

A Bayesian framework for the analysis of column adsorption models

Jimena B. Dima^{1,2}  and Mariano A. Ferrari^{1,3} 

¹ Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco

² Instituto de Biología de Organismos Marinos - CONICET

³ Centro para el Estudio de Sistemas Marinos - CONICET

Resumen During the column adsorption process, contaminated water flows through the adsorbent bed, where contaminants are transferred from the water to the adsorbent until saturation is reached. Beyond this point, the effluent is no longer retained within the column. The evolution over time of the relative concentration at the column outlet is known as the breakthrough curve, which describes the columns performance. In this work, we propose a Bayesian framework to fit different models that describe breakthrough curves and to estimate their parameters. As a preliminary study, three models were selected and calibrated using experimental laboratory data, yielding posterior distributions for both the fitting parameters and the dynamic variables of each model. The sampling routines for the posterior distributions, as well as the other comparison and simulation functions, were programmed in R.

Keywords: Bayesian framework , adsorption column , breakthrough curve

Un marco bayesiano para el análisis de modelos de adsorción en columnas

Resumen Durante el proceso de adsorción en columnas, el agua contaminada fluye a través de un lecho adsorbente. Los contaminantes se transfieren desde el agua al adsorbente hasta alcanzar el punto de saturación, donde el efluente ya no es retenido dentro de la columna. La evolución en el tiempo de la concentración relativa del efluente a la salida de la columna es lo que se conoce como curva de ruptura y describe el rendimiento de la columna. En este trabajo proponemos un marco bayesiano que permite ajustar distintos modelos que existen en la literatura para describir curvas de ruptura y estimar sus parámetros. Como estudio preliminar, se seleccionaron tres modelos que fueron calibrados con datos experimentales de laboratorio, obteniendo distribuciones a posteriori tanto para los parámetros de ajuste como para las variables dinámicas de cada modelo. Este enfoque permitió, además, comparar los modelos y simular el comportamiento de la columna para diferentes condiciones operativas. Las rutinas de muestreo de las distribuciones a posteriori, así como las demás funciones de comparación y simulación, fueron programadas en R.

Keywords: enfoque bayesiano, columna de adsorción, curva de ruptura

1. Introducción

Existen varios procesos aplicados al tratamiento de aguas contaminadas, siendo el proceso de adsorción uno de los más utilizados por su versatilidad. La columna de adsorción de lecho fijo es un sistema continuo donde se introduce la solución de alimentación al inicio de la columna, llevándose a cabo el proceso de transferencia de masa entre una fase móvil (absorbible/contaminante) y otra que se encuentra fija (adsorbente). Durante el funcionamiento de la columna el lecho adsorbente va perdiendo su capacidad hasta alcanzar un punto de saturación, donde el contaminante ya no es retenido dentro de la columna.

La evolución en el tiempo de la concentración relativa del effluente a la salida de la columna se conoce como curva de ruptura y describe el rendimiento de la columna. Modelar la curva de ruptura es un componente esencial en los estudios de adsorción, ya que permite comprender la dinámica del proceso y constituye la base para el escalado de la columna. En este trabajo proponemos un marco bayesiano que permite ajustar distintos modelos que existen en la literatura para describir curvas de ruptura. El enfoque bayesiano se aplica en diversas áreas de la ciencia, como la economía, la salud y la biología; sin embargo, sus aplicaciones en sistemas de ingeniería química son escasas (Kalyanaraman et al., 2020). La estadística bayesiana incorpora el concepto de confianza, funciona bien con datos dispersos y el modelo y los resultados son altamente interpretables y fáciles de comprender (Gelman et al., 2013).

2. Metodología

Modelos de la curva de ruptura. Consideraremos en este trabajo tres modelos alternativos para describir la curva de ruptura $Cr(t)$ que llamaremos modelo *Logístico*, *Normal* y *MDR*, de dosis-respuesta modificado, respectivamente. Cada uno de estos modelos tiene dos parámetros de ajuste, a y b , que a su vez pueden relacionarse con las condiciones operativas de la columna y ciertas variables dinámicas relacionadas con el proceso de adsorción. En el Cuadro 1 se muestra la ecuación de la concentración relativa asociada a cada modelo, las variables dinámicas y su relación con los parámetros de ajuste (Chu, 2020; Dima et al., 2020; Yan et al., 2001).

Distribuciones a posteriori y comparación de los modelos. Dada una serie de observaciones experimentales de la concentración relativa $\{C_i\}$ tomadas en los tiempos $\{t_i\}$, utilizaremos una función de verosimilitud Normal, asumiendo errores homocedásticos, para compararla con las proyecciones del modelo $Cr(t_i|a, b)$, dados los parámetros de ajuste a y b . En consecuencia el logaritmo de la función de verosimilitud puede calcularse como:

$$\text{Log}L(a, b|\{C_i\}) = \sum \ln(f_N(C_i|Cr(t_i|a, b), \theta)) ,$$

dónde $f_N(x|Cr, \theta)$ corresponde la densidad de una distribución normal con media Cr y desviación estándar θ , de modo que θ es un nuevo parámetro que representa el error del modelo considerado.

Cuadro 1. Modelos de la curva de ruptura.

Modelo	Parámetros de ajuste	Variables dinámicas
Logístico $Cr = \frac{1}{1 + \exp(a - bt)}$	$a = k_{BA} N_0 \frac{h}{u}$ $b = k_{BA} C_0$	$k_{BA} (cm^3/mg \min)$: coeficiente del modelo. $N_0 (mg/cm^3)$: capacidad de adsorción por unidad de volumen.
Normal $Cr = 1 - F_N(a - bt)$	$a = \frac{h}{\sigma_a}$ $b = \frac{v_d}{\sigma_a}$	$v_d (cm/min)$: velocidad del frente de adsorción. $\sigma_a (cm)$: desviación estándar de la posición del frente de adsorción.
MDR $Cr = 1 - \frac{1}{1 + \exp(b \ln t - a)}$	$a = k_{YV} \ln(\frac{C_0 A u}{q_0 M})$ $b = k_{YV}$	k_{YV} : coeficiente del modelo. $q_0 (mg/g)$: capacidad de adsorción por unidad de masa.
<i>Condiciones operativas:</i> concentración inicial $C_0 (mg/cm^3)$, flujo lineal $u (cm/min)$, altura $h (cm)$, área $A (cm^2)$, masa $M (g)$.		

Para obtener las distribuciones a posteriori tanto de los parámetros de ajuste como del error se corrió un muestreo de Gibbs (MCMC), utilizando un algoritmo Metrópolis en cada distribución condicional. Se asumieron, en este primer estudio, distribuciones a priori uniformes en los siguientes rangos: $[0, 100]$ y $[-100, 100]$ para los parámetros a y b respectivamente, en todos los modelos, y $[0, 0.1]$ para θ . El muestreo de cada modelo fue programado en R (R Core Team, 2026). Se corrieron 100 mil simulaciones descartando las primeras 10 mil y refinando cada 10 muestras para obtener finalmente un muestreo de la distribución de probabilidad de cada parámetro conformado por 9000 valores. A partir de las distribuciones a posteriori de los parámetros se pudieron obtener las distribuciones de toda la curva de ruptura y de las variables dinámicas asociadas a cada modelo, utilizando las relaciones expresadas en el Cuadro 1.

El desempeño de cada modelo se evaluó a través del parámetro de error estimado (θ) y su valor de DIC, *Deviance information criterion* (Spiegelhalter et al., 2002), en el que un menor valor de DIC corresponde a un mejor desempeño del modelo. Por último, a partir de las distribuciones a posteriori de las variables dinámicas de cada modelo, se proyectaron curvas de ruptura correspondientes a una columna con el doble de altura y masa.

3. Resultados

Para aplicar los modelos considerados y estimar las distribuciones a posteriori se utilizaron datos de adsorción de Cromo VI en una columna empaquetada con partículas de Quitosano, como se detalla en Dima et al., 2020. La columna analizada en este trabajo tenía las siguientes condiciones operativas: $C_0 = 0.15 mg/cm^3$, $u = 0.95 cm/min$, $h = 1.5 cm$, $A = 3.14 cm^2$ y $M = 0.42 g$.

En el Cuadro 2 se muestran las medianas e intervalos de credibilidad del 95 % correspondientes a las distribuciones a posteriori de los parámetros y variables de cada modelo, así como el valor de DIC asociado. El modelo Logístico muestra el menor valor en el parámetro de error θ , seguido por el modelo Normal y el MDR.

Este orden en el desempeño de los modelos se observa también al considerar el valor de DIC.

Las trazas del muestreo de Gibbs mostraron un comportamiento satisfactorio para este estudio preliminar, sin embargo se observó un nivel de auto-correlación que debería ser analizado en futuras aplicaciones. Asimismo, el tamaño efectivo de muestra para el parámetro de error fue cercano a 2000, para los modelos Normal y Logístico e inferior a 600 para MDR.

Cuadro 2. Estimación de parámetros y comparación de los modelos.

Modelo	Parámetros	Variables	DIC
Logístico	$a = 4.754$ (3.823, 5.935) $b = 0.037$ (0.028, 0.048) $\theta = 0.029$ (0.019, 0.051)	$k_{BA} = 0.247$ (0.186, 0.323) $N_0 = 12.17$ (11.53, 13.12)	-48.43
Normal	$a = 2.785$ (2.228, 3.611) $b = 0.022$ (0.016, 0.030) $\theta = 0.033$ (0.022, 0.057)	$v_d = 0.012$ (0.011, 0.013) $\sigma_a = 0.539$ (0.415, 0.673)	-45.90
MDR	$a = 18.00$ (11.10, 24.53) $b = 3.688$ (2.191, 5.095) $\theta = 0.038$ (0.025, 0.066)	$k_{YV} = b$ $q_0 = 141.0$ (129.7, 172.0)	-41.78

En la Figura 1 se observan las distribuciones a posteriori de la curva de ruptura de cada modelo así como una aproximación de la densidad a posteriori del error.

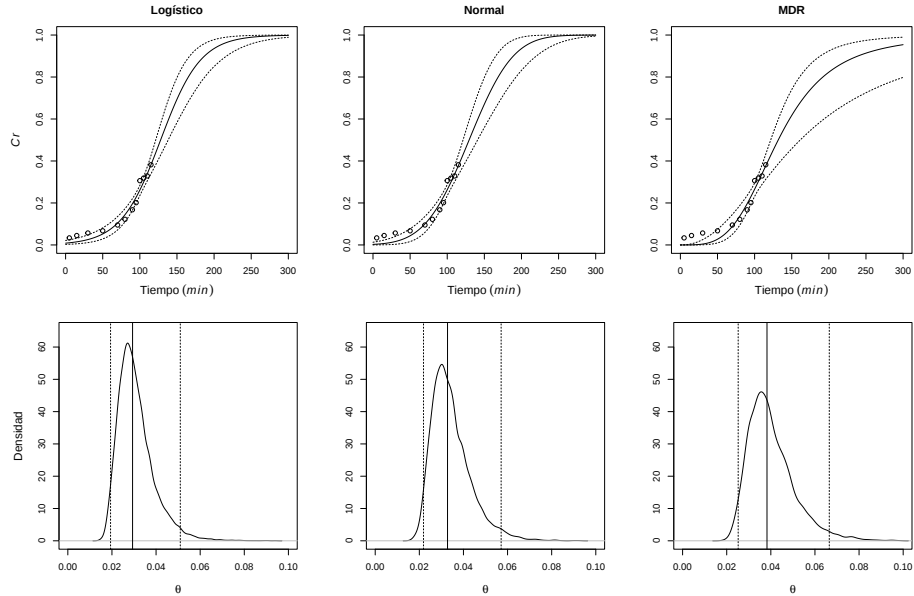


Figura 1. Estimación a posteriori de la curva de ruptura, mediana (línea llena) e intervalo de credibilidad del 95 % (línea punteada), y densidad a posteriori del parámetro de error θ asociado, para cada modelo.

Por último, al analizar las proyecciones de los modelos para una curva con el doble de altura y masa (Figura 2) se observa la potencia del enfoque Bayesiano,

que permite proyectar tanto la concentración media como la incertidumbre asociada. Las proyecciones de los modelos Logístico y Normal son muy similares, diferenciándose del modelo MDR, debido principalmente a la forma en que las variables intervienen en la función del modelo al proyectar el escalado.

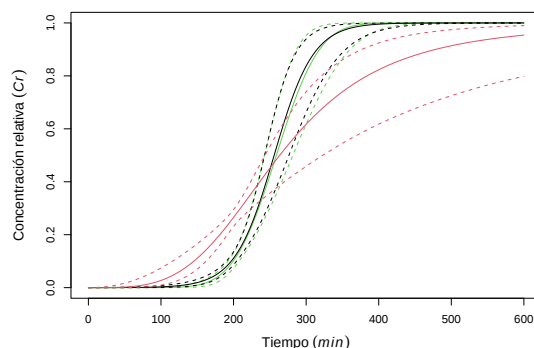


Figura 2. Curva de ruptura proyectada para una columna con el doble de altura y masa que la columna original, para cada uno de los modelos considerados: Logístico (negro), Normal (verde) y MDR (rojo).

4. Conclusión

El marco Bayesiano desarrollado resultó ser una herramienta útil para analizar, comparar y proyectar modelos de la curva de ruptura. El trabajo a futuro prevé la mejora de los algoritmos utilizados, la incorporación de otros modelos, uso de distribuciones a priori de los parámetros y otros modelos de error.

Referencias

- Chu, K. H. (2020). Breakthrough curve analysis by simplistic models of fixed bed adsorption: In defense of the century-old Bohart-Adams model. *Chem. Eng. J.*, 380, 122513. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122513>
- Dima, J. B., Ferrari, M., & Zaritzky, N. (2020). Mathematical Modeling of Fixed-Bed Columns Adsorption: Hexavalent Chromium onto Chitosan Flakes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59(34), 15378-15386. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02004>
- Gelman, A., Carlin, J. B., Stern, H. S., Dunson, D. B., Vehtari, A., & Rubin, D. B. (2013). *Bayesian Data Analysis, Third Edition*. CRC Press.
- Kalyanaraman, J., Kawajiri, Y., & Realff, M. J. (2020). Bayesian Design of Experiments for Adsorption Isotherm Modeling. *Comput. Chem. Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.106774>
- R Core Team. (2026). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing. <https://www.R-project.org/>
- Spiegelhalter, D. J., Best, N., Carlin, B., & van der Linde, A. (2002). Bayesian Measures of Model Complexity and Fit. *J. R. Stat. Soc. B*, 64, 583-640.
- Yan, G., Viraraghavan, T., & Chen, M. (2001). A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 19(1), 25-43. <https://doi.org/10.1260/0263617011493953>