
56 zeolite nanoparticle. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*.75:164-173.
57
58
59
60

1
2
3
4
5 Marín-Allende M. J., Romero-Guzmán E. T., Ramírez-García J. J., Reyes-Gutiérrez L. R.

6
7 (2016). Chromium(VI) removal from aqueous médium by maize cane and agave bagasse

8
9 biomasses. Particulate Science and Technology on line.

10
11 <http://dx.doi.org/10.1080/02726351.2016.1194350>

12
13
14
15
16 Naja G, Volesky B (2006) Behavior of the mass transfer zone in a biosorption column,

17
18 Environ. Sci. Technol. 40:3996-4003.

19
20
21
22
23 Owalude S. O., Tella A. C. (2016). Removal of hexavalent chromium from aqueus solutions

24
25 by adsorption on modified groundnut hull. Beni-Suef University Journal of basic and

26
27 applied sciences. 5:377-388.

28
29
30
31
32 Polowczyk I., Urbano B. F., Rivas B. L., Bryjak M., Kabay N. (2016). Equilibrium and

33
34 kinetic study of chromium sorption on resins with quaternary ammonium and N-methyl-

35
36 D-glucamine groups. Chemical Engineering Journal. 284:395-404.

37
38
39
40
41 Qian w., Wu J., Yang L., Lin X., Chen y., Chen X. et al.(2012). Computational simulations of

42
43 breakthrough curves in cAMP adsorption process in ion-exchange bed under

44
45 hydrodynamic flow. Chemical Engineering Journal. 197:424-434.

46
47
48
49 Ullah I., Nedeem R., Iqbal M., Manzoor Q. (2013). Biosorption of chromium onto native and

50
51 immobilized sugarcane bagasse waste biomass. Ecological Engineering. 60:99-107.

1
2
3 Volesky B (2003) Biosorption: Application aspects – process simulation T. Hydrometallurgy
4
5 71:179-190
6
7
8

9
10 Wang S., Choi J.H. (2013). Simulating fate and transport of chromium in saturated
11
12 sediments. Applied Mathematical Modelling. 37:102-111.
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6 Table 1. Values of the constants obtained by experimental procedures (Marín *et al.*, 2016).
7

8 Table 2. Breakthrough and saturation points of process sorption in maize cane biomass.
9
10

11 12 13 14 15 16 **FIGURE CAPTIONS**

17
18 Figure 1. Mesh for the simulation.

19
20 Figure 2. Geometry, dimensions and zone subdomains used for the simulation.

21
22 Figure 3. Initial and boundary conditions for the Cr(VI) sorption simulation.

23
24 Figure 4. Flow lines simulation on column.

25
26 Figure 5. Input and output velocity field.

27
28 Figure 6. Cr(VI) solution; velocities in biomass.

29
30 Figure 7. Transport of the arsenic solution in biomass, through the time, (kg/m^3).

31
32 Figure 8. Experimental and predicted breakthrough curves of Cr(VI) sorption in a fixed
33
34
35
36 column of biomass (*maize cane*) in vertical flux.
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

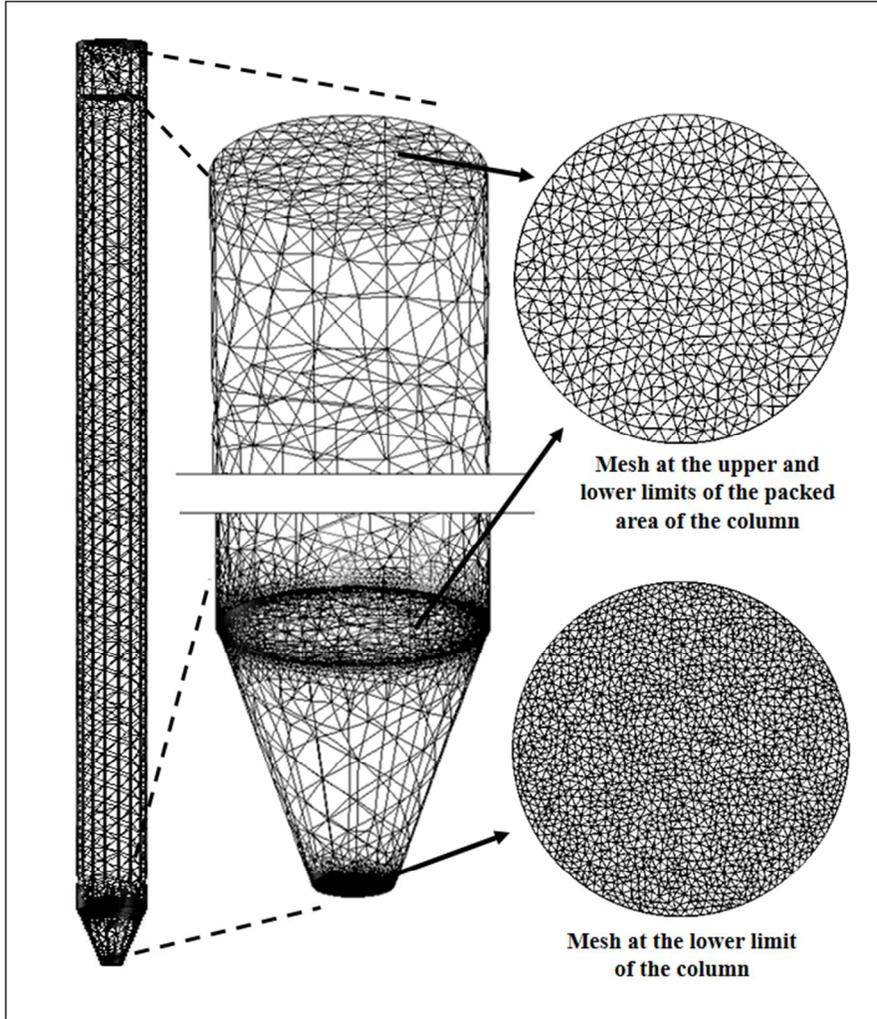


Figure 1. Mesh for the simulation.

190x254mm (96 x 96 DPI)

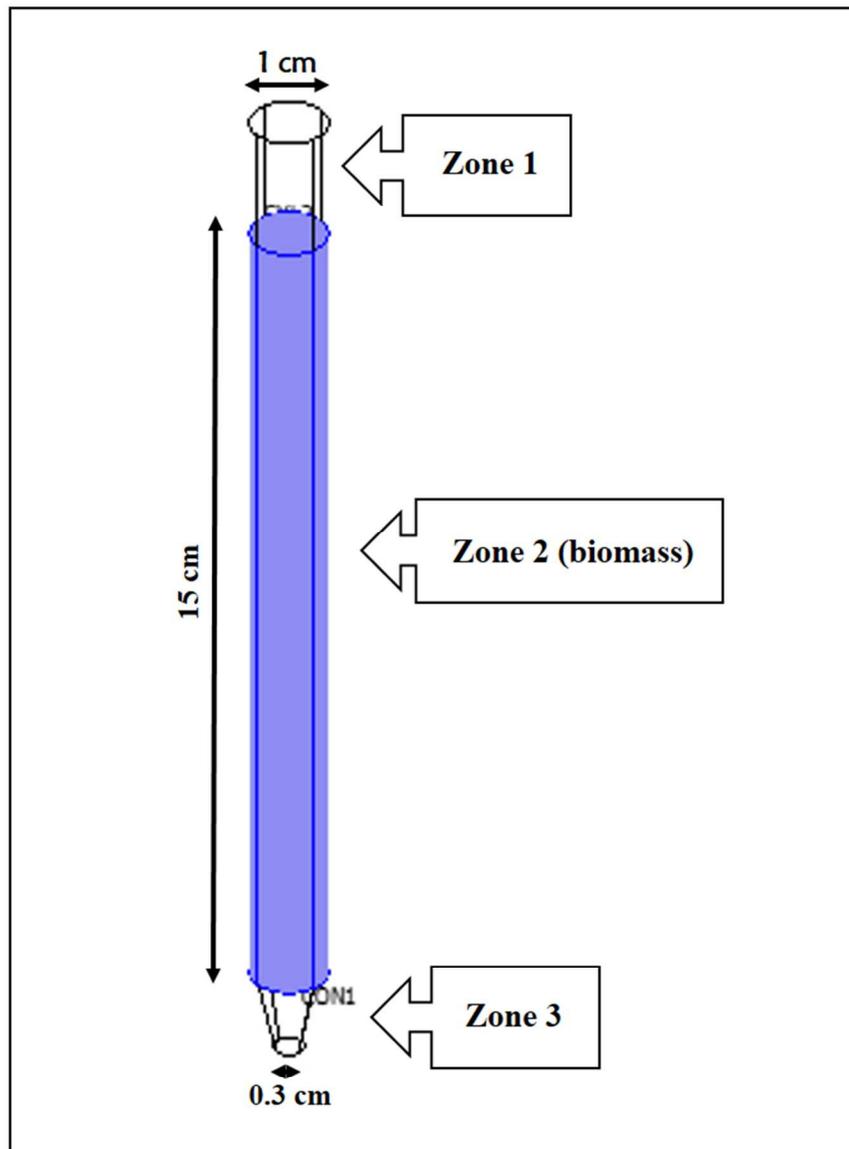


Figure 2. Geometry, dimensions and zone subdomains used for the simulation.

190x254mm (96 x 96 DPI)

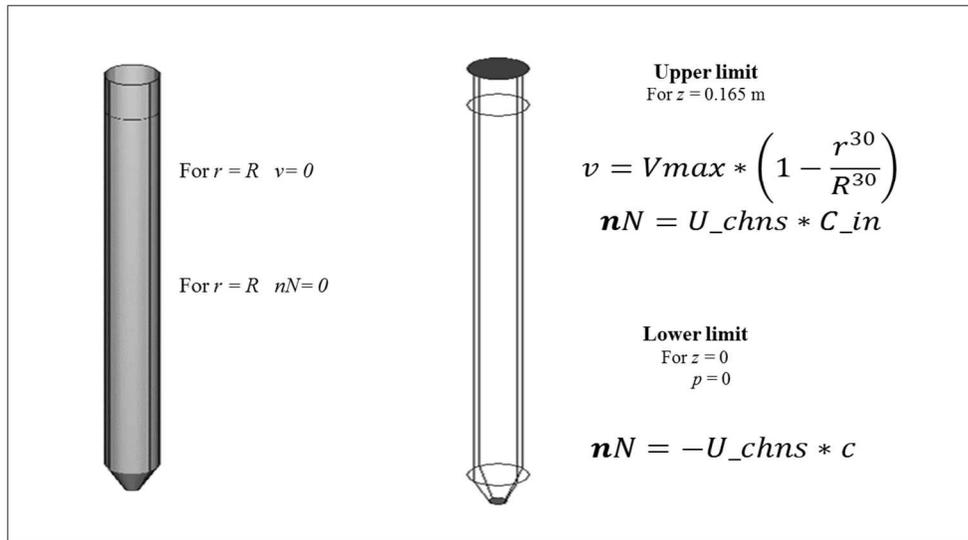


Figure 3. Initial and boundary conditions for the Cr(VI) sorption simulation.

338x190mm (96 x 96 DPI)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

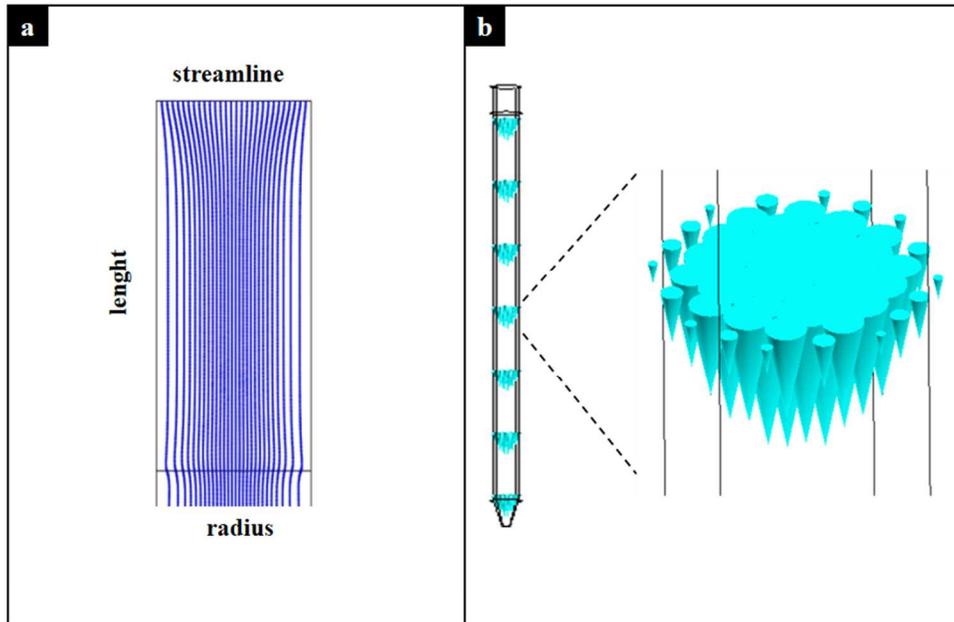


Figure 4. Flow lines simulation on column.

254x190mm (96 x 96 DPI)

Review Only

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

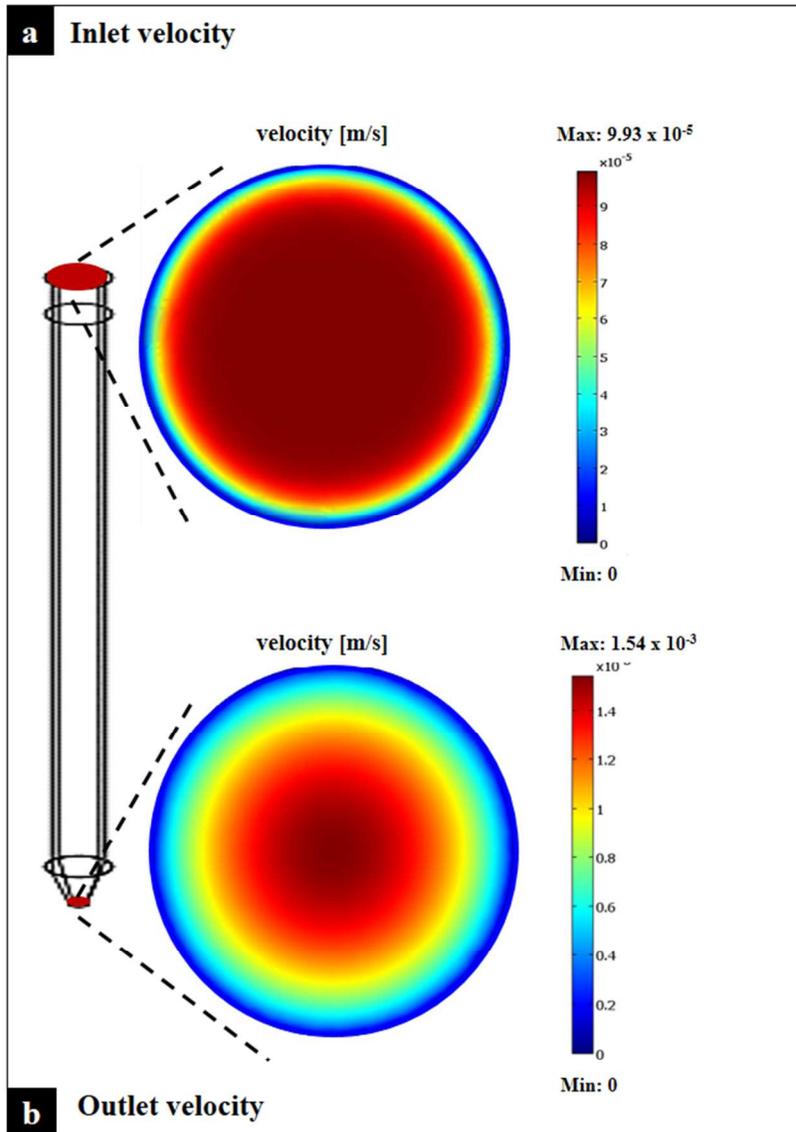
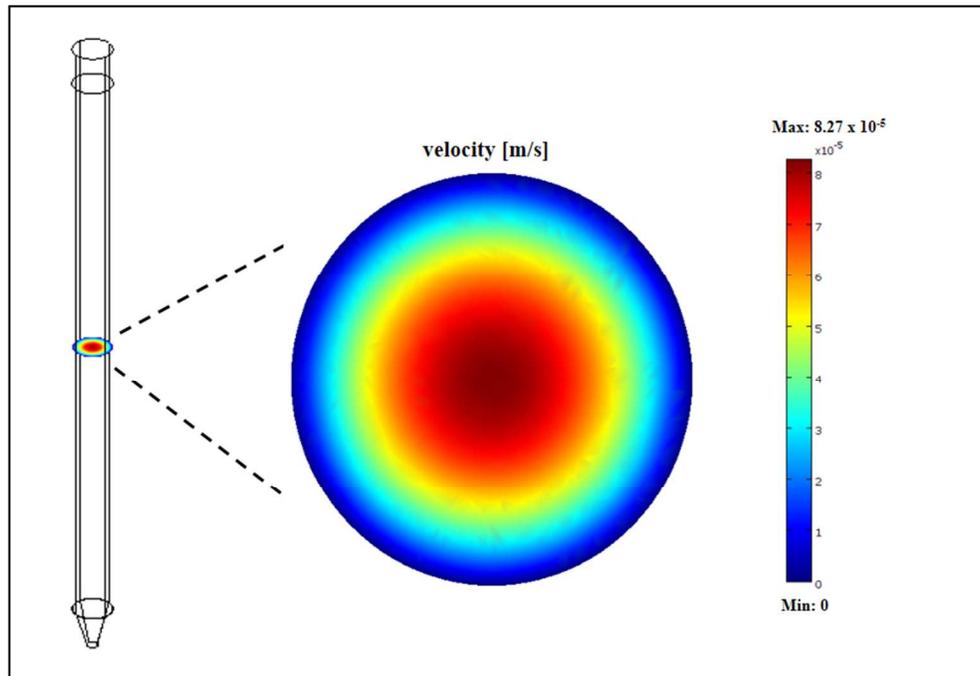


Figure 5. Input and output velocity field.

190x254mm (96 x 96 DPI)



32 Figure 6. Cr(VI) solution; velocities in biomass.

33
34 254x190mm (96 x 96 DPI)

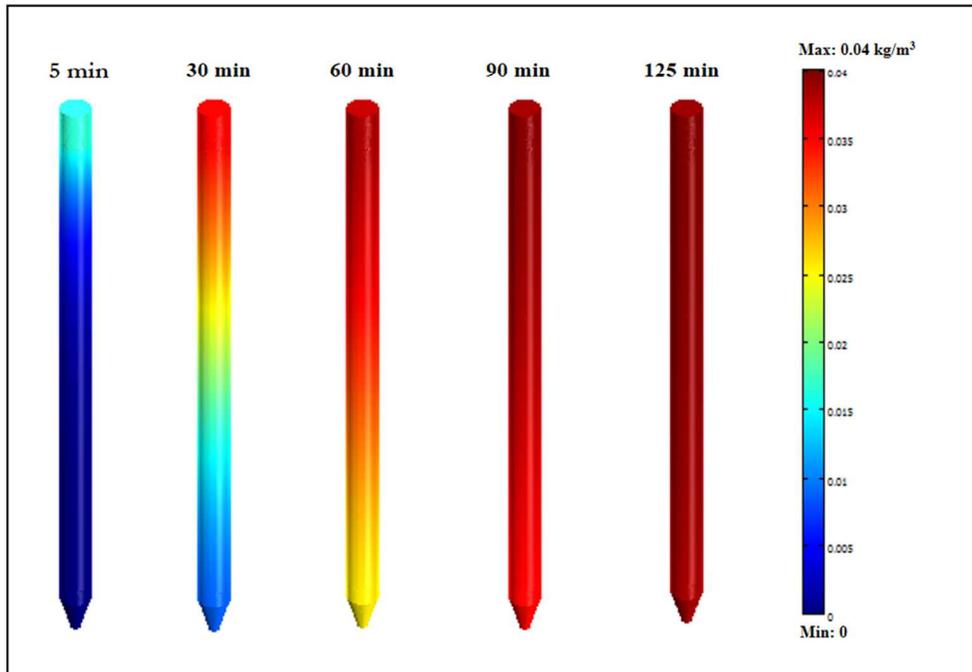


Figure 7. Transport of the arsenic solution in biomass, through the time, (kg/m³).

254x190mm (96 x 96 DPI)

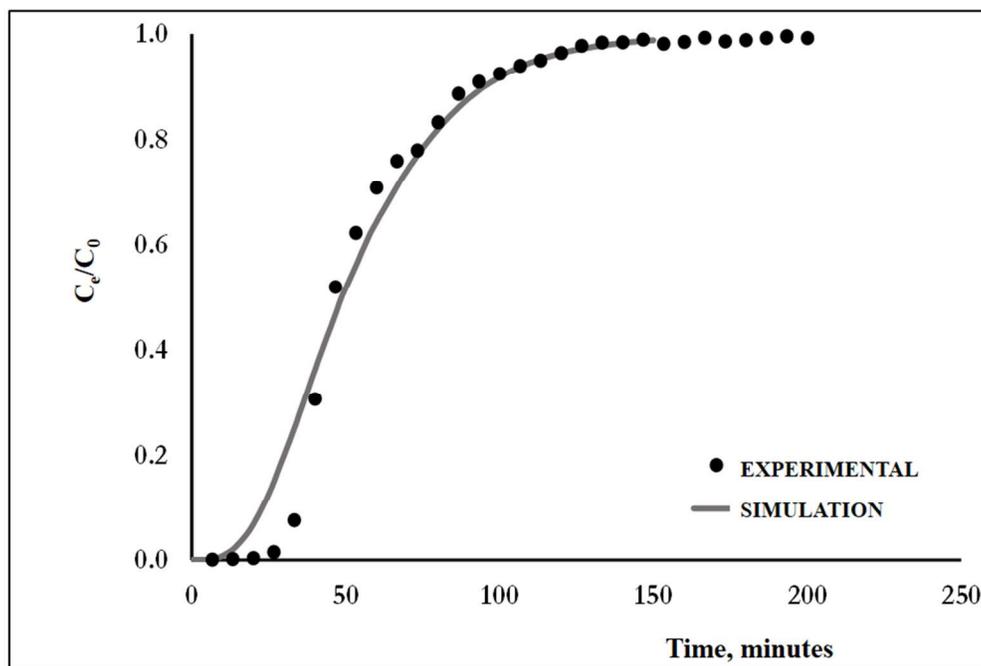


Figure 8. Experimental and predicted breakthrough curves of Cr(VI) sorption in a fixed column of biomass (maize cane) in vertical flux.

254x190mm (96 x 96 DPI)

Table 1. Values of the constants obtained by experimental procedures (Marín *et al.*, 2016).

Constants		Value
ρ_s	Biomass density	0.072 kg/m ³
ε	Porosity	0.76%
k_s	Permeability	1.4e-4 m/s
K_F	Freundlich constant	0.907 mg/g
N	Freundlich isotherms exponent	2.015
α_1	Longitudinal dispersivity	0.03 m
α_2	x Transversal dispersivity	0.005 m
α_3	y Transversal dispersivity	0.005 m
C_{in}	Feed concentration	0.04 kg/m ³
V_{max}	Feed velocity	0.45 mL/min

Table 2. Breakthrough and saturation points of process sorption in maize cane biomass.

Biomass	Process	Procedure	Breakthrough point, minutes	Saturation point, minutes
Maize cane	Sorption	Experimental	12	125
		Simulated	27	1251

For Peer Review Only