



CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DE
CONTAMINANTES EN MEDIOS ACUOSOS,
USANDO ADSORBENTES BASADOS EN ÓXIDOS
DE HIERRO

ALEXANDER VALENCIA ALVAREZ

Universidad de Antioquia
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Instituto de Física
Medellín, Colombia
2022



CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES EN
MEDIOS ACUOSOS, USANDO ADSORBENTES
BASADOS EN ÓXIDOS DE HIERRO

ALEXANDER VALENCIA ALVAREZ

Trabajo de grado presentado para optar al título de Físico

Asesor:

Ph.D. César Augusto Barrero Meneses

cesar.barrero@udea.edu.co.

Universidad de Antioquia
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Instituto de Física
Medellín, Colombia
2022

*Para mi familia
Para los que me concedieron apoyo y sabiduría*

*Yo que crecí dentro de un árbol
tendría mucho que decir,
pero aprendí tanto silencio
que tengo mucho que callar
y eso se conoce creciendo
sin otro goce que crecer,
sin más pasión que la substancia,
sin más acción que la inocencia,
y por dentro el tiempo dorado
hasta que la altura lo llama
para convertirlo en naranja.*

— Silencio, Pablo Neruda¹

¹ Neruda, P.: *Fin de mundo*. EDITORIAL LOSADA S.A., Buenos Aires, Argentina (1969), pág. 85.

AGRADECIMIENTOS

El pensamiento de crecer personal y académicamente, junto a la motivación de ser un profesional íntegro y competitivo para la sociedad, impulsó mi idea de elegir estudios superiores en un programa de pregrado perteneciente a la disciplina de las ciencias naturales. La ilusión, surgió proyectada como las utopías de mundos perfectos que se combinan con armonía en nuestra imaginación.

Aunque la perfección es objetivamente inalcanzable, tengo la certeza de que mi sueño se transformó en algo factible después de haber transitado un vasto camino. Ahora, es parte de la realidad y reposa en un espacio de mi mente, donde también prospera la expectativa de cultivar y atravesar nuevos horizontes que emergen naturalmente de la vida.

Agradezco a mi familia por su acompañamiento incondicional, por creer y confiar en mis convicciones, por comprender mi esfuerzo para concluir con agrado este reto particular de la vida; ya que las virtudes, los valores y principios heredados en el hogar, también fueron un motivo de inspiración. A mi madre por su sacrificio, por su ternura y su excelente actitud para brindarme su apoyo en todo momento.

A mi tutor, el profesor Cesar Barrero por su preciado desempeño, percibido en el amor por su labor. Su amabilidad, su atención, su apoyo, su paciencia, sus perspectivas y todo el conocimiento compartido, fueron trascendentales. Le agradezco por depositar su entera confianza en mi y por facilitarme las principales ideas y el material determinante para la elaboración de este trabajo de grado.

Al profesor Oscar Zapata del Instituto de Física porque lo recuerdo con gran aprecio. Es admirable su experiencia profesional y científica. Le agradezco su generosidad, su gentileza y los consejos que siempre dejaron visible su calidad humana.

A cada uno de los profesores de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, así como a los profesores de otras unidades académicas, quienes compartieron su valioso conocimiento conmigo y especialmente a todos aquellos que transmitieron parte de su sabiduría, despertando la curiosidad y el interés por el aprendizaje en las formas más etéreas y humildes posibles.

A mis amigos, a los compañeros de la universidad y a todas las personas que en algún sentido se cruzaron con esta aventura mostrando una absoluta disposición para entenderme, escucharme y explicarme. Gracias por su tolerancia y su consideración, independientemente del estado de ánimo y el curso de las situaciones. Les agradezco por su buena influencia y por las palabras que me permitieron observar el mundo de manera sensata y amena, mientras el tiempo avanzaba compartiendo y recordando.

A la Universidad de Antioquia; paraíso intelectual y cultural que me acogió para transformar mi mentalidad sin desvanecer mi esencia.

RESUMEN

La adsorción es un método ampliamente utilizado para la remoción de contaminantes del agua. En este método el adsorbente y la solución acuosa afectada por un contaminante, permanecerán en contacto por un tiempo limitado. Es importante conocer las características de las condiciones de equilibrio del sistema adsorbente/solución y también las características cinéticas. Estas últimas, permiten hacer una predicción de la rapidez de remoción de los contaminantes (o adsorbatos) utilizando los adsorbentes, lo que es un factor crucial para el diseño y operación de un sistema de adsorción efectivo en el tratamiento de aguas contaminadas.

Además de describir la rapidez o velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente, en ciertos casos la cinética también permite determinar el tiempo en que se alcanza un estado de equilibrio. Existen tres etapas generales en el proceso de adsorción: (i) la transferencia de masa del adsorbato desde la solución hacia la superficie externa del adsorbente, (ii) la difusión del adsorbato hacia los sitios de adsorción, y (iii) la adhesión o acoplamiento del adsorbato en la superficie del adsorbente. Los modelos de cinéticas de adsorción se pueden clasificar en dos grandes grupos: los modelos difusionales o de transferencia de masa de los contaminantes en solución y los modelos de adhesión o acoplamiento del adsorbato en la superficie del adsorbente. Un tercer grupo de modelos combinan la difusión y la adhesión.

En la literatura se han reportado muchos modelos de cinéticas de adsorción, pero solo unos pocos han sido utilizados por los investigadores para ajustar datos experimentales. En este trabajo se estudiaron por primera vez, 22 modelos de cinéticas de adsorción para dos sistemas, de los cuales 5 son modelos de difusión y 17 son de adhesión o acoplamiento. Solo se exploraron los modelos que pueden definirse mediante expresiones analíticas, mientras que los modelos teóricos cuyas expresiones se resuelven utilizando métodos numéricos no se consideraron.

Los sistemas en los que se revisó el funcionamiento de los modelos estudiados, son: akaganeítas adsorbiendo arsénico, antimonio y mercurio; y carbón activado adsorbiendo cromo. Los modelos de Bangham, multiexponencial, pseudo-primer orden de tipo fractal y modificado pseudo-n orden; fueron los que mejor describieron los procesos cinéticos de adsorción para los sistemas analizados.

Palabras clave: Akaganeíta, Cinéticas de adsorción, Difusión, Reacción.

ABSTRACT

Adsorption is a widely used method for the removal of pollutants from water. In this method the adsorbent and the aqueous solution affected by a pollutant will remain in contact for a limited time. It is important to know the characteristics of the equilibrium conditions of the adsorbent/solution system and also the kinetic characteristics. The latter allow a prediction to be made of the speed of removal of the pollutants (or adsorbates) using the adsorbents, which is a crucial factor for the design and operation of an effective adsorption system in the treatment of contaminated water.

In addition to describing the speed or rate of adsorption of the adsorbate on the adsorbent, in some cases kinetics also allows to determine the time in which an equilibrium state is reached. There are three general stages in the adsorption process: (i) the mass transfer of the adsorbate from the solution to the outer surface of the adsorbent, (ii) the diffusion of the adsorbate to the adsorption sites, and (iii) the adherence or coupling of the adsorbate to the adsorbent surface. The models of adsorption kinetics can be classified into two main groups: diffusional or mass-transfer models of pollutants in solution and the models of adhesion or coupling of the adsorbate on the surface of the adsorbent. A third group of models combine diffusion and adhesion.

Many models of adsorption kinetics have been reported in the literature, but only a few have been used by researchers to fit experimental data. In this work, 22 models of adsorption kinetics for two systems were studied for first time, of which 5 are diffusion models and 17 are adhesion or coupling models. Only models that can be defined by means of analytical expressions were explored, while theoretical models whose expressions are solved using numerical methods were not considered.

The systems in which the study models performance was reviewed, are: akaganeites adsorbing arsenic, antimony and mercury; and activated carbon adsorbing chromium. The Bangham, multiexponential, fractal-like pseudo-first-order and modified pseudo-n-order models were best described the kinetic processes for the systems analyzed.

Keywords: Akaganeite, Adsorption kinetics, Diffusion, Reaction.

CONTENIDO

Agradecimientos	i
Resumen	iii
Abstract	iv
Lista de figuras	vii
Lista de tablas	viii
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes	2
2 MODELOS DE CINÉTICAS	5
2.1 Definición	5
2.1.1 Diferencia entre adsorción y absorción	8
2.2 Modelos cinéticos de adsorción	8
2.2.1 Mecanismos de transferencia de masa	9
2.3 Modelos de adsorción difusionales	10
2.3.1 Boyd	11
2.3.2 Cranck	12
2.3.3 Cranck tiempos largos	12
2.3.4 Cranck tiempos cortos	13
2.3.5 Weber y Morris	13
2.3.6 Bangham	14
2.4 Modelos de adsorción basados en cinética de reacciones químicas . .	15
2.4.1 Pseudo-primer orden (*) (**)	17
2.4.2 Pseudo-segundo orden (*) (**)	18
2.4.3 Pseudo-n orden (*) (**)	19
2.4.4 Mixto de primer y segundo orden (*) (**)	20
2.4.5 Exponencial (*) (**)	21
2.4.6 Multiexponencial (*) (**)	22
2.4.7 Langmuir	22
2.4.8 Elovich	23
2.4.9 Avrami	24
2.4.10 Tangente hiperbólico	25
2.4.11 Modificado pseudo-n orden	26

3	METODOLOGÍA	27
3.1	Conjuntos de datos experimentales	28
3.1.1	Adsorción de arsénico, antimonio y mercurio	28
3.1.2	Adsorción de cromo	29
3.2	Optimización	30
3.2.1	Mínimos cuadrados no lineales	30
3.3	Criterios estadísticos	31
3.3.1	Coefficiente de determinación R^2	31
3.3.2	Raíz del error cuadrático medio $RMSE$	32
3.4	Procesamiento de datos	33
3.4.1	Codificación en Python	33
4	ANÁLISIS	38
4.1	Convergencia de los modelos	39
4.2	Adsorción basada en el proceso de difusión	40
4.2.1	Modelos excluidos	40
4.2.2	Modelo acertado	42
4.3	Adsorción basada en cinéticas de reacción superficial	44
4.3.1	Modelos excluidos	44
4.3.2	Modelos acertados	48
5	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	57
	BIBLIOGRAFÍA	59
	Apéndices	
A	DIFUSIÓN SUPERFICIAL	64
B	CINÉTICA QUÍMICA	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Adsorción y desorción sobre la superficie de un sólido	6
Figura 2	Esquema de las etapas en un proceso cinético de adsorción .	10
Figura 3	Ajuste de datos sensible al valor inicial de parámetros	37
Figura 4	Modelos difusionales	40
Figura 5	Modelo de Bangham	43
Figura 6	Modelos de reacción en su formulación clásica (*)	45
Figura 7	Modelos de reacción de tipo fractal (**)	46
Figura 8	Otros modelos de reacción	47
Figura 9	Modelo multiexponencial en su formulación clásica (*)	50
Figura 10	Modelo pseudo-primer orden de tipo fractal (**)	53
Figura 11	Modelo modificado pseudo-n orden	55

LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Comparación de la fisisorción con la quimisorción	7
Tabla 2	Parámetros óptimos modelo de Bangham	44
Tabla 3	Parámetros óptimos modelo multiexponencial ^(*) parte (i) .	51
Tabla 4	Parámetros óptimos modelo multiexponencial ^(*) parte (ii) .	52
Tabla 5	Parámetros óptimos modelo pseudo-primer orden ^(**)	54
Tabla 6	Parámetros óptimos modelo modificado pseudo-n orden . . .	56
Tabla 7	Leyes elementales de velocidad en cinética química	68

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de métodos para remover elementos tóxicos ó compuestos no deseables en aguas contaminadas es un tema de relevancia mundial.

Dentro de los diversos métodos que existen para remover contaminantes en medios acuosos, está el uso de adsorbentes de origen biológico y adsorbentes sintetizados usando óxidos y oxihidróxidos de hierro. Es muy importante entender y modelar los procesos físicoquímicos involucrados en la adsorción de contaminantes por partículas o moléculas adsorbentes, puesto que este conocimiento permite el perfeccionamiento de los métodos existentes o el desarrollo de nuevos procedimientos.

En la actualidad hay una gran variedad de modelos clásicos para analizar un proceso cinético de adsorción, entre los que se encuentran: (i) Boyd, (ii) Cranck, (iii) Cranck para tiempos largos, (iv) Cranck para tiempos cortos, (v) Weber y Morris, (vi) Bangham, (vii) pseudo-primer orden, (viii) pseudo-segundo orden, (ix) Langmuir, (x) Elovich [1-4], (xi) Avrami, (xii) mixto de primer y segundo orden [4, 5], y (xiii) pseudo-n orden [2, 6]. Otros modelos que se han propuesto recientemente son: (xiv) modificado pseudo-n orden [6], (xv) exponencial [3, 5], (xvi) multiexponencial [4, 7] y (xii) tangente hiperbólico [8].

Aunque estos modelos se pueden estudiar en sus formas no-lineales y lineales, aquí se han explorado por primera vez un total de 22 modelos en su forma no-lineal para dos tipos de sistemas de adsorción de contaminantes, partiendo del contexto teórico y conceptual que resulta ser de gran relevancia para comprender y discutir algunas de las razones por las cuales, diferentes modelos son idóneos para la descripción de determinado proceso cinético de adsorción.

En términos prácticos se desarrolló el análisis del fenómeno de adsorción, observado en experimentos previos donde se utilizaron como adsorbentes akaganeítas y carbón activado; a través de un programa computacional escrito en el lenguaje de programación Python. Para esto se utilizó la librería de herramientas y algoritmos matemáticos SciPy, junto a su módulo interno optimize y la función curve_fit, esta última, definida como una interfaz alternativa para el ajuste no lineal por mínimos cuadrados [9].

También se indicó el tipo de información numérica que puede extraerse del programa, asociada con los parámetros óptimos de cada modelo y los criterios estadísticos, tal como el coeficiente de determinación R^2 y la raíz del error cuadrático medio $RMSE$, los cuales fueron esenciales como método de análisis y ayudaron a especificar condiciones apropiadas para decidir respecto al tipo de modelos que tienen una mejor calidad y se ajustan eficientemente a los datos experimentales.

El programa computacional se aplicó a los datos experimentales obtenidos por el *Grupo de Estado Sólido* de la Universidad de Antioquia y también usando los datos de acceso público, presentados por el grupo de investigación *Materiales con Impacto* de la Universidad de Medellín.

En el *Grupo de Estado Sólido* han publicado dos artículos (ver Referencias [10, 11]), fundamentados en el estudio del proceso cinético de adsorción de contaminantes presentes en un medio acuoso, tal como los iones arsénico (III) y arsénico (V), antimonio (III) y mercurio (II), utilizando nano-adsorbentes de akaganeita. En el grupo de investigación *Materiales con Impacto* publicaron un artículo de datos, relacionado con el estudio de adsorción del ion cromo (VI) presente en agua y utilizando como adsorbente el carbón activado [12].

1.1 ANTECEDENTES¹

Algunos fenómenos que ahora se relacionan con la adsorción se conocían en la antigüedad. Las propiedades adsorbentes de materiales como la arcilla, la arena y el carbón vegetal, fueron utilizadas por los antiguos egipcios, griegos y romanos [13]; aunque los primeros estudios cuantitativos parecen haber sido reportados por el químico sueco C.W. Scheele en el año 1773, en donde trataba sobre la adsorción de gases a través de carbón vegetal y arcillas [14].

El término absorción, se utilizó inicialmente para distinguir el fenómeno general que describía a los líquidos y sólidos atrapando las moléculas de un gas [15]. Sin embargo, el término adsorción fue introducido en la literatura por el físico alemán H. Kayser en el año 1881, en sus investigaciones sobre la adsorción de gases que surgieron a partir de una propuesta del fisiólogo alemán E. du Bois-Reymond, uno de los fundadores de la electrofisiología experimental [16]. En los años siguientes, los términos isoterma y curva isotérmica se aplicaron a los resultados de las mediciones de adsorción realizadas a temperatura constante [17].

¹ Fragmentos del texto escrito, se consultaron en la Sección “1.2 Historical Aspects”, Referencia [13].

El químico alemán H. Freundlich, fue uno de los primeros en apreciar la importancia de las superficies en una estructura sólida y en 1907 propuso una relación matemática general para la isoterma, actualmente referida como la ecuación de adsorción de Freundlich [13].

En 1909 el químico canadiense J. W. McBain describe que en la mayoría de los casos la adsorción de gases por sólidos (adsorción de hidrógeno por carbón activado), parecía producirse primero mediante un proceso rápido, seguido de un proceso lento de difusión o absorción en el interior del sólido adsorbente. Propuso el término sorción para incluir ambos fenómenos de manera neutral, junto al fenómeno de oclusión; siendo muy utilizado recientemente cuando los procesos de adsorción y absorción no pueden diferenciarse de manera precisa [13, 15].

El término persorción también fue sugerido para aplicarse en sistemas con materiales altamente porosos, en los cuales ocurre la condensación capilar y donde el concepto de superficie puede ser confuso debido al tipo de contacto que hay entre las moléculas de gas adsorbidas y el sólido adsorbente. McBain señaló que existe una diferencia muy pequeña entre los fenómenos de absorción y adsorción en estos casos [15].

En su primer trabajo presentado en el año 1916, el físico y químico estadounidense I. Langmuir propuso que la adsorción en superficies líquidas y sólidas, implicaba normalmente la formación de una capa monomolecular, lo que supuso un nuevo enfoque para el estudio de las superficies mediante ideas que sirvieron de base para muchas de las investigaciones realizadas durante la primera mitad del siglo XX. Sus trabajos posteriores sobre la adsorción de gases y las monocapas insolubles, prepararon el camino para que se hicieran más progresos en la interpretación de la adsorción a partir de datos experimentales [13].

Adoptando un enfoque empírico, la expectativa de otros investigadores era determinar la etapa en la que comenzaba una adsorción multicapa, suponiendo que la monocapa completa se encontraba en un estado de empaquetamiento estrecho. En 1938 fue publicado el primer artículo sobre la teoría de Brunauer–Emmett–Teller (BET), para explicar la adsorción física de las moléculas de un gas sobre una superficie sólida. Esta teoría parecía tener una base sólida para la identificación de un punto preciso de la isoterma, interpretado como la etapa de finalización de la monocapa adsorbida y el inicio de la adsorción multicapa [13].

El método empírico BET formulado en la actualidad, no está basado esencialmente en el modelo teórico original, aunque ha sido considerado como un modelo excesivamente simplificado de adsorción multicapa y se convirtió en un procedimien-

to estándar para la determinación del área superficial específica de una amplia gama de polvos finos y materiales porosos [13]. Este método tiene ciertas limitaciones y su fiabilidad depende de la prescripción de determinadas condiciones que rigen su aplicación, tal como restricciones para evitar anomalías al obtener cantidades imaginarias en la magnitud de energía.

A principios de la década de 1930 se empezó a tomar conciencia de que se podía distinguir entre la adsorción física o *fisisorción* en la que intervienen las interacciones de van der Waals y la adsorción química o *quimisorción* en la que las moléculas adsorbidas están unidas por enlaces químicos. En 1932 el químico inglés H. S. Taylor introdujo el concepto de adsorción activada e intentó explicar el marcado aumento de la tasa de adsorción con el aumento de la temperatura en términos de la formación de enlaces superficiales [13].

El posterior mejoramiento de las técnicas de alto vacío, permitió establecer que la quimisorción de gases como el oxígeno, puede tener lugar muy rápidamente en superficies metálicas limpias [13].

En 1960 el estudio de numerosas variedades de carbones activados, desarrollado por el químico ruso M. M. Dubinin y sus colaboradores en Moscú, aportó pruebas para demostrar que el mecanismo de fisisorción no tiene un comportamiento idéntico para superficies con poros de diferentes dimensiones, inicialmente clasificados en tres grupos de acuerdo con su anchura: microporos, poros de transición (ahora denominados mesoporos) y macroporos [13]. Esta clasificación se ha estado perfeccionando bajo el mismo principio del estudio original, extendiéndola a otros niveles como el descrito por la escala nanoscópica.

En las últimas décadas se ha prestado mucha atención en la aplicación del análisis fractal a la ciencia de las superficies. Una superficie fractal, reemplaza el concepto de área superficial específica y en lo que corresponde a la fisisorción, el análisis fractal parece proporcionar un vínculo generalizado entre la capacidad de la monocapa adsorbida y el área molecular, sin imponer la restricción de comprender un área superficial absoluta. En este mismo contexto, el éxito del análisis fractal depende de su aplicación a adsorbentes no porosos bien definidos y a sólidos con poros de tamaño y forma uniformes [13].

MODELOS DE CINÉTICAS

A continuación se presenta una descripción general del proceso de adsorción y los diferentes tipos de modelos que son objeto de aplicación, en el ajuste de los datos experimentales registrados para los sistemas revisados en este trabajo.

2.1 DEFINICIÓN

La adsorción es el proceso mediante el cual los componentes de un gas, un líquido o un sólido inicialmente disueltos en una fase fluida, se adhieren o son retenidos durante cierto tiempo sobre una superficie en las proximidades de una interfase. Este proceso se establece por las fuerzas de atracción entre las moléculas o partículas del componente en el fluido y la superficie sólida del adsorbente. En determinadas condiciones, se produce un aumento apreciable de la concentración de un componente particular y el efecto global depende de la extensión de la zona cubierta por la interfase [13].

Cuando los componentes son adsorbidos el espesor de dicha interfase puede ser variable, es decir, puede estar formado por una capa monomolecular o por una capa polimolecular, además, hay dos tipos de interacción de los componentes con la superficie del adsorbente [18]:

1. Energéticamente homogénea: está condicionada por la superficie y generalmente ocurre en el caso de adsorbentes que son líquidos o sólidos, no porosos.
2. Energéticamente heterogénea: se presenta especialmente en sólidos porosos.

Si el adsorbente es un líquido o un sólido, no poroso, todas las moléculas de la primera capa adsorbida estarán en contacto con centros activos de la superficie de dicho adsorbente, los cuales son equivalentes energéticamente. Pero si es un sólido poroso, la molécula adsorbida se ubica en el interior de un poro de determinado tamaño.

En poros muy pequeños la energía del proceso de adsorción aumenta considerablemente y también se producen diferentes situaciones de acuerdo con el diámetro del poro [18]:

- En caso de ser idéntico al diámetro molecular: todo el perímetro de la molécula adsorbida estará en contacto con la superficie del adsorbente.
- Cuando es mucho mayor que el diámetro molecular: la molécula adsorbida de la primera monocapa se encuentra unida directamente a la superficie del sólido que actúa como adsorbente, mientras que las moléculas de segunda y sucesivas monocapas, no están unidas a dicha superficie.

Sobre las moléculas de la primera monocapa se sitúan sucesivas capas mono-moleculares, cuya energía de adsorción y concentración del componente adsorbido disminuyen progresivamente, hasta hacerse iguales a sus cantidades correspondientes de la fase fluida, alcanzando un equilibrio con ella [18].

En la [Figura 1](#) se representa una idea general del proceso de adsorción. Allí se aprecian el adsorbato que corresponde a la sustancia que se deposita en la interfase (sólido-líquido) y el adsorbente que es la sustancia en cuya superficie es retenido el adsorbato.

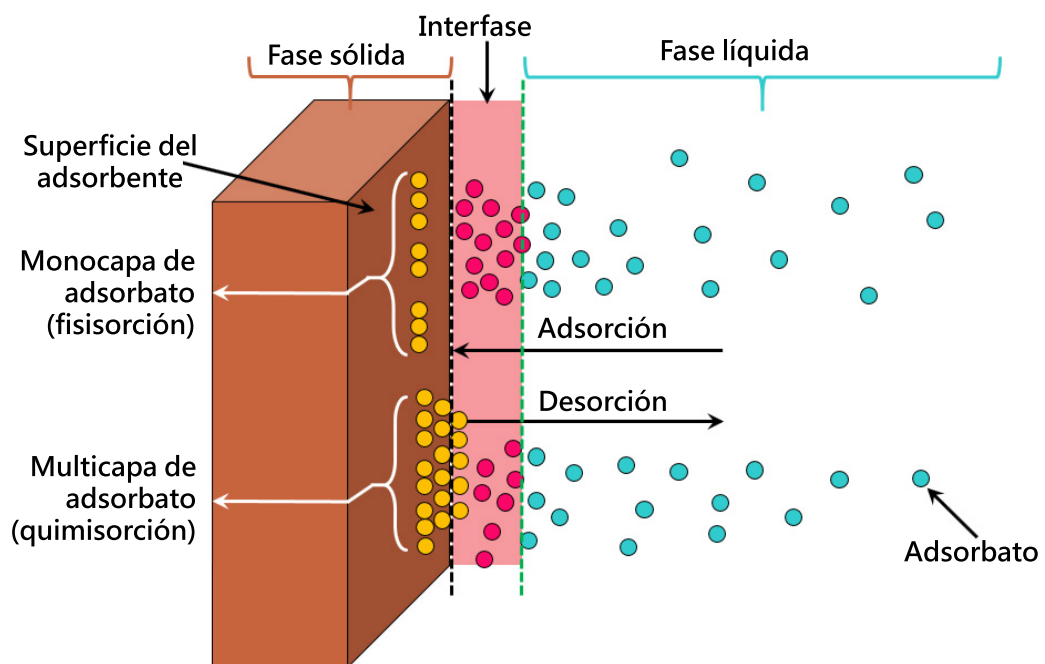


Figura 1: Proceso de adsorción y desorción de un adsorbato sobre la superficie de un sólido adsorbente. (Fuente: Adaptado de [19])

La naturaleza energética de las uniones adsorbido-adsorbente puede ser [20, 21]:

- **Física.** Corresponde al caso en que las fuerzas de interacción son de tipo van der Waals, las cuales producen una *fisisorción* sobre la superficie del adsorbente. La energía es inferior a la de un enlace químico y es posible obtener la reversibilidad del proceso aplicando calor al sistema o sometiéndolo al vacío, reduciendo así la presión del adsorbato. Ocurre a una baja temperatura con una velocidad de adsorción rápida. Como el efecto de la atracción intermolecular es débil, la estructura de las moléculas del adsorbato apenas cambia y la sustancia adsorbida se separa de nuevo fácilmente.
- **Química.** En este caso el proceso se denomina adsorción activada o *quimisorción*. Ocurre cuando se forman enlaces químicos entre las moléculas del componente en el fluido y la superficie adsorbente, provocando la adsorción de una monocapa sobre la superficie. La energía de activación requerida es mayor, así como la liberación de calor de adsorción.

La [Tabla 1](#), resume las principales características de la naturaleza energética del proceso cinético de adsorción.

Tabla 1: Comparación de la naturaleza energética y las propiedades físicas que caracterizan un proceso cinético de adsorción [21]

Categoría	Fisisorción	Quimisorción
Fuerza de adsorción	Van der Walls	Enlaces químicos
Energía de activación	No	Si
Capas de adsorción	Simples o múltiples	Simples
Calor de adsorción	Bajo	Alto
Velocidad de adsorción	Rápida	Lenta
Estabilidad	Inestable	Estable
Tipo de proceso	Reversible	Irreversible

2.1.1 *Diferencia entre adsorción y absorción*

La absorción se define como la transferencia completa de una sustancia entre una fase y otra [22], hasta que las propiedades fisicoquímicas del sistema sean microscópicamente homogéneas. Esto significa que la sustancia se acumula dentro de la fase receptora y no sólo en la superficie de un adsorbente como ocurre con el proceso de adsorción. La disolución de gases en líquidos es un ejemplo típico de absorción.

Ambos mecanismos pueden observarse como procesos naturales en determinados sistemas del entorno y en materiales con una estructura compleja, pero las sustancias presentes, además de adherirse desde una fase fluida sobre la superficie del material, también pueden quedar retenidas en su interior. La absorción de solutos orgánicos por parte de las capas orgánicas de los suelos, los sedimentos o los materiales de los acuíferos, es otro ejemplo característico donde se presentan estos mecanismos en su forma natural. En estas situaciones, así como en los procesos de intercambio de iones en superficies minerales, se prefiere el uso del término sorción, que en un contexto más general describe la transferencia de sustancias entre fases, comprendiendo simultáneamente los procesos de adsorción y absorción [22].

2.2 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN

En general, los mecanismos que hacen parte de los procesos físicoquímicos para controlar la cantidad de sustancias contaminantes presentes en medios acuosos, están comprendidos en tres grupos de modelos cinéticos de adsorción: modelos difusionales (o modelos de transferencia de masa por difusión); modelos cinéticos de reacción, acoplamiento o adhesión superficial; y también hay un grupo de modelos basados en una combinación de los anteriores, ya que durante el tiempo en el cual se realiza un experimento, pueden cambiar estos mecanismos y en tal caso, no es suficiente uno solo de ellos para describir el proceso de adsorción en determinado sistema [23].

La teoría de la adsorción orientada a la práctica consta de tres elementos principales: el equilibrio de adsorción, la cinética de adsorción y la dinámica de adsorción.

La cinética de adsorción describe la dependencia temporal del proceso de adsorción, lo que significa el aumento de la carga adsorbida con el tiempo, o alternativamente, la disminución de la concentración de adsorbato en la fase líquida con el tiempo [22].

Identificar el proceso cinético de adsorción correcto implica probar varios modelos y variables del sistema, hasta asegurar que se alcance la saturación del adsorbente.

2.2.1 *Mecanismos de transferencia de masa*

El proceso de adsorción puede describirse mediante cinco etapas consecutivas: [1, 22, 24]

1. Transferencia de masa del adsorbato presente en la fase líquida de la solución, hacia la superficie externa, en el límite de la capa superficial o película delgada que cubre a la partícula adsorbente. Este proceso se presenta por convección y para sistemas agitados ocurre de manera rápida.
2. Transferencia de masa del adsorbato a través de la capa superficial o película delgada de líquido que rodea a la partícula adsorbente, en la interfase sólido-líquido (también denominada difusión a través de la película o difusión externa).
3. Adsorción en la superficie externa de la partícula adsorbente.
4. Transferencia de masa del adsorbato hacia el interior de la partícula adsorbente con estructura superficial porosa (denominada difusión intrapartícula o difusión interna), debido a la difusión en el líquido contenido en los poros (difusión de los poros) y/o la difusión en el estado adsorbido a lo largo de la superficie interna o paredes de los poros (difusión superficial).
5. Interacción energética entre las partículas de adsorbato y los sitios activos de adsorción final, presentes en los poros de la partícula adsorbente (adsorción y desorción dentro de la partícula adsorbente y en la superficie externa).

Cualquiera de las etapas anteriores o una combinación de ellas puede ser el indicador del factor en el control de la velocidad de adsorción. Pero usualmente las etapas 3 y 5 ocurren más rápido que las etapas 2 y 4, por lo tanto no son limitantes en la transferencia de masa y no se consideran etapas determinantes de la velocidad de adsorción [24].

Para evitar las limitaciones de velocidad en estas etapas, hay sistemas experimentales que están diseñados con el fin de eliminar el efecto de la transferencia de masa del adsorbato en la solución, por medio de la agitación y una mezcla rápida, realizadas con dispositivos mecánicos [1].

La [Figura 2](#), describe las cinco etapas del proceso de adsorción de un adsorbato presente en la solución acuosa, por medio de un adsorbente de tipo poroso.

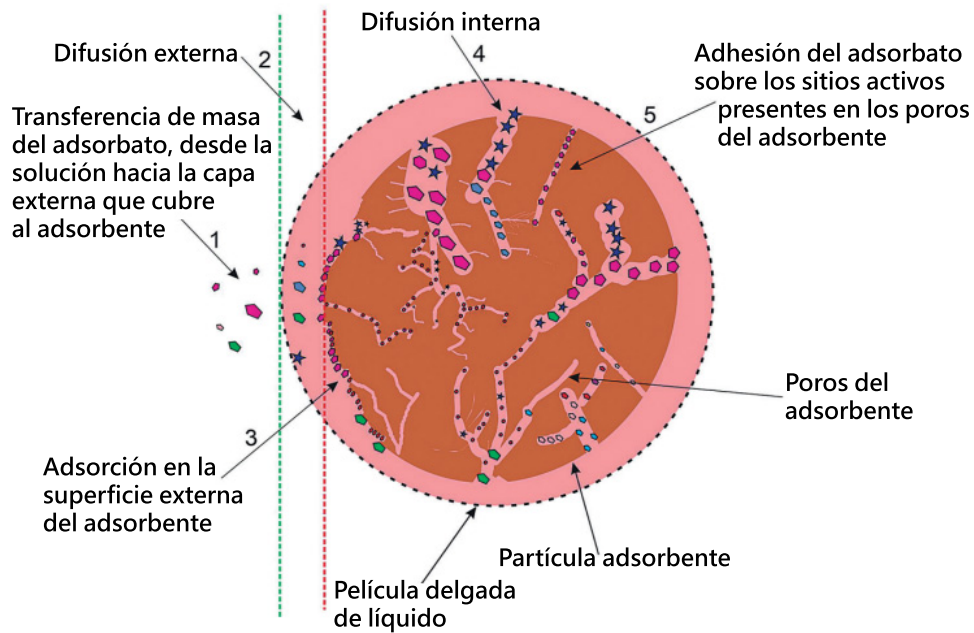


Figura 2: Esquema de las etapas en un proceso cinético de adsorción. (Fuente: Adaptado de [24])

2.3 MODELOS DE ADSORCIÓN DIFUSIONALES

La difusión es un proceso físico reversible que se produce entre dos sistemas con concentraciones diferentes de partículas. Se presenta generalmente en gases y líquidos.

Debido a la acción térmica las partículas tienden a moverse aleatoriamente, desde una zona de alta ocupación hacia las regiones de baja concentración, hasta que se alcanza un estado de equilibrio. El equilibrio dinámico se presenta como resultado de la difusión, cuando en los sistemas que interactúan intercambiando un flujo neto de partículas, se obtiene una distribución uniforme de ellas en todo el espacio de interacción.

En este tipo de modelos, el proceso cinético de adsorción puede estar controlado por la difusión intrapartícula (interna) o por la difusión a través de la película (externa), si la rapidez en la transferencia de masa respectiva, corresponde a la etapa que se produce con mayor lentitud, y en ambos casos, también hay un coeficiente que caracteriza la velocidad de la difusión.

En aquellos modelos donde la difusión intrapartícula controla la velocidad de adsorción, tal como los modelos difusionales de Cranck ([Sección 2.3.2](#)), el coeficiente de difusividad para la transferencia de masa interna, D_i ; puede obtenerse a partir de la siguiente relación [\[1\]](#):

$$D_i = \frac{0.03}{t_{0.5}} r_0^2 \quad (1)$$

donde $t_{0.5} = (kq_e)^{-1}$ [\[25\]](#), es el tiempo requerido para alcanzar el 50 % del progreso de la adsorción, un parámetro cuyo valor se obtiene a partir de la capacidad de adsorción en el equilibrio, q_e ; y el coeficiente de difusión de la partícula adsorbente o constante de velocidad de la difusión, k .

2.3.1 *Boyd*

Corresponde a un modelo empírico donde la velocidad de adsorción está controlada por la difusión externa [\[1\]](#). En este se considera como una esfera de radio r_0 , a la partícula adsorbente que permanece rodeada por otra esfera de radio r'_0 , cuya superficie coincide con la frontera de la película delgada de líquido en la solución acuosa. La expresión por medio de la cual está representado es la siguiente:

$$q_t = q_e \left[1 - \exp \left(-\frac{R}{2.303} t \right) \right] \quad (2)$$

donde se define el parámetro constante $R = (3D_\ell)/(r_0\Delta r\kappa)$, esto es, en términos del coeficiente o constante de difusividad del líquido D_ℓ , el radio, r_0 , de la partícula adsorbente; el espesor $\Delta r = r - r_0$, de la película delgada de líquido que rodea a la partícula; y la distribución eficiente κ , definida como la razón entre las concentraciones del estado de equilibrio, C_e^s/C_e^ℓ , en el sólido y el líquido, supuesta como una cantidad independiente de la concentración [\[26\]](#).

La ecuación que define este modelo es de forma análoga a la ecuación [\(14a\)](#) del modelo cinético de reacción superficial pseudo-primer orden (o modelo de Lagergren) que se plantea más adelante en la [Sección 2.4.1](#); por lo que al compararse ambos mediante sus parámetros, puede ser difícil diferenciar el mecanismo que controla el proceso de adsorción, es decir, no se percibe de un modo sencillo, la distinción que habría entre el efecto de una difusión externa y la reacción superficial, sobre la velocidad de adsorción.

Sin embargo, investigaciones sobre la adsorción agitando la solución a diferentes velocidades, suelen demostrar que la difusión externa depende en mayor medida de la agitación; mientras que en estudios agitando la solución a una determinada velocidad, la difusión externa suele controlar la velocidad de adsorción solo durante los primeros minutos [1].

2.3.2 *Cranck*

La difusión homogénea de un adsorbato en un adsorbente modelado como una esfera, se encuentra descrita por la ecuación diferencial:

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_t}{\partial r} \right) \quad (3)$$

esta expresión es deducida a partir de las leyes cuantitativas de Fick sobre la difusión (ver [Apéndice A](#)), suponiendo que la difusividad superficial, D_s ; es constante en todos los puntos de la partícula adsorbente. La cantidad r define la distancia en la dirección radial desde el centro de la partícula, y q_t ; la capacidad de adsorción en un instante de tiempo dado [2].

Suponiendo que la concentración de soluto permanece constante alrededor de la superficie esférica de la partícula adsorbente, la cual estará libre en un estado inicial; entonces no se produce la transferencia de masa externa y en cualquier instante de tiempo se mantiene un promedio de la concentración en la solución. Por lo tanto, la velocidad de adsorción en el modelo de Cranck estará controlada por la difusión entre partículas (difusión interna) y su representación es una solución exacta de la ecuación diferencial (3):

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{D_s n^2 \pi^2}{r_0^2} t \right) \quad (4)$$

Aquí nuevamente, r_0 ; es el radio de la partícula esférica adsorbente.

2.3.3 *Cranck tiempos largos*

Debido a su complejidad matemática, la ecuación (4) no es prácticamente aplicable, pero a partir de ciertas condiciones de frontera, se puede reducir a otras formas simples. Por ejemplo, la sumatoria que contiene, converge asintóticamente con el

tiempo, ya que los términos superiores se hacen cada vez más pequeños y son despreciables. De esta manera se simplifica el modelo de Cranck y puede reescribirse como:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \exp(-kt) \quad (5)$$

siendo $k = D_s(\pi/r_0)^2$, un parámetro denominado constante de velocidad global [2]. Algunos autores, sugieren que esta forma del modelo está limitada con precisión por la cantidad, $\frac{q_t}{q_e} > 0.85$ [1]; y la fórmula que lo define también se conoce como la ecuación de Boyd [26].

2.3.4 *Cranck tiempos cortos*

Para el caso donde el modelo de Cranck está limitado con precisión por el rango de valores, $0.2 < \frac{q_t}{q_e} < 0.8$ [1, 6]; se tendrá la siguiente expresión:

$$\frac{q_t}{q_e} = 6 \left(\frac{D_s}{r_0^2} t \right)^{1/2} \left[\pi^{-1/2} - \frac{1}{2} \left(\frac{D_s}{r_0^2} t \right)^{1/2} \right] \quad (6)$$

Esta ecuación solo es dominante durante los primeros instantes del tiempo de adsorción, por lo que tiene validez en los ajustes de datos para valores iniciales de t , o puede ser aplicable en los ajustes de datos obtenidos a partir de experimentos en cinéticas de adsorción de corta duración. La relación $\beta = D_s/r_0^2$, se puede establecer como uno de los parámetros del modelo. Más aún, si $\frac{q_t}{q_e} < 0.3$, entonces el segundo término de la ecuación (6) es despreciable, por lo cual $\frac{q_t}{q_e} = 6\sqrt{(\beta/\pi)t}$ [6].

2.3.5 *Weber y Morris*

En general, si la etapa de la difusión intrapartícula controla la velocidad de adsorción, las gráficas lineales de la capacidad de adsorción, q_t ; en función de la raíz cuadrada del tiempo de adsorción, t ; deben producir líneas rectas que pasan por el origen, acordes a la ausencia del término constante, C ; en la siguiente ecuación:

$$q_t = kt^{1/2} + C \quad (7)$$

donde k , corresponde al coeficiente de difusión de la partícula sólida adsorbente (o constante de difusión intrapartícula). La constante C , es una medida de la resistencia a la transferencia de masa y su valor proporciona información sobre el espesor de la película líquida [26]. A veces es atribuida a la transferencia de masa externa, aunque no existe razón aparente para que haya una cantidad de sustancia adsorbida en el instante inicial, $t = 0$ [2]. Cuanto mayor sea su valor, mayor será el efecto de la película líquida respecto a la velocidad de adsorción [25].

Bajo la ausencia de la constante C , la velocidad de adsorción está controlada por algún otro mecanismo junto con la difusión intrapartícula. Los gráficos de difusión en los poros, suelen mostrar varios segmentos lineales que podrían representar la difusión en poros de tamaños progresivamente más pequeños, por lo que la descripción del proceso también puede estar sujeta a la acción parcial de la difusión en el líquido contenido los poros del adsorbente [25].

Varios autores han planteado que este modelo describe las cinéticas de adsorción de colorantes a través de adsorbentes como el carbón activado, el cual está clasificado entre los materiales biológicos que tienen una estructura porosa y de gran área superficial específica [1]. Estos materiales también son designados como biosorbentes, un concepto derivado de la biosorción, correspondiente a una subcategoría del método de adsorción donde el adsorbente es un material biológico que puede acumular y adsorber compuestos contaminantes en los grupos funcionales de su superficie, de acuerdo con su carga electrónica [6].

2.3.6 *Bangham*

Este puede entenderse como la generalización del modelo de Weber y Morris [2]:

$$q_t = kt^\vartheta \quad (8)$$

También se describe como una aplicación del modelo de Freundlich y Helle (1939) [2]. Dado que $\vartheta = 1/n$, los parámetros, k y n (adimensional); corresponden a las constantes de Freundlich, relacionadas con la capacidad y la intensidad de adsorción respectivamente. Sus valores se presentan para alguna temperatura particular, de acuerdo con el tipo de adsorbato y adsorbente. Este modelo se ha utilizado para describir la adsorción de colorantes aniónicos y catiónicos por carbón activado, presentes en soluciones acuosas [5].

2.4 MODELOS DE ADSORCIÓN BASADOS EN CINÉTICA DE REACCIONES QUÍMICAS

Los modelos de adsorción difusionales son considerablemente aceptados porque resultan ser apropiados para describir el proceso cinético de adsorción cuando se utilizan adsorbentes porosos. Sin embargo, se han publicado estudios más recientes en los que se describe el proceso de adsorción, mediante modelos simples que se basan en la cinética de reacciones químicas (ver [Apéndice B](#)). Estos modelos se han formulado de forma teórica o empírica, para aplicarse al estudio de diferentes adsorbatos y adsorbentes, incluidas sustancias orgánicas y metales pesados [\[22\]](#).

Comparado con los mecanismos y las etapas de adsorción que comprenden el proceso de difusión, el mecanismo de adsorción como tal, constituye la etapa que se produce con mayor lentitud y controla la velocidad de la cinética de adsorción, lo que suele ocurrir cuando el proceso es de naturaleza química. Debido a la acción de los enlaces químicos, la liberación de calor de adsorción y la energía de activación requerida son mayores. Pero la adsorción física y química no están aisladas. Es muy frecuente que se presente el proceso de adsorción bajo la acción de interacciones de van der Waals, junto a la unión de enlaces químicos [\[21\]](#).

Hay varias razones por las cuales los modelos de reacción, adhesión o acoplamiento; deben tratarse de manera muy crítica [\[22\]](#). Dada su complejidad, se presenta una descripción breve de ellos en esta Sección.

Los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo órdenes, hacen parte de los más utilizados para analizar datos experimentales de cinéticas de adsorción, debido a la ventaja en la simplicidad de sus expresiones analíticas y la facilidad para aplicar medidas estadísticas en el análisis de los datos, sin la necesidad de utilizar procedimientos computacionales avanzados [\[4\]](#).

Sin embargo, varios de los modelos tienen un alcance limitado y sus ecuaciones no contribuyen a la descripción de sistemas compuestos, por ejemplo, sistemas que son estructural y energéticamente heterogéneos. En estos casos se utilizan modelos empíricos que describen comportamientos cinéticos típicos, pero que tienen contribuciones relacionadas con procesos paralelos, por ejemplo, el modelo multiexponencial.

Adicionales a los modelos que suponen constantes cinéticas invariables y concentraciones de soluto constantes en el tiempo, se encuentran los modelos o cinéticas de adsorción de tipo fractal, donde los coeficientes de velocidad de adsorción en la interfase sólido-líquido, son dependientes del tiempo. Se ha propuesto que las varia-

ciones temporales, se atribuyen a la ocupación progresiva de los sitios de adsorción caracterizados por tener mayores energías de activación, lo que significa que hay diferentes trayectorias para estructurar el proceso de adsorción [3].

Las cinéticas de adsorción de tipo fractal se construyen basadas inicialmente en las expresiones de reacciones químicas clásicas, limitadas por el proceso de difusión que ocurre en espacios fractales, es decir, en superficies con irregularidades geométricas cuya extensión es similar al tamaño de las moléculas o partículas de adsorbato.

Una superficie fractal, sustituye el concepto de área superficial [18]. Este tipo de cinéticas, también se caracteriza por la presencia del índice fractal o exponente de escalamiento del tiempo, $\alpha = 1 - h$, siendo h un parámetro que determina el comportamiento fractal, con valores comprendidos en el rango $0 \leq h \leq 1$ para $t \geq 0$. En el caso límite $h = 0$, se obtiene la formulación clásica de las cinéticas de adsorción [4].

Aunque en la conceptualización de un modelo específico se detallan características particulares, la dependencia de la temperatura de los datos cinéticos puede analizarse de forma aproximada, utilizando la teoría de velocidad absoluta de las reacciones, propuesta por el químico sueco S. A. Arrhenius en 1988, mediante la relación emprírica [4]:

$$k_r(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

Esta última expresión indica que la constante de velocidad cinética k_r , aumenta con la temperatura T ; y su valor también depende de la energía de activación E_a , en una relación proporcional a la concentración de moléculas o partículas existentes (la constante de proporcionalidad A , se conoce como factor de frecuencia de las colisiones o coeficiente preexponencial y R , es la constante de los gases ideales).

Un modelo independiente, propuesto para conocer el tiempo que se requiere en alcanzar el 50 % del progreso de la adsorción y encontrar la dependencia de la cinética de adsorción con respecto a la temperatura, es [4]:

$$t_{0.5} = \frac{B}{k_r} \quad (10)$$

Sustituyendo la ecuación (9) en la ecuación (10), se obtiene:

$$\ln(t_{0.5}) = \ln(B) - \ln(A) + \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

donde B , es una constante característica del modelo.

En las ecuaciones de reacción utilizadas para la descripción de los modelos (ver [Apéndice B](#)), S, representa los sitios del proceso de adsorción en la superficie del adsorbente; M, es la concentración de los iones del adsorbato en la solución; MS, es la concentración de adsorbato unido al adsorbente; q_t , es la capacidad de adsorción en cierto instante de tiempo; q_e , es la capacidad de adsorción en el estado de equilibrio; k , es la constante de velocidad de adsorción y $k' = k/\alpha$, es el coeficiente de velocidad de adsorción en los modelos de tipo fractal, dado en términos del exponente de escalamiento del tiempo α . La velocidad de adsorción es igual a $\frac{dq_t}{dt}$ [2].

En las siguientes secciones, un modelo puede tener expresiones dadas en la formulación clásica (*) y en la formulación de tipo fractal (**). Aunque solo se presenta una breve descripción del modelo en la formulación clásica, en ambos casos, el procedimiento matemático para obtener la forma integral de las ecuaciones es idéntico.

2.4.1 *Pseudo-primer orden* (*) (**)

Es un modelo empírico para describir cinéticas de adsorción, cuya formulación clásica fue presentada por Lagergren a finales del siglo XIX [3]. Está descrito por la reacción irreversible [2]:



En este modelo se supone que la adsorción de los iones del adsorbato en un sitio específico de adsorción y el cubrimiento inicial de la superficie del adsorbente, son nulos. Además:

1. La adsorción no involucra la interacción entre los iones adsorbidos.
2. La energía de adsorción es independiente del cubrimiento de la superficie del adsorbente.
3. La adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de adsorbatos sobre la superficie del adsorbente.
4. La concentración M en la solución es constante.
5. La adsorción de los iones del adsorbato se rige por una ecuación de velocidad de adsorción de primer orden, basada en la capacidad sólida de la superficie del adsorbato.

La forma diferencial de este modelo, es la siguiente:

$$(*) \quad \frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (13a)$$

$$(**) \quad \frac{dq_t}{dt^\alpha} = k'_1(q_e - q_t) \quad (13b)$$

donde el parámetro k_1 o k'_1 (el coeficiente de velocidad de adsorción de Lagergren), es inversamente proporcional a la concentración inicial de soluto y su valor se puede determinar trazando la gráfica de $\ln(q_e - q_t)$ vs t o $\ln(q_e - q_t)$ vs t^α . Integrando la ecuación (13), la solución del modelo en su forma no lineal, se escribe como:

$$(*) \quad q_t = q_e \left[1 - \exp(-k_1 t) \right] \quad (14a)$$

$$(**) \quad q_t = q_e \left[1 - \exp(-k'_1 t^\alpha) \right] \quad (14b)$$

2.4.2 Pseudo-segundo orden ^(*) ^(**)

Inicialmente se elaboró como un modelo empírico propuesto por Ho y McKay, pero también está basado en los estudios teóricos de Azizian [1, 3]. Las suposiciones son casi las mismas que para el modelo pseudo-primer orden, excepto que la adsorción de los iones de adsorbato se rige por una ecuación de velocidad de segundo orden. La velocidad de adsorción se describe por la reacción irreversible [2]:



La expresión matemática que define este modelo en su forma diferencial es la siguiente:

$$(*) \quad \frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (16a)$$

$$(**) \quad \frac{dq_t}{dt^\alpha} = k'_2(q_e - q_t)^2 \quad (16b)$$

el parámetro k_2 o k'_2 , es dependiente de la concentración inicial de adsorbato, por lo que es un modelo aplicable cuando la concentración de adsorbato cambia notablemente [3]. Integrando la ecuación (16), la solución del modelo en su forma no lineal, se escribe como:

$$(*) \quad q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (17a)$$

$$(**) \quad q_t = \frac{k'_2 q_e^2 t^\alpha}{1 + k'_2 q_e t^\alpha} \quad (17b)$$

2.4.3 Pseudo- n orden ^(*) ^(**)

Este es un modelo teórico propuesto por A. G. Ritchie en 1977, para el estudio de la adsorción de gases en sólidos.

Las suposiciones son casi las mismas que para el modelo pseudo-primer orden, excepto que la adsorción de los iones de adsorbato se rige por una ecuación de velocidad de orden n , para $n \neq 0$.

La velocidad de adsorción se describe por la reacción irreversible [2]:



La expresión matemática definida para este modelo en su forma diferencial es la siguiente:

$$(*) \quad \frac{dq_t}{dt} = k_n (q_e - q_t)^n \quad (19a)$$

$$(**) \quad \frac{dq_t}{dt^\alpha} = k'_n (q_e - q_t)^n \quad (19b)$$

Integrando la ecuación (19), la solución del modelo en su forma no lineal se escribe como [6]:

$$(*) \quad q_t = q_e - \left[(n-1)k_n t + q_e^{(1-n)} \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (20a)$$

$$(**) \quad q_t = q_e - \left[(n-1)k'_n t^\alpha + q_e^{(1-n)} \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (20b)$$

En esta ecuación, el parámetro n ($n \neq 0$) puede tomar valores enteros y decimales. Para el caso $n = 2$, se recupera explícitamente el modelo pseudo-segundo orden.

2.4.4 Mixto de primer y segundo orden ^(*) ^(**)

Dado que en muchos sistemas el proceso cinético de adsorción, está mediado por los modelos pseudo-primer y pseudo-segundo órdenes, entonces la combinación lineal de ambos, conforma una expresión para el modelo mixto que fue introducida por A. W. Marczewski [7]. Este modelo se aplica en sistemas donde los adsorbentes tienen superficies heterogéneas.

La expresión del modelo mixto en su forma diferencial es:

$$(*) \quad \frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) + k_2(q_e - q_t)^2 \quad (21a)$$

$$(**) \quad \frac{dq_t}{dt^\alpha} = \frac{dq_t}{dt^\alpha} = k'_1(q_e - q_t) + k'_2(q_e - q_t)^2 \quad (21b)$$

Definiendo el parámetro $f_2 = k_2 q_e / (k_1 + k_2 q_e)$ o $f'_2 = k'_2 q_e / (k'_1 + k'_2 q_e)$, correspondiente al factor que representa la contribución cinética del modelo pseudo-segundo orden, entonces la ecuación (21) toma la forma:

$$(*) \quad \frac{dq_t}{dt} = \frac{k_1}{(1 - f_2)q_e} (q_e - q_t)(q_e - f_2 q_t) \quad (22a)$$

$$(**) \quad \frac{dq_t}{dt^\alpha} = \frac{k'_1}{(1 - f'_2)q_e} (q_e - q_t)(q_e - f'_2 q_t) \quad (22b)$$

Los valores $f_2 = f'_2 = 0$ y $f_2 = f'_2 = 1$, simplifican este modelo para obtener los modelos pseudo-primer y pseudo-segundo órdenes respectivamente. La integración de la ecuación (22), produce la solución del modelo en su forma no lineal y se escribe como:

$$(*) \quad q_t = q_e \frac{1 - \exp(-k_1 t)}{1 - f_2 \exp(-k_1 t)} \quad (23a)$$

$$(**) \quad q_t = q_e \frac{1 - \exp(-k'_1 t^\alpha)}{1 - f'_2 \exp(-k'_1 t^\alpha)} \quad (23b)$$

2.4.5 Exponencial ^(*) ^(**)

El patrón de la velocidad de adsorción con el tiempo indica que una forma exponencial en la ecuación del proceso cinético, puede describir este comportamiento para algunos sistemas [3]. La expresión de la velocidad de adsorción en el modelo exponencial, puede escribirse en su forma diferencial como:

$$(*) \quad \frac{dq_t}{dt} = k_r q_e \left[\exp \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) - 1 \right] \quad (24a)$$

$$(**) \quad \frac{dq_t}{dt^\alpha} = k'_r q_e \left[\exp \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) - 1 \right] \quad (24b)$$

Por integración de la ecuación (24), aplicando las condiciones de frontera apropiadas, resulta:

$$(*) \quad q_t = q_e \ln \left[2.72 - 1.72 \exp(-k_r t) \right] \quad (25a)$$

$$(**) \quad q_t = q_e \ln \left[2.72 - 1.72 \exp(-k'_r t^\alpha) \right] \quad (25b)$$

2.4.6 *Multiexponencial* (*) (**)

Este modelo puede ofrecer una descripción útil en sistemas experimentales típicos, ya que puede tratarse como una serie de ecuaciones de primer orden que describen procesos cinéticos paralelos en materiales que son estructural y energéticamente heterogéneos (por ejemplo, en sistemas complejos de adsorbentes con poros interconectados y de diferente tamaño) [4].

Los sistemas experimentales, en los que la primera etapa rápida es seguida por etapas de adsorción más lentas, están bien caracterizados por el modelo multiexponencial. La ecuación (26) define la forma diferencial y la ecuación (27) la forma integrada no lineal del modelo multiexponencial:

$$(*) \quad \frac{dq_t}{dt} = q_e \left[\sum_{i=1}^j f_i k_i \exp(-k_i t) \right] \quad (26a)$$

$$(**) \quad \frac{dq_t}{dt^\alpha} = q_e \left[\sum_{i=1}^j f'_i k'_i \exp(-k'_i t^\alpha) \right] \quad (26b)$$

$$(*) \quad q_t = q_e \left[1 - \sum_{i=1}^j f_i \exp(-k_i t) \right] \quad (27a)$$

$$(**) \quad q_t = q_e \left[1 - \sum_{i=1}^j f'_i \exp(-k'_i t^\alpha) \right] \quad (27b)$$

donde $\sum_{i=1}^j f_i = \sum_{i=1}^j f'_i = 1$. Los coeficientes f_i o f'_i ($i = 1, 2, \dots, n$), determinan la fracción de adsorción de un adsorbato, con cierta velocidad caracterizada por los coeficientes k_i o k'_i [4].

2.4.7 *Langmuir*

Es un modelo propuesto por el físico y químico estadounidense I. Langmuir en 1918. Está representado por medio de una ecuación sencilla argumentada en una base teórica [3]. Se sustenta en las primeras cuatro suposiciones del modelo pseudo-primer

orden, pero ahora la velocidad de desorción no es despreciable en comparación con la velocidad de adsorción. La reacción reversible que lo describe es [2]:



Y la forma diferencial del modelo está definida por la expresión:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a(q_e - q_t) - k_d q_t \quad (29)$$

donde k_a y k_d son las constantes de velocidad de adsorción y desorción, respectivamente. La ecuación (29) describe el proceso cinético para un sistema donde el adsorbato puede ocupar un solo sitio y el adsorbente tiene una superficie sólida ideal y energéticamente homogénea [3].

La integración de la ecuación (29), genera la siguiente expresión para el modelo de Langmuir en forma no lineal:

$$q_t = q_e \left(\frac{k_a}{k_a + k_d} \right) \left[1 - \exp \left(- (k_a + k_d)t \right) \right] \quad (30)$$

2.4.8 Elovich

La propuesta de este modelo empírico se debe al estudio presentado por S. Y. Elovich y O. G. Larinov en 1962, sobre la adsorción de colorantes orgánicos en agua. También está descrito por la reacción irreversible dada por la ecuación (12) y se sustenta en las siguientes suposiciones [2]:

1. El proceso cinético de adsorción solo se produce en sitios localizados de la partícula adsorbente y existe una interacción entre los iones adsorbidos.
2. La energía de adsorción aumenta linealmente con el cubrimiento de la superficie del adsorbente.
3. La concentración M en la solución es constante.
4. En el estado inicial del proceso las cantidades de iones adsorbidas son nulas o despreciables.

La segunda suposición se establece, según la ley de energía:

$$E_a = E_0 + RT\beta q_t \quad (31)$$

Introduciendo la ecuación (31) en la ecuación de Arrhenius (9), se puede obtener la constante de velocidad de adsorción para el modelo de Elovich:

$$k_a = \alpha' \exp(-\beta q_t) \quad (32)$$

donde $\alpha' = A \exp\left(\frac{E_0}{RT}\right)$. Por la cuarta suposición, el proceso debe estar dominado por una ecuación cinética de orden cero y la forma diferencial del modelo puede escribirse como:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (33)$$

siendo β , la constante de desorción y $\alpha \propto \alpha'$, un parámetro relacionado con la velocidad de adsorción inicial. Aquí, la constante de proporcionalidad está directamente relacionada con la cantidad de concentración del adsorbato en la solución y el orden de la reacción [2].

La integración de la ecuación (33), genera la siguiente expresión para el modelo de Elovich en forma no lineal:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (34)$$

2.4.9 Avrami

Este modelo es útil para describir el proceso cinético de adsorción, durante una transformación de fase bajo el supuesto de que exista una nucleación espacialmente aleatoria [5]. La nucleación hace referencia a la formación de un núcleo o partícula inicial, con las propiedades de crecimiento de un material cristalino.

Las ecuaciones (35) y (36) son la forma diferencial y la forma integrada no lineal del modelo:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{av}^{n_{av}} t^{n_{av}-1} (q_e - q_t) \quad (35)$$

$$q_t = q_e \left[1 - \exp\left(- (k_{av} t)^{n_{av}} / n_{av}\right) \right] \quad (36)$$

donde k_{av} es la constante de velocidad de Avrami y n_{av} (adimensional) es la componente de Avrami o índice fraccional del orden de adsorción relacionado con el

mecanismo del proceso. Este índice representa la dimensionalidad del crecimiento de los sitios de adsorción: $n_{av} = 2$ unidimensional, $n_{av} = 3$ bidimensional y $n_{av} = 4$ tridimensional [27].

2.4.10 *Tangente hiperbólico*

Un patrón general del proceso cinético de adsorción puede tener diferentes grados de curvatura, lo que se explica considerando que la superficie de la partícula adsorbente es heterogénea o también por el efecto del proceso de difusión interna y externa sobre la velocidad global de adsorción.

En vista de lo anterior, este modelo se plantea seleccionando la función tangente hiperbólica, definida en términos de funciones exponenciales por la ecuación (37), para describir un modelo matemático simple [8]:

$$y = \tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (37)$$

Para $y = q_t/q_e$ y $x = kt$, elegidos como parámetros, y por el hecho de que el sistema se aproxima al estado de equilibrio cuando y se aproxima a la unidad, entonces dado que $\tanh(\pi) \approx 0.995$, se tiene que $kt_e \approx \pi$, siendo t_e , el tiempo requerido para que el proceso cinético de adsorción alcance el estado de equilibrio.

Luego, se puede reescribir la ecuación (37) como:

$$\frac{q_t}{q_e} = \tanh\left(\pi \frac{t}{t_e}\right) \quad (38)$$

Las ecuaciones (39) y (40) son la forma diferencial y la forma integrada no lineal del modelo:

$$\frac{dq_t}{dt} = q_e k (1 - \tanh^2(kt)) \quad (39)$$

$$q_t = q_e \left[\tanh\left(\pi \frac{t}{t_e}\right) \right]^n \quad (40)$$

donde $n = 1/\alpha$. La cantidad α es un parámetro de ley de potencia que se introduce para describir la variedad en el nivel de curvatura que alcanza el proceso cinético de adsorción [8].

2.4.11 Modificado pseudo- n orden

Esta representado por una ecuación empírica que describe los procesos cinéticos de adsorción en interfases sólido-líquido. En su forma diferencial se tiene que [6]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{mn} \left(\frac{q_e}{q_t} \right)^{n-1} (q_e^n - q_t^n) \quad (41)$$

Definiendo el parámetro $k = k_{mn}q_e^{n-1}$, la ecuación (40) puede reescribirse en la forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k \left(\frac{q_e^n - q_t^n}{q_t^{n-1}} \right) \quad (42)$$


Luego, se obtiene la ecuación del modelo modificado pseudo- n orden integrando la ecuación (42):

$$q_t = q_e \left[1 - \exp(-nkt) \right]^{1/n} \quad (43)$$

Esta última expresión es utilizada modelando sistemas con adsorbentes que tienen superficies heterogéneas [6]. Simplificando para $n = 1$, se recupera la forma de la ecuación (14) del modelo pseudo-primer orden.

METODOLOGÍA

Los elementos fundamentales para desarrollar el análisis crítico, de los diferentes tipos de modelos utilizados en la descripción de las cinéticas de adsorción que se plantearon en el capítulo anterior, son los siguientes:

- Datos experimentales correspondientes a cinéticas de adsorción. En primer lugar, los datos obtenidos previamente por el *Grupo de Estado Sólido* de la Universidad de Antioquia, como parte de una investigación sobre la remoción de diferentes elementos contaminantes que pueden estar presentes en el agua; particularmente, arsénico, antimonio y mercurio. En el trabajo publicado en la revista RSC Advances (Royal Society of Chemistry) [11], se estudió el comportamiento de nanopartículas adsorbentes constituidas por un compuesto conocido con el nombre de akaganeíta. En segundo lugar, datos de adsorción de cromo presente en el agua, utilizando como adsorbente el carbón activado; disponibles bajo la licencia internacional  (CC BY-SA 4.0), en un artículo de acceso libre publicado en la revista Elsevier [12], con participación del grupo de investigación *Materiales con Impacto* de la Universidad de Medellín.
- Métodos estadísticos en el análisis de datos. El método de mínimos cuadrados no lineales aplicable a los modelos utilizados, con el fin de obtener las curvas del mejor ajuste, junto a los valores óptimos de los parámetros desconocidos. A partir de lo anterior se obtuvo el valor de dos criterios estadísticos, apropiados para evaluar la calidad y eficiencia de los ajustes: el coeficiente de determinación R^2 y la raíz del error cuadrático medio $RMSE$.
- Lenguaje de alto nivel interpretado Python. Revisión de la estructura del programa y escritura del código para la optimización matemática de los ajustes de datos experimentales, destinada a la revisión de los resultados.

3.1 CONJUNTOS DE DATOS EXPERIMENTALES

Los modelos cinéticos de adsorción se aplicaron para analizar el comportamiento de dos adsorbentes y diferentes sustancias contaminantes, de acuerdo con la información que se presenta en las líneas de esta Sección.

3.1.1 *Adsorción de arsénico, antimonio y mercurio*

A partir del primer conjunto de datos experimentales (subdividido en un total de 14 cinéticas), se plantea analizar el efecto de partículas nanocrystalinas de akaganeítas utilizadas como adsorbentes, un material que puede definirse como el polimorfo β de la goethita, específicamente del oxihidróxido de hierro (III), y que surge de la corrosión natural del hierro en ambientes que contienen cloruros. Se ha empleado como adsorbente para eliminar iones metálicos tóxicos, debido a características como la disponibilidad, el bajo costo, el gran tamaño del área superficial específica y las numerosas posibilidades de síntesis con superficies modificadas [11].

En los datos se registraron los procesos cinéticos de adsorción para remover cuatro tipos de elementos contaminantes o adsorbatos en soluciones acuosas: As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} y Hg^{2+} . Es decir, los adsorbatos son partículas compuestas por metaloides como el arsénico en los estados de oxidación trivalente y pentavalente, el antimonio en el estado de oxidación trivalente y partículas metálicas del compuesto binario de mercurio.

Estos elementos resultan ser muy tóxicos para los organismos acuáticos y también son de alto riesgo para la salud humana, ya que pueden ocasionar efectos nocivos cuando una persona se encuentra expuesta a alguna fuente hídrica contaminada. Se conoce que la toxicidad relativa de los mismos puede variar considerablemente y depende de características como el estado de oxidación, la forma o la solubilidad. Las dosis letales de estos compuestos están comprendidas entre 1 mg/kg y 200 mg/kg.

En los experimentos realizados por los investigadores para medir la capacidad de adsorción q_t , los adsorbatos se colocaron en contacto con 100 mg de akaganeíta pura y 100 mg de cada especie de akaganeítas modificadas, en solución acuosa durante un término de tiempo de 60 minutos, con un nivel de pH ajustado a 2 y una temperatura de 25 °C.

Para ser usadas como adsorbentes, ambos tipos de akaganeítas se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento, pero las que fueron modificadas se sintetizaron coprecipitadas bajo la presencia de agentes modificadores, es decir, con los iones

arsénico (V), antimonio (III) y mercurio (II), cada uno en concentraciones de 60 ppm [11].

Por lo tanto, para el análisis elaborado en el presente trabajo, cada parte del primer conjunto de datos se ha etiquetado en términos de los adsorbentes, de manera que A_1 indica la adsorción con akaganeíta pura; mientras que A_2 , A_3 y A_4 especifican la adsorción con las akaganeítas modificadas, así:

- $A_1 \rightarrow \text{Ak}_{(\text{pura})}$
- $A_2 \rightarrow \text{Ak}_{(60 \text{ ppm})} \text{As}^{5+}$: modificada con arseniato
- $A_3 \rightarrow \text{Ak}_{(60 \text{ ppm})} \text{Sb}^{3+}$: modificada con ion antimonio (III)
- $A_4 \rightarrow \text{Ak}_{(60 \text{ ppm})} \text{Hg}^{2+}$: modificada con ion mercurio (II)

3.1.2 Adsorción de cromo

A partir del segundo conjunto de datos experimentales (subdividido en un total de 5 cinéticas), se plantea analizar el efecto del aserrín de árbol de teca carbonizado o carbón activado, obtenido por activación química con cloruro de zinc (ZnCl_2) y utilizado como adsorbente del cromo presente en agua, en su estado de oxidación hexavalente Cr^{6+} . Los compuestos de este tipo de adsorbato presentan elevados niveles en la naturaleza, debido a su gran estabilidad y la alta movilidad que tienen en el agua y en el suelo. El Cr^{6+} es tóxico y produce efectos cancerígenos. Las dosis letales para los humanos están entre 50 mg/kg y 70 mg/kg.

En los experimentos realizados por los investigadores para medir la capacidad de adsorción q_t , diferentes concentraciones del adsorbato se colocaron en contacto con el carbón activado, en solución acuosa durante un término de tiempo de 71 horas (4260 minutos), con un nivel de pH ajustado a 2 y una temperatura de 25 °C [12].

En el análisis elaborado en el presente trabajo, cada parte del segundo conjunto de datos se ha etiquetado con las letras y subíndices C_1 , C_2 , C_3 , C_4 y C_5 ; de acuerdo con las concentraciones del adsorbato, así:

- $C_1 \rightarrow (35 \text{ mg/L}) \text{Cr}^{6+}$
- $C_2 \rightarrow (50 \text{ mg/L}) \text{Cr}^{6+}$
- $C_3 \rightarrow (100 \text{ mg/L}) \text{Cr}^{6+}$
- $C_4 \rightarrow (170 \text{ mg/L}) \text{Cr}^{6+}$
- $C_5 \rightarrow (290 \text{ mg/L}) \text{Cr}^{6+}$

3.2 OPTIMIZACIÓN

En general, un proceso de optimización consiste en encontrar un conjunto de valores factibles y seleccionar el mejor elemento respecto a algún criterio. Suele formularse como la determinación del valor extremo o valor óptimo de una función en un dominio dado y puede tratarse de un mínimo o un máximo de la función, dependiendo de la aplicación o del problema específico [9].

Hay diversas aplicaciones de optimización matemática, así como diferentes métodos y algoritmos que se utilizan para resolver problemas planteados en áreas de la ciencia o la ingeniería. Debido a que la optimización está estrechamente relacionada con la resolución de ecuaciones, para el caso de los modelos cinéticos de adsorción, las funciones que son objeto de la optimización corresponden a las ecuaciones detalladas en el [Capítulo 2](#), y en general, definidas por la capacidad de adsorción q_t en función del tiempo t ; lo anterior, con el propósito de estimar los valores óptimos de los parámetros característicos de éstas funciones y examinar su comportamiento con respecto al proceso de adsorción.

3.2.1 *Mínimos cuadrados no lineales*

La mayoría de las ecuaciones no lineales en los parámetros especificados por una función, pueden tener algún vínculo con los problemas que se resuelven a través de mínimos cuadrados no lineales. Este método del análisis numérico se enmarca dentro de la optimización matemática y tiene como objeto, determinar la función que tenga una mayor aproximación hacia un conjunto de datos ordenados, conforme al criterio del mínimo error cuadrático. Se basa en la aproximación desde el modelo no lineal hacia un modelo lineal, con el fin de estimar los parámetros por iteraciones sucesivas [28].

Los problemas de optimización de mínimos cuadrados no lineales tienen una estructura específica y no pueden resolverse con las técnicas de álgebra lineal convencional. Sin embargo, los lenguajes de programación tienen incorporadas potentes librerías y módulos de optimización, tal como SciPy en Python, que de hecho representa una colección de librerías independientes entre sí, para la computación científica y de alto nivel [9].

3.3 CRITERIOS ESTADÍSTICOS

Las cantidades fundamentales en el análisis de datos permiten tener una medida de la calidad o bondad de un ajuste y evaluar posibles errores que se producen al aplicar el método de mínimos cuadrados no lineales para la optimización de funciones.

Para decidir cuales de los modelos son los que mejor describen las cinéticas experimentales de adsorción, se pueden utilizar distintas medidas del análisis estadístico, entre las que se encuentran los errores porcentual relativo y absoluto, los porcentajes de error en los valores máximo y mínimo estimados, la desviación media absoluta, la raíz del error cuadrático medio $RMSE$ y el coeficiente de determinación R^2 . Estos últimos se eligieron como criterios para el análisis que se llevó a cabo en este trabajo.

3.3.1 Coeficiente de determinación R^2

Es una medida estadística de la bondad de un ajuste o la fiabilidad de un modelo para replicar o predecir los resultados y probar una hipótesis. Determina la proporción en que varía la variable dependiente o los resultados que pueden explicarse por un modelo.

En la literatura pueden encontrarse muchas expresiones para definir este coeficiente, sin embargo, para los propósitos prácticos de este trabajo su expresión se representa en términos de la suma residual de errores cuadráticos SS_{res} y la suma total de cuadrados SS_{tot} :

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{\text{res}}}{SS_{\text{tot}}}; \quad SS_{\text{res}} = \sum_{i=1}^N (q_e - q_t)^2, \quad SS_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N (q_e - \bar{q}_e)^2 \quad (44)$$

aquí, N es la cantidad de observaciones o datos experimentales, q_e es la medida experimental, q_t es el valor estimado por medio del ajuste teórico y \bar{q}_e corresponde al valor de la media experimental.

Este coeficiente puede tomar valores comprendidos en el rango $0 \leq R^2 \leq 1$, donde los casos límite representan los siguientes criterios [29]:

- $R^2 = 1$, indica que las predicciones coinciden con las observaciones perfectamente y el modelo es eficiente para describir el comportamiento de las cinéticas de adsorción, por lo tanto, la calidad del ajuste aplicando cierto modelo es óptima.
- $R^2 = 0$, indica que las predicciones teóricas son tan buenas como las medidas aleatorias en torno a la media de los valores observados, por lo tanto, un modelo de referencia siempre predice el valor medio de la variable dependiente.

En un programa computacional es posible obtener valores negativos de R^2 , teniendo como límite el valor $R^2 = -1$, en cuyo caso puede indicar que las predicciones teóricas son peores que las medidas aleatorias. Es preciso mencionar que cuando los ajustes tienen valores de R^2 cercanos a la unidad, no siempre significa que sean confiables y esto ocurre mucho en los modelos no lineales.

Otra prueba estadística para asegurar la validez predictiva de un modelo, puede ser evaluar el valor de R^2 junto a las gráficas de residuos, aunque este tipo de métodos no se incluyen en el alcance de este trabajo.

3.3.2 Raíz del error cuadrático medio $RMSE$

Es una medida de uso frecuente para estimar la cantidad de error que hay entre dos conjuntos de datos y corresponde a la raíz del promedio de los errores al cuadrado. Es útil para comparar un valor teórico estimado y un valor observado o conocido.

La cantidad que se observa dentro del radical en la expresión que la define, se conoce como la desviación cuadrática media:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (q_e - q_t)^2} = \sqrt{\frac{SS_{\text{res}}}{N}} \quad (45)$$

el valor que resulta al evaluar la anterior expresión nunca debe ser negativo y a medida que se acerca al valor nulo, indicará una mejor calidad en el ajuste de datos. Como esta cantidad es sensible a valores atípicos, el efecto de los mayores errores es apreciable en el valor $RMSE$.

3.4 PROCESAMIENTO DE DATOS

Los archivos de datos experimentales se procesaron utilizando las aplicaciones web de Google Workspace, una plataforma adoptada por la Universidad de Antioquia para el trabajo en línea y colaborativo.

Los archivos se almacenaron en carpetas de Google Drive y la lectura de los datos experimentales se efectuó en el entorno de Google Colaboratory, una herramienta interactiva que permite ejecutar código de **Python** en *notebooks*, idénticos a los que provee la interfaz de **Jupyter**, otro entorno informático interactivo basado en la web, que soporta múltiples lenguajes de programación y con posibilidad de emplearse en un equipo local.

3.4.1 Codificación en Python

Hay un procedimiento de cinco pasos principales para elaborar la estructura básica del código que se aplicó en todos los ajustes de datos experimentales.

En principio, es esencial el uso de la librería **SciPy**, construida sobre la base de la librería **NumPy**, esta última, habilitada para generar estructuras de datos básicas que incluyen las matrices y sus operaciones fundamentales.

Los módulos que pertenecen a la librería **SciPy**, proporcionan métodos de cálculo específicos según el ámbito de aplicación y comprenden rutinas de álgebra lineal, optimización, interpolación o integración. También proveen acceso a funciones especiales, distribuciones de probabilidad y constantes científicas.

Uno de ellos es el módulo **optimize**, que permite solucionar problemas de mínimos cuadrados no lineales, accediendo a alguna de estas funciones: **optimize.leastsq** y **optimize.least_squares**, tienen un código fuente que utiliza diferentes algoritmos, tal como el de Levenberg-Marquardt para resolver problemas de mínimos cuadrados no lineales, incluso con condiciones de frontera sobre las variables; y **optimize.curve_fit**, una envoltura de la función **optimize.leastsq** que supera sus métodos y tiene una interfaz alternativa que elimina la necesidad de definir explícitamente la función residual [9].

En el programa elaborado se utilizó la función `curve_fit` y el procedimiento básico para crear la estructura del código es (ver [Listado 1](#)):

1. Importar las librerías y módulos requeridos por el entorno de programación.
2. Hacer una lectura de los conjuntos de datos experimentales, considerando el tipo de formato y las rutas de almacenamiento de los archivos que contienen la información.

Hay múltiples formas de leer y manipular los datos que pueden estar escritos en filas o columnas en el interior de un archivo de texto plano.

3. Establecer una función de prueba ejecutable mediante la sentencia `def`. La variable independiente se ubicará en el primer argumento y los parámetros a ajustar se incluyen como argumentos restantes separados, de modo que la función de prueba devuelve o retorna la ecuación del modelo utilizado.

El número máximo de parámetros no debe superar la cantidad de observaciones o medidas experimentales.

4. Aplicar el ajuste utilizando el módulo y la función para mínimos cuadrados no lineales.

La librería para la generación de gráficos `Matplotlib` y su módulo `pyplot`, son de utilidad para activar la visualización del resultado.

5. Obtener el valor de los criterios estadísticos, invocando la función de prueba y los parámetros del módulo de mínimos cuadrados no lineales (`popt`, `pcov`), los cuales permiten desarrollar cálculos a partir de la suma residual de errores cuadráticos y la suma total de cuadrados (SS_{res} y SS_{tot}).

Luego de esto, es posible presentar en pantalla el resultado numérico, incluidos los valores óptimos de los parámetros del modelo y su error.

Tomando como ejemplo la ecuación (17a) que corresponde al modelo de reacción pseudo-segundo orden, siendo q_e y k_2 sus dos parámetros, entonces para los datos experimentales de adsorción del compuesto de arsénico As^{5+} , la sintaxis del código aplicado al ajuste y el análisis de dicha cinética de adsorción, utilizando como adsorbentes algún tipo de akaganeítas (mediante la asignación de los valores de datos a la tupla de variables x , y del programa); se visualiza en el [Listado 1](#) de la siguiente página.

Listado 1: Sintaxis del código para el ajuste y análisis de datos experimentales en modelos cinéticos de adsorción

```
1 #-----
2 # 1/ Librerías y módulos del entorno de programación
3 #-----
4 import matplotlib.pyplot as plt
5 import numpy as np
6 from scipy.optimize import curve_fit
7
8 #-----
9 # 2/ Dato experimental: tiempo, capacidad de adsorción
10 #-----
11 data = np.loadtxt('As5.txt')
12 x, y = data[:,0], data[:,1]
13
14 #-----
15 # 3/ Función prueba: define modelo pseudo-segundo orden
16 #-----
17 def PSO(t, q, k):
18     return (k * q**2 * t)/(1 + k * q * t)
19
20 #-----
21 # 4/ Ajuste de datos con mínimos cuadrados no lineales
22 #-----
23 guess = [45, 1]
24 popt, pcov = curve_fit(PSO, x, y, p0 = guess)
25
26 #-----
27 # Gráficas del conjunto de datos y su respectivo ajuste
28 # P: evalúa función prueba para trazar curva de ajuste
29 #-----
30 P = np.linspace(0, 60, 200) # Arreglo de 200 puntos
31 plt.plot(x, y, 'ro', label = 'Experimental')
32 plt.plot(P, PSO(P, *popt), 'tab:blue', label = 'Ajuste')
33 plt.title('Adsorción de  $As^{5+}$ ')
34 plt.xlabel('Tiempo de Adsorción,  $t$  ($min$)')
35 plt.ylabel('Capacidad de Adsorción,  $q_t$  ($mg/g$)')
36 plt.ylim(0, 45)
37 plt.legend()
38 plt.grid()
39 plt.show()
40
41 #-----
42 # 5/ Cálculo del valor de los criterios estadísticos
43 # mediante la suma residual y suma total de cuadrados
44 #-----
45 Q = PSO(x, *popt) # Valores teóricos estimados
46 QM = np.mean(Q) # Valor medio datos experimentales
47 ss_res = np.dot((y-Q), (y-Q))
48 ss_tot = np.dot((y-QM), (y-QM))
49
50 #-----
51 # Ver en pantalla valor criterios, parámetros y su error
52 #-----
53 print('ESTADISTICOS ADSORCION DE ANTIMONIO.')
54 print('R^2 =', round(1-ss_res/ss_tot, 4))
55 print('E =', round(np.mean((y-Q)**2)**0.5, 4))
56 print('q_e =', popt[0], '±', pcov[0,0]**0.5)
57 print('k =', popt[1], '±', pcov[1,1]**0.5)
```

La tupla en el ajuste la conforman los objetos o estructuras de datos `popt` y `pcov`. El primero, es un arreglo de una dimensión o lista donde se almacena el valor óptimo de los parámetros, cada que la suma residual de los cuadrados sea minimizada. El

segundo, corresponde a la matriz de covarianza, estimada por el método de mínimos cuadrados no lineales. Sus elementos diagonales, están relacionados con las varianzas al cuadrado de los parámetros estimados, de donde se obtiene la desviación estándar de cada parámetro como una medida de error o dispersión. El tamaño dimensional de la matriz de covarianza lo define la cantidad de parámetros del modelo.

En ciertos casos el programa no ofrece resultados por errores que se producen en la optimización, como por ejemplo, divergencias en las funciones de prueba durante las iteraciones, las cuales impiden la minimización (`RuntimeError`) o la estimación de la matriz de covarianza (`OptimizeWarning`). Algunas de estas situaciones se resuelven introduciendo valores predefinidos en los argumentos de la función `curve_fit`.

Para ilustrar lo anterior en el código presentado, si se han detectado fallas en el ajuste de un modelo (por ejemplo curvas del ajuste que no se adaptan al comportamiento de los datos), la presencia del argumento `guess` define un valor inicial de los dos parámetros, evitando posibles errores en la optimización y forzando a que el algoritmo se estabilice para mostrar resultados. Sin dicho argumento, el módulo establece por defecto el valor inicial de 1 para todos los parámetros.

Siempre que sea posible se debe tratar de agregar un valor inicial de los parámetros, especialmente para los casos en que puede haber varios conjuntos distintos de parámetros que minimizan el error del ajuste (ver [Figura 3](#)).

Otro argumento para la solución de posibles errores es `bounds` y se introduce en la función `curve_fit` como una tupla para indicar los límites inferior y superior, de la variable dependiente asociada con algún parámetro característico del modelo. El módulo por defecto no establece estos límites y haciendo uso de dicho argumento, se producen condiciones complejas que afectan el rendimiento y desempeño del algoritmo: el parámetro q_e presente en varios de los modelos de adsorción, toma por defecto el valor indicado en el límite superior, más aún, el valor del error estadístico puede aumentar de manera apreciable.

Por defecto la cantidad de iteraciones del algoritmo sobre el que opera la función de minimización es de $100(N + 1)$, siendo N la cantidad de observaciones o medidas experimentales. Este valor puede ser controlado por medio del argumento `maxfev`, en caso de que las iteraciones preestablecidas sean insuficientes para mostrar resultados. Este no puede utilizarse simultáneamente con el argumento `bounds`. Cuando los límites de un problema están especificados, `curve_fit` extiende su funcionalidad a las propiedades de la función `least_squares`, aceptando sus argumentos y en lugar de `maxfev`, se puede introducir el argumento `max_nfev` junto con `bounds` para agregar el número de iteraciones e indicar los límites.

Agregar los límites como argumento en la función `curve_fit`, puede afectar la búsqueda de valores óptimos de los parámetros porque pueden resultar sobrestimados, en especial el valor del parámetro q_e en los modelos de adsorción que lo contienen.

Otras características importantes del módulo de optimización y las funciones, se encuentran disponibles en la documentación oficial de la librería SciPy [30].

La Figura 3 muestra los resultados generados por la ejecución del código presentado como ejemplo en el Listado 1, usando el modelo pseudo-segundo orden representado por la ecuación (17a) para la adsorción del compuesto de arsénico As^{5+} , a través de las akaganeítas modificadas A_2 y A_3 .

En el ajuste (a) de ambas gráficas, se visualiza el trazado de las curvas generadas incorrectamente, cuando no se indica un valor inicial de los parámetros mediante el argumento `guess`; y en el ajuste (b) el caso contrario, donde las estimaciones teóricas son adecuadas y se evalúan en un arreglo numérico de puntos produciendo un resultado idóneo (el arreglo se define por el valor P en la sintaxis del código).

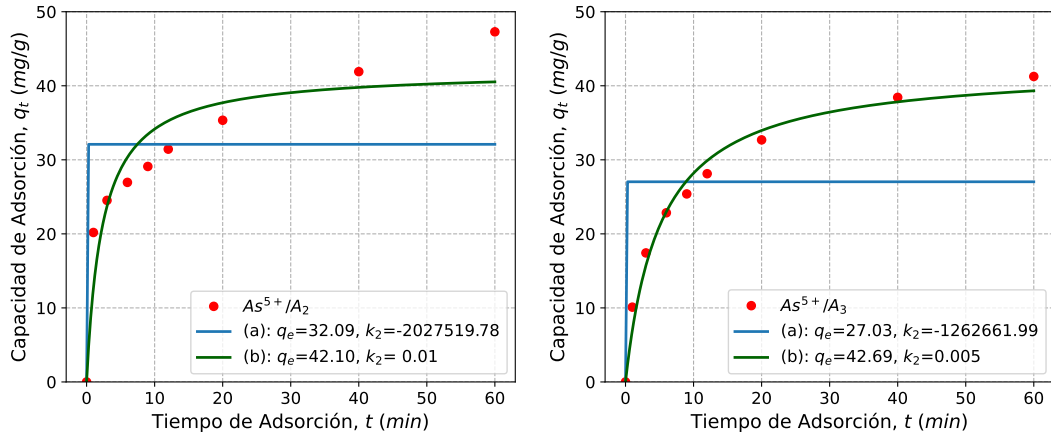


Figura 3: Ajustes de datos experimentales [11], de las cinéticas de adsorción As^{5+}/A_2 y As^{5+}/A_3 , mediante el modelo de reacción pseudo-segundo orden en su formulación clásica (*) (17a), sensible al valor inicial de los parámetros

ANÁLISIS

En general, por lo que se observó en los resultados es apreciable el hecho de que en los experimentos realizados por el Grupo de Estado Sólido de la Universidad de Antioquia, se midieron mayores valores de la capacidad de adsorción q_t para las cinéticas donde se utilizaron las akaganeítas modificadas como adsorbente, comparados con los valores de q_t obtenidos por medio de la adsorción con la akaganeíta pura, de modo que las akaganeítas modificadas lograron una mayor adsorción de los contaminantes.

Ahora, la interpretación de los resultados asociados a los modelos que se aplicaron en los procesos cinéticos de adsorción, se presenta de acuerdo a lo indicado en la [Sección 3.1.1](#), para las akaganeítas usadas como adsorbente y en la [Sección 3.1.2](#), para las concentraciones del adsorbato Cr^{6+} . En ese contexto se plantea la lectura detallada de la relación X_i/Y_i , donde $X_i = (B_i, C_i)$, es cierto tipo de contaminante adsorbido por un determinado tipo de adsorbente $Y_i = (A_i, CA)$; así:

- $B_i/A_i \rightarrow$ adsorción del contaminante B_i por cierto tipo de akaganeíta, A_i ; con $B_i = (\text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Hg}^{2+})$.
- $C_i/CA \rightarrow$ adsorción de determinada concentración C_i de cromo (Cr^{6+}) por el carbón activado, CA .

Además, de acuerdo con la definición teórica de los modelos que describen las cinéticas de adsorción, se revisaron cuatro grupos. El primer grupo comprende 5 modelos de adsorción basados en el proceso de difusión y los 17 modelos de adsorción restantes, basados en la cinética de reacciones químicas, se separaron en otros tres grupos de la siguiente manera:

- Formulación clásica ^(*) (6 modelos)
- Formulación de tipo fractal ^(**) (6 modelos con exponente de escalamiento del tiempo $\alpha = 1 - h$, que se reducen a los modelos de la formulación clásica cuando $h = 0$)
- Otros modelos de reacción (5 modelos que por sus características no tienen o por su complejidad no se presentó su formulación de tipo fractal en este trabajo)

A partir de lo anterior, se exploraron las posibles razones por las cuales los modelos no resultan ser eficientes para describir el proceso de adsorción o los aspectos por los cuales se descartan en el análisis detallado, con el fin de presentar en las secciones siguientes los resultados asociados al modelo que sea elegido como el más acertado en cada uno de los grupos.

4.1 CONVERGENCIA DE LOS MODELOS

En el contexto y alcance de los mínimos cuadrados no lineales, este trabajo no define ningún criterio estadístico de convergencia, con respecto al programa utilizado para el análisis de los modelos cinéticos de adsorción. Por lo tanto, la justificación para rechazar o descartar cualquiera de los ajustes de datos experimentales y los modelos en cuestión, estuvo basada los siguientes elementos:

1. Observación: la curva del ajuste teórico se separa de varios puntos experimentales y es dudosa su aproximación o adaptación a la tendencia y el comportamiento de la cinética en diferentes instantes de tiempo (inicial, intermedio o final).
2. Medida (numérico): cuando el método de mínimos cuadrados no lineales haya mostrado cierta eficiencia en todo el grupo de modelos analizado, se revisa la consistencia en el valor de los parámetros comparando las desviaciones estimadas y seleccionando el modelo que aporta la desviación mínima en el valor de los parámetros óptimos. Un número de parámetros más bajo, entre un modelo y otro, puede ser una ventaja en cuanto a características computacionales.

Entonces, en primer lugar cualquier modelo se rechaza en virtud de la observación, teniendo en cuenta que aún así pueden obtenerse valores apropiados, $0.9 < R^2 < 1$ y $0 < RMSE < 1$; los cuales posiblemente se deben a que en algunos casos el ajuste teórico logra acercarse con precisión a varios de los puntos experimentales en algún instante de tiempo del proceso cinético de adsorción. En segundo lugar, se descartan los modelos por la medida estimada de la desviación para los parámetros.

4.2 ADSORCIÓN BASADA EN EL PROCESO DE DIFUSIÓN

4.2.1 Modelos excluidos

En ninguno de los casos se analiza la expresión general del modelo de Cranck (4). Se rechazaron los modelos de Boyd (2), Cranck tiempos largos (5), Cranck tiempos cortos (6), así como el de Weber y Morris (7), en todos los ajustes de datos experimentales.

En la Figura 4 se muestran ciertas características que se presentan con estos modelos, ajustando los conjuntos de datos experimentales de diferentes procesos cinéticos.

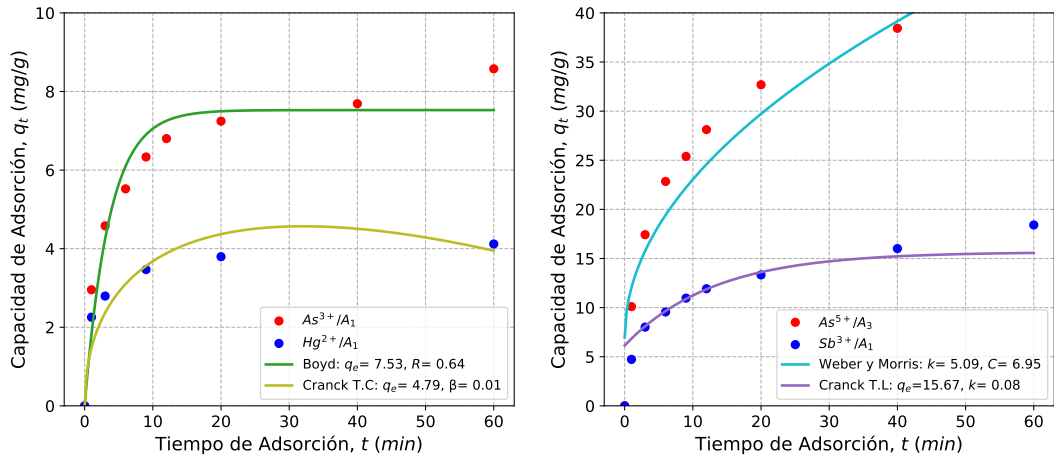


Figura 4: Comportamiento de los modelos difusionales (2, 5, 6, 7), luego de realizar los ajustes de datos experimentales [11] de las cinéticas As^{3+}/A_1 , Sb^{3+}/A_1 , Hg^{2+}/A_1 y As^{5+}/A_3 , respectivamente

A la izquierda se tiene la adsorción de arseniato y mercurio (II) por akaganeítas puras, aplicando los modelos de Boyd y Cranck tiempos cortos en el ajuste de datos, respectivamente. A la derecha la adsorción de arsénico (V) por akaganeíta modificada con el ion antimonio (III), y adsorción de antimonio (III) por akaganeíta pura, ajustando los datos con el modelo de Weber y Morris, y con el modelo de Cranck tiempos largos, respectivamente.

En todos los casos aplicando el modelo de Boyd, incluídos los que no se presentan en la Figura 4, se alcanza una capacidad de adsorción en el estado de equilibrio, q_e ; que se encuentra por debajo de la capacidad de adsorción máxima registrada en las medidas experimentales. La misma situación se presenta para los ajustes modelando la cinética de adsorción del mercurio, en donde se obtuvieron los mejores valores

de los criterios estadísticos, por ejemplo, $R^2 = 0.98$ (el más cercano a la unidad) y $RMSE = 0.23$ (el más cercano a cero) en la cinética Hg^{2+}/A_4 .

Para los ajustes mediante el modelo de Cranck tiempos largos, se observa un comportamiento idéntico al que se describió para el modelo de Boyd con respecto a la cantidad q_e ; la diferencia es que ahora para el instante inicial $t = 0$, la capacidad de adsorción inicial no es nula ($q_0 \neq 0$) y las curvas del ajuste teórico comienzan en un punto inferior a la tercera parte del valor de la capacidad de adsorción máxima.

En el modelo de Cranck tiempos cortos se observa una especie de inestabilidad en varios de los ajustes, ya que las curvas alcanzan un valor máximo en algún instante de tiempo y luego disminuyen los valores de la capacidad de adsorción sin que se alcance un estado de equilibrio, resultando un valor teórico del parámetro q_e que podría ser inconsistente, ya que siempre supera los valores de las medidas experimentales.

Sin embargo, en casos excepcionales los valores del parámetro q_e , son consistentes y hay resultados aceptables que aportaron una buena combinación de valores para los criterios estadísticos, tal como en las cinéticas de adsorción de As^{3+}/A_3 ($R^2 = 0.996$, $RMSE = 0.31$), As^{5+}/A_3 ($R^2 = 0.996$, $RMSE = 0.71$) y Sb^{3+}/A_1 ($R^2 = 0.98$, $RMSE = 0.68$).

Usando este modelo, no hubo coherencia modelando los procesos cinéticos de adsorción de cada concentración de cromo (VI), C_i/CA ; cuyos experimentos fueron elaborados en un término de tiempo más prolongado.

Al igual que en el modelo de Crack tiempos largos, los ajustes de datos experimentales utilizando el modelo de Weber y Morris, también satisfacen la condición de la capacidad de adsorción $q_0 \neq 0$ para el instante inicial $t = 0$, pero en este caso se observa que las curvas del ajuste teórico crecen sin limitación alguna, impidiendo la posibilidad de establecer un estado de equilibrio durante el proceso.

El valor a partir del cual se trazan las curvas coincide con el valor de la constante C , que mide la resistencia a la transferencia de masa. Luego, numéricamente también se obtuvieron valores no aptos, ya que hubo estimaciones muy bajas del coeficiente R^2 y estimaciones muy altas de la raíz del error cuadrático medio $RMSE$.

4.2.2 Modelo acertado

Las expresiones que describen el grupo de modelos difusionales solo contienen dos parámetros que operan sobre la variable temporal y en el modelo de Bangham (8), así como en el modelo de Weber y Morris (7); no se incluye como parámetro la cantidad q_e , que es la capacidad de adsorción en el equilibrio.

El modelo de Bangham aportó una buena respuesta en todos los ajustes de datos experimentales, que describen los procesos cinéticos de adsorción de contaminantes por akaganeítas y por carbón activado.

Los resultados de los ajustes de datos experimentales utilizando el modelo de Bangham, se visualizan en la Figura 5 que comprende los procesos de adsorción de iones arseniato y antimonio (III), iones arsénico (III) y mercurio (II) por akaganeítas; así como el ion cromo (VI) por carbón activado (19 cinéticas).

En la Tabla 2, se listan todos los valores de los criterios estadísticos, junto a los parámetros obtenidos y su respectiva medida de dispersión. En general, la desviación estimada tiene valores razonables y en ningún caso superan el valor del parámetro óptimo correspondiente.

Para los valores del coeficiente de determinación se cumple que $R^2 > 0.9$, en todos los casos y la raíz del error cuadrático medio es $RMSE < 5.0$, excepto en la última cinética correspondiente al proceso de adsorción de cromo (VI) en la concentración $(290 \text{ mg/L}) \text{Cr}^{6+}$ (C_5/CA), lo que posiblemente ocurre porque en esta última cinética, se presenta una alta dispersión de las medidas experimentales.

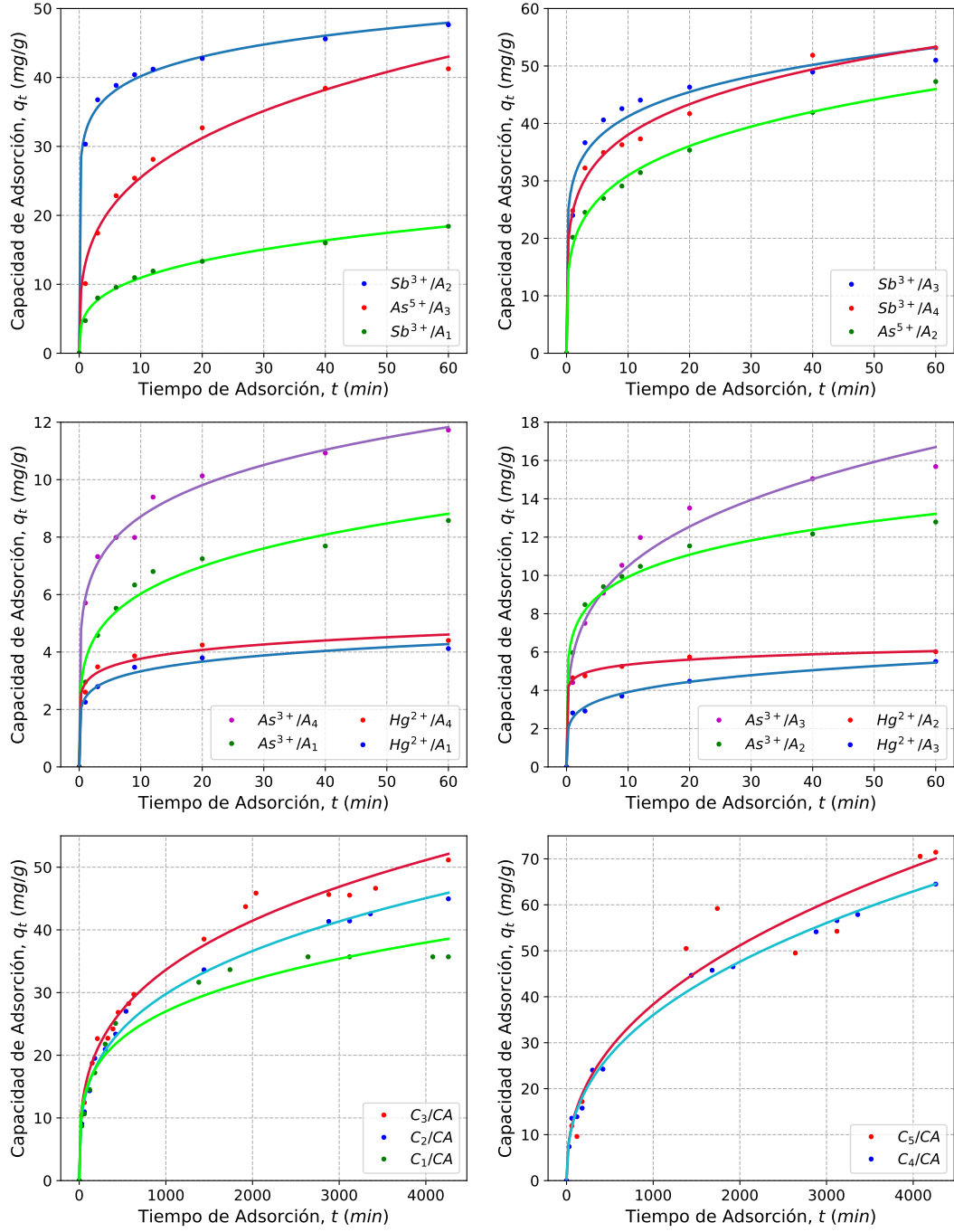


Figura 5: Ajustes de datos experimentales [11, 12], mediante el modelo difusional de Bangham (8)

Tabla 2: Resultado numérico aplicando el modelo difusional de Bangham (8), para cada proceso cinético de adsorción

Cinética	R^2	$RMSE$	k	Δk	ϑ	$\Delta\vartheta$
As^{3+}/A_1	0.98	0.39	3.70	0.25	0.21	0.02
As^{3+}/A_2	0.99	0.41	6.86	0.28	0.16	0.01
As^{3+}/A_3	0.98	0.74	5.76	0.45	0.26	0.02
As^{3+}/A_4	0.99	0.28	5.89	0.19	0.17	0.01
As^{5+}/A_2	0.99	0.93	19.0	0.60	0.22	0.01
As^{5+}/A_3	0.99	1.37	13.02	0.79	0.29	0.02
Sb^{3+}/A_1	0.995	0.38	5.61	0.22	0.29	0.01
Sb^{3+}/A_2	0.997	0.77	32.01	0.58	0.10	0.006
Sb^{3+}/A_3	0.97	2.48	29.69	1.77	0.14	0.02
Sb^{3+}/A_4	0.99	1.41	24.61	0.95	0.19	0.01
Hg^{2+}/A_1	0.99	0.13	2.41	0.11	0.14	0.02
Hg^{2+}/A_2	0.998	0.10	4.55	0.09	0.07	0.01
Hg^{2+}/A_3	0.99	0.15	2.55	0.12	0.19	0.02
Hg^{2+}/A_4	0.98	0.04	2.91	0.17	0.11	0.02
C_1/CA	0.97	2.17	4.93	0.77	0.25	0.02
C_2/CA	0.99	1.15	3.77	0.30	0.30	0.01
C_3/CA	0.99	1.66	4.16	0.39	0.30	0.01
C_4/CA	0.99	1.47	2.24	0.23	0.40	0.01
C_5/CA	0.95	5.72	2.16	1.08	0.42	0.06

4.3 ADSORCIÓN BASADA EN CINÉTICAS DE REACCIÓN SUPERFICIAL

4.3.1 Modelos excluidos

Formulación clásica ^(*).

De este grupo se rechazaron los modelos: pseudo-primer orden (14a), pseudo-segundo orden (17a), pseudo-n orden (20a) y exponencial (25a).

Además, se descarta el modelo mixto de primer y segundo orden (23a).

En la Figura 6, se muestran ciertas características que se presentan con estos modelos, ajustando los conjuntos de datos experimentales de las cinéticas As^{3+}/A_4 y Sb^{3+}/A_1 .

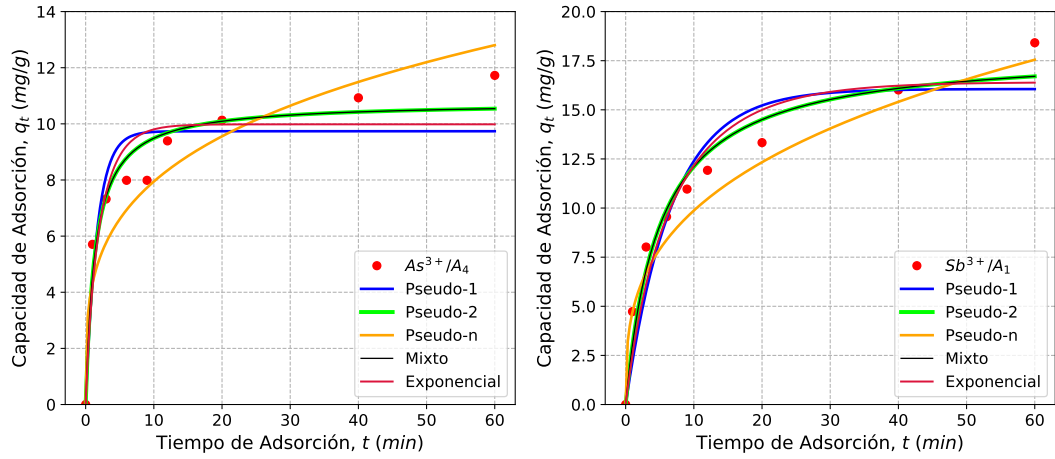


Figura 6: Comportamiento de los modelos de reacción en su formulación clásica (*) (14a, 17a, 20a, 23a, 25a), luego de realizar los ajustes de datos experimentales [11] de las cinéticas de adsorción As^{3+}/A_4 y Sb^{3+}/A_1

La mayoría de los ajustes mediante el modelo pseudo-n orden, tienen un comportamiento idéntico al del modelo difusional de Weber y Morris, puesto que las curvas del ajuste teórico empiezan a aumentar sin limite, impidiendo la posibilidad de establecer un estado de equilibrio durante el proceso cinético de adsorción (el valor obtenido para el parámetro q_e , no tiene sentido físico al ser comparado con los valores de observaciones experimentales).

Para el resto de los modelos comprendidos en este grupo, se presenta una situación semejante a la que se describe con el modelo difusional de Boyd, en donde el valor de la capacidad de adsorción en el estado de equilibrio, q_e ; siempre es inferior al valor de la máxima capacidad de adsorción registrada en las medidas experimentales.

Entre todos los que se han excluido del grupo, los modelos pseudo-segundo orden y el mixto de primer y segundo orden, son los que contribuyen con una mayor aproximación teórica respecto a la minimización de los parámetros óptimos.

Numéricamente se obtuvo el mismo valor de los criterios estadísticos y de los parámetros en común para ambos modelos, pero las menores desviaciones estándar se presentaron en el modelo pseudo-segundo orden.

Esto se explica porque en el modelo mixto de primer y segundo orden se obtuvieron valores de $f_2 \approx 1$ en todos los ajustes de datos y cuando este parámetro toma el valor de la unidad, este modelo se simplifica al modelo pseudo-segundo orden, por

lo tanto, los ajustes del proceso se comportan de manera semejante (Ver [Figura 6](#)).

Formulación de tipo fractal (**).

En general, todos los modelos de este grupo pueden considerarse aptos para la descripción del proceso cinético. La observación y la mayoría de las medidas numéricas que resultan al aplicar los ajustes son apropiadas ($R^2 > 0.9$, $RMSE < 2.0$; excepto en casos particulares donde $RMSE > 2.0$, tal como en las cinéticas As^{5+}/A_2 y Sb^{3+}/A_4 del modelo pseudo-segundo orden, y C_5/CA de todo el grupo de modelos). No obstante, uno de los inconvenientes que surgen en la configuración computacional está relacionado con el aumento en la cantidad de parámetros. A medida que se tiene un mayor número de parámetros, hay casos en los que se producen errores al ejecutar el programa y se deben especificar más argumentos en la función utilizada para el ajuste, de forma que se puedan obtener resultados.

Entonces, dada su complejidad y considerando que el exponente de escalamiento del tiempo, α , es otro parámetro adicional, en este grupo se descartan los modelos pseudo-segundo orden (17b), pseudo-n orden (20b), mixto de primer y segundo orden (23b), exponencial (25b), y multiexponencial (27b). En la [Figura 7](#), se pueden apreciar ciertas características de los ajustes para algunos conjuntos de datos experimentales utilizando estos modelos.

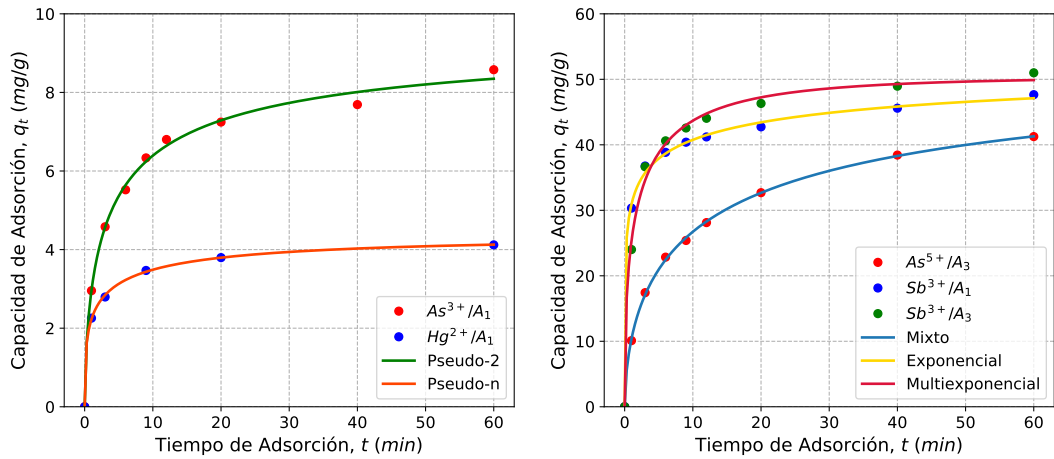


Figura 7: Comportamiento de los modelos de reacción de tipo fractal (**)
(17b, 20b, 23b, 25b, 27b), luego de realizar los ajustes de datos experimentales [11] de las cinéticas de adsorción As^{3+}/A_1 , Hg^{2+}/A_1 , As^{5+}/A_3 , Sb^{3+}/A_1 y Sb^{3+}/A_3 , respectivamente

Otros modelos de reacción.

En este grupo, los modelos de Elovich (34), Avrami (36) y tangente hiperbólico (40), resultan ser muy apropiados para la descripción del proceso cinético, ya que en todos los casos los valores del coeficiente de determinación cumplen que $R^2 > 0.9$, y la raíz del error cuadrático medio es $RMSE < 3.0$, excepto en la cinética C_3/CA de los modelos de Elovich y Avrami. El modelo de tangente hiperbólico no funcionó, al aplicarse a los datos experimentales para la adsorción de Cr^{6+} y tiene un comportamiento muy idéntico al modelo de Avrami (ver Figura 8).

Sin embargo, aunque haya calidad en los ajustes realizados con estos modelos, se han descartado al comparar el valor de los criterios estadísticos, junto al valor de sus parámetros y la desviación estándar; con los valores numéricos del modelo más acertado que se discutirá más adelante (Modificado pseudo-n orden (43)).

El modelo de Langmuir (30), se rechaza en base a la visualización de los resultados, ya que su expresión contiene el parámetro q_e ; y su valor es inconsistente con lo que se observa (siempre es inferior a la máxima capacidad del proceso de adsorción, por lo que se repite nuevamente la situación descrita para el modelo difusional de Boyd).

En la Figura 8 se pueden apreciar ciertas características que se presentan con los demás modelos de reacción rechazados o descartados, por medio del ajuste aplicado a los conjuntos de datos experimentales del proceso cinético de adsorción del ion mercurio (II) por akaganeíta modificada con 60 ppm de la misma sustancia (Hg^{2+}/A_4) y la adsorción del ion cromo (VI) por carbón activado, en la concentración de 100 mg/L (C_3/CA).

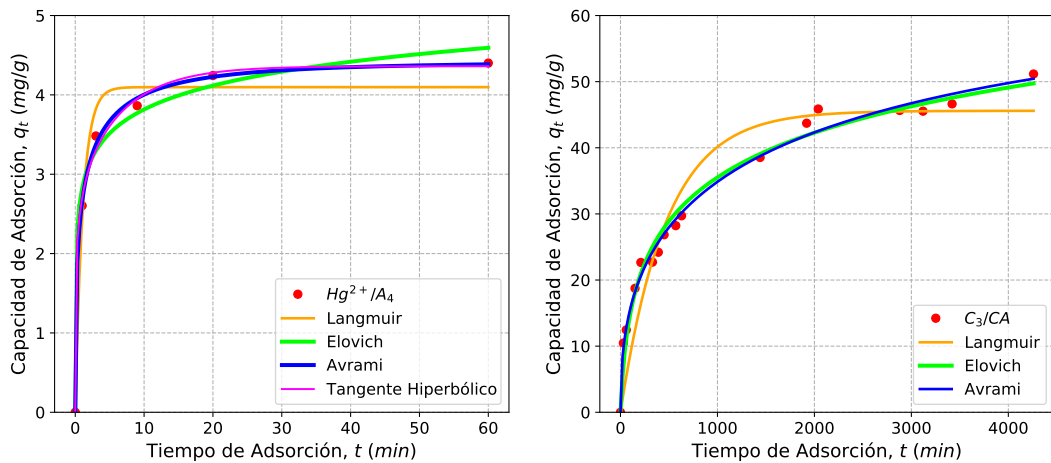


Figura 8: Comportamiento de otros modelos de reacción (30, 34, 36, 40), luego de realizar los ajustes de datos experimentales [11, 12] de las cinéticas de adsorción Hg^{2+}/A_4 y C_3/CA

4.3.2 Modelos acertados

Los modelos de adsorción basados en cinéticas de reacción, elegidos como los más apropiados para la descripción del proceso, según los datos experimentales; son: el modelo multiexponencial (27a) en su formulación clásica ^(*), el modelo pseudo-primer orden en su formulación de tipo fractal ^(**) (14b), y el modelo modificado pseudo-n orden (43).

Multiexponencial ^(*) (27a).

Cuando se expande la sumatoria en la expresión matemática del modelo, a primer orden se recupera la expresión del modelo pseudo-primer orden que se rechazó por elementos de observación. Expandiendo a segundo orden, resulta:

$$q_t = q_e \left[1 - f_1 \exp(-k_1 t) - f_2 \exp(-k_2 t) \right] \quad (46)$$

donde $f_1 + f_2 = 1$. Está última expresión ya contiene cinco parámetros, los cuales son suficientes para conseguir la convergencia cuando se utiliza como función de prueba. Ya que no es apropiado aumentar la cantidad de parámetros para realizar el ajuste (pueden alterarse los valores óptimos de los parámetros, a un mayor orden de la sumatoria), entonces solo se ha considerado hasta el segundo orden para presentar los resultados.

Los argumentos `guess` y `maxfev` se utilizaron en la función del ajuste, en los datos experimentales de adsorción del Cr^{6+} para fijar un valor inicial de los parámetros, en vista de mejorar los resultados. Sin embargo, no se consiguió evitar las fallas que se producen en el proceso cinético de adsorción C_5/CA , donde las medidas experimentales tienen una mayor dispersión.

Estos resultados se pueden apreciar en la Figura 9, para un total de 19 cinéticas que comprenden todos los procesos de adsorción y los ajustes experimentales respectivos a través del modelo multiexponencial ^(*).

En la Tabla 3 y la Tabla 4, se listan todos los valores de los criterios estadísticos, junto a los parámetros obtenidos y su respectiva medida de dispersión.

Pseudo-primer orden ^() (14b).**

Las curvas de los ajustes teóricos se adaptan muy bien al comportamiento de los datos con este modelo de tipo fractal, descrito por una expresión que solo contiene tres parámetros (q_e , k'_1 y α).

Los valores óptimos extraídos para los parámetros son muy consistentes con lo que describen las medidas experimentales y tienen desviaciones muy bajas, excepto en los casos donde se configuró el algoritmo con argumentos introducidos en la función de ajuste para desarrollar la optimización (`guess` y `maxfev`).

Puede considerarse entonces, que el modelo es eficiente y describe con una calidad óptima la tendencia de los procesos cinéticos, incluida la adsorción de Cr^{6+} por carbón activado. Estos resultados pueden observarse en la [Figura 10](#), mientras que en la [Tabla 5](#), se listan los valores numéricos que facilitan tener una idea precisa sobre el funcionamiento de este modelo.

Modificado pseudo-n orden (43).

En términos visuales, las curvas del ajuste como en el caso anterior, también se adaptan muy bien al comportamiento de los datos. Este resultado puede observarse en la [Figura 11](#).

Aunque en ciertos casos se utilizó el argumento `guess` para asignar un valor inicial a los parámetros, un detalle particular de este modelo, es que no hubo necesidad de agregar el argumento `maxfev` para aumentar el número de iteraciones del algoritmo en ninguno de los casos, lo que significa que hay una convergencia rápida de este modelo para generar los ajustes de datos. Además, la mayoría de los parámetros obtenidos tienen medidas estimadas de desviación que son insignificantes (ver [Tabla 6](#)).

En general los valores obtenidos para la constante de velocidad de adsorción k son pequeños y en unos cuantos casos, el valor óptimo del parámetro q_e resultó con desviaciones significativas (cinéticas As^{5+}/A_2 , Sb^{3+}/A_4 y Hg^{2+}/A_3). Los valores del coeficiente R^2 y de la raíz del error cuadrático medio $RMSE$, también dejan una idea precisa de la calidad de los ajustes, ya que son muy buenos para todos los conjuntos de datos experimentales ($R^2 = 0.99$ y $RMSE < 3/2$, excepto en la cinética C_5/CA donde $R^2 = 0.95$ y $RMSE = 5.43$).

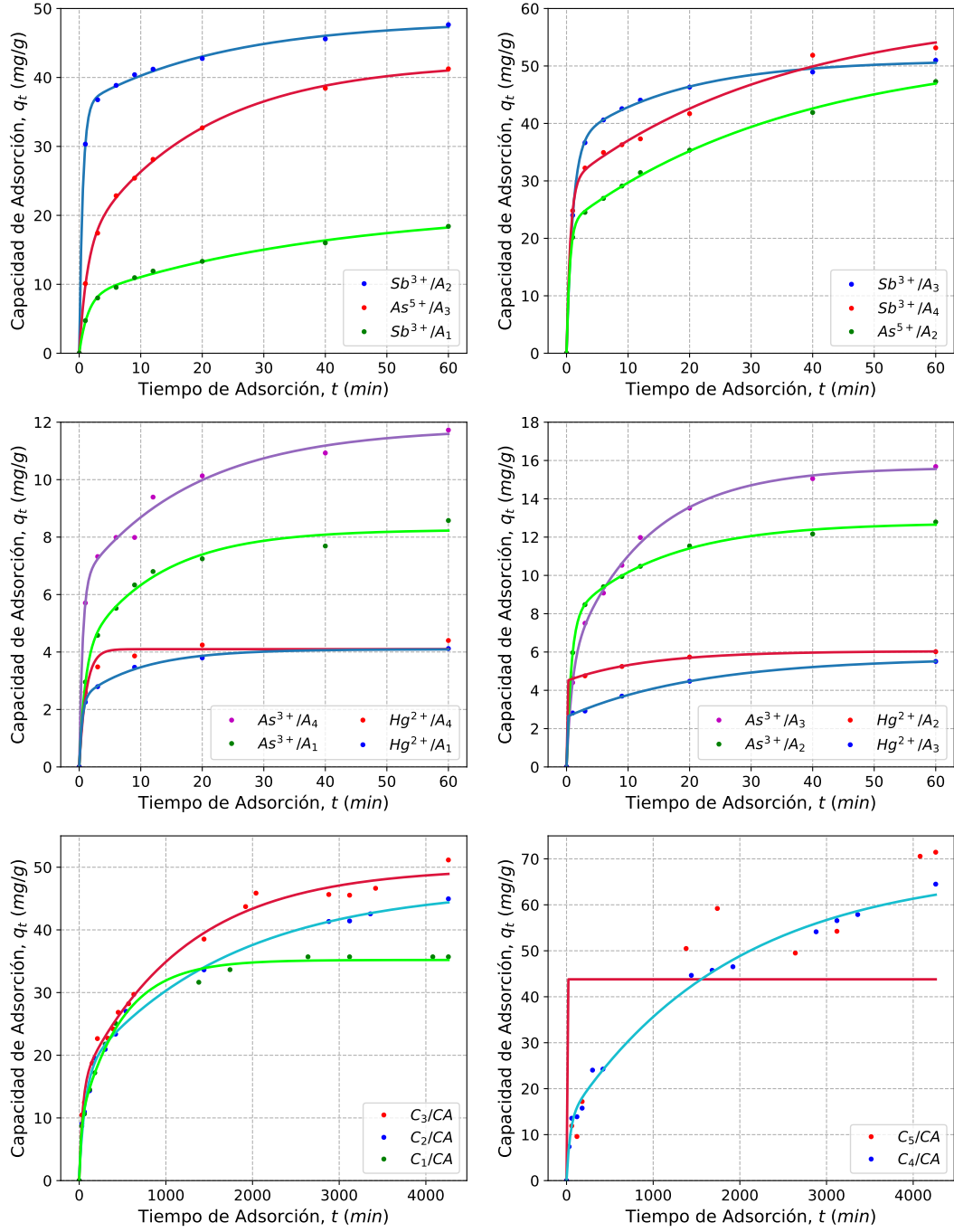


Figura 9: Ajustes de datos experimentales [11, 12], mediante el segundo orden (46), del modelo de reacción multiexponencial en su formulación clásica (*)

Tabla 3: Primera parte del resultado numérico aplicando el segundo orden (46), del modelo de reacción multiexponencial en su formulación clásica (*), para cada proceso cinético de adsorción

Cinética	R^2	$RMSE$	f_1	Δf_1	f_2	Δf_2
As^{3+}/A_1	0.99	0.21	0.48	0.09	0.52	0.09
As^{3+}/A_2	0.99	0.10	0.39	0.02	0.61	0.02
As^{3+}/A_3	0.99	0.14	0.34	0.03	0.66	0.03
As^{3+}/A_4	0.99	0.25	0.45	0.04	0.55	0.05
As^{5+}/A_2	0.99	0.33	0.58	0.01	0.42	0.02
As^{5+}/A_3	0.99	0.28	0.63	0.02	0.37	0.02
Sb^{3+}/A_1	0.99	0.24	0.61	0.02	0.39	0.03
Sb^{3+}/A_2	0.99	0.33	0.25	0.01	0.75	0.02
Sb^{3+}/A_3	0.99	0.31	0.71	0.02	0.28	0.02
Sb^{3+}/A_4	0.99	0.87	0.50	0.03	0.50	0.04
Hg^{2+}/A_1	0.99	0.04	0.58	0.06	0.42	0.05
Hg^{2+}/A_2	0.99	0.03	0.26	-	0.74	-
Hg^{2+}/A_3	0.99	0.05	0.54	-	0.46	-
Hg^{2+}/A_4	0.98	0.23	1.12	2.21e6	-0.13	2.21e6
C_1/CA	0.99	0.63	0.74	0.05	0.25	0.05
C_2/CA	0.99	1.05	0.35	0.04	0.63	0.03
C_3/CA	0.99	1.58	0.69	0.03	0.30	0.04
C_4/CA	0.99	2.70	0.81	0.02	0.19	0.04
C_5/CA	0.26	479.91	0.37	-	0.63	-

Tabla 4: Segunda parte del resultado numérico aplicando el segundo orden (46), del modelo de reacción multiexponencial en su formulación clásica (*), para cada proceso cinético de adsorción

Cinética	q_e	Δq_e	k_1	Δk_1	k_2	Δk_2
As^{3+}/A_1	8.26	0.29	1.05	0.39	0.08	0.03
As^{3+}/A_2	12.75	0.16	0.07	0.01	1.30	0.11
As^{3+}/A_3	15.64	0.20	1.15	0.22	0.08	0.01
As^{3+}/A_4	11.80	0.49	0.05	0.02	1.83	0.52
As^{5+}/A_2	53.03	2.03	0.03	0.004	1.97	0.21
As^{5+}/A_3	42.24	0.65	0.05	0.005	0.77	0.09
Sb^{3+}/A_1	21.07	1.89	0.03	0.01	0.72	0.12
Sb^{3+}/A_2	48.26	0.91	0.04	0.01	0.06	0.01
Sb^{3+}/A_3	51.03	0.59	0.10	0.05	0.06	0.01
Sb^{3+}/A_4	59.58	4.89	0.03	0.01	1.66	0.32
Hg^{2+}/A_1	4.09	0.11	2.13	0.68	0.10	0.03
Hg^{2+}/A_2	6.05	-	0.08	-	22.95	-
Hg^{2+}/A_3	5.71	-	0.05	-	26.83	-
Hg^{2+}/A_4	4.10	0.50	0.89	2.40e4	0.89	2.02e5
C_1/CA	35.21	0.47	0.002	0.0003	0.05	0.02
C_2/CA	46.89	2.68	0.01	0.004	0.0006	0.0002
C_3/CA	49.92	1.42	0.0008	0.0001	0.03	0.007
C_4/CA	68.05	3.97	0.0005	0.0001	0.02	0.01
C_5/CA	43.80	-	0.50	-	0.50	-

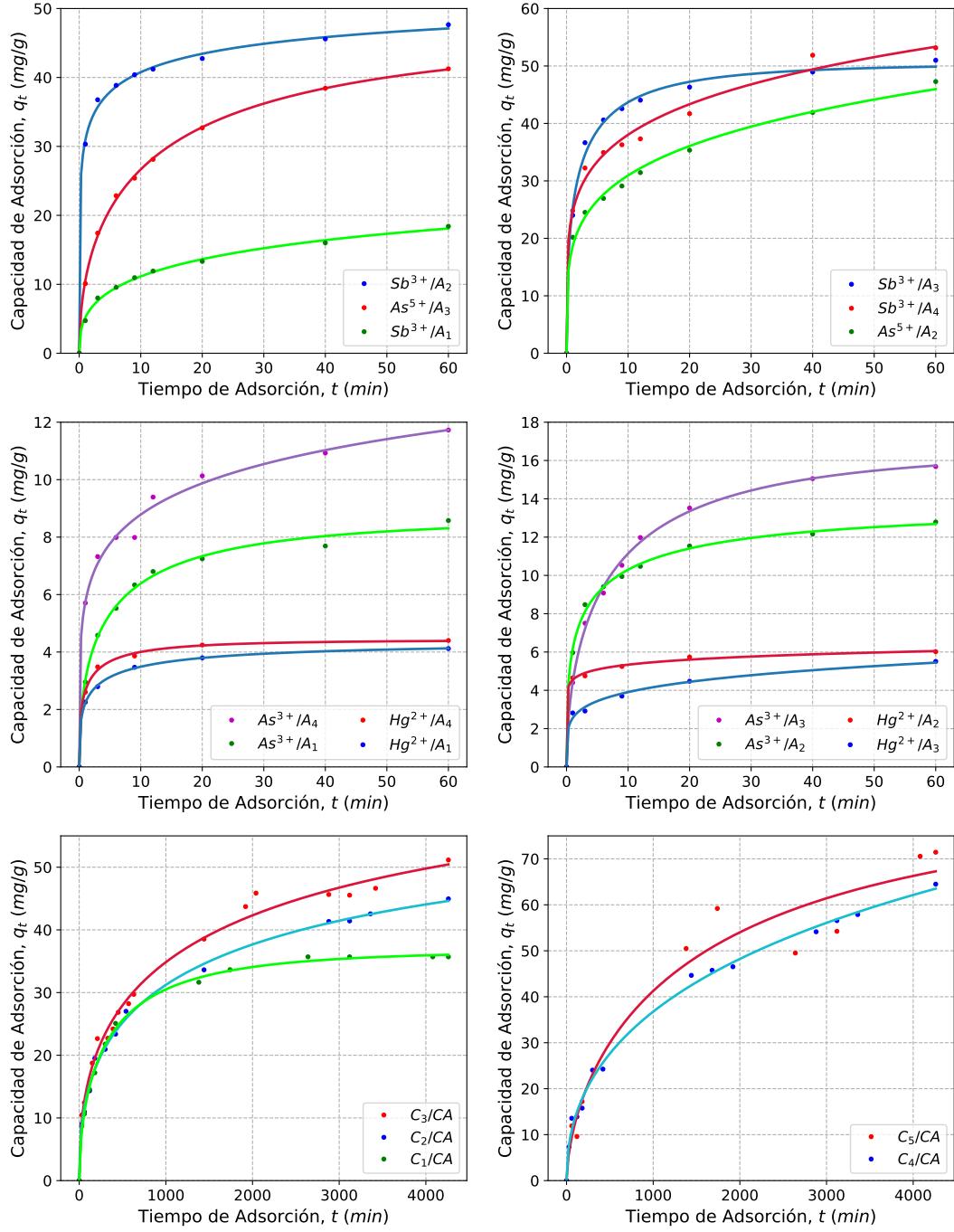


Figura 10: Ajustes de datos experimentales [11, 12], mediante el modelo de reacción pseudo-primer orden de tipo fractal ^(**) (14b)

Tabla 5: Resultado numérico aplicando el modelo de reacción pseudo-primer orden en su formulación de tipo fractal ^(**) (14b), para cada proceso cinético de adsorción

Cinética	R^2	$RMSE$	q_e	Δq_e	k'_1	$\Delta k'_1$	α	$\Delta\alpha$
As^{3+}/A_1	0.99	0.17	8.64	0.35	0.43	0.03	0.49	0.05
As^{3+}/A_2	0.99	0.17	13.50	0.52	0.51	0.03	0.37	0.03
As^{3+}/A_3	0.99	0.20	16.53	0.45	0.31	0.01	0.56	0.03
As^{3+}/A_4	0.99	0.27	21.29	17.89	0.31	0.30	0.23	0.08
As^{5+}/A_2	0.99	0.93	1.3e5	1.7e8	0.0001	0.19	0.22	0.03
As^{5+}/A_3	0.99	0.30	46.62	1.37	0.26	0.01	0.52	0.02
Sb^{3+}/A_1	0.99	0.30	29.33	8.67	0.20	0.06	0.39	0.05
Sb^{3+}/A_2	0.99	0.52	53.30	4.27	0.87	0.10	0.22	0.04
Sb^{3+}/A_3	0.99	1.01	50.38	1.28	0.70	0.04	0.46	0.05
Sb^{3+}/A_4	0.99	1.41	8.02e4	2.2e8	0.0003	0.83	0.19	0.13
Hg^{2+}/A_1	0.99	0.03	4.32	0.09	0.73	0.02	0.36	0.02
Hg^{2+}/A_2	0.99	0.10	2.1e3	4.4e6	0.002	4.62	0.07	0.19
Hg^{2+}/A_3	0.99	0.15	9.3e3	9.6e7	0.0003	2.87	0.19	0.42
Hg^{2+}/A_4	0.99	0.06	4.42	0.11	0.92	0.05	0.41	0.05
C_1/CA	0.99	0.53	36.63	0.53	0.03	0.004	0.58	0.03
C_2/CA	0.99	0.76	58.76	7.18	0.04	0.003	0.44	0.03
C_3/CA	0.99	1.36	67.28	11.57	0.03	0.004	0.44	0.05
C_4/CA	0.99	1.37	146.8	80.7	0.01	0.004	0.47	0.05
C_5/CA	0.96	5.35	81.89	30.47	0.01	0.01	0.62	0.19

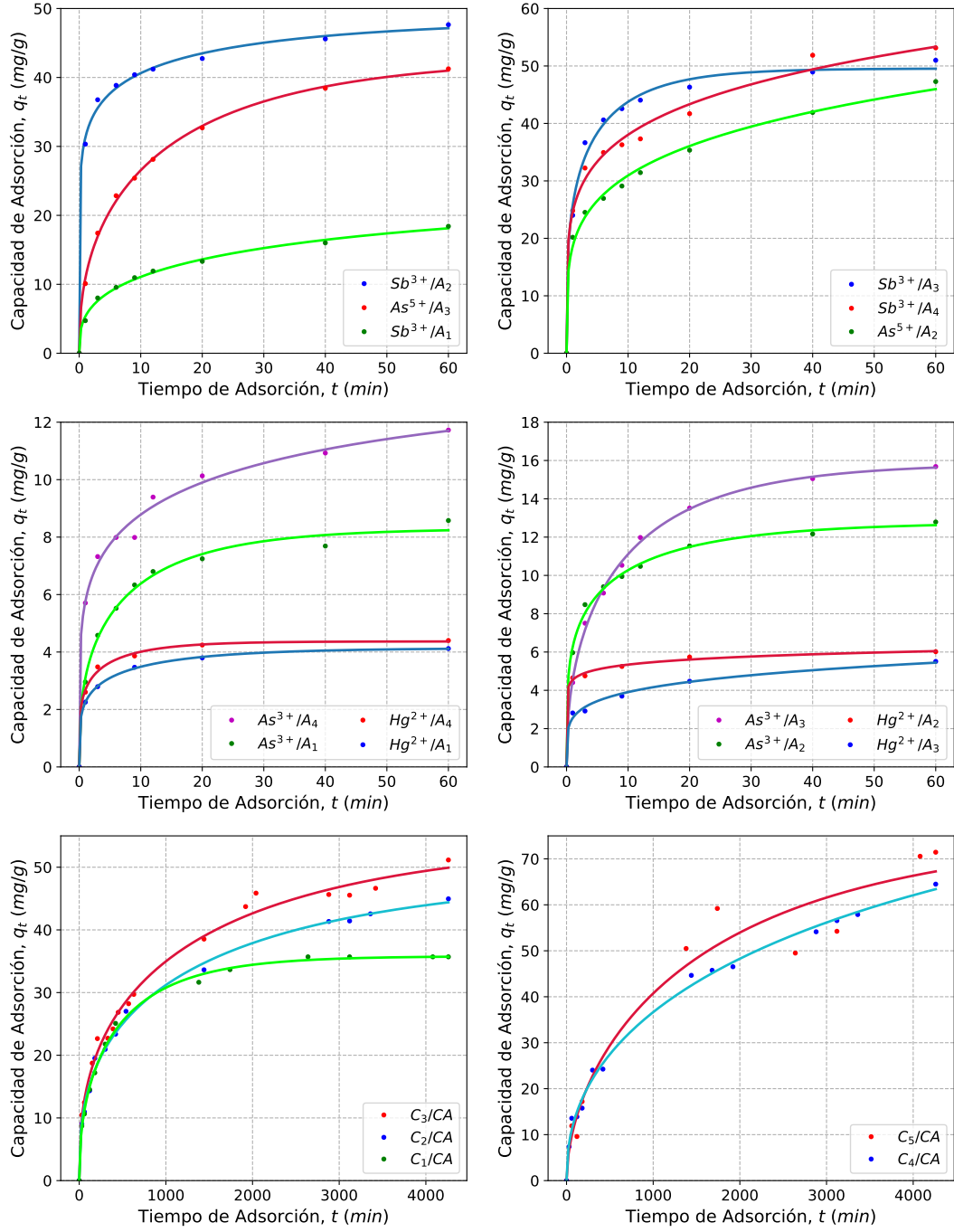


Figura 11: Ajustes de datos experimentales [11, 12], mediante el modelo de reacción modificado pseudo-n orden (43)

Tabla 6: Resultado numérico aplicando el modelo de reacción modificado pseudo-n orden (43), para cada proceso cinético de adsorción

Cinética	R^2	$RMSE$	q_e	Δq_e	k	Δk	n	Δn
As^{3+}/A_1	0.99	0.20	8.30	0.24	0.02	0.01	2.80	0.34
As^{3+}/A_2	0.99	0.21	12.77	0.30	0.01	0.004	4.21	0.41
As^{3+}/A_3	0.99	0.19	15.84	0.25	0.03	0.004	2.30	0.13
As^{3+}/A_4	0.99	0.27	13.39	2.53	0.002	0.003	5.35	0.77
As^{5+}/A_2	0.99	0.93	242.05	4.0e4	2.01e-6	0.001	4.52	0.48
As^{5+}/A_3	0.99	0.43	46.87	0.95	0.02	0.003	2.40	0.12
Sb^{3+}/A_1	0.99	0.34	22.58	3.82	0.004	0.003	3.08	0.29
Sb^{3+}/A_2	0.99	0.63	48.55	1.86	0.003	0.002	8.40	0.97
Sb^{3+}/A_3	0.99	1.30	49.55	1.17	0.03	0.01	3.55	0.60
Sb^{3+}/A_4	0.99	1.41	231.01	7.5e4	1.35	0.002	529	1.12
Hg^{2+}/A_1	0.99	0.02	4.14	0.04	0.01	0.002	4.69	0.21
Hg^{2+}/A_2	0.99	0.10	7.18	9.47	0.0001	0.002	14.18	3.55
Hg^{2+}/A_3	0.99	0.15	20.70	2.7e3	2.27	0.002	540	0.55
Hg^{2+}/A_4	0.99	0.08	4.37	0.11	0.02	0.01	4.60	0.90
C_1/CA	0.99	0.53	35.80	0.35	0.0005	8.8e-5	2.26	0.12
C_2/CA	0.99	0.84	48.90	2.95	0.0001	4.9e-5	2.77	0.19
C_3/CA	0.99	1.30	54.52	3.55	0.0001	5.9e-5	2.66	0.21
C_4/CA	0.99	1.38	94.12	24.13	5.3e-5	4.5e-5	2.30	0.16
C_5/CA	0.95	5.43	75.62	17.94	0.0002	0.0003	1.85	0.56

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

El modelamiento de un proceso cinético de adsorción está condicionado por muchos factores, principalmente cada una de las etapas que definen el mecanismo de control de la velocidad de adsorción. Desde este contexto teórico, surgen los modelos cinéticos de adsorción; una parte de estos se fundamenta en el proceso de difusión y otros en las cinéticas de reacciones químicas, pero también hay modelos que resultan de la composición de ambos mecanismos.

El fenómeno de la adsorción toma lugar en interfases de diferentes estados de la materia (sólido-líquido, líquido-gaseoso) y los modelos que se utilizan para ajustar los datos experimentales, consideran múltiples características físicas de las sustancias que actúan como adsorbentes y de los adsorbatos que constituyen los elementos contaminantes de un medio acuoso. La caracterización superficial y estructural de los componentes adsorbato/adsorbente es de gran importancia, porque permite determinar posibles formas de interacción entre los elementos contaminantes y la superficie del adsorbente, para luego evaluar las magnitudes de energía asociadas y desarrollar el análisis de los mecanismos por los cuales se produce un proceso cinético de adsorción.

Debido a que la parte experimental estuvo por fuera del alcance de este trabajo, el análisis realizado no comprende un estudio detallado de los materiales que hicieron parte de los procesos y estuvo más orientado al estudio y la interpretación de 22 modelos con los cuales se generaron los ajustes de las medidas experimentales disponibles. A partir de lo anterior, para la descripción del proceso cinético de adsorción utilizando akaganeítas [11] y carbón activado [12], como elementos adsorbentes de diferentes contaminantes; se ha concluido que los modelos más acertados son: el modelo difusional de Bangham (8) y los modelos de reacción multiexponencial (27a), pseudo-primer orden de tipo fractal (14b) y modificado pseudo-n orden (43).

La elección de estos modelos está justificada principalmente en dos aspectos o elementos técnicos relacionados con el resultado de los ajustes: la observación de la estimación teórica y la comparación de las medidas estadísticas obtenidas aplicando el método de mínimos cuadrados no lineales. Una característica particular de los dos tipos de adsorbentes en los experimentos, es que son materiales porosos y

tienen superficies heterogéneas; de manera que otra posible razón para que estos modelos hayan entregado los mejores resultados, analizando los procesos cinéticos de adsorción; es que sus descripciones también se argumentan basadas en el hecho de que funcionan al ser aplicados en sistemas, donde la estructura superficial de los adsorbentes es heterogénea.

Una alternativa conjunta para decidir sobre la calidad y eficiencia de los modelos cinéticos de adsorción, es revisar los valores del coeficiente de determinación (R^2) y también la raíz del error medio cuadrático ($RMSE$), los cuales representan dos criterios estadísticos vinculados al método numérico aplicado. Pero hay casos en los cuales los valores de ambos criterios indicarán la eficiencia de un modelo, aunque no se perciba una buena aproximación entre los valores teóricos y las medidas experimentales.

Para asegurar con una absoluta precisión la validez predictiva de los modelos, es necesario aplicar otros criterios de convergencia o en su defecto, otros métodos del análisis estadístico para un modelo de mínimos cuadrados no lineales. Sin embargo, una ventaja de los modelos de adsorción, es que gran parte de las expresiones que los definen pueden adaptarse a una forma lineal, por lo que un análisis puede tener un enfoque más completo concentrándose en estas opciones y teniendo en cuenta que en la mayoría de los casos la forma lineal, requiere conocer a priori una medida supuesta o estimada de algún parámetro del modelo de adsorción que se revisa.

Hay modelos de adsorción que aportan resultados eficientes, pero se rechazaron o se descartaron por la ausencia de criterios estadísticos óptimos o inconsistencias en el valor de los parámetros y sus desviaciones. Por ejemplo, el modelo difusional de Boyd (2) y el modelo de reacción exponencial (25a) tienen una tendencia similar, sus expresiones tienen en común el parámetro q_e que corresponde a la capacidad de adsorción en el estado de equilibrio, pero en ambos casos el valor de este parámetro se ubica por debajo del umbral o de la máxima capacidad de adsorción observada, razón por la cual se rechazaron.


El modelo de tangente hiperbólico (40), aportó resultados eficientes y hay calidad en los ajustes de datos experimentales, aplicados a través del mismo. Su expresión matemática es la única que está definida incluyendo el parámetro t_e , que es el tiempo en el cual, el proceso de adsorción alcanzará el estado de equilibrio. Hubo casos en los que se obtuvieron medidas razonables de t_e y q_e , pero este modelo se descartó porque al aplicarlo en algunas cinéticas, el valor de la capacidad de adsorción en el estado de equilibrio también se ubicó por debajo del umbral o valor máximo alcanzado experimentalmente, además, no tuvo una correcta funcionalidad para la descripción del proceso de adsorción del ion cromo (VI) por carbón activado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. S. Ho, J. C.Y. Ng y G. McKay. «Kinetics of Pollutant Sorption by Bio-sorbents: Review». En: *Separation and Purification Methods* 29.2 (2000), págs. 189-232. ISSN: 0360-2540. DOI: [10.1081/SPM-100100009](https://doi.org/10.1081/SPM-100100009).
- [2] L. Largitte y R. Pasquier. «A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon». En: *Chemical Engineering Research and Design* 109 (2016), págs. 495-504. ISSN: 02638762. DOI: [10.1016/j.cherd.2016.02.006](https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006).
- [3] M. Haerifar y S. Azizian. «An exponential kinetic model for adsorption at solid/solution interface». En: *Chemical Engineering Journal* 215-216 (2013), págs. 65-71. ISSN: 13858947. DOI: [10.1016/j.cej.2012.11.017](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.017).
- [4] Y. El Boundati et al. «Generalized Fractal-like Adsorption Kinetic Models: Application to Adsorption of Copper on Argan Nut Shell». En: *Journal of Molecular Liquids* 276 (2019), págs. 15-26. ISSN: 01677322. DOI: [10.1016/j.molliq.2018.11.121](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.121).
- [5] A. Syafiuddin et al. «Application of the Kinetic and Isotherm Models for Better Understanding of the Behaviors of Silver Nanoparticles Adsorption onto Different Adsorbents». En: *Journal of Environmental Management* 218 (2018), págs. 59-70. ISSN: 03014797. DOI: [10.1016/j.jenvman.2018.03.066](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.066).
- [6] G. Mehroang. *Adsorption: Fundamental Processes and Applications*. Academic Press, 2021.
- [7] Adam W. Marczewski. «Kinetics and Equilibrium of Adsorption of Organic Solutes on Mesoporous Carbons». En: *Applied Surface Science* 253.13 (2007), págs. 5818-5826. ISSN: 01694332. DOI: [10.1016/j.apsusc.2006.12.037](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.037).
- [8] S. Eris y S. Azizian. «Analysis of adsorption kinetics at solid/solution interface using a hyperbolic tangent model». En: *Journal of Molecular Liquids* 231 (2017), págs. 523-527. ISSN: 01677322. DOI: [10.1016/j.molliq.2017.02.052](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.052).
- [9] R. Johansson. *Numerical Python: Scientific Computing and Data Science Applications with Numpy, SciPy and Matplotlib*. Berkeley, CA: Apress, 2019. ISBN: 9781484242452, 9781484242469. DOI: [10.1007/978-1-4842-4246-9](https://doi.org/10.1007/978-1-4842-4246-9).

- [10] V. Villacorta et al. «Influences of As(V), Sb(III), and Hg(II) ions on the nucleation and growth of akaganeite». En: *CrystEngComm* 21.46 (2019), págs. 7155-7165. ISSN: 1466-8033. DOI: [10.1039/C9CE01345H](https://doi.org/10.1039/C9CE01345H).
- [11] V. Villacorta et al. «Removal of As³⁺, As⁵⁺, Sb³⁺, and Hg²⁺ ions from aqueous solutions by pure and co-precipitated akaganeite nanoparticles: adsorption kinetics studies». En: *RSC Advances* 10.70 (2020), págs. 42688-42698. ISSN: 2046-2069. DOI: [10.1039/D0RA08075F](https://doi.org/10.1039/D0RA08075F).
- [12] A. Ramirez et al. «Experimental and computational data set on adsorption of Cr (VI) from water using an activated carbon». En: *Data in Brief* 29 (2020), pág. 105292. ISSN: 2352-3409. DOI: [10.1016/j.dib.2020.105292](https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105292).
- [13] F. Rouquerol et al. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier/AP, 2014. ISBN: 9780080970356.
- [14] A. Bhatnagar y A. K. Minocha. «Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water – A review». En: *Indian Journal of Chemical Technology* 13.3 (2006), págs. 203-217.
- [15] V. R. Deitz. *Bibliography of Solid Adsorbents, 1943 to 1953: An Annotative Bibliographical Survey*. Whashington, D. C.: U.S. National Bureau of Standards, 1956.
- [16] E. Robens y S. A. A. Jayaweera. «Early History of Adsorption Measurements». En: *Adsorption Science & Technology* 32.6 (2014), págs. 425-442. ISSN: 0263-6174, 2048-4038. DOI: [10.1260/0263-6174.32.6.425](https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.6.425).
- [17] A. Dąbrowski. «Adsorption — from theory to practice». En: *Advances in Colloid and Interface Science* 93.1-3 (2001), págs. 135-224. ISSN: 00018686. DOI: [10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).
- [18] C. Valenzuela Calahorro. *Adsorción*. Discuso Leído en Acto de Recepción - Academia de Ciencias Matemáticas, Físico-Químicas y Naturales de Granada, Comunidad Autónoma de Andalucía, España. 2005. URL: <http://wpd.ugr.es/~academia/discursos/5CristobalValenzuelaCalahorro.pdf> (visitado 02-04-2022).
- [19] F. Granados, J. Serrano y J. (2010) Bonifacio. *Síntesis y caracterización de materiales inorgánicos para ser empleados como adsorbentes de metales tóxicos y de interés nuclear*. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, ININ; México. URL: [Web-PDF](#). (visitado 05-04-2022).

- [20] M. I. Romero Hermida. «Efecto de la composición de los gases de combustión en la captura de CO₂ por nanotubos de carbono: un estudio de simulación». Tesis de mtría. España: Universidad de Sevilla, 2012.
- [21] H. Hu y K. Xu. «Ch. 8 - Physicochemical technologies for HRP and risk control». En: *High-risk pollutants in wastewater*. Ed. por H. Ren y X. Zhang. Elsevier, 2020, págs. 169-207. ISBN: 9780128164488. DOI: [10.1016/C2018-0-00194-2](https://doi.org/10.1016/C2018-0-00194-2).
- [22] E. Worch. *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. Berlin; Boston: De Gruyter, 2012. ISBN: 9783110240221, 9783110240238.
- [23] N. Sánchez Silva. «Modelos cinéticos de adsorción de Cadmio en suelos de Venezuela». En: *Ingeniería Industrial. Actualidad y Nuevas Tendencias* 6.21 (2018), págs. 63-72. URL: <https://www.redalyc.org/journal/2150/215058535005/html/> (visitado 02-04-2022).
- [24] E. C. Lima et al. «Ch. 3 - Adsorption: Fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment». En: *Green Technologies for the Defluorination of Water*. Ed. por M. H. Dehghani, R. R. Karri y E. C. Lima. Elsevier, 2021, págs. 41-88. ISBN: 9780323857680. DOI: [10.1016/C2020-0-02666-6](https://doi.org/10.1016/C2020-0-02666-6).
- [25] A. S. Ferreira et al. «Equilibrium and Kinetic Modelling of Adsorption: Evaluating the Performance of an Adsorbent in Softening Water for Irrigation and Animal Consumption». En: *Revista Virtual de Química* 11.6 (2019), págs. 1752-1766. ISSN: 1984-6835. DOI: [10.21577/1984-6835.20190123](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190123).
- [26] G. E. Boyd, A. W. Adamson y L. S. Myers. «The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics». En: *Journal of the American Chemical Society* 69.11 (1947), págs. 2836-2848. ISSN: 0002-7863, 1520-5126. DOI: [10.1021/ja01203a066](https://doi.org/10.1021/ja01203a066).
- [27] N. Álvarez Gutiérrez et al. «Kinetics of CO₂ adsorption on cherry stone-based carbons in CO₂/CH₄ separations». En: *Chemical Engineering Journal* 307 (2017), págs. 249-257. ISSN: 1385-8947. DOI: [10.1016/j.cej.2016.08.077](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.077).
- [28] Wikipedia. (2022). *Mínimos cuadrados no lineales*. URL: [Web-WIKI](https://es.wikipedia.org/wiki/M%C3%ADnimos_cuadrados_no_lineales). (visitado 03-04-2022).
- [29] K. (2020) Rao. *r² or R² — When to Use What; Towards Data Science*. URL: [Web-HTML](https://towardsdatascience.com/r2-or-r2-when-to-use-what-towards-data-science-1a1a1a1a1a1a). (visitado 03-04-2022).
- [30] The SciPy community. (2022). *Optimization and root finding; SciPy documentation*. URL: [Web-HTML](https://docs.scipy.org/doc/scipy/tutorial/optimization.html). (visitado 03-04-2022).

- [31] R. Barrer. *Diffusion In and Through Solids*, (*The Cambridge series of physical chemistry*). Reprint edition. University Press, 1951. DOI: [10 . 1002 / 3527603891](https://doi.org/10.1002/3527603891).
- [32] K. A. Jackson. *Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials*. 1.^a ed. Wiley, 2004. ISBN: 9783527306947, 9783527603893. DOI: [10 . 1002 / 3527603891](https://doi.org/10.1002/3527603891).
- [33] Red Educativa Digital Descartes. (2022). *Cinética Química; Teorías de las reacciones químicas (I)*. URL: [Web-HTML](#). Bajo licencia internacional  (CC BY-SA 4.0) (visitado 05-04-2022).
- [34] R. E. Dickerson et al. *Chemical Principles*. Fourth Edition. The Benjamin / Cummings Publishing Company, Inc., 1992. ISBN: 8429171754.

APÉNDICES

DIFUSIÓN SUPERFICIAL

Suponiendo que la transferencia de masa se produce en la etapa de adsorción que ocurre a través de la superficie interna de la partícula adsorbente, entonces el gradiente de la concentración de la fase sólida dentro de la partícula, actúa como una fuerza impulsora de la transferencia de masa. En el modelo de difusión superficial, el adsorbente se considera como un medio homogéneo y para derivar sus expresiones, la velocidad de adsorción depende de la distinción entre dos casos diferentes [22]:

1. La difusión a través de la película delgada de líquido es relativamente lenta y debe considerarse en el modelo como un paso previo de la transferencia de masa (modelo de difusión donde la película de líquido y la superficie del adsorbente son homogéneas).
2. La difusión a través de la película delgada de líquido es mucho más rápida que la difusión superficial y la resistencia a la transferencia de masa en la capa límite puede despreciarse. En este caso, no hay diferencia de concentración entre la superficie externa y la solución acuosa (modelo de difusión donde únicamente la superficie del adsorbente es homogénea).

Por lo tanto, en el segundo caso para la difusión superficial, la velocidad de transferencia de masa por unidad de área superficial, \dot{n}_s , está dada por la segunda ley de Fick representada por la expresión:

$$\dot{n}_s = \rho D_s \frac{\partial C}{\partial r} \quad (47)$$

donde ρ es la densidad de la partícula esférica adsorbente de radio r_0 , D_s es el coeficiente de difusión superficial, C es la cantidad de concentración en la partícula y r es la coordenada radial con origen en el centro de la partícula.

El balance material para un cascarón esférico delgado de espesor $\Delta r = r - r_0$, se establece bajo la condición de equilibrio por la cual, la cantidad de sustancia que pasa a través del cascarón en cada instante de tiempo, es igual a la cantidad de sustancia que es retenida o adsorbida [22], esto es:

$$\Delta \dot{n}_s (4\pi r^2) \Delta t = \rho \Delta C (4\pi r^2) \Delta r \quad (48)$$

Por aproximación mediante diferenciales, la ecuación (48) toma la forma:

$$\frac{\partial(r^2 \dot{n}_s)}{\partial r} = \rho r^2 \frac{\partial C}{\partial t} \quad (49)$$

Combinando las ecuaciones (47) y (49) con densidad constante, resulta la ecuación diferencial que describe la difusión en una superficie homogénea:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (50)$$

Luego, suponiendo que el coeficiente de difusión superficial D_s , es constante, la ecuación (51) puede escribirse como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = D_s \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (51)$$

Haciendo la sustitución $u(r,t) = rC$, la ecuación diferencial (51) tiene la forma simple¹:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (52)$$

Si la concentración inicial en la superficie de la partícula esférica adsorbente es C_0 y después de cierto instante de tiempo hay una concentración constante C_s , entonces aplicando estas condiciones de frontera para resolver la ecuación (52):

$$r = 0 \Rightarrow u(0, t) = 0 \text{ para } t \geq 0$$

$$r = r_0 \Rightarrow u(r_0, t) = rC_s \text{ para } t > 0$$

$$t = 0 \Rightarrow u(r, 0) = rC_0 \text{ para } 0 < r < r_0$$

se obtiene la siguiente solución para el modelo de difusión en la superficie homogénea [26]:

$$C = \frac{1}{r} (C_s - C_0) \frac{2r_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \left(\frac{n\pi r}{r_0} \right) \exp \left(-\frac{D_s n^2 \pi^2}{r_0^2} t \right) \quad (53)$$

correspondiente al caso de adsorción cuando $C_s > C_0$, o al caso de desorción cuando $C_s < C_0$.

¹ El prodecimiento matemático para resolver la ecuación del modelo de difusión de superficie homogénea, se encuentra en “Ch. 1 - Solutions of the Diffusion Equation”, Referencia [31]

Definiendo la velocidad de la difusión (es decir, la cantidad de sustancia transferida por unidad de tiempo, por unidad de área de la partícula esférica bajo una concentración estándar), como $P = -D_s(\partial C/\partial r)_{r=r_0}$; el promedio total de sustancia adsorbida por unidad de área en un instante de tiempo t , está dado por:

$$Q = \int_0^t P dt' = - \int_0^t D_s \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_0} dt' \quad (54)$$

Ahora, suponiendo que la concentración inicial es nula, $C_0 = 0$; y usando la solución dada por ecuación (53) para evaluar la derivada parcial y efectuar la integración como se indica en la ecuación (54), resulta:

$$Q = C_s \frac{2r_0}{\pi^2} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{D_s n^2 \pi^2}{r_0^2} t \right) \right] \quad (55)$$

Considerando que $\sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) = \pi^2/6$, y además, que la capacidad de adsorción q_t , es directamente proporcional al promedio total de sustancia adsorbida en cualquier instante de tiempo; usando la ecuación (55) se obtiene:

$$q_t = 4\pi r_0^2 Q = \frac{4}{3} \pi r_0^3 C_s \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{D_s n^2 \pi^2}{r_0^2} t \right) \right] \quad (56)$$

Finalmente, cuando el proceso haya evolucionado un tiempo suficiente ($t \rightarrow \infty$), se alcanzará la capacidad de adsorción en el estado de equilibrio q_e ; por lo tanto, la relación q_t/q_e , es idéntica a la expresión que representa el modelo difusional de Cranck (4):

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{D_s n^2 \pi^2}{r_0^2} t \right) \quad (57)$$

Hay dos teorías que intentan explicar las cinéticas de las reacciones químicas: la teoría de las colisiones y la teoría del estado de transición. La teoría de las colisiones, se basa en la suposición de que las especies deben experimentar colisiones para que se presente una reacción química. Es válida para predecir la cinética de las reacciones químicas, particularmente para los gases, en donde la velocidad de la reacción dependerá de la frecuencia de las colisiones entre los átomos o moléculas (por el grado de exactitud que solo se presenta para los gases, el uso de la teoría está limitado a reacciones que ocurren en fase gaseosa) [33].

No obstante, la cinética química estudia las velocidades de las reacciones químicas y los mecanismos a través de los cuales se producen. Se utiliza para describir reacciones homogéneas, es decir, reacciones que tienen lugar en una sola fase (fase gaseosa, solución líquida o sólida). El modelo se aplica cuando la interacción tiene lugar entre átomos o moléculas aisladas que se unen y reaccionan para formar un producto.

Una reacción simple entre dos especies, A y B (reactivos), para formar una tercera especie, C (producto); se puede expresar mediante la ecuación:



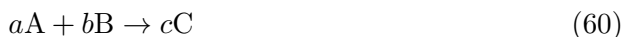
donde a , b y c ; corresponden a la cantidad de átomos o moléculas de cada especie involucrada en la reacción, que en este caso está indicada como una reacción de tipo reversible (a partir del producto o los productos, se pueden volver a formar los reactivos). La constante de equilibrio K , para la reacción, está dada por la relación entre la concentración del producto y las concentraciones de los reactivos:

$$K = \frac{[C]^c}{[A]^a[B]^b} \quad (59)$$

Cada especie escrita entre corchetes, indica el número de átomos o moléculas por unidad de volumen, por ejemplo: $[C] = \frac{n_c}{V}$.

¹ En este Apéndice, se resume información del tema contenido en “Ch. 13 - Chemical Reaction Rate Theory”, Referencia [32]

Para la reacción de tipo irreversible:



la velocidad a la cual se produce la especie C, se denomina ley de velocidad y es:

$$\frac{1}{V} \frac{dn_c}{dt} = \frac{d}{dt}[C] = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad (61)$$

donde k es la constante de velocidad de la reacción, α y β no necesariamente son iguales a las cantidades a y b , pero sus valores usualmente son aproximados. Es útil integrar la ley de velocidad para calcular la concentración de reactivo que queda después de un tiempo o para obtener el tiempo necesario en el que determinada cantidad de reactivo se consume.

La vida media de un reactivo, $t_{1/2}$; es el tiempo necesario para que su concentración sea equivalente a la mitad del valor inicial. Para una reacción de primer orden, la vida media no depende de la concentración del reactivo (ver [Tabla 7](#)).

Hay información sobre diferentes tipos de reacciones que puede obtenerse a través del orden de la reacción (el orden en que las partículas de los diferentes reactivos colisionan para producir un producto). Este se determina experimentalmente y se define de la siguiente manera con respecto a la ecuación (61):

- La reacción global es de orden $\alpha + \beta$
- La reacción es de orden α en el reactivo A
- La reacción es de orden β en el reactivo B

Tabla 7: Ecuaciones de concentración en el tiempo o formas integradas de las leyes elementales de velocidad, $v = -\frac{d[A]}{dt}$, donde $[A]$ es la concentración del reactivo en un instante de tiempo t , y $[A]_0$ es la concentración inicial del reactivo [34].

Orden	Ley de velocidad	Forma integrada	Vida media
0	$v = k[A]^0 = k$	$kt = [A]_0 - [A]$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
1	$v = k[A]$	$kt = \ln[A]_0 - \ln[A]$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$v = k[A]^2$	$kt = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$
$n > 1$	$v = k[A]^n$	$kt = \frac{(n-1)^{-1}}{[A]^{n-1}} - \frac{(n-1)^{-1}}{[A]_0^{n-1}}$	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$