



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

**“APLICACIÓN DEL ENFOQUE DE LA INGENIERÍA DE REACTORES AL
ANÁLISIS DE SISTEMAS DE EXTRACCIÓN Y FOTOCATÁLISIS”**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

DANIEL TEMOLTZIN LOBATÓN

DIRECTOR:

DR. IRVING ISRAEL RUIZ LÓPEZ

CODIRECTOR:

DR. CARLOS ENRIQUE OCHOA VELASCO

BUAP

H. Puebla de Z., septiembre de 2022



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA**



ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre de la estudiante: DANIEL TEMOLTZIN LOBATÓN

Matrícula: 220470303




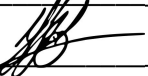
Nombre del director: DR. IRVING ISRAEL RUIZ LÓPEZ

Nombre del codirector: DR. CARLOS ENRIQUE OCHOA VELASCO

Título de la Tesis:

“APLICACIÓN DEL ENFOQUE DE LA INGENIERÍA DE REACTORES AL ANÁLISIS DE SISTEMAS DE EXTRACCIÓN Y FOTOCATALISIS”

Comisión Revisora:

Presidente:	Dr. FRANCISCO MANUEL PACHECO AGUIRRE	Firma: 
Secretario(a):	Dra. MAYRA RUIZ REYES	Firma: 
Vocal (1):	Dr. CARLOS ENRIQUE OCHOA VELASCO	Firma: 
Vocal (2):	Dr. IRVING ISRAEL RUIZ LÓPEZ	Firma: 

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de maestría que presenta la estudiante arriba indicado, por lo que estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que el (la) estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, horario y lugar que se indican a continuación.

Fecha de examen: 30 de septiembre de 2022

Hora: 11:00

Día de la semana: Viernes

Lugar: Aula virtual Microsoft Teams

Agradecimientos

Agradezco infinitamente a Dios las oportunidades que me ha presentado para que esta etapa de mi vida fuera exitosa.

Agradezco a mi familia. A mis papás Matilde y José Juan por el apoyo incondicional que siempre me han prestado, así como su amor, motivación y consejo. A mis hermanos José Juan e Ingrid, por todos los momentos que hemos compartido, por su paciencia, su confianza y apoyo.

Al Dr. Irving Israel Ruiz López le agradezco que haya compartido conmigo su tiempo, conocimiento, creatividad, su pasión y su visión, admiro de usted que ante cualquier eventualidad siempre busca distintas alternativas para superar cada obstáculo.

Al Dr. Carlos Enrique Ochoca Velasco le agradezco su incondicional apoyo, su paciencia y sus recomendaciones, lo cual permitió concluir el trabajo de forma exitosa.

A la Dra. Mayra Ruiz Reyes y al Dr. Francisco Manuel Pacheco Aguirre, les agradezco su retroalimentación, paciencia, disponibilidad y el tiempo dedicado a este trabajo, sus valiosas opiniones elevaron la calidad de este proyecto.

Agradezco también a CONACYT por brindarme la oportunidad de participar en el programa de Becas de Posgrado.

Resumen

Temoltzin Lobatón, Daniel. Maestría en Ingeniería Química. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. 2022. **Aplicación del enfoque de la ingeniería de reactores al análisis de sistemas de extracción y fotocatalisis**. Director: Dr. Irving Israel Ruiz López. Codirector: Dr. Carlos Enrique Ochoa Velasco.

En este proyecto se estudiaron sistemas de extracción y fotocatalisis, con la finalidad de desarrollar y validar un modelo que permita la estimación de los coeficientes de transporte de masa, así como los parámetros asociados a las relaciones de equilibrio usadas.

Inicialmente, en el proceso de extracción por adsorción se compararon en un sistema por lotes el modelo difusivo derivado de la Ley de Fick y un modelo basado en el coeficiente global interno, considerando un sólido adsorbente esférico. Posteriormente, utilizando el modelo basado en el coeficiente global interno se estudio un sistema continuo como una serie de N etapas idealmente mezcladas. Una vez determinado que no hay efecto en el número de etapas utilizadas en el sistema, se evaluaron los distintos escenarios de una operación continua. Se utilizaron relaciones de equilibrio basadas en una isoterma no lineal (Ecuación de Jovanovic), isoterma lineal (sin intercepto, con intercepto y función por segmentos) y una Red Neuronal Artificial. Mientras que para la fotocatalisis se desarrolló un modelo adimensional de primer orden para la fotodegradación de contaminantes. La validación de los modelos propuestos se realizó a través de distintos conjuntos de datos de la literatura, particularmente para los estudios de adsorción se consideraron sistemas mono y multicomponente.

Los resultados mostraron que el modelo basado en el coeficiente global interno es mucho más sencillo de resolver en comparación al modelo difusivo, mientras que al evaluar el número de etapas en que se puede dividir el sistema se halló que una sola etapa es capaz de describir el proceso de remediación. De los tres tipos de isoterma estudiados, el modelo que mejor reprodujo el equilibrio experimental fue la isoterma lineal de dos segmentos, a la vez que la

ANN también reproducía buenos resultados; no obstante, llegaba a generar comportamientos complejos. En cuanto a la fotocatalisis, fue posible reproducir con un modelo de primer orden los datos experimentales.

Abstract

Temoltzin Lobatón, Daniel. Master in Chemical Engineering. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. 2022. **Application of the reactor engineering approach to the analysis of extraction and photocatalysis systems.** Director: Dr. Irving Israel Ruiz López. Codirector: Dr. Carlos Enrique Ochoa Velasco.

Extraction and photocatalysis systems were studied with the aim of developing and validating a model that allows the estimation of the mass transport coefficients, as well as the parameters associated with the equilibrium relationships used.

In the extraction process by adsorption initially in a batch system were compared a diffusive model derived from Fick's Law and a model based on the internal global coefficient considering a spherical adsorbent solid. Subsequently, using the model based on the internal global coefficient a continuous system was studied as a series of N ideally mixed stages. Once it was determined that there is no effect on the number of stages used in the system, the different scenarios of a continuous operation were evaluated. Equilibrium relationships based on a non-linear isotherm (Jovanovic's equation), linear isotherm (without intercept, with intercept and a piecewise function) and an Artificial Neural Network (ANN) were used. While for photocatalysis, a first-order dimensionless model was developed for the photodegradation of pollutants. The validation of the proposed models was carried out through different sets of data from the literature, particularly for the adsorption studies, mono and multicomponent systems were considered.

The results showed that the model based on the internal global coefficient it is much more affordable compared to the diffusive model, whereas when evaluating the number of stages which the system can be divided, it was found that a single stage is capable of describing the remediation process. Of the types of isotherm studied, the linear isotherm based on a piecewise function better reproduces the experimental equilibrium, while the ANN also

reproduced good results; however, it managed to generate complex behaviors. Regarding photocatalysis, it was possible to reproduce the experimental data with a first-order model.

Índice

Resumen	I
Abstract	III
Índice de tablas	VII
Índice de figuras	XII
Nomenclatura	XVI
Introducción	1
1 Antecedentes	3
1.1 Principales contaminantes acuosos	3
1.2 Remedación por adsorción	7
1.2.1 Descripción del proceso de adsorción en equilibrio	9
1.2.2 Descripción del proceso de adsorción en estado dinámico por lotes	16
1.3 Fotocatálisis	22
1.3.1 Generalidades	22

1.3.2	Aplicaciones en la conservación de productos líquidos	23
1.3.3	Aplicaciones en degradación	24
1.4	Modelación con redes neuronales artificiales	29
2	Justificación	37
3	Hipótesis y objetivos	40
3.1	Hipótesis	40
3.2	Objetivo general	40
3.3	Objetivos específicos	40
4	Desarrollo de un modelo de transporte de masa para describir la remoción de contaminantes en fase acuosa	41
4.1	Modelo difusivo versus modelo basado en el coeficiente global interno	41
4.2	Modelación del proceso como una serie de N etapas idealmente mezcladas (enfoque de reactores en serie)	46
4.3	Solución analítica del modelo en mezclado completo	49
4.3.1	Operación continua	49
4.3.2	Operación batch	50
4.3.2.1	Isoterma lineal por segmentos	52
4.3.2.2	Resistencia externa despreciable a la transferencia de masa	54
4.3.2.3	Resistencia interna despreciable a la transferencia de masa	54
4.4	Modelo para la remoción de contaminantes multicomponente	55

4.5	Desarrollo de un modelo de primer orden para la fotodegradación de contaminantes	56
5	Metodología	59
5.1	Solución del modelo difusivo	59
5.2	Modelo semicontinuo con una o muchas etapas	60
5.3	Solución del modelo batch	61
5.3.1	Isoterma No Lineal	61
5.3.2	Isoterma Lineal	62
5.3.3	Redes Neuronales Artificiales (ANN)	62
5.4	Uso del modelo para describir datos experimentales	63
5.4.1	Remoción de Contaminantes en un Sistema Monocomponente .	63
5.4.2	Remoción de Contaminantes en un Sistema Multicomponente .	67
5.5	Evaluación del modelo de primer orden para la fotodegradación	70
5.6	Análisis de parámetros estadísticos	71
6	Resultados y discusión	73
6.1	Modelo difusivo versus modelo basado en el coeficiente global interno	73
6.2	Modelo semicontinuo con una o muchas etapas	74
6.3	Validación del modelo en un sistema monocomponente	78
6.4	Validación del modelo en un sistema multicomponente	94
6.5	Validación del modelo de fotodegradación	99
7	Conclusiones	101

8	Apéndice	102
8.1	ANN utilizadas en los sistemas monocomponentes	102
8.2	ANN utilizadas en el sistema multicomponente	105

Índice de tablas

1.1	Efectos de distintos metales pesados tóxicos en la salud humana.	5
1.2	Principales contaminantes estudiados en la literatura.	6
1.3	Adsorbentes frecuentemente reportados en la literatura.	7
1.4	Modelos de isotermas de sorción reportados en la literatura.	12
1.5	Resumen de características para la descripción del equilibrio en dis- tintos experimentos.	14
1.6	Modelos de cinéticas de adsorción en función del mecanismo limitante de la velocidad.	16
1.7	Resumen de características de la descripción del estado dinámico en la literatura.	17
1.8	Estudios relevantes incorporando ANN en el proceso de modelación de la remoción de contaminantes.	36
4.1	Características de los modelos propuestos.	45
5.1	Condiciones de operación para los sistemas estudiados.	61
5.2	Casos de estudio a analizar.	66

5.3	Fracciones másicas experimentales en fase sólida (x) y fase líquida (y) para la adsorción del equilibrio multicomponente de metales en aguas residuales.	70
6.1	Parámetros obtenidos de la remoción del colorante AO8.	81
6.2	Parámetros obtenidos de la remoción del colorante DR23.	83
6.3	Parámetros obtenidos de la remoción del colorante BR46.	85
6.4	Parámetros obtenidos de la remoción del colorante BY28.	87
6.5	Parámetros obtenidos de la remoción del 4-nitrofenol.	89
6.6	Parámetros obtenidos de la remoción del colorante ARS.	92
6.7	Coefficientes globales internos de transferencia de masa ajustados para cada metal involucrado.	95
6.8	Parámetros obtenidos de la fotodegradación de azul de metileno.	99
8.1	ANN utilizada para modelar el equilibrio en la remoción del colorante AO8.	102
8.2	ANN utilizada para modelar el equilibrio en la remoción del colorante DR23.	102
8.3	ANN utilizada para modelar el equilibrio en la remoción del colorante BY28.	103
8.4	ANN utilizada para modelar el equilibrio en la remoción del colorante BR46.	103
8.5	ANN utilizada para modelar el equilibrio en la remoción del 4-nitrofenol.	104

8.6	ANN utilizada para modelar el equilibrio en la remoción del colorante ARS.	104
8.7	ANN utilizada para modelar la fracción másica x_{1e}	105
8.8	ANN utilizada para modelar la fracción másica x_{2e}	105
8.9	ANN utilizada para modelar la fracción másica y_{2e}	105
8.10	ANN utilizada para modelar la fracción másica y_{1e}	106

Índice de figuras

1.1	Pasos de la transferencia de masa por adsorción.	8
1.2	Tipos de isothermas de sorción.	11
1.3	Modelos de isoterma de sorción en función del número de parámetros.	13
1.4	Discrepancia entre los datos de equilibrio obtenidos experimentalmente y los calculados a través de la cinética de adsorción.	19
1.5	Modelación del equilibrio (A) y del estado dinámico (B) en el proceso de adsorción.	21
1.6	Cantidad de EDTA adsorbido en TiO_2 en función de la concentración de equilibrio.	25
1.7	Isoterma de adsorción para la remoción del colorante naranja de metilo utilizando el nanocomposito $(\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O})$	26
1.8	Adsorción (A) y fotodegradación (B) bajo luz UV de azul de metileno con diferentes catalizadores.	27
1.9	Efecto de la relación Bi/Ti sobre la adsorción (A) y fotodegradación (B) de sulfamerizina.	28
1.10	Isotermas de adsorción obtenidas de la adsorción de naranja ácido 7 en ZnCr-LDHs.	29

1.11	Comparación de una ANN y un polinomio de grado 6 para la reproducción de datos simulados.	30
4.1	Representación esquemática de un sistema de adsorción en operación por lotes.	45
4.2	Representación del proceso continuo de adsorción.	46
4.3	Operación continua de un sistema de remoción de contaminantes dividido en N etapas.	48
4.4	Uso de una isoterma lineal de dos segmentos para aproximar un comportamiento no lineal.	52
5.1	Datos experimentales de la remoción del colorante AO8 con óxido de grafeno como adsorbente.	64
5.2	Datos experimentales de la remoción del colorante DR23 con óxido de grafeno como adsorbente.	64
5.3	Datos experimentales de la remoción del colorante BR46 con óxido de grafeno como adsorbente.	65
5.4	Datos experimentales de la remoción del colorante BY28 con óxido de grafeno como adsorbente.	65
5.5	Datos experimentales de la remoción del colorante ARS con un compuesto de perlas de alginato-MWCNTs.	65
5.6	Datos experimentales de la remoción de 4-nitrofenol con biocarbón activado.	67

5.7	Datos experimentales de la remoción de Ni(II), Co(II), Cu(II) con vanadosilicato de sodio en capas nanoestructuradas como adsorbente, variando la dosis de adsorbente utilizada, con una $C_0 = 10$ mg/L. . . .	68
5.8	Datos experimentales de la remoción de Ni(II), Co(II), Cu(II) con vanadosilicato de sodio en capas nanoestructuradas como adsorbente, variando la dosis de adsorbente utilizada, con una $C_0 = 50$ mg/L. . . .	68
5.9	Datos experimentales de la remoción de Ni(II), Co(II), Cu(II) con vanadosilicato de sodio en capas nanoestructuradas como adsorbente, variando la dosis de adsorbente utilizada, con una $C_0 = 100$ mg/L. . . .	69
5.10	Datos experimentales de la adsorción y fotodegradación de azul de metileno.	71
6.1	Comparación entre el modelo difusivo (A) y el modelo basado en el coeficiente global interno (B) para la simulación de la remoción de contaminantes.	73
6.2	Cinética de adsorción predicha del colorante BY28 en óxido de grafeno.	75
6.3	Variación de la capacidad de adsorción cuando el sistema es seccionado en 6 etapas.	76
6.4	Comparación de la capacidad de adsorción en un sistema de adsorción al finalizar cada etapa.	77
6.5	Comparación de la remoción dinámica y en equilibrio del colorante AO8, variando la concentración inicial de contaminante. Cinéticas con (A) 10 mg/L, (B) 20 mg/L, (C) 30 mg/L, (D) 40 mg/L y (E) 50 mg/L. (F) Modelos de equilibrio.	82

6.6	Comparación de la remoción dinámica y en equilibrio del colorante DR23, variando la concentración inicial de contaminante. Cinéticas con (A) 10 mg/L, (B) 20 mg/L, (C) 30 mg/L, (D) 40 mg/L y (E) 50 mg/L. (F) Modelos de equilibrio.	84
6.7	Comparación de la remoción dinámica y en equilibrio del colorante BR46, variando la concentración inicial de contaminante. Cinéticas con (A) 10 mg/L, (B) 20 mg/L, (C) 30 mg/L, (D) 40 mg/L y (E) 50 mg/L. (F) Modelos de equilibrio.	86
6.8	Comparación de la remoción dinámica y en equilibrio del colorante BY28, variando la concentración inicial de contaminante. Cinéticas con (A) 10 mg/L, (B) 20 mg/L, (C) 30 mg/L, (D) 40 mg/L y (E) 50 mg/L. (F) Modelos de equilibrio.	88
6.10	Isotermas de adsorción experimentales (puntos) y ajustadas (líneas) del contaminante 4-nitrofenol.	90
6.9	Cinética de adsorción experimental (puntos) y ajustada (líneas) del contaminante 4-nitrofenol a diferentes concentraciones iniciales. Cinéticas con (A) 5 mg/L, (B) 10 mg/L, (C) 15 mg/L, (D) 25 mg/L, (E) 50 mg/L y (F) 75 mg/L.	91

6.11 Comparación de la remoción dinámica y en equilibrio del colorante ARS, variando la concentración inicial de contaminante. Cinéticas con (A) 50 mg/L, (B) 100 mg/L, (C) 200 mg/L. (D) Modelos de equilibrio. Los valores de color negro denotan el equilibrio obtenido a los 80 minutos, mientras que los valores de color verde se calcularon a partir de los datos de remoción dinámica.	93
6.12 Cinética de adsorción multicomponente experimental (puntos) y modelada (líneas) de Ni(II), Co(II) y Cu(II) con una concentración inicial de contaminante de 10 mg/L.	96
6.13 Cinética de adsorción multicomponente experimental (puntos) y modelada (líneas) de Ni(II), Co(II) y Cu(II) con una concentración inicial de contaminante de 50 mg/L.	97
6.14 Cinética de adsorción multicomponente experimental (puntos) y modelada (líneas) de Ni(II), Co(II) y Cu(II) con una concentración inicial de contaminante de 100 mg/L.	98
6.15 $\ln \Psi$ vs tiempo de irradiación en la degradación de azul de metileno utilizando diferentes adsorbentes.	100

Nomenclatura

<i>A</i>	área del adsorbente (m^2)
<i>ANN</i>	red neuronal artificial
<i>C</i>	concentración del contaminante en la fase líquida (mg/L)
<i>c</i>	concentración del contaminante en la fase sólida (mg/L)
<i>D</i>	coeficiente de difusión (m^2/min)
<i>d</i>	dosis de adsorbente (g/L)
<i>EDO</i>	ecuaciones diferenciales ordinarias
<i>EDP</i>	ecuaciones diferenciales parciales
<i>F</i>	flujo volumétrico (m^3/min)
<i>f</i>	agitación (rpm)
<i>j</i>	denota la etapa en estudio
<i>k</i>	constante de fotodegradación
<i>m</i>	masa del adsorbente (mg)
<i>N</i>	Número de nodos
<i>pH</i>	potencial de Hidrógeno

r	radio de la partícula (m)
T	temperatura (°C)
t	tiempo (min)
$UV - C$	luz ultravioleta C
V	volumen total (L)
W	masa del adsorbente (mg)
\bar{H}_m	coeficiente promedio de transferencia de masa interno (m/min)
A	matriz de coeficientes de estado
B	vector bias
I	matriz identidad
U	vector de entrada
W	matriz de pesos
X	vector entrada no normalizado
Y	vector salida
Z	salida de la capa oculta antes de procesar
A_j	área del adsorbente en la etapa j
H_m	coeficiente de transferencia de masa interno (m/min)

h_m coeficiente de transferencia de masa externo (m/min)

m_s masa del adsorbente (mg)

q_t capacidad de adsorción del sólido (mg/g)

Letras griegas

β cantidad de contaminante removido por unidad de masa de adsorbente en la difusión (mg/g)

ϵ fracción volumétrica ocupada por el líquido (adimensional)

Ψ concentración adimensional

ρ densidad (mg/L)

σ función de activación

Subíndices

0 al inicio del proceso

e denota el equilibrio

exp denota un valor experimental

i denota la interfaz sólido-líquido

in denota la corriente de entrada

L denota la fase líquida

mod denota un valor del modelo

S denota la fase sólida

Introducción

La adsorción y de la fotocatalisis son técnicas que han sobresalido en los últimos años por su viabilidad económica y su alta eficiencia para remover contaminantes de medios acuosos tales como las aguas residuales. Su fácil manejo ha permitido que se estudien multitud de contaminantes con diferentes materiales adsorbentes y/o fotocatalizadores; no obstante, los estudios realizados no permiten generalizar los procesos a diferentes escenarios de operación, esto dificulta su aplicación a gran escala. Aunado a esto, las isothermas de sorción que se han utilizado para describir el proceso de equilibrio en la adsorción no siempre son aplicables o son deficientes, lo que dificulta la interpretación física del sistema.

De igual forma, los modelos que se utilizan para describir la adsorción dinámica solo consideran una etapa de la transferencia de masa correspondiente, con lo que la comprensión del proceso se ve limitada a ciertas suposiciones que conllevan a generar errores al momento de predecir el comportamiento, como lo es el periodo de tiempo donde una ecuación puede ser válida, y a que generalmente la cinética asociada se determina a partir de cada variación realizada en el experimento. Esto supone un gran reto para modelar este tipo de sistemas.

En el presente trabajo, para describir la remediación por adsorción se desarrolla un modelo basado en el coeficiente global interno de transferencia de masa que puede ser usado para describir sistemas por lotes o en continuo. La propuesta analiza y compara diferentes isothermas de sorción: (i) Ecuación No Lineal, (ii) Ecuación Lineal (sin intercepto, con intercepto y dos segmentos) y (iii) Red Neuronal Artificial, con

las que se busca describir el equilibrio entre las fases involucradas. Como primer etapa, se compara la solución obtenida a partir del modelo basado en el coeficiente global interno y un modelo difusivo derivado de la Ley de Fick; posteriormente, se estudiaron los diversos escenarios generados por una operación continua. El trabajo continuó analizando si la cantidad de contaminante en el sólido varía como función de la distancia recorrida en un sistema semicontinuo ($F_S \neq 0, F_L = 0$). Para la validación del modelo propuesto se utilizaron distintos reportes de la literatura en los que se varía el sistema contaminante/adsorbente en estudio, donde los sistemas fueron monocomponentes. Posteriormente se analizó si el modelo era válido para representar la remoción multicomponente de un sistema ternario.

Finalmente, para el análisis de sistemas de fotocatalisis se considero un modelo de primer orden para la fotodegradación de contaminantes, el cual introduce la concentración adimensional (Ψ), para facilitar la resolución del problema.

1. Antecedentes

1.1. Principales contaminantes acuosos

El agua es un componente importante y esencial de este planeta ya que juega un papel vital en el funcionamiento adecuado de los ecosistemas de la Tierra. No obstante, la calidad de los recursos hídricos se está deteriorando exponencialmente debido a su contaminación, resultado de la progresiva explosión del crecimiento demográfico, la industrialización moderna, las actividades domésticas y agrícolas, así como otros cambios geológicos, ambientales y globales (Ali & Gupta, 2006).

Una preocupación ambiental clave entre la comunidad científica es el tratamiento de los principales contaminantes del agua (colorantes, medicamentos, metales pesados) debido a los siguientes efectos (Kumari et al., 2020):

- **Colorantes:** El azul de metileno, la violeta de cristal y la rodamina B son algunos colorantes muy utilizados ya que tienen amplias aplicaciones en biología, química, así como en la industria de papel, cosméticos, alimentos, textiles, entre otras (Kumari et al., 2020). Sin embargo, la naturaleza tóxica, cancerígena y mutagénica de los tintes tiene efectos letales en el ecosistema y pueden causar necrosis tisular, ictericia, vómitos, cianosis, enrojecimiento e irritación de la piel, los ojos y del tracto respiratorio, así como daño hepático y tiroideo (Ghibate et al., 2021; Mallakpour & Tabesh, 2019). De igual forma, se ha comprobado que la violeta de cristal es un carcinógeno y es tóxico para los seres humanos, provocando irritación ocular, problemas respiratorios, diarrea

y dolor de cabeza (Kumari et al., 2020).

- **Fármacos:** Aunque los productos farmacéuticos suelen encontrarse muy por debajo de su dosis terapéutica, los efectos negativos de la exposición permanente de los organismos acuáticos son motivo de preocupación, prueba de ello es la alteración del comportamiento reproductivo de los peces, así como el aumento de la incidencia de resistencia a los antimicrobianos (Sekulic et al., 2019).
- **Metales pesados:** Los iones de metales pesados tóxicos (Cr, Fe, Se, V, Cu, Co, Ni, Cd, Hg, As, Pb, Zn, entre otros) se introducen en las corrientes acuáticas mediante diversas actividades industriales como la minería, industrias de fertilizantes, baterías, industrias de papel, pesticidas, entre otras, y representan una seria amenaza para el medio ambiente debido a su toxicidad, tendencia a la bioacumulación y persistencia en la naturaleza (Xiao et al., 2017). En la Tabla 1.1 se muestran algunos efectos a la salud humana de distintos metales pesados.

Por estas razones, la eliminación de este tipo de contaminantes para mejorar la calidad del agua requiere tecnologías de tratamiento respetuosas con el medio ambiente, lo que ha llevado a investigadores de todo el mundo a desarrollar técnicas que permitan eliminar estas impurezas (Sahoo & Prelot, 2020).

Tabla 1.1. Efectos de distintos metales pesados tóxicos en la salud humana (Baig et al., 2021; Sud et al., 2008).

Metal	Efectos
Arsénico	Carcinógeno, produce tumores hepáticos, efectos cutáneos y gastrointestinales.
Mercurio	Corrosivo para la piel, ojos y membranas musculares, dermatitis, anorexia, daño renal y dolor muscular severo.
Cadmio	Carcinógeno, causa fibrosis pulmonar, disnea, hipertensión, alteraciones renales y pérdida de peso.
Plomo	Sospecha de carcinógeno, pérdida de apetito, anemia, dolores musculares y articulares, disminución del coeficiente intelectual, causa esterilidad, problemas renales y presión arterial alta. Minimiza el nivel de coeficiente intelectual y genera problemas en el comportamiento.
Cromo	Sospecha de carcinógeno humano, mutagénico y teratogénico, produce tumores pulmonares, dolor epigástrico, vómitos, dermatitis alérgica y diarrea severa.
Níquel	Provoca bronquitis crónica, función pulmonar reducida, cáncer de pulmón y de los senos nasales.
Zinc	Provoca una enfermedad a corto plazo llamada “fiebre por vapores metálicos” e inquietud.
Cobre	La exposición a largo plazo causa irritación de la nariz, boca, ojos, dolor de cabeza, dolor de estómago, mareos, diarrea.

Algunas tecnologías desarrolladas son la filtración por membrana, la electroquímica, la fotodegradación, la coagulación-floculación (Melilli et al., 2021), así como la

ósmosis inversa, el intercambio iónico, la electrodiálisis y la adsorción (Ali & Gupta, 2006). Entre estas técnicas, la adsorción es una de las más eficientes, de bajo costo y respetuosa con el medio ambiente. La eficiencia de la adsorción dependerá de la interacción fisicoquímica entre contaminantes y adsorbentes, así como de la accesibilidad de los contaminantes a los sitios de adsorción (Kaewket et al., 2020); en la Tabla 1.2 se muestran los principales contaminantes estudiados en la literatura con esta técnica.

Tabla 1.2. Principales contaminantes estudiados en la literatura.

Contaminante	Tipo	Sistema	Referencia
Naranja de metilo	Colorante	Batch	Derylo-Marczewska et al. (2010)
Cd(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II) y Pb(II)	Metales pesados	Batch	Ma et al. (2012)
Rojo Congo	Colorante	Batch	Bhaumik et al. (2013)
Amarillo básico 28 (BY28)	Colorante	Batch	Slimani et al. (2014)
Azul básico 41 (BB41)	Colorante	Batch	Zarezadeh-Mehrizi & Badiei (2014)
Verde malaquita	Colorante	Batch	Sarkar et al. (2014)
Rodamina B	Colorante	Batch	Maneerung et al. (2016)
Cr(IV)	Metal pesado	Continuo	Wang et al. (2015)
Ibuprofeno	Fármaco analgésico	Continuo	Luján-Facundo et al. (2019)
Ciprofloxacino	Fármaco antibiótico	Batch	Li et al. (2020)
Azul de metileno	Colorante	Batch	Sahu et al. (2020)
Cu(II) y Ni(II)	Metales pesados	Batch	Choudhary et al. (2020)

1.2. Remedación por adsorción

La adsorción es un método efectivo que ha consolidado su uso para la remoción de contaminantes ya que es ampliamente usado en diferentes industrias para el tratamiento de agua, así como de aguas residuales (Inglezakis et al., 2019; Yao & Chen, 2015), esto se debe a sus múltiples ventajas: diseño simple, bajo costo, fácil mantenimiento y alta eficiencia (Wang & Guo, 2020). En la Tabla 1.3 se muestran algunos adsorbentes empleados frecuentemente por la comunidad científica.

Tabla 1.3. Adsorbentes frecuentemente reportados en la literatura.

Tipo de material	Adsorbente	Contaminante	Referencia
Residuos agrícolas	Cáscara de haba	Azul de metileno	Hameed & El-Khaiary (2008)
Residuos agrícolas	Cáscara de nuez pecana	Cu(II), Mn(II) y Pb(II)	Vaghetti et al. (2009)
Sintético	Óxido de grafeno	Zn(II)	Wang et al. (2013)
Sintético	Zeolitas	1-4,dioxano	Li et al. (2020)
Sintético	Compositos de sílica-alúmina	Metformina	Hethnawi et al. (2020)
Sintético	Nanopartículas de óxido de Zinc	Rojo Congo	Debnath & Mondal (2020)
Residuos agrícolas	Café molido	CBZ, EE2, IBF	Shin et al. (2020)
Sintético	Nanotubos de titanato con fibras de carbón activado	U(VI)	Duan et al. (2021)
Residuos agrícolas	Carbón activado	Naranja de metilo/azul de metileno	Ramutshatsha-Makhwedzha et al. (2022)

Para que el proceso de adsorción sea efectivo, se debe de elegir correctamente el

material adsorbente a utilizar. La elección no debe de basarse en la capacidad de adsorción sino que también dependerá de diversos factores tales como la estabilidad mecánica, térmica y química; de igual forma se debe de considerar la cinética favorable y la afinidad del adsorbato. Aunado a esto, es importante mencionar que la comprensión de los mecanismos e interacciones involucradas en el proceso de adsorción permitirá optimizar las condiciones de operación y a la vez mejorar la efectividad del adsorbente (Monte Blanco et al., 2017).

La adsorción de un adsorbato en una solución por un adsorbente particulado es considerado un proceso de tres etapas (Inglezakis et al., 2019; Qiu et al., 2009; Wang & Guo, 2020; Yao & Chen, 2015), las cuáles se describen a continuación (Figura 1.1).

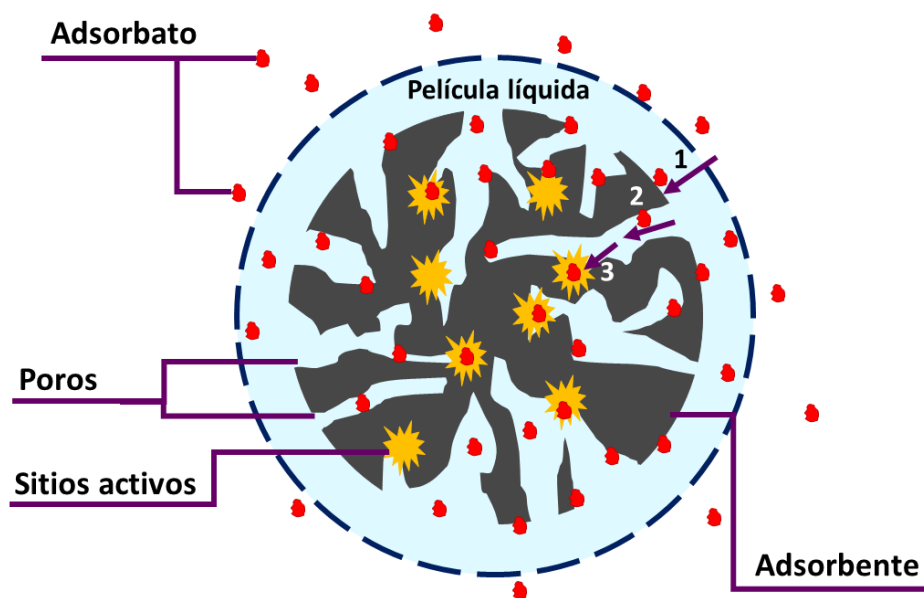


Figura 1.1. Pasos de la transferencia de masa por adsorción. (1) Difusión externa, (2) difusión interna y (3) adsorción en sitios activos. Adaptado de Wang & Guo (2020).

1. Transferencia de masa externa: Difusión desde la fase líquida hasta la superficie

- externa del sólido (difusión de película).
2. Transferencia de masa interna: Difusión dentro de la partícula adsorbente (difusión intrapartícula).
 3. Adsorción en la superficie del sólido.

Las etapas de transferencia de masa externa e interna son considerados procesos basados en la difusión, mientras que la fuerza impulsora es el gradiente de concentración del adsorbato. Estos procesos se encuentran controlados por la estructura del poro o por las propiedades del adsorbato. La transferencia de masa interna suele ser el mecanismo más lento, por lo que es común que controle el proceso de adsorción de un adsorbato (Liang et al., 2014), mientras que la tercer etapa ocurre rápidamente y usualmente no se considera limitante de la velocidad.

1.2.1. Descripción del proceso de adsorción en equilibrio

Los modelos de isothermas se emplean para evaluar las propiedades superficiales de los adsorbentes, así como la interacción entre el adsorbente y el adsorbato y estas se basan en la relación de equilibrio entre la cantidad del componente adsorbido por unidad de peso del adsorbente y la concentración del adsorbato a temperatura constante (Khadir et al., 2020). Se han descrito diferentes tipos de isothermas de sorción, cuya clasificación actual corresponde a la IUPAC (Basu et al., 2007; Brunauer et al., 1940; Donohue & Aranovich, 1998), dependiendo del proceso que se esté llevando a cabo (Figura 1.2):

- **Tipo I - Isoterma de Langmuir.** Típicamente aplicable en el proceso de llenado de la capa monomolecular de agua en la superficie de un sólido poroso en un volumen finito de huecos.
- **Tipo II - Isoterma sigmoidea.** Genera curvas de forma cóncavo hacia arriba y contempla la existencia de multicapas en la superficie interna de un material.
- **Tipo III - Isoterma de Flory-Higgins.** Representa un solvente o plastificante como el glicerol, por encima de la temperatura de transición vítrea.
- **Tipo IV.** Describe la adsorción de un sólido hidrófilo hinchable hasta que se alcanza un máximo de sitios de hidratación.
- **Tipo V - Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET).** Observada para la adsorción de vapor en carbón vegetal, se encuentra relacionada con las isotermas de tipo II y III.
- **Tipo VI.** Este tipo de isoterma corresponde al escenario donde ocurren simultáneamente diferentes pasos.

Es importante mencionar que hay muchos sistemas cuyas isotermas no entran en ninguno de los tipos explicados, ni son intermedias entre los mismos. Esta clasificación de la UIPAC tiene dos deficiencias: es incompleta y da la impresión incorrecta de que las isotermas de sorción son siempre función de la presión (Donohue & Aranovich, 1998). La obtención de estas curvas se realiza experimentalmente a través de métodos gravimétricos, manométricos e higrométricos (Basu et al., 2007); no obstante, es posible describir matemáticamente su comportamiento a través de modelos derivados

de conceptos termodinámicos. En la Tabla 1.4 se muestran algunas ecuaciones características de isothermas reportadas, mientras que en la Figura 1.3 es posible observar una clasificación de estos modelos en función del número de parámetros involucrados.

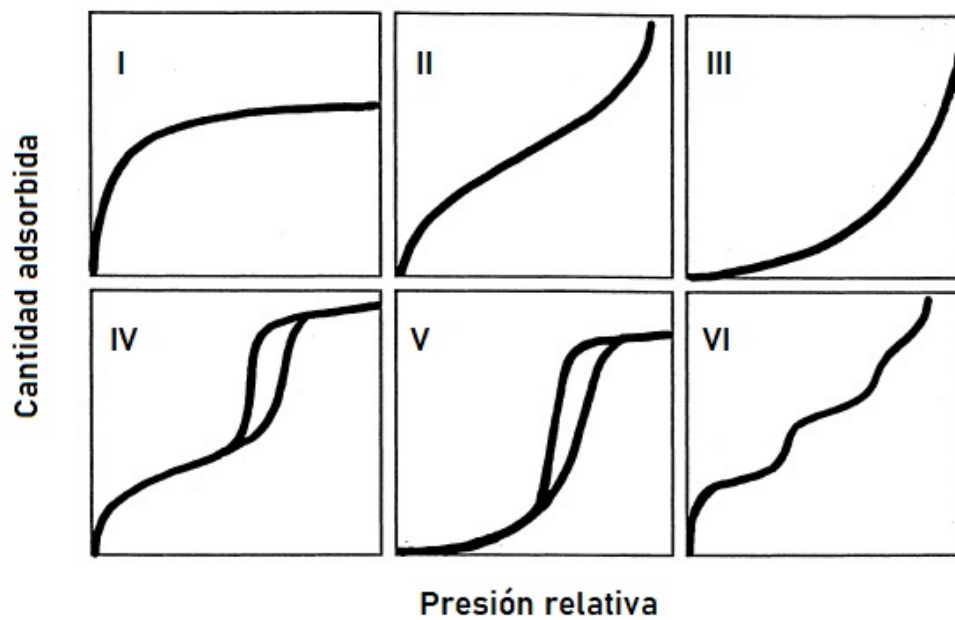


Figura 1.2. Tipos de isothermas. (I) Isotherma de Langmuir, (II) isoterma sigmoidea, (III) isoterma de Flory-Higgins, (IV) isoterma de un sólido hidrófilo, (V) isoterma BET y (VI) isoterma con múltiples pasos. Adaptado de Donohue & Aranovich (1998).

Tabla 1.4. Modelos de isotermas de sorción reportados en la literatura (Rangabhashiyam et al., 2014).

Modelo	Ecuación	Modelo	Ecuación
Langmuir	$q_e = \frac{aC_e}{b + C_e}$	Hill	$q_e = \frac{aC_e^b}{c + C_e^b}$
Freundlich	$q_e = aC_e^b$	Sips	$q_e = \frac{abC_e^c}{1 + bC_e^c}$
Jovanovic	$q_e = a(1 - \exp(-bC_e))$	Baudu	$q_e = \frac{abC_e^{1+c+d}}{1 + bC_e^{1+c}}$
Temkin	$q_e = \frac{ab}{c} \ln(dC_e)$	Weber-van Vliet	$C_e = aq_e^{(bq_e^c + d)}$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{aC_e}{1 + bC_e^c}$	Fritz & Schlunder	$q_e = \frac{abC_e^c}{1 + dC_e^e}$

a , b , c , d y e son los parámetros del modelo.

En la Tabla 1.5 es posible observar algunas investigaciones que exploran la modelación del equilibrio a través de las ecuaciones mostradas en la Tabla 1.4.

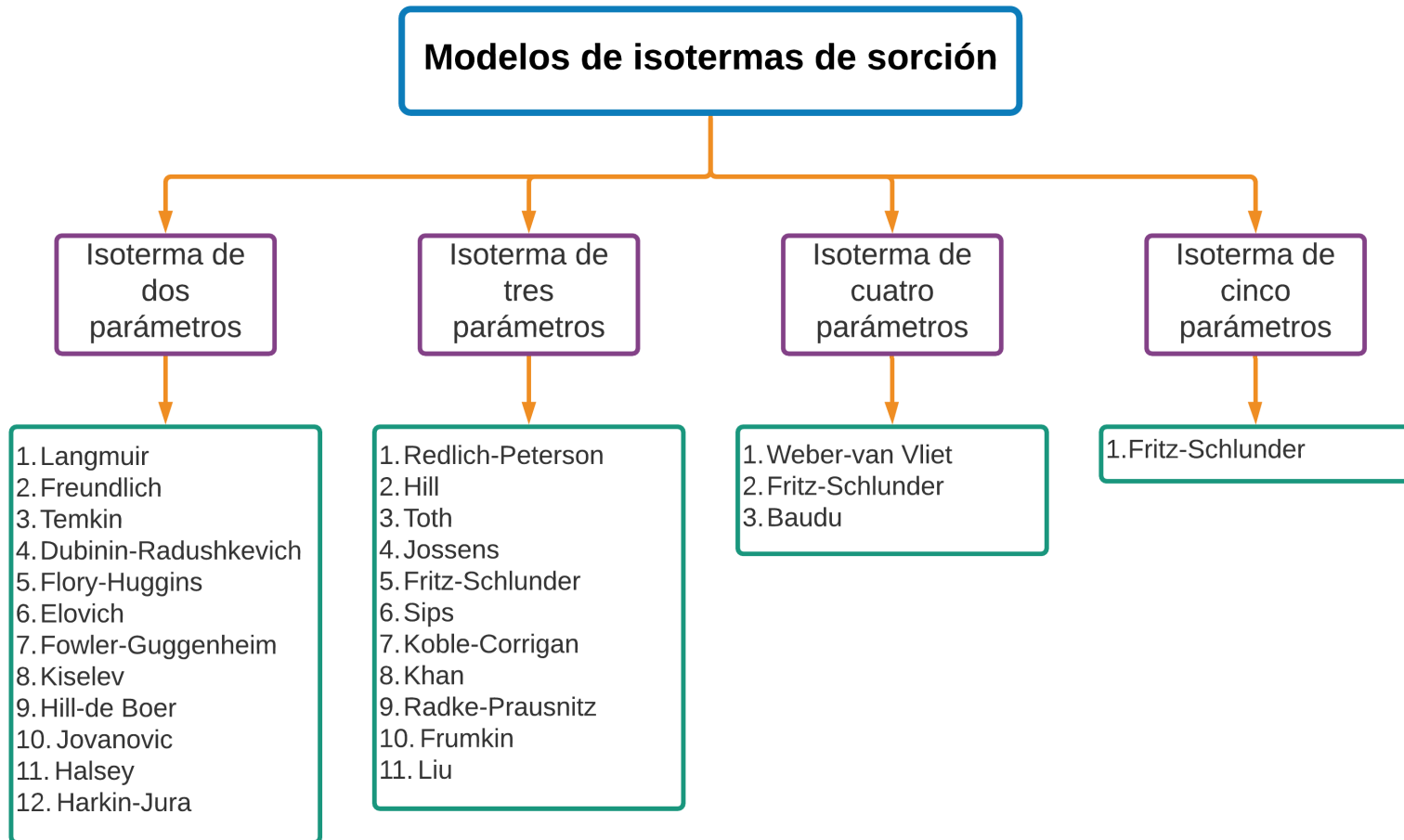


Figura 1.3. Modelos de isoterma de sorción en función del número de parámetros. Adaptado de Rangabhashiyam et al. (2014).

Tabla 1.5. Resumen de características para la descripción del equilibrio en distintos experimentos.

Contaminante	Adsorbente	Condiciones experimentales	Isoterma	Referencia
Paclitaxel	Sylopute	$C_0=5000-65000$ mg/L, $T=25-45$ °C, $f=150$ rpm, $t=30$ min.	Freundlich	Kim & Kim (2019)
Cadmio	Perlas de alginato secadas por aire y liofilizadas	$C_0=10-100$ mg/L, $m_S=0.01-0.08$ g, $T=25-60$ °C, $t=10-720$ min.	Langmuir, Freundlich	Ayouch et al. (2020)
Diclofenaco	Carbón activado comercial Filtrasorb 400 (F400)	$C_0=24-218$ mg/L, $T=15-45$ °C, $f=30$ rpm, $t=120$ h.	Langmuir	Salvestrini et al. (2020)
Fosfato	Nanocompuestos de carbono poroso	$C_0=5-40$ mg/L, $m_S/V_L=40$ mg, $T=30$ °C, $t=180$ min.	Langmuir	Jiang et al. (2022)
Azorrubina	GAC, μ GAC y cPAC	$C_0=50-500$ mg/L, $m_S=12.5$ mg, $T=25$ °C, $f=200$ rpm, $t=5$ días.	Langmuir, Langmuir y Freundlich	Obón et al. (2022)
Azul de metileno	Óxido de grafeno funcionalizado con ramnolípidos	$C_0=50-400$ mg/L, $m_S=10$ mg, $T=25$ °C, $f=170$ rpm, $pH=7$, $t=24$ h.	BET	Wu et al. (2014)

Contaminante	Adsorbente	Condiciones experimentales	Isoterma	Referencia
Azul de metileno	Biocarbón de algas (SWBC)	$C_0=25-400$ mg/L, $m_S=0.20$ g, $T=30$ °C, $f=120$ rpm, $t=10$ h.	Langmuir	Ahmed et al. (2019)
Fenol	Arcilla de Marruecos	$C_0=10-50$ mg/L, $m_S=0.1$ g, $T=30-60$ °C, $f=600$ rpm, $pH=4$.	Langmuir	Dehmani et al. (2020)
Rojo Congo y Malaquita Verde	Biocarbón de cáscara de lichi	$C_0=20-2000$ mg/L, $m_S=0.02$ g, $T=35$ °C, $t=12$ h.	Freundlich	Wu et al. (2020)
Pb ²⁺ y Ni ²⁺	Hidrogel a basa de quitosano y composito de quitosano/montmorillonita	$C_0=300$ mg/L, $m_S=100$ mg, $pH=5.5$, $t=7200$ min.	Redlich-Peterson	Vieira et al. (2018)
Azul de metileno	Microfibrillas de celulosa	$C_0=25-50$ mg/L, $m_S=10$ mg, $f=100$ rpm, $t=5-150$ min.	Freundlich	ElAchaby et al. (2019)
Rojo Alizarina S	Biocarbón activado de cono de pino	$C_0=50-200$ mg/L, $m_S=0.03$ g, $T=30$ °C, $pH=3$, $t=80$ min.	Langmuir	Bhomick et al. (2018)
Azul de metileno y Cristal violeta	Cáscaras de cítricos modificadas con celulosa en polvo y ácido acético	$C_0=25-2200$ mg/L, $m_S=10$ mg, $T=24$ °C, $f=200$ rpm, $pH=5.9$ o 6.5 , $t=300$ min.	Langmuir	Aichour & Zaghouane-Boudiaf (2020)

1.2.2. Descripción del proceso de adsorción en estado dinámico por lotes

Para el diseño eficaz de un sistema de sorción es crucial predecir la velocidad a la que tiene lugar la eliminación de contaminantes en el sistema sólido-líquido. Las ecuaciones que se han desarrollado para intentar describir estos procesos se han establecido a partir del tipo de mecanismo que limita a la velocidad, tal como se observa en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6. Modelos de cinéticas de adsorción en función del mecanismo limitante de la velocidad.

Mecanismos	Modelos	Ecuación
Reacción en la superficie	Pseudo-primer orden	$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q)$
	Pseudo-segundo orden	$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q)^2$
Transferencia de masa	Difusión de película	$\rho \frac{\partial q}{\partial t} = k_f S_0 (C - C_i)$
	Difusión intrapartícula	$\frac{\partial q'}{\partial t} = D_s \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q'}{\partial r} \right)$

La mayoría de los artículos consultados en la literatura utilizan alguna de estas ecuaciones para modelar la cinética de adsorción, en la Tabla 1.7 se observa de forma resumida algunos de estos reportes.

Tabla 1.7. Resumen de características de la descripción del estado dinámico en la literatura.

Contaminante	Adsorbente	Condiciones experimentales	Modelo	Fuente
Cu(II), Mn(II) y Pb(II)	Cáscara de nuez pecana (<i>Carya illinoensis</i>)	$C_0 = 100-300$ mg/L, $m_S/V_L = 4$ o 5 g/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 360$ min.	Orden fraccionario	Vaghetti et al. (2009)
Amarillo básico 28 (BY28) y Rojo básico 46 (BR46)	Óxido de grafeno	$C_0 = 10-50$ mg/L, $m_S = 40$ mg, $T = 20-60$ °C, $f = 160$ rpm, $t = 255$ min.	Pseudo segundo orden	Konicki et al. (2017a)
Pb(II), Cd(II) y Cu(II)	Titanato de potasio	$C_0 = 200$ mg/L, $m_S/V_L = 0.8$ g/L, $T = 20$ °C, $t = 1450$ min.	Pseudo segundo orden	Ma et al. (2021)
Cu(II), Co(II) y Ni(II)	Vanadosilicato de sodio	$C_0 = 10-100$ mg/L, $m_S/V_L = 0.25-2$ g/L, $t = 120$ min.	Pseudo primer y segundo orden	Zhang & Liu (2021)
Rodamina B	Cáscara de granada	$C_0 = 100$ mg/L, $m_S = 0.1$ g, $T = 25-55$ °C, $f = 300$ rpm, $t = 5-300$ min.	Pseudo segundo orden	Ghibate et al. (2021)
Paracetamol y azul de metileno	Biocarbón activado derivado de residuos sólidos municipales	$C_0 = 10$ o 50 mg/L, $m_S = 20$ mg, $T = 30-50$ °C, $f = 300$ rpm, $pH = 4$ o 6.5 , $t = 10-240$ min.	Pseudo segundo orden	Sumalinog et al. (2018)
4-nitrofenol	Carbón activado	$C_0 = 50-100$ mg/L, $m_S = 0.1$ g, $T = 30$ °C, $f = 150$ rpm, $t = 180$ min.	Pseudo segundo orden	Dhorabe et al. (2015)

Al analizar estos reportes, fue posible observar que comparten las siguientes características:

1. La interfaz alcanza instantáneamente el equilibrio ($q_i = q_e$). Para que esto ocurra la agitación debe ser tal que la resistencia externa (convectiva) al transporte de masa se vuelva despreciable.
2. Aunque se dispone de la isoterma de sorción para estimar q_e , su valor se calcula por regresión y este muchas veces no coincide con el esperado de la isoterma (Ayouch et al., 2020; Bhomick et al., 2018; Vaghetti et al., 2009). Es decir, el modelo dinámico no se encuentra acoplado al modelo de equilibrio. Como ejemplo podemos mencionar los casos de estudio siguientes, cuya representación gráfica se muestra en la Figura 1.4:
 - a) Remoción de Cadmio por perlas de alginato (Ayouch et al., 2020): Proceso discontinuo en que se varió el procedimiento de secado de las perlas de alginato usadas como adsorbente para remover Cd(II). El tiempo de contacto fue de 720 minutos. En ambos casos, el último dato de la cinética se considero como dato de equilibrio y se calculó la concentración en el equilibrio, dicho dato se comparó con la isoterma de sorción obtenida experimentalmente y se observó que no concuerda con la curva.
 - b) Remoción del colorante Rojo de Alizarina S por biocarbón activado proveniente de la biomasa de conos de pino (Bhomick et al., 2018): El estudio varió la concentración inicial del contaminante entre 50, 100 y 200 mg/L y el tiempo de contacto fue de 140 minutos. En este caso es importante

mencionar que la isoterma de adsorción se obtuvo solo para 80 minutos de tiempo de contacto, por lo que ambos experimentos no se realizaron en las mismas condiciones y esto tiene un impacto al comparar ambos resultados.

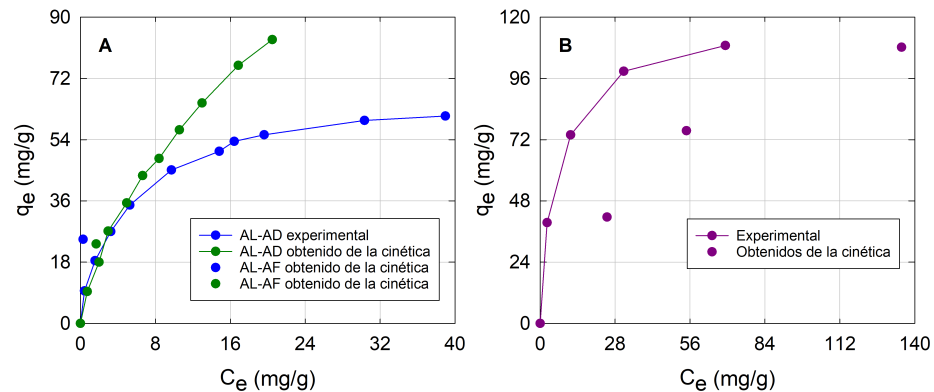


Figura 1.4. Discrepancia entre los datos de equilibrio obtenidos experimentalmente y los calculados a través de la cinética de adsorción.

3. Los modelos no consideran ambas resistencias a la transferencia de masa (externa e interna).
4. Los modelos suponen que la concentración de soluto es constante en la fase líquida (y generalmente igual a su valor inicial).

Sin embargo, estos modelos presentan varias desventajas que limitan su aplicación, tales como:

- Pseudo-primer orden: En ocasiones no es posible ajustar correctamente a todo el intervalo de tiempo. Este modelo solo suele ser aplicable durante los 20-30 minutos iniciales del proceso de adsorción, como consecuencia, extrapolan los

datos experimentales a un tiempo infinito para calcular q_e , lo que no es posible muchas veces. q_e es un parámetro ajustable que se determina por prueba y error (Sahoo & Prelot, 2020).

- Pseudo-segundo orden: El modelo no puede predecir como cambiará la cinética de adsorción en función de C_0 y C_S (concentración del adsorbente) limitando la utilidad del modelo en estudios de ingeniería o de optimización. Las constantes de velocidad de diferentes fuentes bibliográficas con diferentes condiciones experimentales no se pueden comparar de manera significativa (Bullen et al., 2021).
- Difusión de la película: El modelo supone que la influencia de la difusión entre partículas es insignificante durante todo el tiempo de contacto. En la mayoría de los casos prácticos, la difusión de la película influye solo en el comienzo del proceso de adsorción, después la difusión intrapartícula se vuelve más importante. Solo se puede determinar el coeficiente de transferencia de masa de la película a partir de la parte inicial de la curva cinética (Worch, 2012).
- Difusión intrapartícula: Se limita a aplicaciones de investigación específicas, ya que para la predicción a gran escala es un proceso deficiente. Los principales retos a enfrentar son la estimación de los parámetros del modelo y la adaptación del modelo a condiciones de trabajo no ideales (mezclas de agua complejas, flujos volumétricos variables con el tiempo y concentraciones del afluente) (Piazzoli & Antonelli, 2018).

Lo mencionado anteriormente refuerza la idea de que la descripción de la cinética

de sorción es un problema mucho más complicado que la descripción teórica del equilibrio, debido a que las expresiones que describen las cantidades termodinámicas en equilibrio son solo formas limitantes de las que describen estas cantidades en estado dinámico (Plazinski et al., 2009). En la Figura 1.5 es posible observar una comparación de la modelación del equilibrio (A) y la del estado dinámico (B) del proceso de adsorción.

La Figura B, referente al estado dinámico, se encuentra seccionada en tres zonas: (I) Periodo dinámico, (II) Periodo de transición y (III) Periodo estacionario. En el último periodo, la curva se vuelve asíntota alcanzando el estado estacionario, dicho de otra forma, se alcanza el equilibrio ($q_e = f(C_e)$), por lo que el último punto de esta zona debería de ser posible de ubicar en la Figura A con su respectiva concentración de equilibrio.

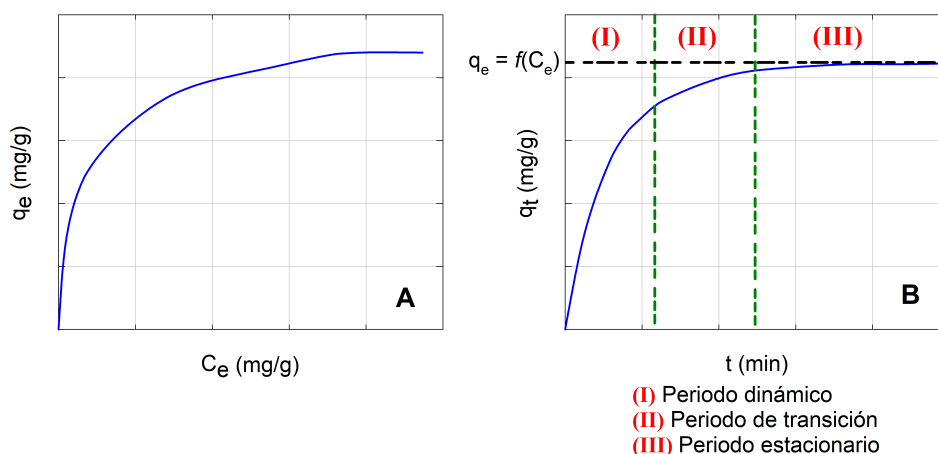


Figura 1.5. Modelación del equilibrio (A) y del estado dinámico (B) en el proceso de adsorción.

1.3. Fotocatálisis

1.3.1. Generalidades

La fotocatálisis es un fenómeno por el cual un material conocido como fotocatalizador, cambia la velocidad de una reacción química al exponerse a la luz. Dicho proceso incluye reacciones que tienen lugar utilizando luz y un semiconductor. El sustrato que absorbe la luz y actúa como catalizador de dichas reacciones químicas se conoce como fotocatalizador (Ameta et al., 2018). Las reacciones fotocatalíticas se pueden clasificar en dos tipos:

- Fotocatálisis homogénea: Cuando tanto el semiconductor como el reactivo están en la misma fase.
- Fotocatálisis heterogénea: El semiconductor y el reactivo se encuentran en fases diferentes (Ameta et al., 2018).

Con el desarrollo de la economía y la industria se han descargado abundantes contaminantes al medio ambiente, lo que constituye una grave amenaza para el medio ambiente y la salud humana (Mu et al., 2017). Particularmente, las actividades de las industrias textil, de impresión, cuero, pintura y papel descargan millones de galones de aguas residuales todos los días, las cuales contienen colorantes orgánicos que presentan efectos a largo plazo sobre la salud humana y los organismos acuáticos, así como tintes sintéticos los que se consideran tóxicos, cancerígenos y mutagénicos (Phan & Kim, 2020), por lo que es de vital importancia estudiar la degradación de dichos compuestos. Este estudio se puede realizar utilizando un fotocatalizador, el cual produce radicales libres bajo la acción de fotones, dichos radicales reaccionan

con el contaminante orgánico para descomponerlo, o continuar con una cadena de reacciones para producir más radicales (Thi et al., 2021).

Es importante mencionar que la eficiencia de la fotocatalisis va a estar en función de la potencia de la lámpara, la dosis de luz a irradiar, la distancia entre la lámpara y el reactor y el tamaño de la película que se irradiará, lo que permite tener múltiples diseños de sistemas de irradiación.

1.3.2. Aplicaciones en la conservación de productos líquidos

Muchos de los reportes en la literatura se encuentran enfocados en la aplicación de la fotocatalisis para la degradación de contaminantes como se ha mencionado anteriormente; no obstante, otra aplicación que se ha estudiado es el tratamiento con luz UV-C para conservar productos líquidos tales como: jugo de naranja, manzana, piña, de uva, arándano, toronja y granada, así como clara de huevo, leche de vaca y leche de cabra (Islam et al., 2016a,1); ya que se ha demostrado que no todos los alimentos líquidos pueden tolerar el proceso de pasteurización al contener biomoléculas sensibles al calor como las vitaminas, los polifenoles, carotenoides, glucosinolatos y aminoácidos (Islam et al., 2016b).

A diferencia del agua, los alimentos líquidos tienen una variedad de propiedades ópticas y físicas, así como diversas composiciones químicas, lo cual influye en la transmitancia de la luz UV-C y en la dosis empleada, lo que en consecuencia tendrá un efecto en la inactivación microbiana (Shah et al., 2016). Es por estas razones que los investigadores han utilizado diferentes alimentos líquidos para estudiar el impacto que tiene la luz UV-C.

Se sabe que la eficacia del tratamiento con luz UV-C se ve afectada por la presencia de solutos y partículas que se encuentran suspendidos en el fluido a irradiar (Kaya & Unluturk, 2016), por lo que los investigadores continúan el estudio de diferentes sistemas empleando este tipo de reactores con la finalidad de hallar el diseño que inhiba esta limitación.

Vergne et al. (2018) reportaron la irradiación de té verde con luz UV-C utilizando un intervalo de fluencia que va de 0 a 240 mJ/cm² en un reactor de flujo continuo. Los resultados demostraron que el tratamiento con luz ultravioleta no produjo compuestos citotóxicos y se determinó que al utilizar una dosis de 68 mJ/cm² la reducción en la concentración de catequinas fue mínima, en comparación con las otras dosis analizadas.

1.3.3. Aplicaciones en degradación

Rekab et al. (2014) compararon la eficiencia de procesos fotocatalíticos basados en TiO₂ y UV/(H₂O₂) como medio para degradar el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) bajo irradiación UV-C. La fotodegradación se llevó a cabo en un reactor tubular (750 mL) manteniendo la temperatura en 20 °C. La potencia de la lámpara UV-C se estableció mediante métodos actinométricos y a través de la fórmula de Keitz. La irradiancia se midió a varias distancias de la lámpara utilizando un radiómetro. En la Figura 1.6 se muestra la isoterma de adsorción de EDTA por gramo de TiO₂, la cual fue obtenida al agitar la solución durante 10 minutos en la oscuridad. Los resultados mostraron que ambos procesos tienen niveles de eficiencia similares;

no obstante, el proceso UV/(H₂O₂) fue más eficiente cuando el pH era ácido.

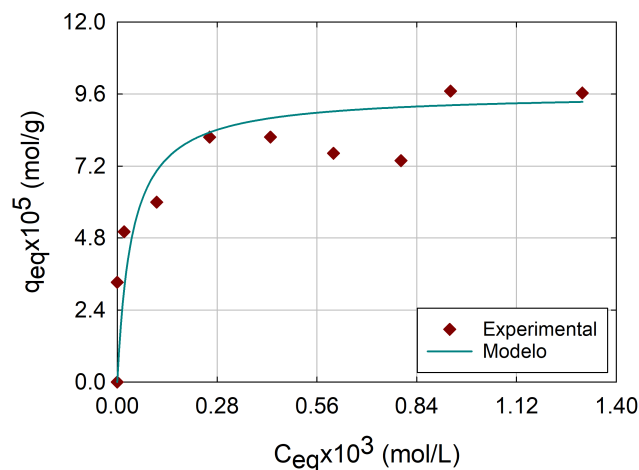


Figura 1.6. Cantidad de EDTA adsorbido en TiO₂ en función de la concentración de equilibrio. Adaptado de Rekab et al. (2014).

Posteriormente, Zhao et al. (2019) evaluaron la sinergia entre adsorción y fotocatalisis en la remoción de una alta concentración de colorante (naranja de metilo), utilizando un nanocomposito (Ag/AgCl/Bi₆O₄(OH)₄(NO₃)₆·H₂O). Los experimentos de adsorción se realizaron en la oscuridad con velocidad de agitación de 250 rpm a 20 °C (ver Figura 1.7), mientras que la fotocatalisis se realizó con una lámpara de luz visible (420 nm) colocada sobre el reactor. Los resultados mostraron que la adsorción fue un proceso rápido (10 minutos) lo que se atribuyó a la alta afinidad entre la superficie del nanocompuesto y las moléculas del colorante mientras que el irradiar luz visible permitió obtener eficiencias de remoción altas (80, 94 y 95 %). Este nanocomposito pudo ser reutilizado tres veces bajando de un 94 a un 80 % el porcentaje de remoción.

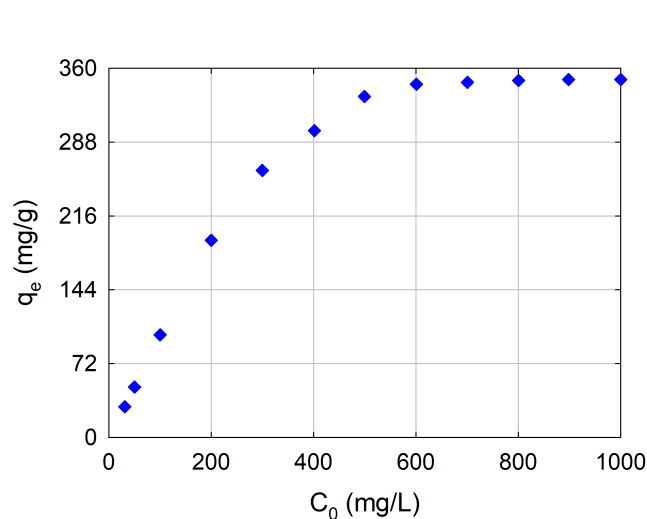


Figura 1.7. Isoterma de adsorción para la remoción del colorante naranja de metilo utilizando el nanocomposito ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$). Adaptado de Zhao et al. (2019).

En 2019, Nguyen & Juang reportaron la eliminación de azul de metileno, a través de un proceso híbrido de adsorción-fotocatálisis utilizando nanotubos reducidos de titanato/óxido de grafeno en un reactor discontinuo. El proceso de adsorción fue realizado en la oscuridad para prevenir la fotólisis y la fotocatalisis, mientras que la fotocatalisis se realizó bajo irradiación de luz UV y luz visible (Figura 1.8). Los resultados mostraron que los nanotubos mejoraron significativamente la fotodegradación de azul de metileno en contraste con otros catalizadores, utilizando luz UV y visible. De igual forma fue posible identificar que el tiempo de irradiación de luz UV fue menor al que se necesitó con la luz visible, favoreciendo la degradación de azul de metileno.

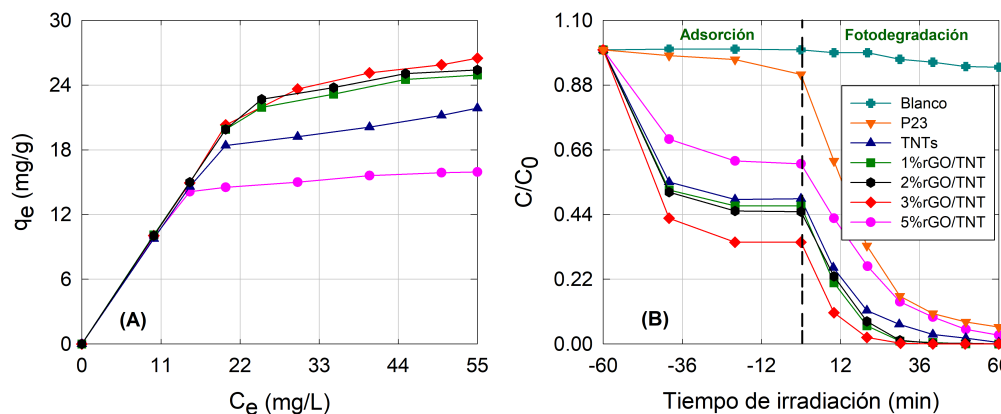


Figura 1.8. Adsorción (A) y fotodegradación (B) bajo luz UV de azul de metileno con diferentes catalizadores. Adaptado de Nguyen & Juang (2019).

Posteriormente, Zhuang et al. (2020) evaluaron el rendimiento de la adsorción y la fotocatalisis de sulfamerazina utilizando soportadas en nanopartículas de carbón activado. Al obtener la isoterma de adsorción (Figura 1.9) y realizar el análisis a través del modelo de Langmuir se observó que para este proceso predominó la adsorción de monocapa y la adsorción de superficie. En dependencia de la relación molar de Bi/Ti existieron modificaciones en cuanto a la eficiencia de remoción de SMZ, al utilizar el nanocomposito (10 %-700 °C) se obtuvieron eficiencias muy buenas entre 91.1-95.5 % lo que demostró una gran eficacia para la eliminación de un antibiótico muy usado.

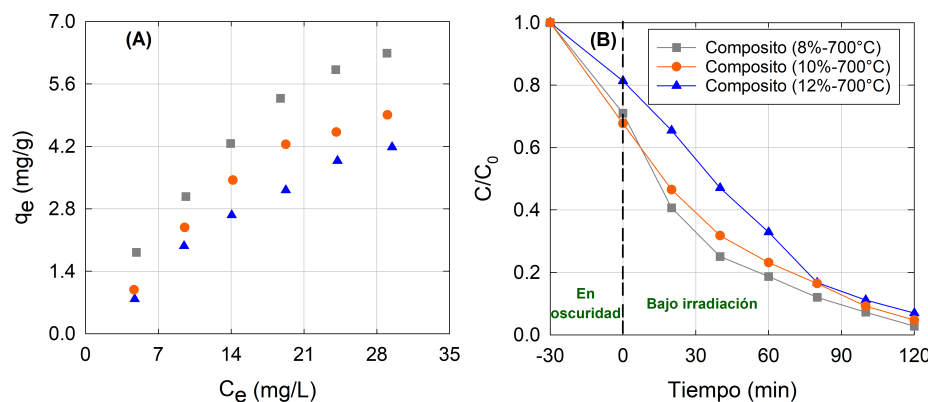


Figura 1.9. Efecto de la relación Bi/Ti sobre la adsorción (A) y fotodegradación (B) de sulfamerizina. Adaptado de Zhuang et al. (2020).

En el mismo año, ELMersly et al. (2021) estudiaron el efecto que tienen los materiales ZnCr-LDH en un proceso de adsorción y fotocatalisis en la eliminación del colorante naranja ácido 7. Los experimentos fotocatalíticos y de adsorción fueron realizados simultáneamente en un reactor encaquetado manteniendo una temperatura de 20 °C. Las isothermas de adsorción con los diferentes aniones se muestran en la Figura 1.10. En los resultados se encontró que los tres materiales son capaces de adsorber el colorante, obteniendo porcentajes de adsorción entre 25 y 49.5 %. Al evaluar la actividad fotocatalítica se observó que el material con anión exhibió una capacidad excepcional para eliminar el naranja ácido 7 de la solución, dicho material conservó su actividad durante tres ciclos lo que lo vuelve un fotocatalizador prometedor con alta actividad y durabilidad a largo plazo.

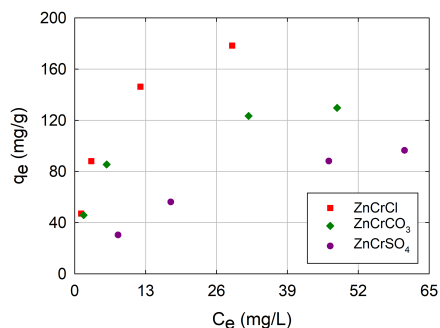


Figura 1.10. Isothermas de adsorción obtenidas de la adsorción de naranja ácido 7 en ZnCr-LDHs. Adaptado de ELMersly et al. (2021).

1.4. Modelación con redes neuronales artificiales

Una red neuronal artificial (ANN, por sus siglas en inglés, Artificial Neural Network) es un enfoque de inteligencia artificial que imita la red neuronal biológica del cerebro humano en el proceso de resolución de problemas (Malekbala et al., 2014). En la Figura 1.11 se puede observar una representación del uso de una ANN y un polinomio de grado 6 para reproducir los datos del modelo original, en donde la red neuronal utilizada logra representar correctamente el modelo, mientras que el polinomio tiene un pésimo ajuste.

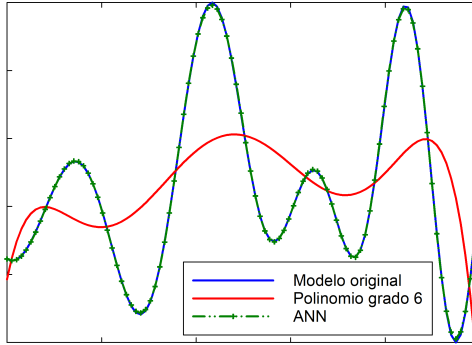


Figura 1.11. Comparación de una ANN y un polinomio de grado 6 para la reproducción de datos simulados.

La estructura estándar de una red neuronal consta de tres capas.

1. Capa de entrada: Contiene las variables de entrada que se introducirán al modelo neuronal. La selección de parámetros de entrada apropiados es un factor importante en el diseño de las ANN y para que el modelo funcione de manera efectiva.
2. Capas ocultas: En estas capas aparecen los elementos básicos de procesamiento llamados neuronas. El número de neuronas en las capas ocultas es fundamental porque pocas neuronas puede producir un ajuste insuficiente, mientras que exceder el número ideal de neuronas puede provocar un ajuste excesivo. Cada neurona está determinada por el conjunto correspondiente de *pesos* sinápticos y su término *bias* (Theodoridis, 2015). La suma de las entradas ponderadas (variables de entrada \times pesos) y las bias constituyen la entrada a la función de activación para producir su salida.
3. Capa de salida: Las neuronas en la salida pueden estar compuestas de una o

varias neuronas, lo cual dependerá del tipo de aplicación estudiada.

La función de activación que se utilice en la ANN se debe de elegir en función de la estructura de la red y de las variables de entrada. Generalmente se utilizan las siguientes ecuaciones (Ghaedi & Vafei, 2017; Theodoridis, 2015; Zarra et al., 2019):

- Función sigmoidea logística

$$\sigma(z) = \frac{1}{1 + e^{-z}} \quad (1.1)$$

- Función tangente hiperbólica

$$\sigma(z) = \frac{1 - e^{-2z}}{1 + e^{-2z}} \quad (1.2)$$

Las redes neuronales cuentan con las siguiente características (Li, 1994):

1. Estructura de la red: Pueden tener una estructura recurrente o no recurrente. La red recurrente cuenta con retroalimentación, en donde las salidas las retroalimenta para modificar las entradas o a las capas intermedias. En las redes no recurrentes, los datos fluyen en una dirección sin ninguna retroalimentación, denominadas redes feedforward. Este tipo de redes ha representado la mayoría de las aplicaciones de ANN existentes.
2. Capacidad de procesamiento paralelo: Los cálculos necesarios para simular la ANN son principalmente matriciales, y la estructura paralela de la interconexión entre neuronas facilita dichos cálculos. En dependencia de la capa en estudio serán las ecuaciones utilizadas.

- Capa de entrada (con n nodos, no tiene peso ni unión de transferencia)

$$\text{Vector de entrada} = \mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & \dots & x_n \end{bmatrix}$$

- Capa oculta (con m nodos, cada uno tiene n pesos y n bias y una función de transferencia)

$$\text{Matriz de pesos} = \mathbf{W}_1 = \begin{bmatrix} w_{11} & w_{11} & \dots & w_{1m} \\ w_{21} & w_{22} & \dots & w_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ w_{n1} & w_{n2} & \dots & w_{nm} \end{bmatrix}$$

$$\text{Matriz de bias} = \mathbf{B}_1 = \begin{bmatrix} b_{11} \\ b_{21} \\ \vdots \\ b_{nm} \end{bmatrix}$$

$$\text{Fusión de activación} = \mathbf{F} = (f_1, f_2, \dots, f_n)$$

$$\text{Matriz de salida} = \mathbf{F}[\mathbf{Z}_1] = \mathbf{F}[\mathbf{XW} + \mathbf{B}]$$

$$\mathbf{F} = \left[f_1 \left(\sum_{i=1}^n x_i w_{i1} + b_{i1} \right), f_2 \left(\sum_{i=1}^n x_i w_{i2} + b_{i2} \right), \dots, f_m \left(\sum_{i=1}^n x_i w_{im} + b_{im} \right) \right]$$

- Capa de salida (con p nodos, cada uno tiene m pesos y m bias y una unión de transferencia)

$$\text{Matriz de pesos} = \mathbf{W}_1 = \begin{bmatrix} w_{11} & w_{11} & \dots & w_{1m} \\ w_{21} & w_{22} & \dots & w_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ w_{n1} & w_{n2} & \dots & w_{nm} \end{bmatrix}$$

$$\text{Matriz de bias} = \mathbf{B}_2 = \begin{bmatrix} b_{11} \\ b_{21} \\ \vdots \\ b_{pm} \end{bmatrix}$$

$$\text{Fusión de activación} = \mathbf{F} = (f_1, f_2, \dots, f_n)$$

$$\text{Matriz de salida} = \mathbf{F} [\mathbf{X}\mathbf{W}_1 + \mathbf{B}]$$

$$\text{Fusión de activación} = \mathbf{T} = (t_1, t_2, \dots, t_p)$$

$$\text{Vector de salida} = \mathbf{Y} = \begin{bmatrix} y_1 & y_2 & \dots & y_n \end{bmatrix} = \mathbf{T} [\mathbf{Z}_2] = \mathbf{T} [\mathbf{F} [\mathbf{Z}_1] \mathbf{V} + \mathbf{B}_2]$$

$$\mathbf{Y} = [t_1 \{Z_{2,11}\}, t_2 \{Z_{2,22}\}, \dots, t_p \{Z_{2,nm}\}]$$

3. Memoria distribuida: La red no almacena información en una memoria central. La información se almacena como patrones en toda la estructura de la red. El estado de las neuronas representa una memoria a corto plazo, ya que puede cambiar con el siguiente vector de entrada. Los valores en la matriz de pesos (las conexiones) forman una memoria a largo plazo y solo se puede cambiar en un periodo de tiempo más prolongado.
4. Capacidad de tolerancia a fallas: la capacidad de procesamiento paralelo de la

red y la memoria distribuida la hacen relativamente tolerante a fallas. La falla de una o más partes puede degradar la precisión pero no rompe el sistema. Una falla del sistema ocurre solo cuando todas las partes fallan al mismo tiempo. Esto proporciona una medida de control de daños.

5. Solución colectiva: La salida de la ANN se basa en las salidas colectivas de todas las neuronas conectadas. Si el proceso de solución se detiene antes de contemplarse, la respuesta parcial no tendrá sentido para el usuario.
6. Capacidad de aprendizaje (o de entrenamiento): Una ANN presenta la capacidad de aplicar reglas de aprendizaje para desarrollar modelos de procesos, mientras adapta la red al entorno cambiante y descubre conocimiento útil implícito en las respuestas. Hay tres posibles métodos de aprendizaje: supervisado, no supervisado y de refuerzo

El proceso de entrenamiento (Ghaedi & Vafei, 2017) para el modelo de redes neuronales se enlista a continuación:

1. El conjunto de datos debe recopilarse a partir de experimentos.
2. Las variables de entrada y salida tienen que ser identificadas.
3. Normalizar los datos de entrada y salida, generalmente se realiza en el rango entre 0 y 1; entre -1 y 1 o 0.1 y 0.9 .
4. Los datos recopilados se dividen aleatoriamente en dos conjuntos de datos: datos de entrenamiento y datos de prueba. Los datos de entrenamiento se emplean para aprender en la ANN para generar la salida del modelo. El conjunto

de datos de prueba se utiliza para examinar los parámetros de la red entrenada. Generalmente del 70 al 80 % de los datos seleccionados al azar se designan como datos de entrenamiento, los restantes se aplican para probar el modelo.

5. Construcción y entrenamiento del modelo ANN. Se deben de optimizar los parámetros del modelo para lograr resultados con buena precisión.
6. Selección del mejor modelo ANN con base a criterios de desempeño y extracción de resultados del modelo óptimo entrenado.

Las ANNs se han utilizado para predecir relaciones no lineales entre las variables de proceso dependientes e independientes, sin ningún conocimiento previo sobre la naturaleza física o química que afecta el sistema (Francis-Xavier et al., 2021). Recientemente, se ha propuesto el uso de ANNs para predecir el equilibrio de sistemas altamente complejos donde el uso de isothermas de sorción clásicas no es aplicable o no produce buenos resultados.

Generalmente, la mayoría de los estudios publicados utilizan alguno de los siguientes enfoques para introducir la ANN en el proceso de adsorción:

- Se implementa de forma directa para representar la isoterma de sorción
- Utilizadas para obtener parámetros de sorción de la isoterma asociada

En la Tabla 1.8 es posible observar algunos estudios relevantes que utilizan una ANN para la descripción del proceso de adsorción.

Tabla 1.8. Estudios relevantes incorporando ANN en el proceso de modelación de la remoción de contaminantes.

Sistema	Capa de entrada	Capa de salida	Referencia
Rojo Congo/ Fe_2O_3 polvo nanocristalino	pH, C_0, d, t	Porcentaje de remoción	Debnath et al. (2015)
Azul de metileno/perlas de alginato de Na con caolín	T, f, t, C_0, pH, d	Porcentaje de remoción	Marzban et al. (2021)
Cristal violeta/carbón activado magnético	pH, T, t, C_0, d	Porcentaje de adsorción	Salehi et al. (2016)
$\text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ /carbón animal	C_0 de cada ion	q_e o C_e de cada ion	Mendoza-Castillo et al. (2018)
$\text{Ag}^+, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ /Zeolitas ZSM-5, HY y 4A	T , proporción del adsorbente, adsorbato utilizado en cada entrada, C_0	q_s, K_s y n_s	Fagundez et al. (2021)
Co^{2+} , AM, Ni^{2+} /Quitina	$C_{0,\text{Co}^{2+}}, C_{0,\text{AM}}, C_{0,\text{Ni}^{2+}}$ y T	$q_{\text{Co}^{2+}}, q_{\text{AM}}, q_{\text{Ni}^{2+}}$	Pauletto et al. (2020a)
Naranja de metilo/Polianilino	C_0, d, T, pH, t	Eficiencia de la adsorción	Tanzifi et al. (2017)
Azul ácido 9 (BA9) y Rojo Allura AC (RA)/Hidrogeles a base de quitosano	$M_{0,\text{BA9}}, M_{0,\text{RA}}$, porcentaje de masa carbonosa, ϕ, t	q_{BA9} y q_{RA}	Pauletto et al. (2020b)

2. Justificación

Se han estudiado distintas alternativas para realizar la eliminación de contaminantes, algunas técnicas frecuentemente utilizadas son la electrocoagulación, la floculación, la ósmosis inversa, la coagulación (Ali & Gupta, 2006), intercambio iónico, biorremediación (Wadi et al., 2020), la filtración por membrana y la adsorción (Khadir et al., 2020).

Entre todos estos métodos, la adsorción se considera el procedimiento preferible debido a su sostenibilidad económica, lo que conlleva al uso de técnicas de instrumentación sencillas, convirtiéndola en una técnica altamente eficiente (Ghosh et al., 2021). No obstante, las condiciones de adsorción pueden variar en dependencia de las estructuras químicas de las sustancias en estudio (Brunauer et al., 1940), por lo que es importante estudiar el proceso a través de una isoterma de adsorción, la cual describe el fenómeno que gobierna la retención, liberación o movilidad de una sustancia desde los medios porosos acuosos o ambientes acuáticos a una fase sólida a temperatura y pH constantes (Basu et al., 2007), de esta forma, la modelación del proceso es crucial para poder generalizar a condiciones y escenarios de operación diferentes; no obstante, la gran cantidad de reportes de la literatura evaluados, no relacionan los datos obtenidos en el equilibrio con los datos del periodo dinámico, creando discrepancias considerables (Vaghetti et al., 2009) ya que son periodos que dependen uno del otro. De igual forma, se observa comúnmente que los parámetros asociados a la adsorción en equilibrio y a su cinética se obtienen de manera individual para cada variación realizada, lo que impide generalizar el proceso a diferentes

condiciones de operación.

En algunos casos, la modelación no ha descrito correctamente el proceso debido a que la isoterma de sorción asociada es deficiente, o no es aplicable; una alternativa que ha sobresalido para resolver este problema es emplear una red neuronal artificial, ya que sin ningún conocimiento previo sobre la naturaleza física o química que afecta el sistema permite predecir relaciones no lineales entre las variables del proceso, obteniendo resultados favorables para la adsorción.

Otra limitante de este proceso es la eficiencia en la capacidad de adsorción de los materiales al regenerarse para su reutilización, ya que algunos métodos de regeneración utilizados como la oxidación con aire húmedo, la regeneración química y la térmica son costosos; por lo que se buscan alternativas que permitan mantener la eficiencia de estos materiales sin que se eleve el costo. Una tecnología emergente que conduce a la remoción de contaminantes del medio líquido es la fotocatalisis (Sacco et al., 2018), ya que permite utilizar eficazmente la radiación electromagnética para degradar muchos compuestos orgánicos tóxicos en el medio ambiente (Mu et al., 2017). Esto abre la posibilidad a que se consideren en el estudio no solo sustancias contaminantes sino también permite analizar el comportamiento en la degradación de compuestos bioactivos. Sin embargo, la modelación de este proceso es muy escasa, aunado a que los diversos estudios sobre fotocatalisis generalmente realizan una variación del tipo de fotocalizador involucrado en el sistema de fotodegradación, sin analizar otras variables de operación como la efluencia de la lámpara UV, la distancia entre la lámpara y el reactor, la concentración inicial del contaminante y la dosis de fotocatalizador utilizada, lo que complica la descripción de este tipo de procesos.

Con base en lo anterior, el presente trabajo estará enfocado en la aplicación del enfoque de la ingeniería de reactores al análisis de sistemas de extracción y fotocatalisis con la finalidad de obtener un modelo que permita representar los datos experimentales.

3. Hipótesis y objetivos

3.1. Hipótesis

Es posible aplicar el enfoque de la ingeniería de reactores al análisis de sistemas de extracción y fotocátalisis para remoción/eliminación de sustancias en fase líquida.

3.2. Objetivo general

Analizar sistemas de extracción y fotocátalisis para el análisis de remoción/eliminación de sustancias en fase líquida utilizando el enfoque de la ingeniería de reactores.

3.3. Objetivos específicos

1. Formular un modelo de transferencia de masa para el análisis de sistemas de extracción y fotocátalisis a través del enfoque de la ingeniería de reactores.
2. Seleccionar un modelo apropiado para el cálculo de la isoterma de sorción, a través del análisis de parámetros estadísticos.
3. Validar la propuesta del modelo matemático mediante datos reportados a través de la literatura, y en su caso utilizando datos experimentales obtenidos en el estudio.
4. Estimar los parámetros cinéticos del sistema propuesto bajo diferentes consideraciones.

4. Desarrollo de un modelo de transporte de masa para describir la remoción de contaminantes en fase acuosa

La modelación de los procesos de adsorción y fotocátalisis se realiza principalmente a través de modelos empíricos, los cuáles no permiten la generalización a otras condiciones de proceso o escenarios de operación. Por lo anterior, en el presente capítulo se abordará el desarrollo de un modelo que describa la remoción de contaminantes en agua (fase líquida) utilizando un material adsorbente (fase sólida) esférico e isotrópico en un sistema isotérmico mezclado completamente.

4.1. Modelo difusivo versus modelo basado en el coeficiente global interno

El fluido (fase líquida) es el medio en el que se encuentra el sólido, mientras que la superficie de contacto entre el sólido-líquido se conoce como interfaz sólido-líquido. El soluto que se encuentra más cercano al líquido se encuentra a una concentración mayor que el soluto más cercano al sólido. Esta diferencia crea un gradiente de concentración entre ambos medios. A través de la ley de Fick, es posible describir como las partículas tienden a extenderse desde una región de mayor concentración a una región de menor concentración. En esta sección se estudian las consideraciones

4. DESARROLLO DE UN MODELO DE TRANSPORTE DE MASA PARA DESCRIBIR LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN FASE ACUOSA

hechas en un modelo de transferencia de masa para la de remoción de contaminantes en fase líquida.

La ecuación de difusión en estado no estacionario se puede usar para representar el transporte de contaminante en el interior de una partícula adsorbente durante el proceso de remoción, en donde la ley para un material homogéneo e isotrópico en un sistema coordinado general está dada por la Ecuación (4.1).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla [D \nabla (c)] \quad (4.1)$$

en donde D es el coeficiente de difusión (m^2/min) y c es la concentración del contaminante en el sólido (mg/L). Matemáticamente, la Ecuación (4.1) establece que el flujo difusivo es proporcional al gradiente de concentración.

La Ecuación (4.1) se puede escribir en términos de la densidad del adsorbente (ρ) (g/L) y la cantidad de contaminante removido por unidad de masa de adsorbente (β) ($\text{mg contaminante}/\text{g adsorbente}$) como

$$\frac{\partial (\rho\beta)}{\partial t} = \nabla [D \nabla (\rho\beta)]$$

Ya que ρ es una propiedad característica del adsorbente y no depende de la posición a lo largo del sólido, se asume que es constante a lo largo de todas las dimensiones del sólido, por lo que,

$$\frac{\partial (\beta)}{\partial t} = \nabla [D \nabla (\beta)]$$

En el sistema coordinado esférico, el modelo de transferencia de masa se desarrolla

de la forma

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial \beta}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \sin \theta \frac{\partial \beta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} D \frac{\partial^2 \beta}{\partial \phi^2} \quad (4.2)$$

Si la transferencia de masa se realiza únicamente en la dirección radial, la Ecuación (4.2) se simplifica a la forma

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(D r^2 \frac{d\beta}{dr} \right) \quad (4.3)$$

La Ecuación (4.3) se denomina modelo de difusión de sólidos homogéneos (*HSDM* por sus siglas en inglés) (Qiu et al., 2009). El lado derecho de la Ecuación (4.3) se puede desarrollar empleando la regla del producto como

$$\frac{d\beta}{dt} = D \frac{d^2 \beta}{dr^2} + \frac{2D}{r} \frac{d\beta}{dr} \quad (4.4)$$

donde el promedio volumétrico de β está definido como

$$\beta_v \bar{\beta} = \frac{\iiint_V \beta dV}{\iiint_V dV} \quad (4.5)$$

La condición de frontera en el centro de la partícula es

$$\frac{\partial \beta}{\partial r} = 0$$

En cambio, la condición de frontera convectiva es

$$-D\rho\frac{d\beta}{dr} = h_m (C - C_i) \quad (4.6)$$

donde h_m es el coeficiente de transferencia de masa por convección (m/min), C es la concentración del contaminante en la fase líquida (mg/L) y el subíndice i denota la interfaz sólido-líquido. Adicionalmente, el transporte de masa en el líquido se representa por la Ecuación (4.7)

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{h_m A}{\epsilon V} (C - C_i) \quad (4.7)$$

donde A es el área del adsorbente (m^2), V es el volumen total (L), ϵ es la fracción volumétrica del líquido y t es el tiempo (min).

La solución del modelo formado por las Ecuaciones (4.4), (4.6) y (4.7) es numéricamente muy compleja puesto que involucra una ecuación en derivadas parciales (EDP) y una ecuación diferencial ordinaria (EDO) si el sistema se encuentra en mezclado completo; sin embargo, al generalizarse estas ecuaciones a N etapas se requerían resolver N EDP + N EDO. Por lo tanto, se exploró sustituir la Ecuación (4.4) por una ecuación promediada. En este caso, el modelo resultante surge del balance de masa en estado no estacionario para la fase sólida, el cual incluye al coeficiente global interno de transferencia de masa (H_m , m/min) como se observa en la Ecuación (4.8), la cual es similar a la Ecuación (4.7) referida para la fase líquida

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{H_m A}{(1 - \epsilon) V} (q - q_i) \quad (4.8)$$

La Figura 4.1 representa el proceso de remoción en un sistema discontinuo, y la transferencia de masa desde la fase líquida hacia la fase sólida, las Ecuaciones (4.7)

4. DESARROLLO DE UN MODELO DE TRANSPORTE DE MASA PARA DESCRIBIR LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN FASE ACUOSA

y (4.8) describen este proceso.

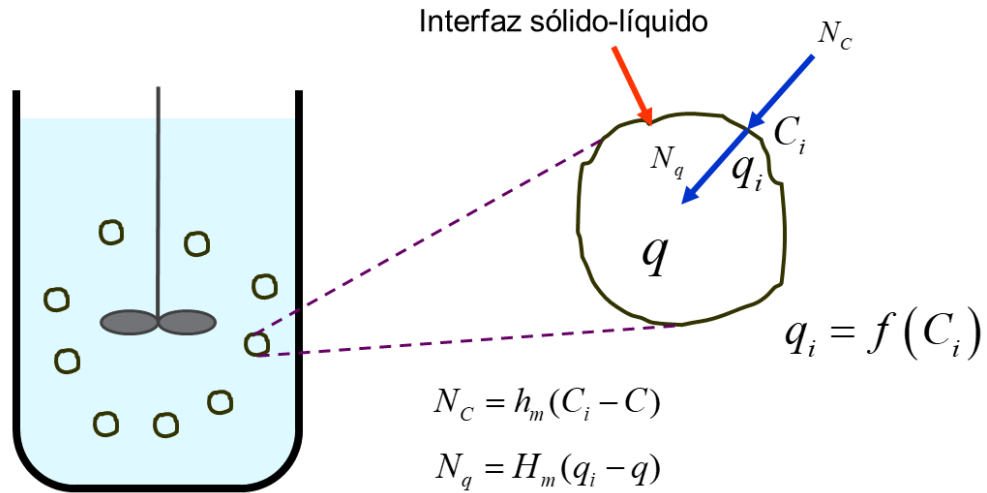


Figura 4.1. Representación esquemática de un sistema de adsorción en operación por lotes.

En la Tabla 4.1 se muestran de manera resumida las características de los modelos antes mencionados y sus ecuaciones características.

Tabla 4.1. Características de los modelos propuestos.

Modelos	Características	Ecuaciones
A	Modelo difusivo basado en la solución directa a la ley de Fick en estado no estacionario	(4.4), (4.6) y (4.7)
B	Modelo basado en un coeficiente global interno de transporte de masa	(4.7) y (4.8)

4.2. Modelación del proceso como una serie de N etapas idealmente mezcladas (enfoque de reactores en serie)

Debido a que no existe diferencia significativa entre la respuesta predicha entre ambos modelos ((4.4) y (4.8)), se procedió a formular un modelo para el sistema mostrado por la Figura 4.2 donde se supuso que la fase líquida se encontraba en mezclado perfecto mientras que la concentración de la partícula cambiaba a lo largo del proceso.

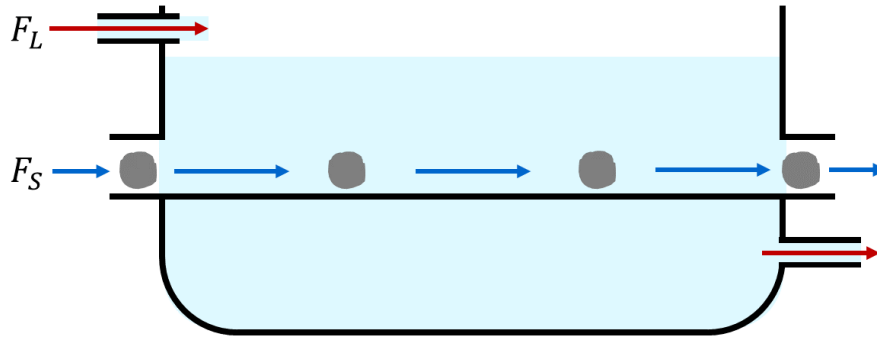


Figura 4.2. Representación del proceso continuo de adsorción.

Las Ecuaciones (4.9) y (4.10) representan los balances de masa en estado no estacionario en las fases líquida y sólida, respectivamente, mientras que la Ecuación (4.11) expresa que el flujo másico del contaminante que sale del medio acuoso debe ser igual al transferido al adsorbente.

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{H_m A}{(1 - \epsilon)V} (q - q_i) + \frac{F_S}{(1 - \epsilon)V} (q_{in} - q) \quad (4.9)$$

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{h_m A}{\epsilon V} (C - C_i) + \frac{F_L}{\epsilon V} (C_{in} - C) \quad (4.10)$$

$$h_m (C - C_i) = H_m \rho (q - q_i) \quad (4.11)$$

$$q_i = f(C_i, T_i) \quad (4.12)$$

en donde F es el flujo de entrada, T es la temperatura y los subíndices S , L e i denotan al adsorbente, el medio acuoso y la interfaz sólido-líquido respectivamente. La Ecuación (4.12) es el modelo de isoterma de sorción, como las que se mencionan en la Tabla 1.6, la cual determina el equilibrio másico entre las fases involucradas.

El modelo propuesto es capaz de describir 4 escenarios:

1. Operación batch ($F_L = F_S = 0$). Este escenario es el más empleado en la literatura (Ayouch et al., 2020; Bhomick et al., 2018; Jiang et al., 2022; Konicki et al., 2017b; Zhang & Liu, 2021). Sin embargo, para una operación a gran escala podría no ser conveniente ya que el adsorbente puede saturarse aunque la remoción no esté concluida, dependiendo de la carga de contaminante y la dosis de adsorbente. Ambos llegan a un equilibrio distinto al estado inicial.
2. Operación continua del líquido ($F_L \neq 0, F_S = 0$). Este escenario no es factible porque el sólido irremediablemente se satura durante la operación, de tal forma que pasado un tiempo el líquido sale con la misma cantidad de contaminante que entra. El sólido se satura y la fase líquida inicialmente disminuye su concentración para volver a aumentar.
3. Operación continua del sólido ($F_L = 0, F_S \neq 0$). Este escenario sería el más factible para una operación a gran escala debido a que la fase líquida se puede remediar por completo para un tiempo suficientemente largo. La concentración de la fase líquida disminuye continuamente y el sólido aumenta inicialmente su

4. DESARROLLO DE UN MODELO DE TRANSPORTE DE MASA PARA DESCRIBIR LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN FASE ACUOSA

concentración para después disminuir hasta su concentración de entrada.

4. Operación continua ($F_L \neq 0, F_S \neq 0$). El grado de remediación en estado estacionario depende de los tiempos de residencia de las fases líquida y sólida. El tiempo de residencia del líquido y sólido debería ser muy largo para que se notara una transferencia importante del contaminante de una fase a otra, por lo que no es factible. Ambas fases llegan a un estado estable.

Por lo tanto, en cuanto a operación continua solo se continuó explorando el caso 3. El modelo formado por las Ecuaciones (4.9)-(4.11) se comparó con un modelo que considera que la cantidad de contaminante en el sólido varía como función de la distancia recorrida en el sistema (Figura 4.3), mientras que la fase líquida se considera en mezclado completo. Esta última suposición se tomó debido a que el paso de la fase sólida por la líquida, por ejemplo con una transportadora continua, provocaría un mezclado de la misma.

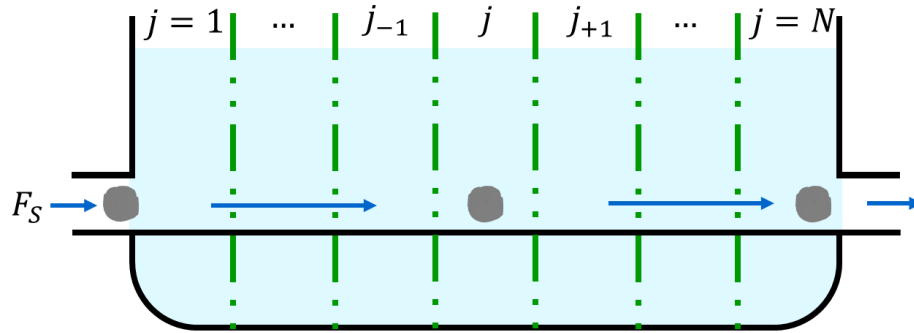


Figura 4.3. Operación continua de un sistema de remoción de contaminantes dividido en N etapas.

El modelo propuesto en este caso es el siguiente:

$$\frac{d\bar{q}_j}{dt} = -\frac{\bar{H}_m A}{(1-\epsilon)V} (\bar{q}_j - q_{ij}) + \frac{F_S}{(1-\epsilon)V} (\bar{q}_{j-1} - \bar{q}_j) \quad (4.13)$$

$$\frac{dC}{dt} = - \sum_{j=1}^N \frac{h_m A_j}{\epsilon V} (C - C_{ij}) + \frac{F_L}{\epsilon V} (C_{j-1} - C) \quad (4.14)$$

$$h_m A_j (C - C_{ij}) = \bar{H}_m A_j \rho (\bar{q}_j - q_{ij}) \quad (4.15)$$

$$q_{ij} = f(C_{ij}) \quad (4.16)$$

donde \bar{H}_m es el coeficiente promedio de transferencia de masa interno (m/min), mientras que los subíndices i y j denotan a la interfaz y a la etapa, respectivamente.

4.3. Solución analítica del modelo en mezclado completo

4.3.1. Operación continua

Las Ecuaciones (4.9), (4.10), (4.11) se pueden combinar con la Ecuación (4.18) formando el sistema lineal invariante en el tiempo (LTI por sus siglas en inglés) mostrado a continuación.

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \mathbf{A}\mathbf{X} + \mathbf{B}\mathbf{U}, \quad \mathbf{X} = \begin{bmatrix} q \\ C \end{bmatrix}, \quad \mathbf{U} = \begin{bmatrix} q_{in} \\ C_{in} \\ 1 \end{bmatrix} \quad (4.17)$$

La Ecuación anterior encontrará solución solo cuando se conozcan los valores de la interfase (q_i y C_i), los cuáles se pueden determinar al combinar las Ecuaciones (4.11) y (4.18).

$$q_i = mC_i + b \quad (4.18)$$

$$\begin{bmatrix} q_i \\ C_i \end{bmatrix} = \mathbf{C}_1 \begin{bmatrix} q \\ C \end{bmatrix} + \mathbf{C}_2 \quad (4.19)$$

$$\mathbf{C}_1 = \begin{bmatrix} \frac{mH_m\rho}{mH_m\rho + h_m} & \frac{mh_m}{mH_m\rho + h_m} \\ \frac{H_m\rho}{mH_m\rho + h_m} & \frac{h_m}{mH_m\rho + h_m} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{C}_2 = \begin{bmatrix} \frac{bh_m}{mH_m\rho + h_m} \\ -\frac{bH_m\rho}{mH_m\rho + h_m} \end{bmatrix}$$

Posteriormente, al combinar las Ecuaciones (4.9), (4.10) y (4.19) es posible obtener el sistema formado por la Ecuación (4.17), en donde \mathbf{A} y \mathbf{B} son

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{(1-\epsilon)V} \left(\frac{h_m AH_m}{mH_m\rho + h_m} + F_s \right) & \frac{mh_m AH_m}{(1-\epsilon)V(mH_m\rho + h_m)} \\ \frac{h_m AH_m\rho}{\epsilon V(mH_m\rho + h_m)} & -\frac{1}{\epsilon V} \left(\frac{mh_m AH_m\rho}{mH_m\rho + h_m} + F_L \right) \end{bmatrix} \quad (4.20)$$

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \frac{F_s}{(1-\epsilon)V} & 0 & \frac{h_m AH_m b}{(1-\epsilon)V(mH_m\rho + h_m)} \\ 0 & \frac{F_L}{\epsilon V} & \frac{h_m AH_m\rho b}{\epsilon V(mH_m\rho + h_m)} \end{bmatrix} \quad (4.21)$$

El sistema LTI tiene la siguiente solución para una función escalón

$$\mathbf{X}_t = e^{\mathbf{A}t} \mathbf{X}_0 + \mathbf{A}^{-1} [e^{\mathbf{A}t} - \mathbf{I}] \mathbf{B}U$$

donde $e^{\mathbf{A}t}$ es la matriz exponencial e \mathbf{I} la matriz identidad.

4.3.2. Operación batch

En este caso, la Ecuación (4.10) no es necesaria debido a que C y q se encuentran relacionados por el balance de masa de la Ecuación (4.22).

$$\epsilon V (C_0 - C) = (1 - \epsilon) V \rho (q - q_0) \quad (4.22)$$

Ya que la cantidad inicial de contaminante en el adsorbente se considera insignificante, la ecuación anterior se reescribe como

$$\epsilon V (C_0 - C) = (1 - \epsilon) V \rho q = m_s q \quad (4.23)$$

Al combinar las Ecuaciones (4.11) y (4.23) con la relación de equilibrio estudiada (Ecuación (4.18)), es posible obtener una expresión para evaluar a C_i

$$C_i = \frac{\left(H_m \rho - \frac{h_m W}{\epsilon V} \right) q - H_m \rho b + h_m C_0}{H_m \rho m + h_m} \quad (4.24)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (4.18) y (4.24) en la Ecuación (4.9) se obtiene un modelo diferencial general para q de la forma

$$\frac{dq}{dt} = Gq + H \quad (4.25)$$

en donde

$$G = -\frac{H_m A}{(1 - \epsilon) V} \left[1 + \frac{m}{H_m \rho m + h_m} \left(\frac{h_m m_s}{\epsilon V} - H_m \rho \right) \right] \quad (4.26)$$

$$H = \frac{H_m A}{(1 - \epsilon) V} \left[b + \frac{m (h_m C_0 - H_m \rho b)}{H_m \rho m + h_m} \right] \quad (4.27)$$

La Ecuación (4.25) puede resolverse analíticamente al integrar entre $t = t_0$, $q = q_0$ y $t = t$, $q = q_t$, obteniendo

$$q_t = \frac{(Gq_0 + H) \exp[G(t - t_0)]}{G} - \frac{H}{G} \quad (4.28)$$

La cantidad de contaminante removido por el adsorbente a cualquier tiempo puede

ser calculado con las Ecuaciones (4.26) a (4.28), mientras que el contaminante que queda en la fase líquida (C) así como las concentraciones en la interfase, q_i y C_i , pueden ser calculadas a través de las Ecuaciones (4.23), (4.18) y (4.24), respectivamente.

4.3.2.1. Isoterma lineal por segmentos

La descripción del equilibrio másico, así como de la cinética de adsorción se puede mejorar si se considera una isoterma de sorción que puede aproximarse mediante una serie de segmentos de línea recta conectados, en la Figura 4.4 se puede observar la comparación entre una isoterma no lineal (línea roja) y una isoterma lineal de dos segmentos (línea azul).

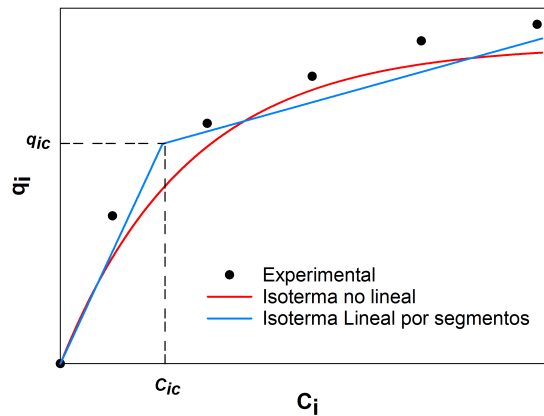


Figura 4.4. Uso de una isoterma lineal de dos segmentos para aproximar un comportamiento no lineal.

Para dos segmentos, se obtiene el siguiente modelo

$$q_i = \begin{cases} m_1 C_i + b_1 & \text{para } C_i > C_{ic} (t < t_c) \\ m_2 C_i + b_2 & \text{para } C_i \leq C_{ic} (t \geq t_c) \end{cases} \quad (4.29)$$

en donde C_{ic} representa la concentración de interfase del contaminante en la fase líquida cuando los segmentos se intersectan, mientras que t_c es el tiempo en el cual ocurre este cruce. El punto de intersección se encuentra en las coordenadas

$$(C_{ic}, q_{ic}) = \left(\frac{b_2 - b_1}{m_1 - m_2}, \frac{b_2 m_1 - b_1 m_2}{m_1 - m_2} \right) \quad (4.30)$$

Con la Ecuación (4.31) es posible obtener la cantidad de contaminante removido en la inflexión (q_{tc})

$$q_{tc} = \frac{(m_1 H_m \rho + h_m) C_{ic} + b_1 H_m \rho - h_m C_0}{H_m \rho - \frac{h_m m_s}{\epsilon V}} \quad (4.31)$$

El valor de t_c puede ser estimado a partir de las Ecuaciones (4.26), (4.27) y (4.28), una vez que q_{tc} es determinado.

$$t_c = \frac{1}{G} \ln \left(\frac{G q_{tc} + H}{G q_0 + H} \right) + t_0 \quad (4.32)$$

Con $t_0 = 0$ y $q_0 = 0$. En el caso en que el termino dentro del logaritmo sea negativo, no hay necesidad de realizar un cambio del primer segmento de la isoterma. La solución para la segunda etapa se obtiene estableciendo que $m_1 = m_2$, $b_1 = b_2$, $t_0 = t_c$ y $q_0 = q_{tc}$ en las Ecuaciones (4.18), (4.24), (4.26), (4.27) y (4.28). Este procedimiento puede ser repetido para añadir más de dos segmentos si es que es necesario.

4.3.2.2. Resistencia externa despreciable a la transferencia de masa

Este caso puede ocurrir cuando $h_m \gg H_m$, lo que indica que no existe un gradiente de concentración en la fase líquida ($C = C_i, q_i = m_1 C + b_1$). La solución final es idéntica a la Ecuación (4.28) con $t_0 = 0$ y $q_0 = 0$; no obstante, G y H se definen ahora como:

$$G = -\frac{H_m A}{(1 - \epsilon)V} \left(1 + \frac{m_1 m_S}{\epsilon V}\right) \quad (4.33)$$

$$H = \frac{H_m A}{(1 - \epsilon)V} (m_1 C_0 - b_1) \quad (4.34)$$

4.3.2.3. Resistencia interna despreciable a la transferencia de masa

Este caso puede ocurrir cuando $H_m \gg h_m$; como resultado, no hay un gradiente de concentración en el adsorbente ($q = q_i, q = m_1 C_i + b_1$). La solución de este proceso se obtiene para la concentración en la fase líquida C_t .

$$C_t = \frac{(Gq_0 + H) \exp[G(t - t_0)]}{G} - \frac{H}{G} \quad (4.35)$$

$$G = -\frac{h_m A}{\epsilon V} \left(1 + \frac{\epsilon V}{m_1 m_S}\right) \quad (4.36)$$

$$H = \frac{h_m A}{\epsilon V} \left(\frac{\epsilon V C_0}{m_1 m_S} - \frac{b_1}{m_1 m_S}\right) \quad (4.37)$$

La concentración en la fase sólida (q_t) se obtiene de la Ecuación (4.18).

4.4. Modelo para la remoción de contaminantes multicomponente

El modelo usado para la remoción multicomponente, inspirado en la extracción líquido-líquido, considera utilizar las fracciones máxicas de los metales en la fase sólida (x , adsorbente) y en la fase líquida (y , medio contaminado), a través de las Ecuaciones (4.38) y (4.39) se calculan las fracciones para un sistema que contiene tres contaminantes, dichas ecuaciones se pueden modificar en función del tipo de componentes del sistema.

$$x_{je} = \frac{S_j}{S} = \frac{q_{je}}{q_{1e} + q_{2e} + q_{3e}} \quad (4.38)$$

$$y_{je} = \frac{L_j}{L} = \frac{C_{je}}{C_{1e} + C_{2e} + C_{3e}} \quad (4.39)$$

En donde S denota el contaminante en la fase sólida, L el contaminante en la fase líquida y los subíndices j y e el metal y el equilibrio respectivamente.

El modelo requiere la solución del siguiente problema de optimización: Minimizar

$$f(x_{1e}) = \sum_{j=1}^3 (x_{je}S + y_{je}L - M_j)^2 \quad (4.40)$$

donde

$$M = M_1 + M_2 + M_3 = V(C_{10} + C_{20} + C_{30}) \quad (4.41)$$

$$S = \begin{cases} m_{q_{total,e}} & \text{si } m_{q_{total,e}} \leq M \\ M & \text{si } m_{q_{total,e}} > M \end{cases} \quad (4.42)$$

$$L = M - S \quad (4.43)$$

en donde M es la masa inicial del metal en el medio acuoso.

El equilibrio se determina a través de redes neuronales que relacionan:

- x_{1e} y x_{2e} se calculan a partir de y_{1e} y y_{2e} , respectivamente.
- y_{2e} se calcula a través de y_{1e} .
- y_{1e} se estima a partir de C_0 y d .
- La fracción másica del tercer componente se evalúa a partir de: $x_{3e} = 1 - x_{1e} - x_{2e}$.

4.5. Desarrollo de un modelo de primer orden para la fotodegradación de contaminantes

Consideremos un reactor batch homogéneo, en donde el cambio de la concentración del contaminante está descrito por la Ecuación (4.44)

$$\frac{d(VC)}{dt} = rV \quad (4.44)$$

4. DESARROLLO DE UN MODELO DE TRANSPORTE DE MASA PARA DESCRIBIR LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN FASE ACUOSA

En donde r es la velocidad de reacción de la fotodegradación. Al considerar el volumen del sistema como constante

$$\frac{dC}{dt} = r \quad (4.45)$$

Si consideramos que la velocidad de reacción puede ser descrita por una ecuación de primer orden del tipo $k(C_e - C)$, la Ecuación (4.45) se transforma en

$$\frac{dC}{dt} = k(C_e - C) \quad (4.46)$$

En donde k es la constante de fotodegradación y C_e es la concentración de la fase líquida en el equilibrio, dicha ecuación se encuentra sujeta a: $C(t = 0) = C_0$. La solución de esta ecuación diferencial puede adimensionalizarse con el siguiente grupo

$$\Psi = \frac{C - C_e}{C_0 - C_e} \quad (4.47)$$

Despejando la concentración (C) se obtiene

$$C = (C_0 - C_e)\Psi + C_e$$

O en su forma diferencial

$$dC = (C_0 - C_e) d\Psi \quad (4.48)$$

Sustituyendo la Ecuación (4.48) en la Ecuación (4.46) se obtiene

4. DESARROLLO DE UN MODELO DE TRANSPORTE DE MASA PARA
DESCRIBIR LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN FASE ACUOSA

$$\frac{d\Psi}{dt} = k \left(\frac{C_e - C}{C_0 - C_e} \right) = -k\Psi \quad (4.49)$$

Sujeta a la condición

$$\Psi(t = 0) = 1$$

La Ecuación (4.49) puede resolverse analíticamente al integrar entre $\Psi = \Psi_0, t = 0$
y $\Psi = \Psi, t = t_0$, obteniendo

$$\Psi = \exp(-kt) \quad (4.50)$$

5. Metodología

5.1. Solución del modelo difusivo

La solución de la Ecuación (4.4) puede encontrarse a partir de la discretización de la ecuación diferencial mediante el método de diferencias finitas centradas, en donde las ecuaciones diferenciales para primer y segundo orden se pueden aproximar como (Chapra & Canale, 2015):

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f(x_{j+1}) - f(x_{j-1}))}{2\Delta x} \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{f(x_{j+1}) - 2f(x_j) + f(x_{j-1}))}{\Delta x^2} \quad (5.2)$$

En donde Δx es el tamaño del paso o incremento para datos igualmente espaciados; esto es, la longitud del intervalo sobre el cual se realiza la aproximación. Combinando las Ecuaciones (5.1) y (5.2) en la Ecuación (4.4) obtenemos

$$\frac{d\beta_j}{dt} = D \left[\frac{\beta_{j+1} - 2\beta_j + \beta_{j-1}}{(\Delta r)^2} \right] + \frac{2D}{r_j} \left[\frac{\beta_{j+1} + \beta_{j-1}}{2\Delta r} \right] \quad (5.3)$$

Válida para N nodos igualmente espaciados. En donde

- $\Delta r = \frac{R}{N-1}$, donde R es el radio de la partícula.
- $r_j = (j - 1) \Delta r$, donde j es el nodo de la partícula.

La solución del modelo basado en el coeficiente global interno (Ecuaciones (4.8), (4.7) y (4.11)), se obtuvo utilizando como isoterma de sorción a la Ecuación de Jovanovic

(Ecuación (5.4)).

$$q_i = q_{sat} (1 - \exp(-kC_i)) \quad (5.4)$$

La validación de ambos modelos se realizó considerando la remoción de Cd(II) estudiada por Ayouch et al. (2020) quienes utilizaron perlas de alginato que se secaron por aire como medio adsorbente utilizando un sistema batch ($F_L = 0, F_S = 0$).

5.2. Modelo semicontinuo con una o muchas etapas

Se estudió la remoción dinámica del colorante BY28 en operación continua para los casos siguientes (ver Sección 4.2): (1) Operación batch ($F_L = F_S = 0$), (2) Operación continua del líquido ($F_L \neq 0, F_S = 0$), (3) Operación continua del sólido ($F_L = 0, F_S \neq 0$) y (4) Operación continua ($F_L \neq 0, F_S \neq 0$).

La relación de equilibrio empleada para la solución de este sistema fue la Ecuación (5.4). Las condiciones experimentales utilizadas para esta simulación se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Condiciones de operación para los sistemas estudiados.

Parámetro	Operación continua			
	Escenario 1	Escenario 2	Escenario 3	Escenario 4
$\rho \times 10^{-5}$ (mg/L)	4.4	4.4	4.4	4.4
ρF_S (mg/min)	0	0	0.40	0.40
F_L (mL/min)	0	2	0	2
m_S/V_L (mg/L)	200	200	200	200
V_L (mL)	200	200	200	200
$q(t=0)$ (mg/g)	0	0	0	0
$C(t=0)$ (mg/g)	30	30	30	30
q_{in} (mg/g)	0	0	0	0
C_{in} (mg/L)	30	30	30	30
$H_m \times 10^8$ (m/min)	3.38	3.38	3.38	3.38
$h_m \times 10^3$ (m/min)	4.04	4.04	4.04	4.04

Posteriormente, para el caso de operación continua del sólido ($F_L = 0$, $F_S \neq 0$), se analizó la eficiencia del proceso al aumentar el número de etapas con las Ecuaciones (4.13) a (4.15).

5.3. Solución del modelo batch

5.3.1. Isoterma No Lineal

La solución numérica de los balances de masa descritos por las Ecuaciones (4.8) y (4.7), la función algebraica no lineal (4.11) y la isoterma de Jovanovic (5.4) se implementaron en el software Matlab (Matlab R2021b, MathWorks Inc., Natick, MA, USA).

5.3.2. Isotherma Lineal

La solución analítica del modelo se obtuvo considerando que la isoterma lineal puede ser representada por tres niveles de complejidad: (i) Un segmento sin intercepto ($q_i = m_{11}C_i$), (ii) un segmento con intercepto ($q_i = m_{11}C_i + b_{11}$) y (iii) una isoterma por partes de dos segmentos ($q_i = m_{11}C_i + b_{11}$ para $C_i > C_{ic}$ y $q_i = m_{12}C_i$ para $C_i \leq C_{ic}$). Todos los cálculos se realizaron con el software Matlab R2021b (MathWorks Inc, Natick, MA, USA).

5.3.3. Redes Neuronales Artificiales (ANN)

Se utilizó el software Microsoft Excel para predecir la relación de equilibrio obtenida experimentalmente a través de una red neuronal artificial. La relación de equilibrio entre C_e y q_e (isoterma de sorción) consta de la siguiente estructura: (i) capa de entrada (variable independiente), (ii) una capa oculta y (iii) capa de salida (variable dependiente). Los datos experimentales se separaron en matriz de entrada y matriz de salida.

La variable de entrada a la red es la concentración de la fase líquida en equilibrio (C_e) mientras que la variable de salida es la cantidad de contaminante removido por el adsorbente (q_e). Las neuronas de la capa oculta dependerán del caso de estudio analizado, mientras que la función de activación utilizada es del tipo logística, Ecuación (1.1). Las variables dependiente e independiente se codificaron previamente entre 0 y 1.

$$\sigma(z) = \frac{1}{1 + e^{-z}}$$

Posteriormente, la ANN obtenida se acopla al modelo de remoción formado por las Ecuaciones (4.8), (4.7) y (4.11) para su solución iterativa donde simultáneamente se entrena la ANN y se calculan los coeficientes de transporte h_m y H_m que minimizan la función objetivo

$$f = \sum |q_{e,exp} - q_{e,mod}| \quad (5.5)$$

donde los subíndices *exp* y *mod* representan un valor experimental y del modelo, respectivamente.

5.4. Uso del modelo para describir datos experimentales

La validación se realiza a través de datos reportados en la literatura, los cuáles se extraen de publicaciones seleccionadas. Posteriormente, a través de la isoterma de sorción previamente elegida se preajustan los parámetros involucrados en ella para utilizarlos en la simulación de los datos a través del software de Matlab.

5.4.1. Remoción de Contaminantes en un Sistema Monocomponente

Para la validación del modelo propuesto se utilizaron datos reportados en la literatura descritos en la Tabla 5.2, estos estudios se realizaron en un sistema batch, en donde se varió la concentración inicial de los contaminantes fijando la dosis de adsorbente, el tiempo de contacto varía en dependencia del sistema contaminan-

te:adsorbente utilizado. Las Figuras 5.1 a 5.6 muestran los datos experimentales que se buscan reproducir, en donde la figura de la izquierda corresponde al estado dinámico, mientras que la figura de la derecha muestra la isoterma de sorción obtenida en cada estudio.

Con fines de comparación, la descripción del equilibrio se realiza a través de una Ecuación No Lineal (Isoterma de Jovanovic), una Ecuación Lineal y utilizando una Red Neuronal Artificial.

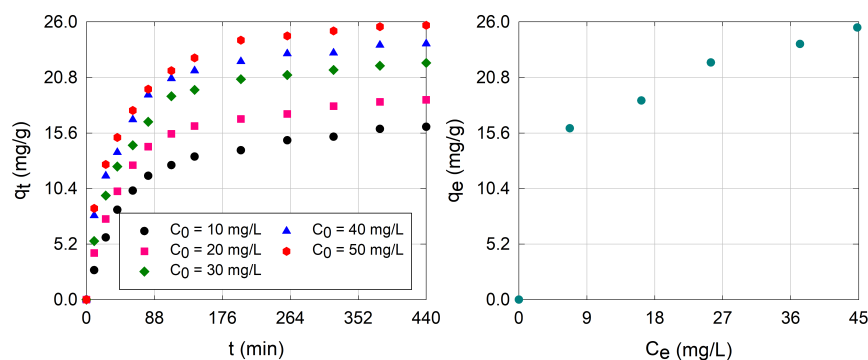


Figura 5.1. Datos experimentales de la remoción del colorante AO8 con óxido de grafeno como adsorbente.

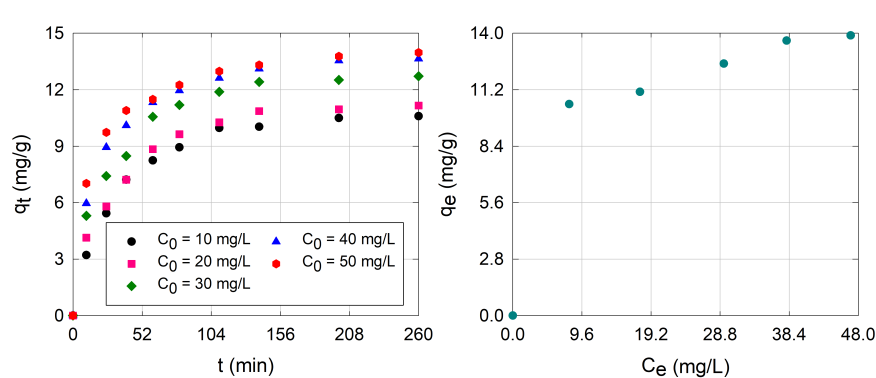


Figura 5.2. Datos experimentales de la remoción del colorante DR23 con óxido de grafeno como adsorbente.

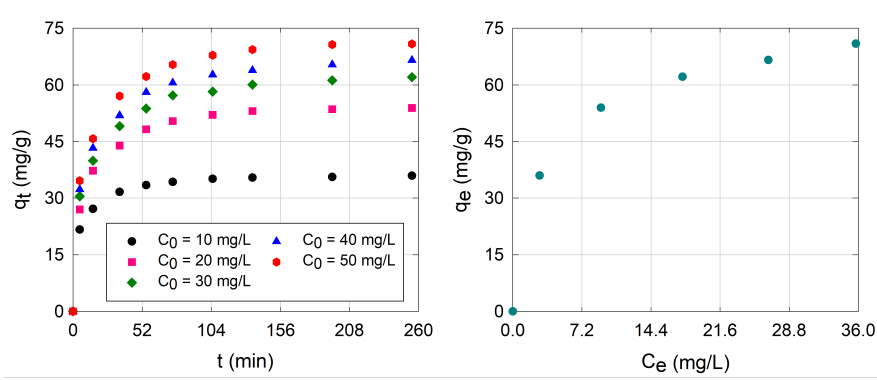


Figura 5.3. Datos experimentales de la remoción del colorante BR46 con óxido de grafeno como adsorbente.

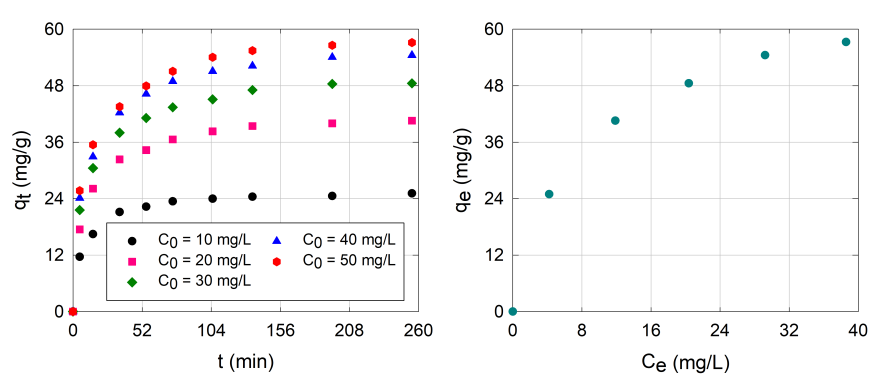


Figura 5.4. Datos experimentales de la remoción del colorante BY28 con óxido de grafeno como adsorbente.

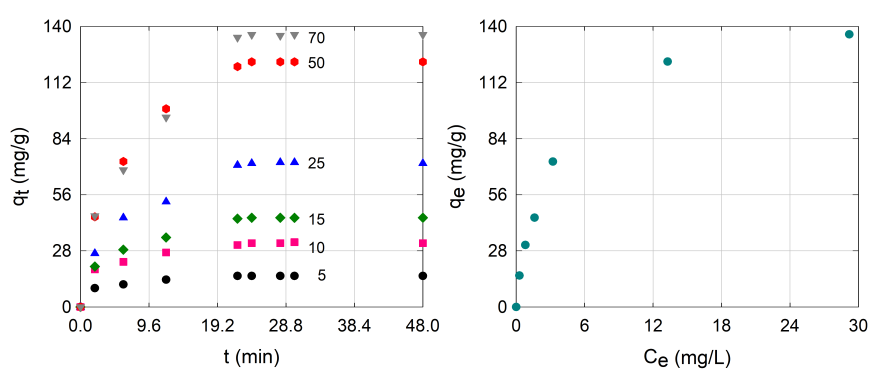


Tabla 5.2. Casos de estudio a analizar.

Contaminante	Adsorbente	Condiciones experimentales	Figura	Fuente
Acid Orange 8 (AO8)	Óxido de grafeno	$C_0 = 10-50$ mg/L. $m_S = 40$ mg. $Tt = 440$ min.	5.1	Konicki et al. (2017b)
Direct Red 23 (DR23)	Óxido de grafeno	$C_0 = 10-50$ mg/L. $m_S = 40$ mg. Tiempo de contacto: 260 min.	5.2	
Basic Red 46 (BR46)	Óxido de grafeno	$C_0 = 10-50$ mg/L. $m_S = 40$ mg. $t = 255$ min.	5.3	Konicki et al. (2017a)
Basic Yellow 28 (BY28)	Óxido de grafeno	$C_0 = 10-50$ mg/L. $m_S = 40$ mg. $t = 255$ min.	5.4	
4-nitrofenol	Composito de perlas de alginato-MWCNTs	$C_0 = 5-70$ mg/L. $m_S = 40$ mg. $t = 140$ min.	5.5	Ashrafi et al. (2021)
Alizarin Red S (ARS)	Biocarbon activado	$C_0 = 50, 100$ y 200 mg/L. $m_S = 45$ mg. $t = 2880$ min.	5.6	Bhomick et al. (2018)

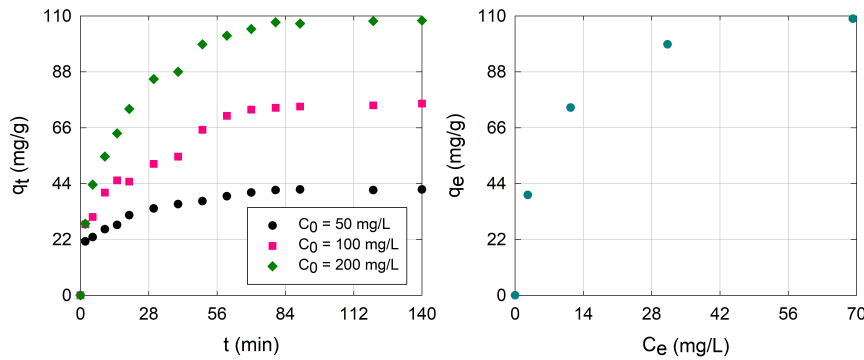


Figura 5.6. Datos experimentales de la remoción de 4-nitrofenol con biocarbón activado.

5.4.2. Remoción de Contaminantes en un Sistema Multicomponente

Zhang y Liu (2021) reportaron la remoción simultánea de Cu(II), Co(II) and Ni(II) de aguas residuales utilizando como adsorbente vanadosilicato de sodio en capas nanoestructuradas. La cinética de adsorción se obtuvo de experimentos en batch realizados en diferentes combinaciones de dosis de adsorbente (0.25, 0.5, 1, y 2 g/L) y concentración inicial de cada contaminante (10, 50, y 100 mg/L). En las Figuras 5.7-5.9 se muestran las curvas de adsorción que obtuvieron en este estudio, cada figura muestra la variación de la dosis de adsorbente utilizada manteniendo una sola concentración inicial.

En la Tabla 5.3 se muestran las fracciones máxicas de las fases líquida y sólida, las cuáles se calcularon a partir de la capacidad de adsorción al final de cada experimento, la cual se consideró como el valor de equilibrio (q_e , mg/g). Las fracciones se obtuvieron a través de las Ecuaciones (4.38) y (4.39).

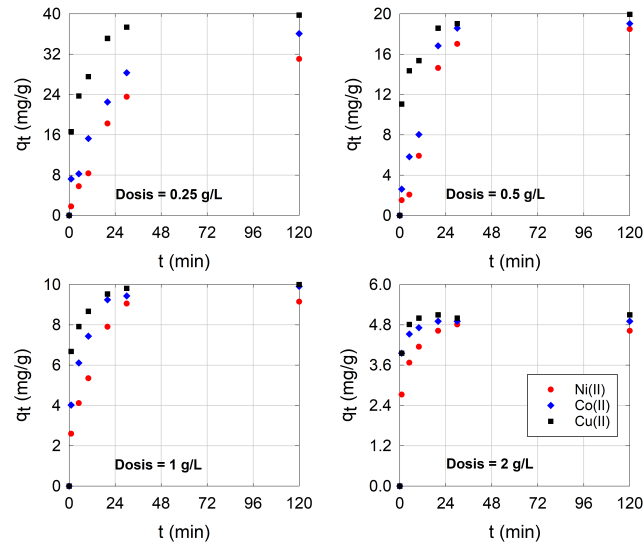


Figura 5.7. Datos experimentales de la remoción de Ni(II), Co(II), Cu(II) con vanadosilicato de sodio en capas nanoestructuradas como adsorbente, variando la dosis de adsorbente utilizada, con una $C_0 = 10$ mg/L. Adaptado de Zhang & Liu (2021).

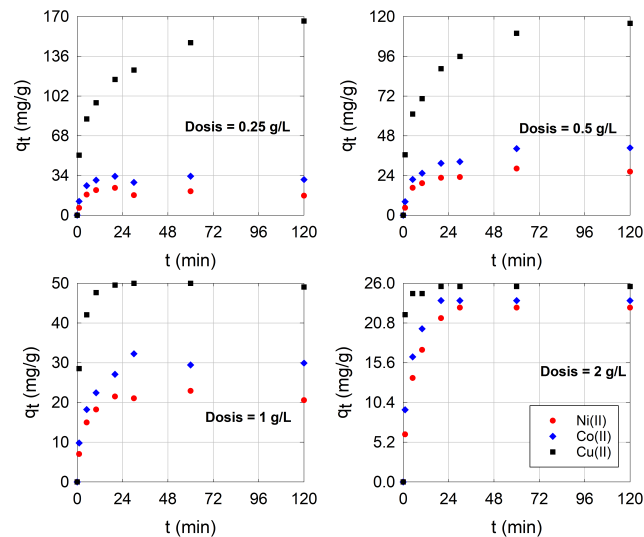


Figura 5.8. Datos experimentales de la remoción de Ni(II), Co(II), Cu(II) con vanadosilicato de sodio en capas nanoestructuradas como adsorbente, variando la dosis de adsorbente utilizada, con una $C_0 = 50$ mg/L. Adaptado de Zhang & Liu (2021).

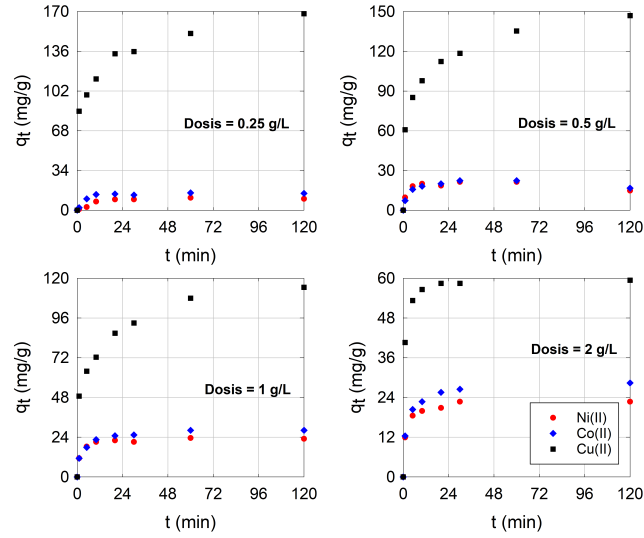


Figura 5.9. Datos experimentales de la remoción de Ni(II), Co(II), Cu(II) con vanadosilicato de sodio en capas nanoestructuradas como adsorbente, variando la dosis de adsorbente utilizada, con una $C_0 = 100$ mg/L. Adaptado de Zhang & Liu (2021).

La variable de entrada a la red es la concentración inicial del contaminante en la fase líquida (C_0) y la dosis del adsorbente (d) utilizado. Las neuronas de la capa oculta dependerán del caso de estudio analizado, mientras que la función de activación utilizada es del tipo tangente hiperbólica, Ecuación (1.2). Las variables dependiente e independiente se codificaron previamente entre -1 y 1 .

$$\sigma(z) = \frac{1 - e^{-2z}}{1 + e^{-2z}}$$

Tabla 5.3. Fracciones másicas experimentales en fase sólida (x) y fase líquida (y) para la adsorción del equilibrio multicomponente de metales en aguas residuales.

Experimento	C_{j0} (mg/L)	d (g/L)	x_{1e}	x_{2e}	x_{3e}	y_{1e}	y_{2e}	y_{3e}
A	10	0.25	0.290	0.338	0.372	0.682	0.299	0.019
B	10	0.5	0.322	0.331	0.347	0.600	0.382	0.018
C	10	1	0.315	0.341	0.344	0.900	0.100	0.000
D	10	2	0.318	0.338	0.344	0.800	0.200	0.000
E	50	0.25	0.078	0.143	0.779	0.474	0.438	0.087
F	50	0.5	0.158	0.244	0.599	0.554	0.446	0.000
G	50	1	0.207	0.300	0.493	0.583	0.398	0.019
H	50	2	0.319	0.332	0.349	0.633	0.367	0.000
I	100	0.25	0.050	0.075	0.875	0.387	0.383	0.230
J	100	0.5	0.083	0.094	0.823	0.439	0.435	0.123
K	100	1	0.152	0.186	0.661	0.517	0.483	0.000
L	100	2	0.225	0.281	0.495	0.558	0.442	0.000

5.5. Evaluación del modelo de primer orden para la fotodegradación

La validación del modelo propuesto se realizó utilizando los datos de Nguyen & Juang (2019) quienes estudiaron la eliminación de azul de metileno mediante un proceso híbrido de adsorción-fotocatálisis utilizando compositos de nanotubos de titanato/óxido de grafeno reducido. Los resultados que se muestran en la Figura 5.10 muestran como fotocatalizadores nanotubos de titanato (TNTs) y los compositos de rGO/TNT, los cuáles variaron la cantidad de óxido de grafeno empleado en la síntesis (1 %, 2 %, 3 % y 5 % en peso), manteniendo una concentración inicial de contaminante de 20 mg/L.

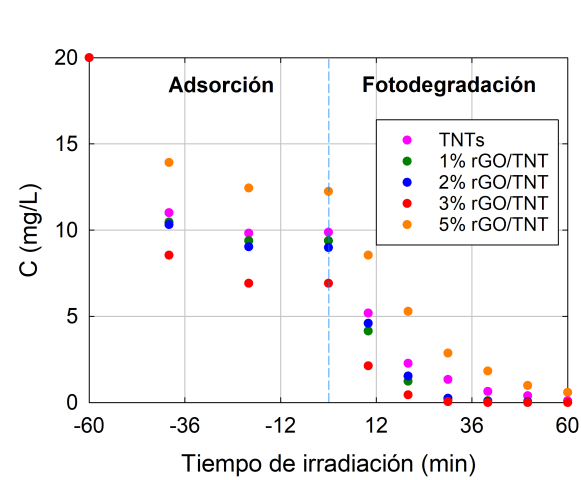


Figura 5.10. Datos experimentales de la adsorción y fotodegradación de azul de metileno por composites de nanotubos de titanato/óxido de grafeno reducido. Adaptado de Nguyen & Juang (2019).

Para el presente trabajo solo se estudiaron los datos de la fotodegradación del azul de metileno.

5.6. Análisis de parámetros estadísticos

La evaluación de los modelos ajustados se pueden realizar a través del análisis del coeficiente de determinación (R^2), el cual se usa con frecuencia para juzgar la adecuación de un modelo de regresión (Montgomery & Runger, 2003) y de la raíz del error cuadrático medio (RMSE) que es una medida de la desviación entre los datos experimentales y los predichos. Estos parámetros se pueden calcular a partir de las Ecuaciones (5.6) y (5.7).

$$R^2 = \frac{SS_M - SS_E}{SS_M} \quad (5.6)$$

$$RMSE = \sqrt{MS_E} \quad (5.7)$$

Estas variables se calculan a partir de las expresiones del error cuadrático medio

(MS_E) (Ecuación (5.8)), de la suma de los cuadrados de los errores (SS_E) (Ecuación (5.9)) y la suma de cuadrados alrededor de la media (SS_M) (Ecuación (5.10)).

$$MS_E = \frac{SS_E}{n - k} \quad (5.8)$$

$$SS_E = \sum_{i=1}^n E_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (5.9)$$

$$SS_M = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2 \quad (5.10)$$

Para comprobar la fiabilidad del análisis estadístico a partir del modelo usado se calcula la matriz Jacobiana, la cual es utilizada para analizar la estabilidad de las señales del sistema (Shawon et al., 2018). Esta matriz está compuesta por las derivadas parciales del modelo de isoterma de sorción ajustada con respecto a las estimaciones de los parámetros evaluados, como se muestra en la Ecuación (5.11).

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial M_1}{\partial b_1} & \cdots & \frac{\partial M_1}{\partial b_k} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial M_n}{\partial b_1} & \cdots & \frac{\partial M_n}{\partial b_k} \end{bmatrix} \quad (5.11)$$

Si bien es cierto que los errores estándar proporcionan información sobre la precisión de los estimadores, deben informarse junto con las estimaciones de los parámetros. Los intervalos de confianza son una forma conveniente de hacerlo ya que son intervalos formados alrededor de estimaciones de parámetros. La longitud de un intervalo de confianza proporciona una medida directa de la precisión del estimador: entre más corto es el intervalo de confianza, más preciso es el estimador (Mason et al., 2003). Dicho intervalo puede calcularse a través de la Ecuación (5.12):

$$b_I - t_{1-\alpha/2} RMSE \sqrt{a_{ii}} \leq \beta_i \leq b_I + t_{1-\alpha/2} RMSE \sqrt{a_{ii}} \quad (5.12)$$

En donde la longitud del intervalo de confianza depende del tamaño del error RMSE y del nivel de confianza $t_{1-\alpha/2}$.

6.Resultados y discusión

6.1. Modelo difusivo versus modelo basado en el coeficiente global interno

Partiendo del caso de estudio expuesto por Ayouch et al. (2020), se evaluaron los modelos descritos en la Sección 4.1. En la Figura 6.1 se muestra la comparación de ambos modelos.

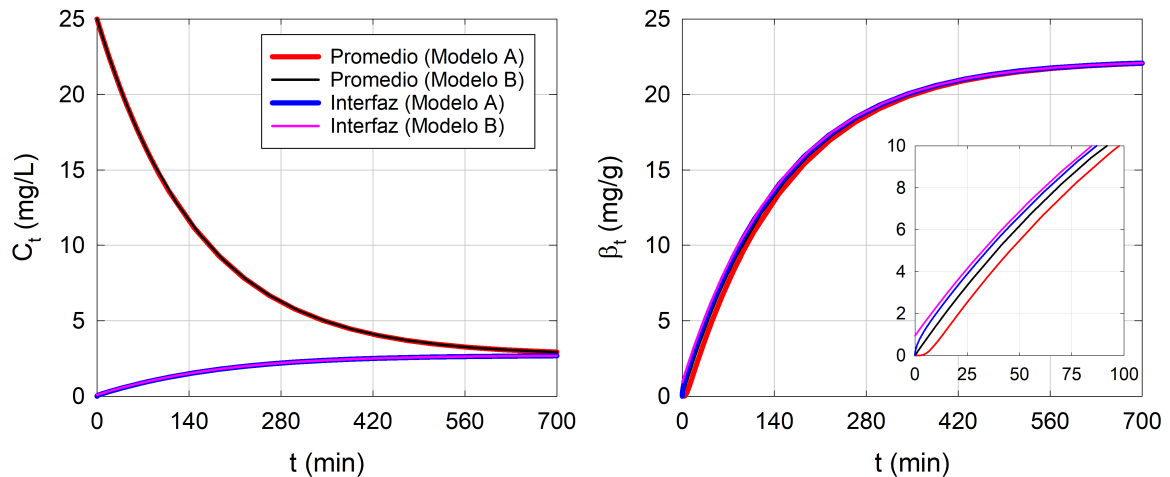


Figura 6.1. Comparación entre el modelo difusivo (A) y el modelo basado en el coeficiente global interno (B) para la simulación de la remoción de contaminantes. Véase la Tabla 4.1 para una descripción de las características de los modelos.

Al estudiar la variación que se podría tener entre el modelo difusivo y el modelo de coeficiente global interno, se observó que se obtienen prácticamente los mismos valores para la figura correspondiente a la concentración del contaminante en la fase líquida (Figura 6.1A), observándose su disminución en función del tiempo. De igual

forma, al evaluar los valores de la interfase para la fase líquida, se obtuvieron valores muy semejantes. En cuanto a la cantidad de contaminante adsorbido (Figura 6.1B), es posible observar que ambos modelos inician en valores de interfaz ligeramente diferentes; no obstante, a lo largo del tiempo se estabilizan en el equilibrio correspondiente tanto los valores promedio como los de la interfaz. Por lo anterior, es posible determinar que la variación obtenida entre ambos modelos es prácticamente despreciable y ya que el modelo A es numéricamente muy complejo, se determinó usar el modelo B para los estudios posteriores.

6.2. Modelo semicontinuo con una o muchas etapas

Se resolvió el modelo empleando la isoterma de Jovanovic, descrita por la Ecuación (5.4). Se evaluaron los escenarios siguientes con la finalidad de determinar el que mejoraba el proceso de remoción de contaminantes: (i) Operación batch ($F_L = F_S = 0$), (ii) operación continua del líquido ($F_L \neq 0, F_S = 0$), (iii) operación continua del sólido ($F_L = 0, F_S \neq 0$) y (iv) operación continua ($F_L \neq 0, F_S \neq 0$).

En la Figura 6.2 es posible observar la simulación para cada escenario. Es importante mencionar que el caso i (Operación batch) es ocupado en la mayoría de los reportes de la literatura (Jiang et al., 2022; Konicki et al., 2017a; Ma et al., 2021; Vagheti et al., 2009), ya que permite observar como varía la concentración del contaminante en la fase sólida a lo largo del experimento, observando así el momento en el que alcanza el estado estacionario. En este caso, el sólido no necesariamente se satura.

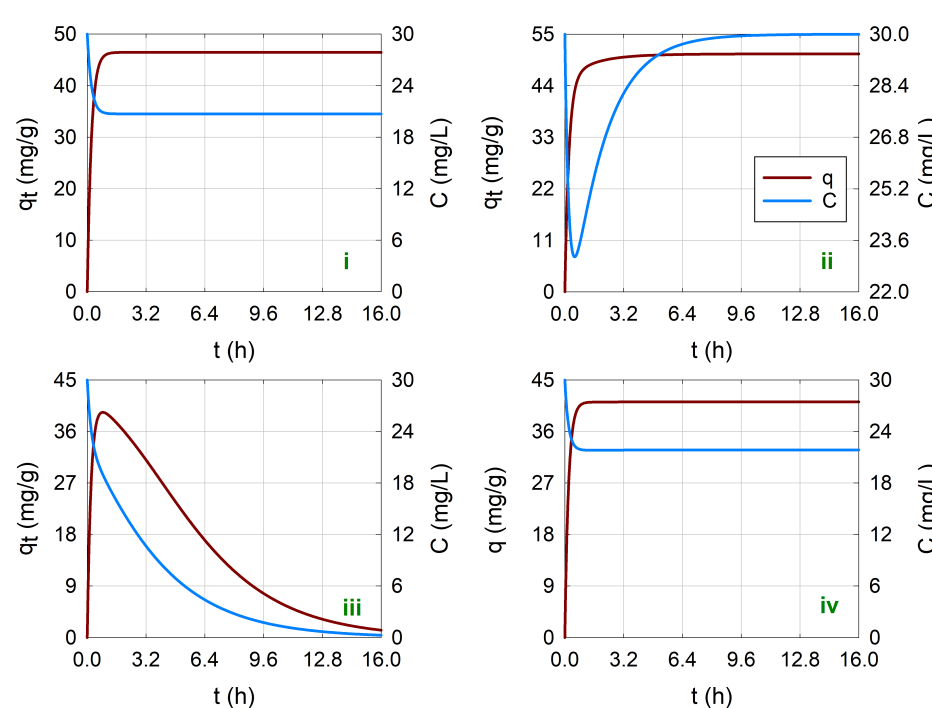


Figura 6.2. Cinética de adsorción predicha del colorante BY28 en óxido de grafeno. (i) Operación batch, (ii) operación continua del líquido, (iii) operación continua del sólido y (iv) operación continua. Los colores de las líneas se refieren a la capacidad de adsorción en el sólido (línea guinda) y a la concentración de contaminante en la fase líquida (línea azul).

Para la operación continua del líquido (caso ii) se puede observar que, si bien existe un periodo de tiempo en que comienza a disminuir la concentración del contaminante en la fase líquida, pasado ese tiempo el líquido sale del tanque con la misma cantidad de contaminante que entra, esto se debe a que el sólido se satura completamente, lo que no hace factible este escenario para su operación a gran escala. En contraste, el escenario iii (operación continua del sólido) es el más factible ya que al entrar continuamente el adsorbente, existe una disminución constante de la cantidad de contaminante en la fase líquida, mientras que la fase sólida, si bien inicialmente aumenta su concentración, posteriormente disminuye a su concentración de entrada.

En el último caso (operación continua) el nivel de remediación alcanzado en estado estacionario depende tanto del tiempo de residencia de cada fase en el sistema como de las características del adsorbente. Dados estos resultados, la operación continua del sólido es el escenario que se siguió explorando.

Como se observó en la Figura 4.3, el tanque en estudio se puede seccionar en diferentes etapas en serie para su modelación con la finalidad de aumentar la eficiencia de la remoción de los contaminantes. Para ejemplificar estos resultados se estudio un tanque que se dividió en 6 etapas, el cual tuvo flujo continuo de la fase sólida. En la Figura 6.3 se puede observar la simulación obtenida, en donde las líneas representan la salida de cada etapa en el tanque. Al incrementar las etapas, la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de adsorbente incrementa continuamente y a lo largo del tiempo disminuye hasta alcanzar su valor de entrada al sistema, este comportamiento es inherente del escenario evaluado.

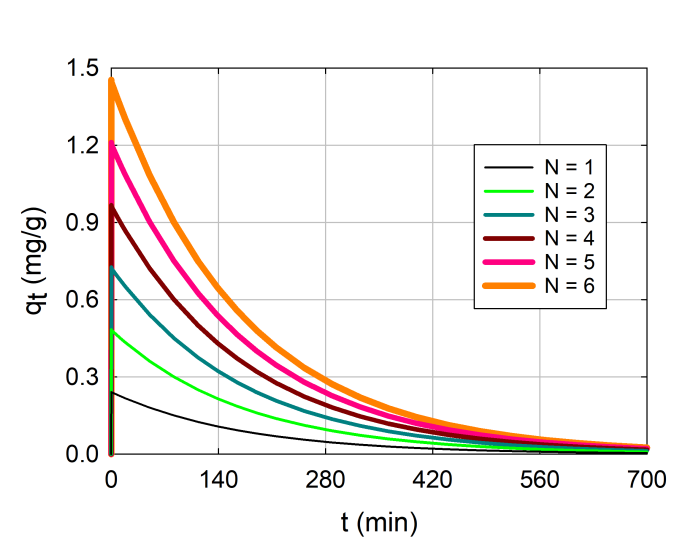


Figura 6.3. Variación de la capacidad de adsorción cuando el sistema es seccionado en 6 etapas.

La Figura 6.4 compara el efecto del número de etapas del modelo sobre la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de adsorbente a la salida del sistema de adsorción ($N = 1, 5$ y 10), las líneas que representan las diferentes etapas aumentan de grosor en función del tamaño estudiado. Podemos observar que a la salida de cada sistema, la cantidad removida es la misma en los tres casos lo que da lugar a la sobreposición de las curvas, por lo que las etapas en las que se dividen los tanques para su modelación no es una variable que aumente la eficacia del sistema. Por lo tanto, para los estudios subsecuentes es conveniente trabajar con una sola etapa.

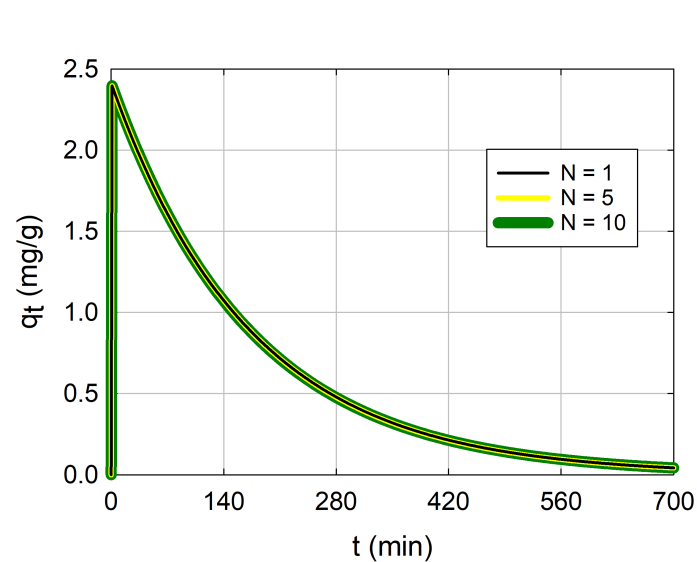


Figura 6.4. Comparación de la capacidad de adsorción en un sistema de adsorción al finalizar cada etapa.

6.3. Validación del modelo en un sistema monocomponente

Una vez que se determinó el sistema de ecuaciones que describe el proceso de remoción de contaminantes, se procedió a validar el modelo a través de los datos reportados en la literatura (véase la Tabla 5.2), en donde se abordan solo sistemas batch. La validación del modelo inició contemplando las Ecuaciones (4.7) y (4.8), posteriormente al realizar el análisis de parámetros estadísticos fue posible observar que al estimar los parámetros, algunos intervalos de confianza no fueron significativos, particularmente el coeficiente convectivo (h_m), esto puede ser atribuido a que no tiene efecto en el proceso de remoción.

Las Figuras 6.5 a 6.11 muestran las cinéticas de adsorción obtenidas sin resistencia externa a la transferencia de masa, así como la isoterma de sorción de cada caso.

Al analizar los datos obtenidos de las simulaciones, fue posible observar lo siguiente:

La isoterma de un segmento sin intercepto no fue adecuada para que el modelo dinámico lograra una buena reproducción ($0.36 \leq R^2 \leq 0.92$, $21.00 \% \leq MRD \leq 28.93 \%$, modelo 1 en las Tablas 6.1-6.6) de las cinéticas de remoción (q_t vs t) de contaminantes en todos los casos (línea roja en las Figuras 6.5-6.11) debido a su pobre descripción de los datos de equilibrio (q_e vs C_e). La capacidad de reproducir el comportamiento dinámico cuando se usa la isoterma de línea recta de un segmento mejoró notablemente cuando se le añadió un intercepto diferente de cero logrando valores de R^2 entre 0.94 y 0.98 y MRD entre 6.48 y 18.95 % (línea verde en Figuras 6.5-6.11).

El uso de un segundo segmento en el modelo de equilibrio mejora considerablemente el ajuste de las cinéticas de remoción de BR46, NY28, 4-nitrofenol y ARS (línea morada, Figuras 6.7-6.11). Este modelo aparece sobrepuesto en las Figuras 6.5 y 6.6 con la línea verde correspondiente al modelo 2 referido a la isoterma de un segmento con intercepto, debido a que el segundo segmento no es significativo ($p > 0.05$). La isoterma de 2 segmentos es capaz de mostrar una reproducción superior de la dinámica de adsorción que el uso de una isoterma no lineal como la de Jovanovic ($0.93 \leq R^2 \leq 0.98$ vs $0.94 \leq R^2 \leq 0.98$).

El cambio de isoterma de sorción a una ANN mejora ligeramente la descripción de la remoción de algunos contaminantes como DR23, BY28, BR46, 4-nitrofenol y ARS (las Tablas 8.1-8.6 muestran la estructura de la red neuronal obtenida para cada caso), en relación a las isotermas no lineal y de 2 segmentos; sin embargo, se puede verificar que la reproducción del equilibrio no es enteramente satisfactoria ya que puede producir comportamientos más complejos (forma sigmoideal como en Figura 6.8F o presencia de un máximo local como en la Figura 6.5F). En prácticamente todos los casos, el modelo de Jovanovic fue el único que logró la estimación de valores significativos del coeficiente externo de transferencia de masa, aunque en realidad los resultados no son confiables debido a que los parámetros obtenidos sin considerar a h_m prácticamente permanecieron sin cambio, por lo que la prueba de significancia pudo estar influenciada por el procedimiento de solución de las ecuaciones diferenciales (las soluciones de los modelos de remoción con isoterma de línea recta son ecuaciones algebraicas).

Respecto al equilibrio, en la Figura 6.11D es posible observar un comportamiento

que se aleja de la tendencia que se observó en las otras figuras de q_e vs C_e , ya que el equilibrio obtenido a través de los distintos modelos nunca alcanza a los datos experimentales, este comportamiento puede ser atribuido a que los experimentos de adsorción en el equilibrio y en el estado dinámico no se llevaron a cabo a las mismas condiciones experimentales, por lo que el equilibrio que se obtiene de los datos dinámicos (puntos negros) se aleja completamente del obtenido experimentalmente (puntos verdes), teniendo como consecuencia que no se represente correctamente el proceso de remoción de contaminantes.

En contraste con lo reportado en la literatura, el modelo propuesto permite conocer los parámetros asociados al proceso en estudio considerando todas las variaciones realizadas, es decir, no importa que concentración inicial se utilice, el modelo es capaz de reproducir su comportamiento con los mismos parámetros estimados, como los coeficientes globales de transporte y las constantes de la isoterma estudiada.

A través de este modelo fue posible demostrar que la remoción dinámica depende del equilibrio descrito por la isoterma respectiva, mientras que en la literatura es común estimar diferentes valores de q_e para ambas etapas del proceso.

Tabla 6.1. Parámetros obtenidos de la remoción del colorante AO8.

Parámetro	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Parámetro	Jovanovic	Parámetro	ANN
Con resistencia externa (convectiva) a la transferencia de masa							
$h_m \times 10^5$ (m/min)	N.S.	N.S.	N.S.	$h_m \times 10^3$ (m/min)	2.37 ± 0.36	$h_m \times 10^5$ (m/min)	2.33
$H_m \times 10^8$ (m/min)	N.S.	N.S.	1.02 ± 0.10	$H_m \times 10^8$ (m/min)	1.08 ± 0.13	$H_m \times 10^8$ (m/min)	1.06
$m_{11} \times 10^1$ (L/g)	6.86 ± 0.82	2.74 ± 0.27	2.70 ± 0.26	$q_{sat} \times 10^{-1}$ (mg/g)	2.45 ± 0.10	N.E.	N.E.
$b_{11} \times 10^{-1}$ (mg/g)	N.E.	1.35 ± 0.08	1.34 ± 0.11	$k \times 10^2$ (L/mg)	8.48 ± 1.22	N.E.	N.E.
m_{12} (L/g)	N.E.	N.E.	N.S.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
MRD/R^{2a}	26.33/0.60	6.48/0.98	6.51/0.98	MRD/R^{2a}	8.36/0.96	MRD/R^{2a}	19.84/0.41
Sin resistencia externa (convectiva) a la transferencia de masa							
$H_m \times 10^8$ (m/min)	1.04 ± 0.37	1.01 ± 0.08	1.02 ± 0.09	$H_m \times 10^8$ (m/min)	1.06 ± 0.12	$H_m \times 10^8$ (m/min)	1.01
$m_{11} \times 10^1$ (L/g)	6.74 ± 0.66	2.72 ± 0.26	2.72 ± 0.26	$q_{sat} \times 10^{-1}$ (mg/g)	2.46 ± 0.11	N.E.	N.E.
$b_{11} \times 10^{-1}$ (mg/g)	N.E.	1.34 ± 0.08	1.34 ± 0.11	$k \times 10^2$ (L/mg)	8.55 ± 1.22	N.E.	N.E.
m_{12} (L/g)	N.E.	N.E.	N.S.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
MRD/R^{2a}	26.33/0.60	6.48/0.98	6.48/0.98	MRD/R^{2a}	8.38/0.96	MRD/R^{2a}	5.50/0.98

N.S. : Valor no significativo. N.E. : No estimado. ^aValores expresados como MRD (%) / R^2 .

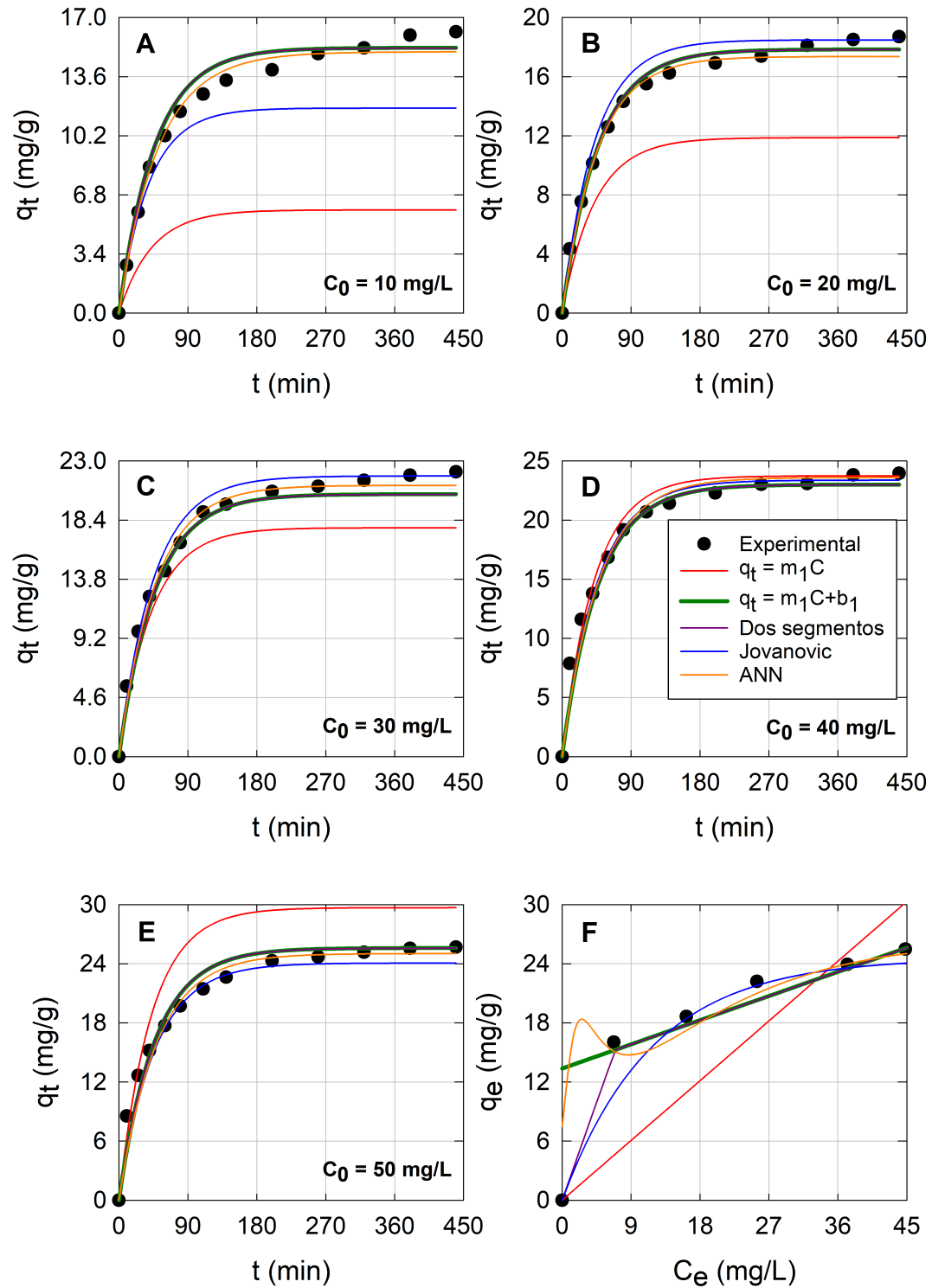


Figura 6.5. Comparación de la remoción dinámica y en equilibrio del colorante AO8, variando la concentración inicial de contaminante. Cinéticas con (A) 10 mg/L, (B) 20 mg/L, (C) 30 mg/L, (D) 40 mg/L y (E) 50 mg/L. (F) Modelos de equilibrio.

Tabla 6.2. Parámetros obtenidos de la remoción del colorante DR23.

Parámetro	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Parámetro	Jovanovic	Parámetro	ANN
Con resistencia externa (convectiva) a la transferencia de masa							
$h_m \times 10^{-1}$ (m/min)	N.S.	N.S.	N.S.	$h_m \times 10^5$ (m/min)	1.99 ± 0.45	$h_m \times 10^5$ (m/min)	2.14
$H_m \times 10^8$ (m/min)	N.S.	N.S.	N.S.	$H_m \times 10^8$ (m/min)	1.98 ± 0.34	$H_m \times 10^8$ (m/min)	1.57
$m_{11} \times 10^1$ (L/g)	3.60 ± 0.54	1.03 ± 0.21	1.02 ± 0.21	$q_{sat} \times 10^{-1}$ (mg/g)	1.28 ± 0.06	N.E.	N.E.
b_{11} (mg/g)	N.E.	9.16 ± 0.73	9.11 ± 0.95	$k \times 10^1$ (L/mg)	1.47 ± 0.33	N.E.	N.E.
m_{12} (L/g)	N.E.	N.E.	N.S.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
MRD/R^{2^a}	28.93/0.36	7.32/0.96	7.29/0.96	MRD/R^{2^a}	9.91/0.94	MRD/R^{2^a}	6.98/0.96
Sin resistencia externa (convectiva) a la transferencia de masa							
$H_m \times 10^8$ (m/min)	2.14 ± 1.19	1.72 ± 0.21	1.83 ± 0.25	$H_m \times 10^8$ (m/min)	1.87 ± 0.31	$H_m \times 10^8$ (m/min)	1.50
$m_{11} \times 10^1$ (L/g)	3.55 ± 0.46	1.02 ± 0.21	1.03 ± 0.20	$q_{sat} \times 10^{-1}$ (mg/g)	1.29 ± 0.06	N.E.	N.E.
b_{11} (mg/g)	N.E.	9.15 ± 0.66	9.05 ± 0.91	$k \times 10^1$ (L/mg)	1.41 ± 0.29	N.E.	N.E.
m_{12} (L/g)	N.E.	N.E.	N.S.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
MRD/R^{2^a}	28.89/0.36	7.34/0.96	7.27/0.96	MRD/R^{2^a}	9.63/0.93	MRD/R^{2^a}	6.98/0.95

N.S.: Valor no significativo. N.E.: No estimado. ^aValores expresados como MRD (%) / R^2 .

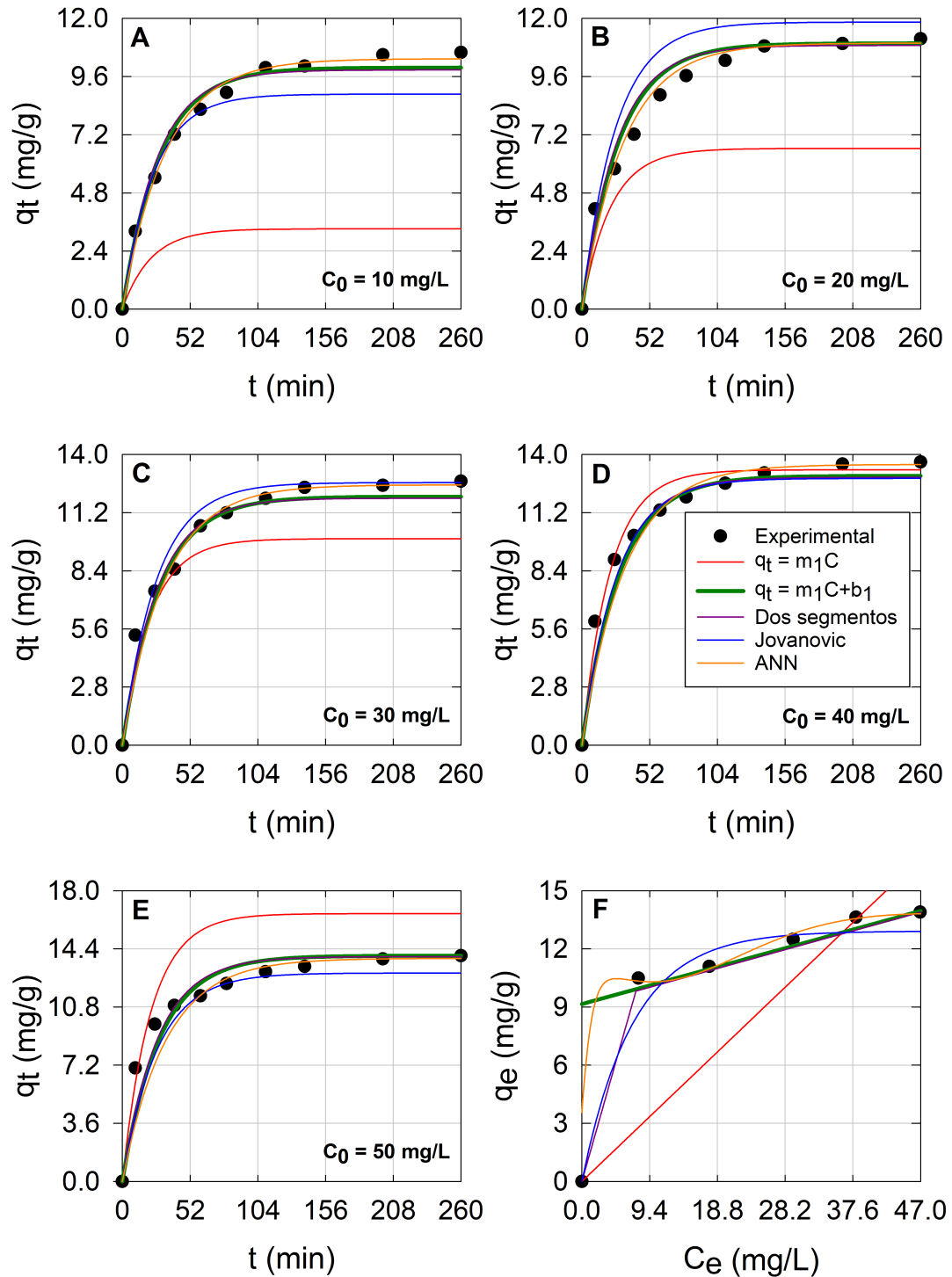


Figura 6.6. Comparación de la remoción dinámica y en equilibrio del colorante DR23, variando la concentración inicial de contaminante. Cinéticas con (A) 10 mg/L, (B) 20 mg/L, (C) 30 mg/L, (D) 40 mg/L y (E) 50 mg/L. (F) Modelos de equilibrio.

Tabla 6.3. Parámetros obtenidos de la remoción del colorante BR46.

Parámetro	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Parámetro	Jovanovic	Parámetro	ANN
Con resistencia externa (convectiva) a la transferencia de masa							
$h_m \times 10^{-4}$ (m/min)	N.S.	N.S.	N.S.	$h_m \times 10^4$ (m/min)	2.99 ± 2.67	$h_m \times 10^4$ (m/min)	1.44
$H_m \times 10^8$ (m/min)	3.58 ± 2.01	4.49 ± 0.96	4.20 ± 0.70	$H_m \times 10^8$ (m/min)	4.81 ± 0.91	$H_m \times 10^8$ (m/min)	3.63
$m_{11} \times 10^1$ (L/g)	23.73 ± 3.11	8.67 ± 1.69	5.47 ± 1.69	$q_{sat} \times 10^{-1}$ (mg/g)	6.31 ± 0.26	N.E.	N.E.
$b_{11} \times 10^{-1}$ (mg/g)	N.E.	3.76 ± 0.38	4.69 ± 0.43	$k \times 10^1$ (L/mg)	1.80 ± 0.57	N.E.	N.E.
$m_{12} \times 10^{-1}$ (L/g)	N.E.	N.E.	1.10 ± 0.32	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
MRD/R^{2a}	28.06/0.56	10.56/0.94	7.99/0.96	MRD/R^{2a}	9.15/0.95	MRD/R^{2a}	7.64/0.95
Sin resistencia externa (convectiva) a la transferencia de masa							
$H_m \times 10^8$ (m/min)	3.59 ± 1.97	4.49 ± 0.90	3.23 ± 0.56	$H_m \times 10^8$ (m/min)	4.55 ± 0.69	$H_m \times 10^8$ (m/min)	4.55
$m_{11} \times 10^1$ (L/g)	23.72 ± 3.07	8.67 ± 1.61	5.60 ± 1.90	$q_{sat} \times 10^{-1}$ (mg/g)	6.33 ± 0.23	N.E.	N.E.
$b_{11} \times 10^{-1}$ (mg/g)	N.E.	3.40 ± 0.37	4.74 ± 0.48	$k \times 10^1$ (L/mg)	1.77 ± 0.31	N.E.	N.E.
$m_{12} \times 10^{-1}$ (L/g)	N.E.	N.E.	1.08 ± 0.35	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
MRD/R^{2a}	28.05/0.56	10.56/0.94	8.37/0.95	MRD/R^{2a}	9.15/0.95	MRD/R^{2a}	7.70/0.95
N.S.: Valor no significativo. N.E.: No estimado. ^a Valores expresados como MRD (%) / R^2 .							

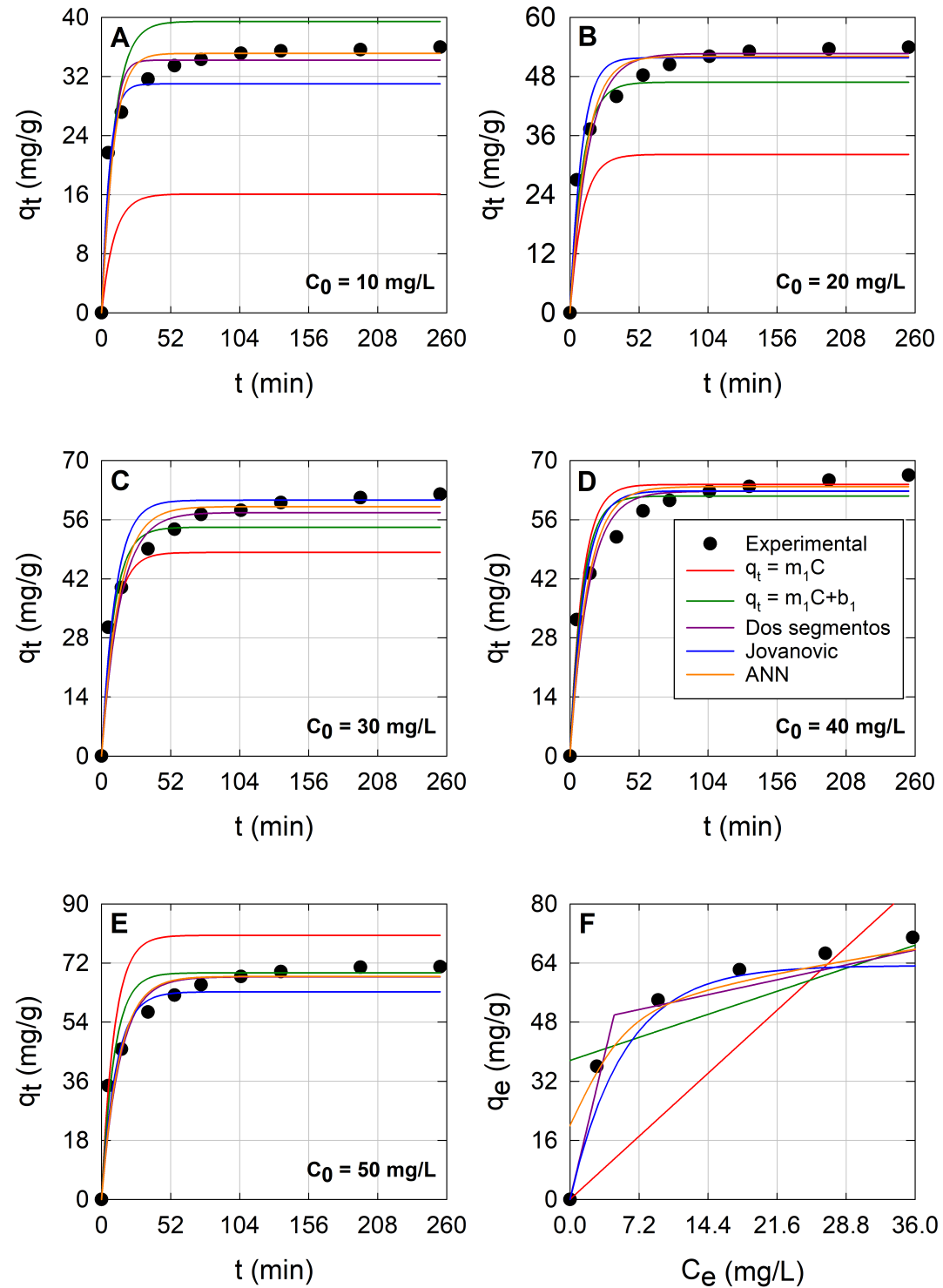


Figura 6.7. Comparación de la remoción dinámica y en equilibrio del colorante BR46, variando la concentración inicial de contaminante. Cinéticas con (A) 10 mg/L, (B) 20 mg/L, (C) 30 mg/L, (D) 40 mg/L y (E) 50 mg/L. (F) Modelos de equilibrio.

Tabla 6.4. Parámetros obtenidos de la remoción del colorante BY28.

Parámetro	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Parámetro	Jovanovic	Parámetro	ANN
Con resistencia externa (convectiva) a la transferencia de masa							
$h_m \times 10^1$ (m/min)	N.S.	N.S.	N.S.	$h_m \times 10^3$ (m/min)	4.04 ± 1.26	$h_m \times 10^5$ (m/min)	9.20
$H_m \times 10^8$ (m/min)	3.20 ± 1.46	3.57 ± 0.78	3.09 ± 0.53	$H_m \times 10^8$ (m/min)	3.38 ± 0.38	$H_m \times 10^8$ (m/min)	3.54
$m_{11} \times 10^1$ (L/g)	17.12 ± 1.76	8.37 ± 1.43	5.78 ± 1.48	$q_{sat} \times 10^{-1}$ (mg/g)	5.38 ± 0.19	N.E.	N.E.
b_{11} (mg/g)	N.E.	2.41 ± 0.35	3.24 ± 0.41	$k \times 10^1$ (L/mg)	0.96 ± 0.08	N.E.	N.E.
m_{12} (L/g)	N.E.	N.E.	4.38 ± 0.98	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
MRD/R^{2^a}	25.67/0.72	11.41/0.94	11.41/0.94	MRD/R^{2^a}	8.66/0.96	MRD/R^{2^a}	7.97/0.96
Sin resistencia externa (convectiva) a la transferencia de masa							
$H_m \times 10^8$ (m/min)	3.22 ± 1.44	3.57 ± 0.73	3.01 ± 0.50	$H_m \times 10^8$ (m/min)	3.04 ± 0.50	$H_m \times 10^8$ (m/min)	2.18
$m_{11} \times 10^1$ (L/g)	17.12 ± 1.74	8.38 ± 1.34	5.79 ± 1.47	$q_{sat} \times 10^{-1}$ (mg/g)	5.42 ± 0.30	N.E.	N.E.
$b_{11} \times 10^{-1}$ (mg/g)	N.E.	2.40 ± 0.33	3.25 ± 0.41	$k \times 10^1$ (L/mg)	0.98 ± 0.18	N.E.	N.E.
m_{12} (L/g)	N.E.	N.E.	4.38 ± 0.89	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
MRD/R^{2^a}	25.64/0.72	11.41/0.94	8.62/0.96	MRD/R^{2^a}	8.77/0.96	MRD/R^{2^a}	9.95/0.94

N.S.: Valor no significativo. N.E.: No estimado. ^aValores expresados como MRD (%) / R^2 .

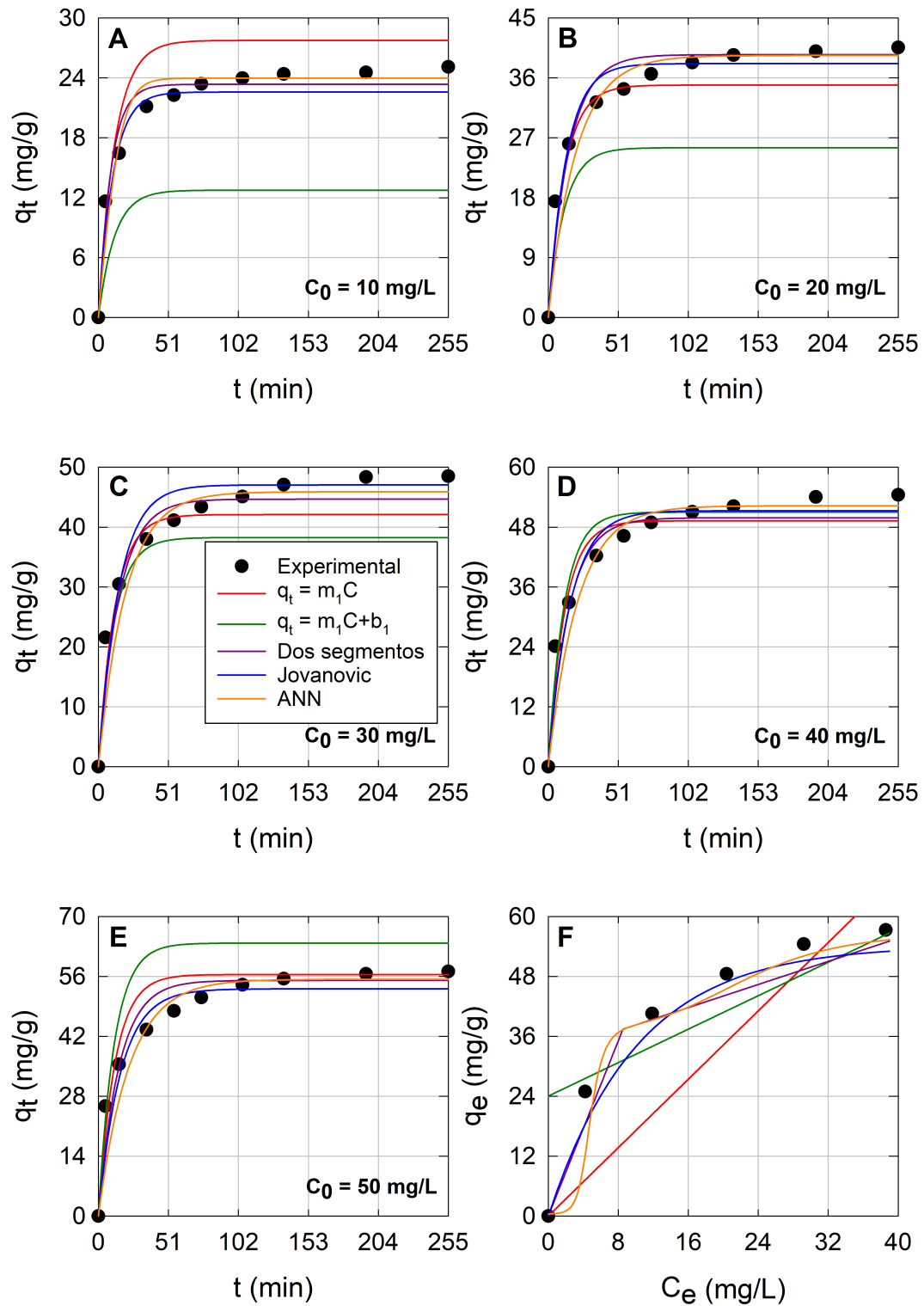


Figura 6.8. Comparación de la remoción dinámica y en equilibrio del colorante BY28, variando la concentración inicial de contaminante. Cinéticas con (A) 10 mg/L, (B) 20 mg/L, (C) 30 mg/L, (D) 40 mg/L y (E) 50 mg/L. (F) Modelos de equilibrio.

Tabla 6.5. Parámetros obtenidos de la remoción del 4-nitrofenol.

Parámetro	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Parámetro	Jovanovic	Parámetro	ANN
Con resistencia externa (convectiva) a la transferencia de masa							
$h_m \times 10^2$ (m/min)	N.S.	N.S.	N.S.	$h_m \times 10^3$ (m/min)	2.29 ± 0.37	$h_m \times 10^3$ (m/min)	3.40
$H_m \times 10^7$ (m/min)	N.S.	N.S.	4.11 ± 0.74	$H_m \times 10^7$ (m/min)	43.09 ± 19.55	$H_m \times 10^7$ (m/min)	4.71
$m_{11} \times 10^1$ (L/g)	68.22 ± 21.69	43.68 ± 9.76	9.80 ± 5.02	$q_{sat} \times 10^{-2}$ (mg/g)	1.35 ± 0.09	N.E.	N.E.
$b_{11} \times 10^{-2}$ (mg/g)	N.E.	0.36 ± 0.11	1.11 ± 0.12	$k \times 10^1$ (L/mg)	1.90 ± 0.94	N.E.	N.E.
$m_{12} \times 10^{-1}$ (L/g)	N.E.	N.E.	2.30 ± 1.01	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
MRD/R^{2a}	25.81/0.92	18.95/0.95	8.96/0.98	MRD/R^{2a}	13.12/0.96	MRD/R^{2a}	7.55/0.99
Sin resistencia externa (convectiva) a la transferencia de masa							
$H_m \times 10^7$ (m/min)	1.28 ± 0.72	2.50 ± 0.68	3.94 ± 0.66	$H_m \times 10^7$ (m/min)	7.26 ± 0.72	$H_m \times 10^7$ (m/min)	4.21
$m_{11} \times 10^1$ (L/g)	116.80 ± 40.76	43.45 ± 7.71	9.93 ± 5.03	$q_{sat} \times 10^{-2}$ (mg/g)	1.36 ± 0.08	N.E.	N.E.
$b_{11} \times 10^{-2}$ (mg/g)	N.E.	0.36 ± 0.10	1.11 ± 0.12	$k \times 10^1$ (L/mg)	1.82 ± 0.49	N.E.	N.E.
$m_{12} \times 10^{-1}$ (L/g)	N.E.	N.E.	2.18 ± 0.85	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
MRD/R^{2a}	21.00/0.84	19.22/0.96	9.96/0.98	MRD/R^{2a}	14.10/0.96	MRD/R^{2a}	9.02/0.98

N.S.: Valor no significativo. N.E.: No estimado. ^aValores expresados como MRD (%) / R^2 .

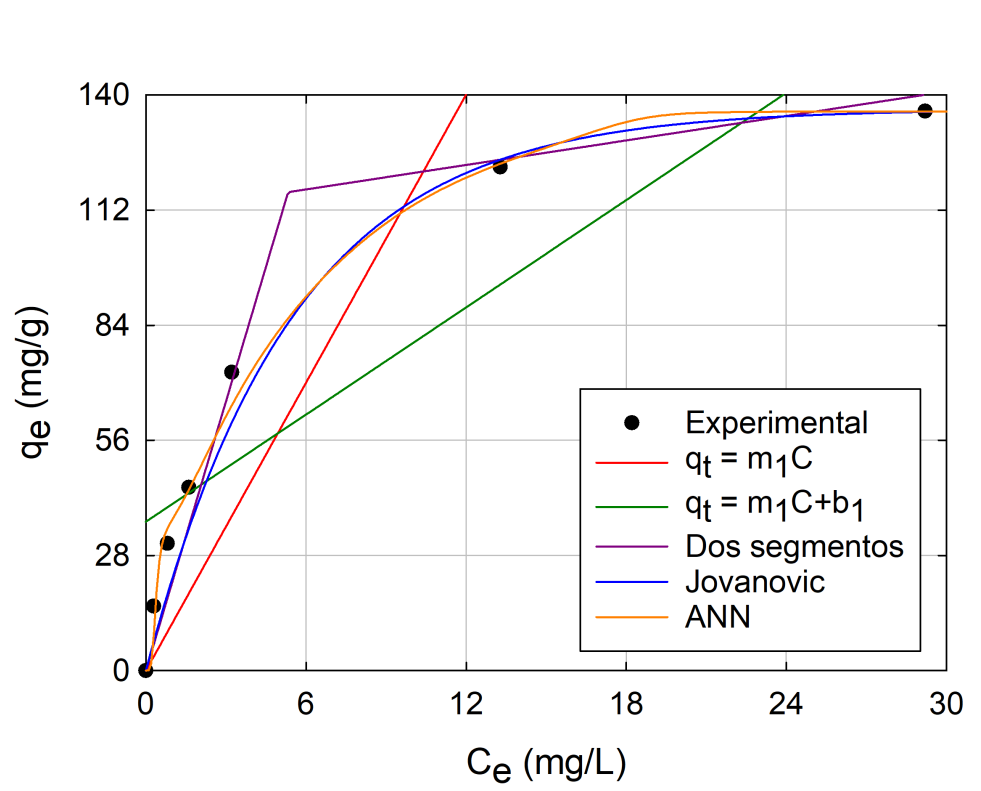


Figura 6.10. Isothermas de adsorción experimentales (puntos) y ajustadas (líneas) del contaminante 4-nitrofenol.

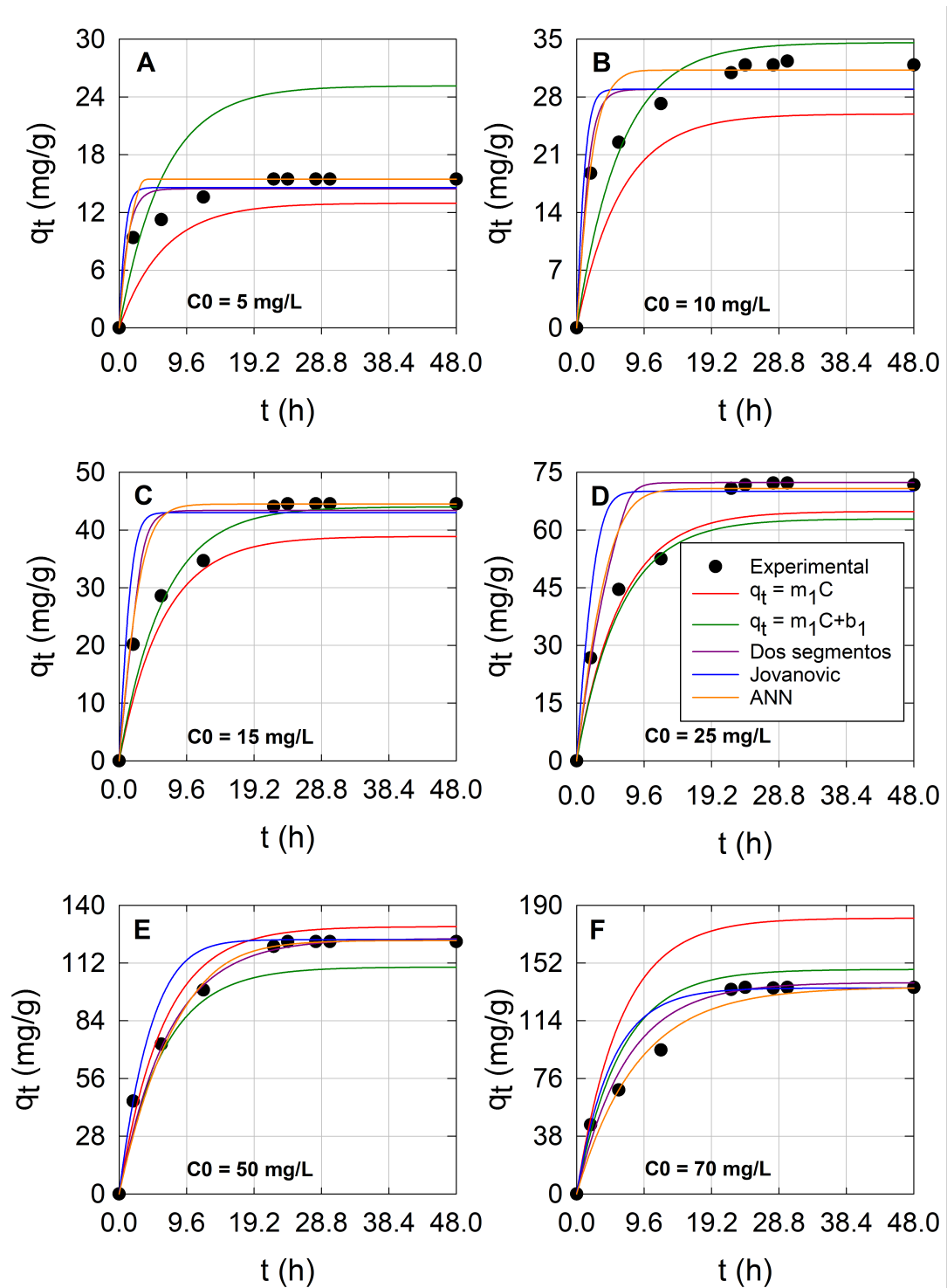


Figura 6.9. Cinética de adsorción experimental (puntos) y ajustada (líneas) del contaminante 4-nitrofenol a diferentes concentraciones iniciales. Cinéticas con (A) 5 mg/L, (B) 10 mg/L, (C) 15 mg/L, (D) 25 mg/L, (E) 50 mg/L y (F) 75 mg/L.

Tabla 6.6. Parámetros obtenidos de la remoción del colorante ARS.

Parámetro	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Parámetro	Jovanovic	Parámetro	ANN
Con resistencia externa (convectiva) a la transferencia de masa							
$h_m \times 10^4$ (m/min)	N.S.	N.S.	N.S.	$h_m \times 10^4$ (m/min)	4.92 ± 3.15	$h_m \times 10^5$ (m/min)	8.75
$H_m \times 10^8$ (m/min)	3.24 ± 1.04	3.20 ± 0.65	2.96 ± 0.56	$H_m \times 10^8$ (m/min)	4.63 ± 0.91	$H_m \times 10^8$ (m/min)	5.92
$m_{11} \times 10^1$ (L/g)	6.22 ± 0.50	4.38 ± 0.60	3.69 ± 0.75	$q_{sat} \times 10^{-1}$ (mg/g)	11.92 ± 1.27	N.E.	N.E.
$b_{11} \times 10^{-1}$ (mg/g)	N.E.	2.56 ± 0.72	3.80 ± 1.08	$k \times 10^2$ (L/mg)	1.65 ± 0.42	N.E.	N.E.
$m_{12} \times 10^1$ (L/g)	N.E.	N.E.	9.68 ± 1.47	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
MRD/R^{2a}	24.85/0.85	14.60/0.94	13.42/0.95	MRD/R^{2a}	12.07/0.95	MRD/R^{2a}	11.99/0.95
Sin resistencia externa (convectiva) a la transferencia de masa							
$H_m \times 10^8$ (m/min)	3.24 ± 1.01	3.18 ± 0.60	2.94 ± 0.53	$H_m \times 10^8$ (m/min)	1.06 ± 0.12	$H_m \times 10^8$ (m/min)	4.60
$m_{11} \times 10^1$ (L/g)	6.22 ± 0.50	4.39 ± 0.52	3.69 ± 0.72	$q_{sat} \times 10^{-1}$ (mg/g)	2.46 ± 0.11	N.E.	N.E.
$b_{11} \times 10^{-1}$ (mg/g)	N.E.	2.55 ± 0.62	3.79 ± 1.02	$k \times 10^2$ (L/mg)	8.55 ± 1.22	N.E.	N.E.
$m_{12} \times 10^1$ (L/g)	N.E.	N.E.	9.70 ± 1.10	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
MRD/R^{2a}	24.85/0.85	14.59/0.94	13.47/0.95	MRD/R^{2a}	12.42/0.95	MRD/R^{2a}	12.32/.95

N.S.: Valor no significativo. N.E.: No estimado. ^aValores expresados como MRD (%) / R^2 .

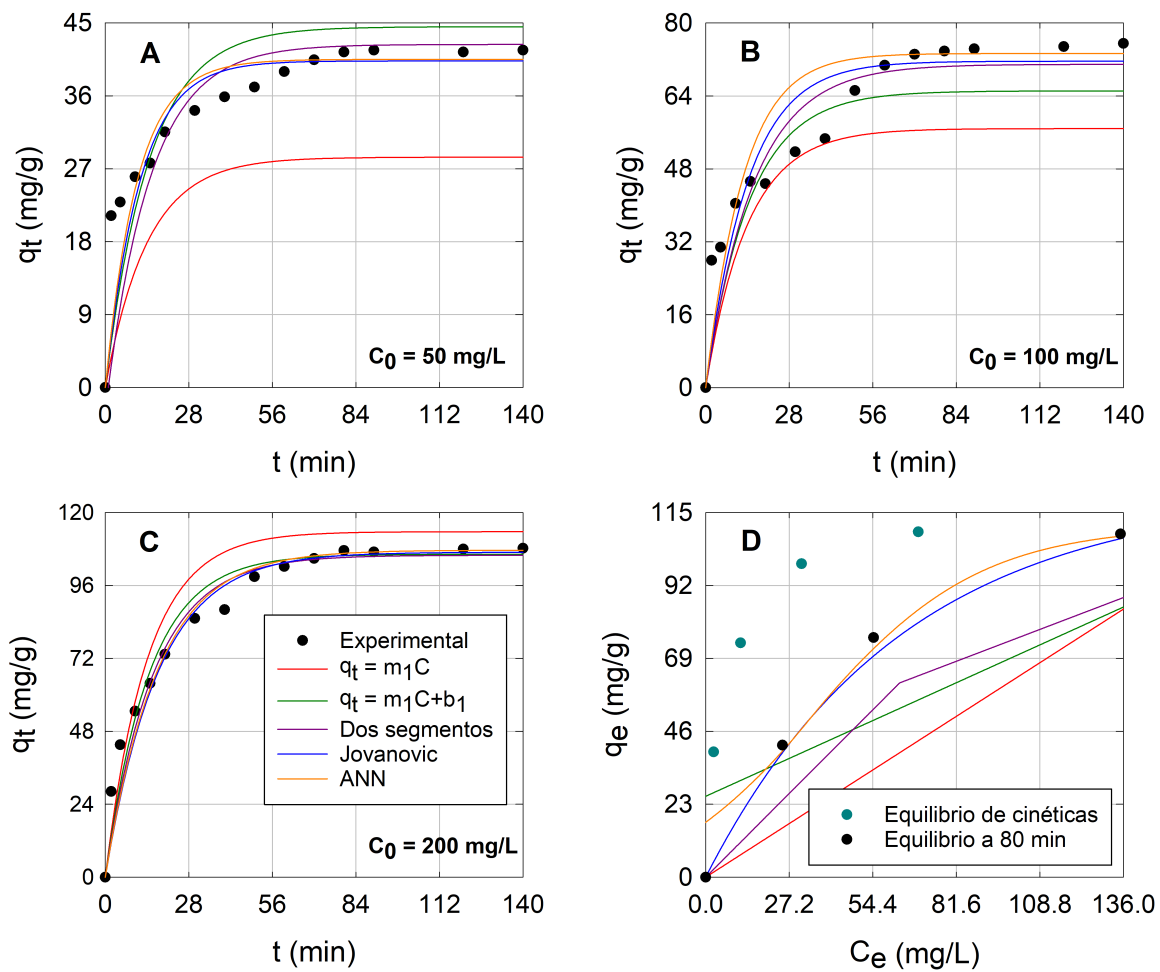


Figura 6.11. Comparación de la remoción dinámica y en equilibrio del colorante ARS, variando la concentración inicial de contaminante. Cinéticas con (A) 50 mg/L, (B) 100 mg/L, (C) 200 mg/L. (D) Modelos de equilibrio. Los valores de color negro denotan el equilibrio obtenido a los 80 minutos, mientras que los valores de color verde se calcularon a partir de los datos de remoción dinámica.

6.4. Validación del modelo en un sistema multicomponente

Un reto importante en el estudio de la remoción de contaminantes es estudiar sistemas multicomponentes; no obstante, los casos de estudio de estos sistemas son mucho menor de los reportados en un sistema monocomponente. Dentro de estos estudios generalmente se reportan los datos del proceso dinámico para un solo componente, sin relacionar la interacción que tienen todos los componentes que conforman el sistema, por lo que es muy difícil modelar la cinética de este tipo de experimentos.

Una alternativa para reproducir estos datos es emplear las fracciones máxicas de las fases sólida y líquida y relacionarlas en una red neuronal con la finalidad de predecir el valor de q_e y después utilizar los datos de equilibrio para modelar la parte dinámica. En las Figuras 6.12 a 6.14 se observan las cinéticas obtenidas a partir del ajuste del coeficiente interno de transferencia de masa, dicho coeficiente se ajustó para cada metal, los resultados se observan en la Tabla 6.7.

Se puede observar que la dosis tiene un efecto importante para la remoción de cada metal, ya que al aumentar la dosis utilizada, cobra mayor relevancia la cantidad de Co(II) y Ni(II) que se remueve, mientras que Cu(II) parece ser el metal que tiene una mayor afinidad con el adsorbente, por lo que su adsorción es mucho más rápida en todos los experimentos.

Tabla 6.7. Coeficientes globales internos de transferencia de masa ajustados para cada metal involucrado.

Experimento	$H_{m1} \times 10^6$ (m/s)	$H_{m2} \times 10^6$ (m/s)	$H_{m3} \times 10^6$ (m/s)
A	1.23	1.14	2.50
B	1.23	1.14	2.50
C	1.23	1.14	2.50
D	1.00	1.00	1.00
E	1.23	1.14	2.50
F	4.34	1.95	2.80
G	1.23	1.14	2.50
H	3.92	7.19	83.23
I	1.12	7.01	2.24
J	7.60	7.80	9.00
K	1.66	2.60	2.74
L	0.87	1.37	0.49

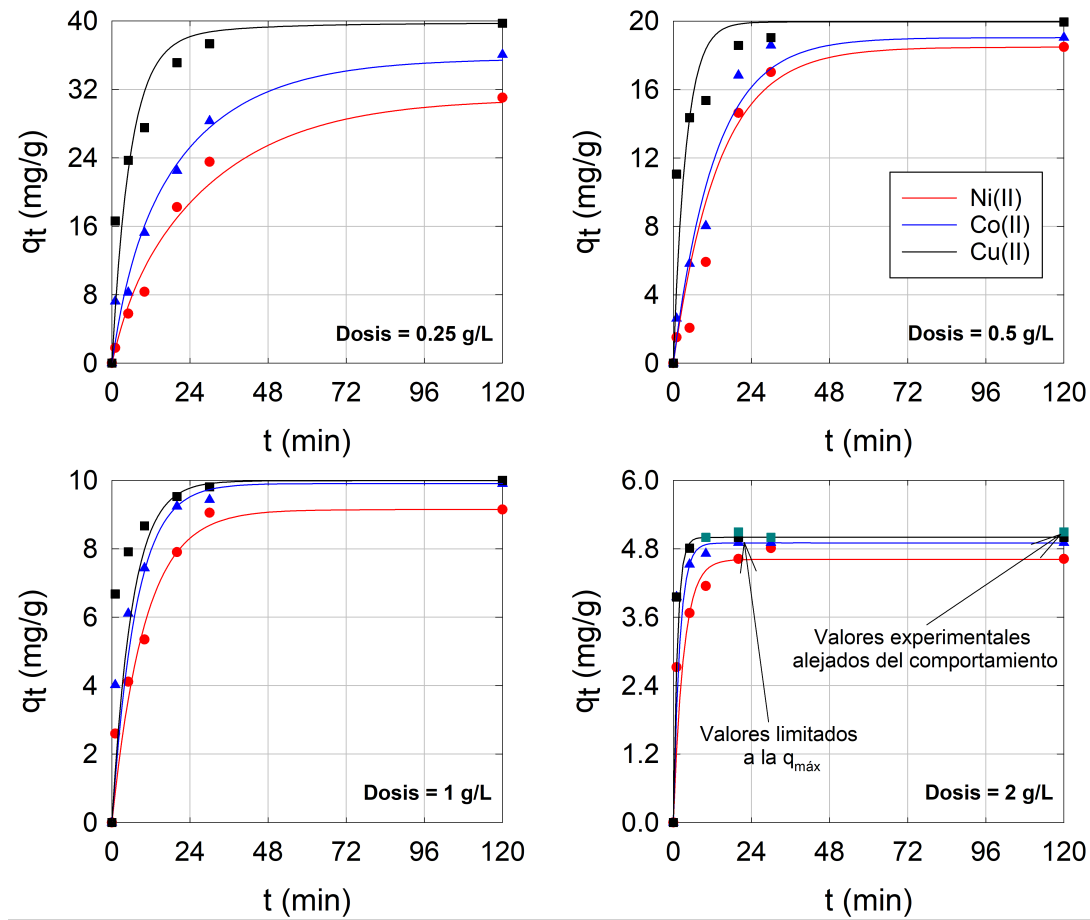


Figura 6.12. Cinética de adsorción multicomponente experimental (puntos) y modelada (líneas) de Ni(II), Co(II) y Cu(II) con una concentración inicial de contaminante de 10 mg/L. Los valores de color verde superan el límite máximo alcanzable en el adsorbente según la cantidad inicial del metal y la dosis de adsorbente.

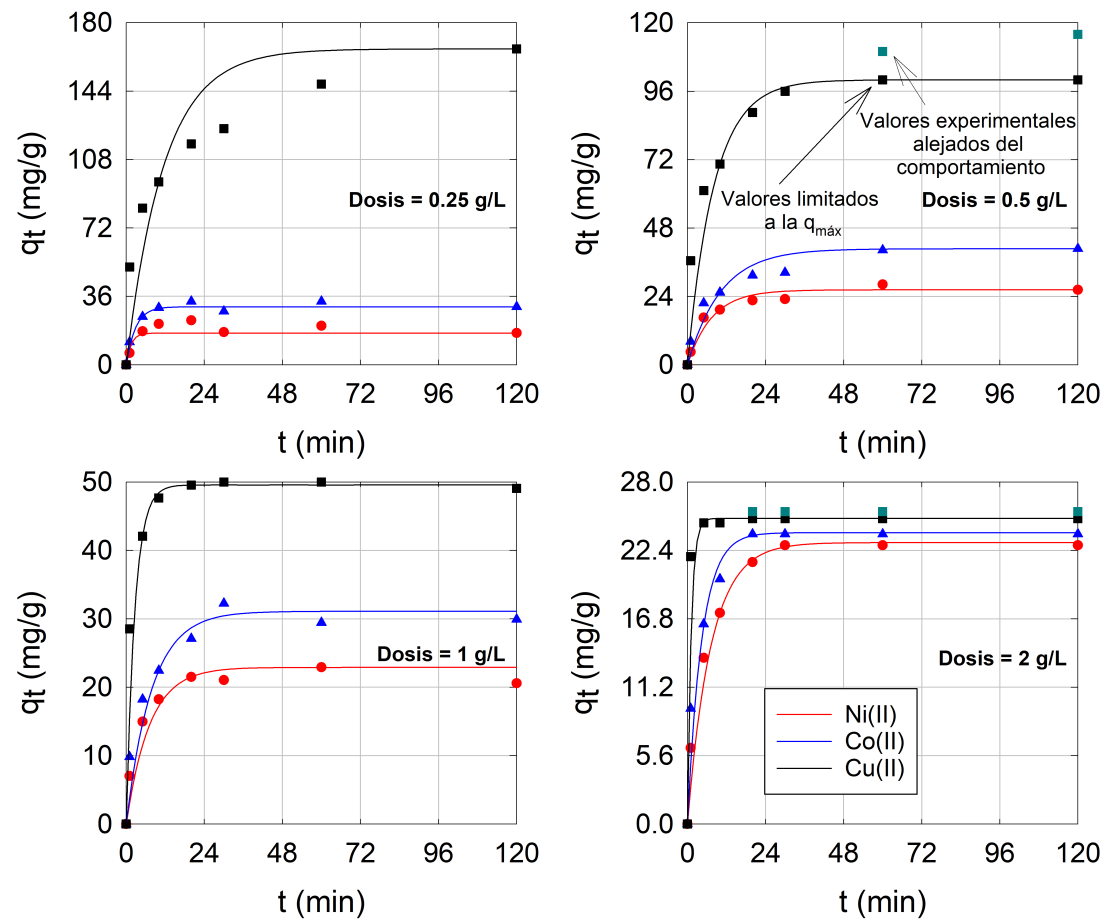


Figura 6.13. Cinética de adsorción multicomponente experimental (puntos) y modelada (líneas) de Ni(II), Co(II) y Cu(II) con una concentración inicial de contaminante de 50 mg/L. Los valores de color verde superan el límite máximo alcanzable en el adsorbente según la cantidad inicial del metal y la dosis de adsorbente.

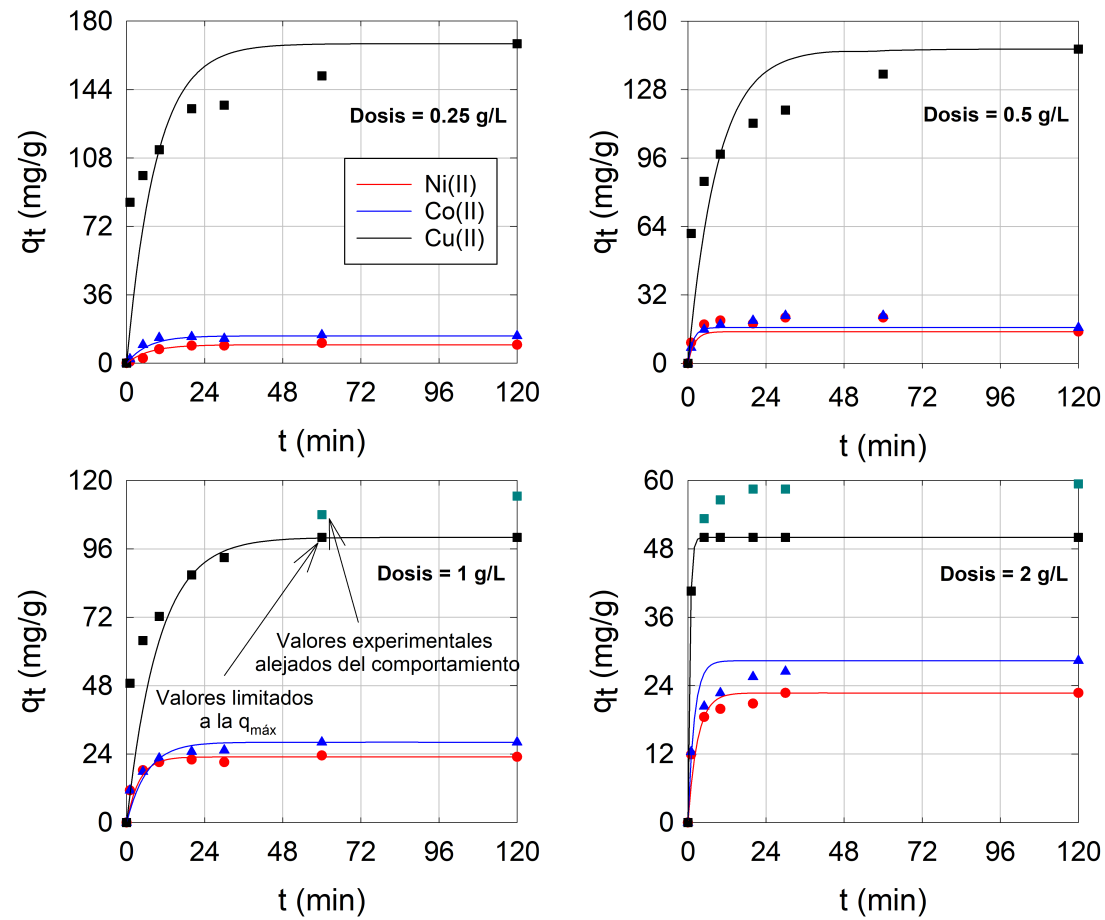


Figura 6.14. Cinética de adsorción multicomponente experimental (puntos) y modelada (líneas) de Ni(II), Co(II) y Cu(II) con una concentración inicial de contaminante de 100 mg/L. Los valores de color verde superan el límite máximo alcanzable en el adsorbente según la cantidad inicial del metal y la dosis de adsorbente.

6.5. Validación del modelo de fotodegradación

El estudio de la fotodegradación de azul de metileno se realizó considerando una ecuación diferencial de primer orden (Ecuación (4.45)). La constante de velocidad de la degradación se calculó para cada tipo de fotocatalizador utilizado por Nguyen & Juang (2019). En la Tabla 6.8 se muestran los parámetros obtenidos para cada tipo de fotocatalizador, mientras que en la Figura 6.15 se muestra la concentración adimensional del contaminante durante todo el periodo de irradiación. Es posible observar que, el fotocatalizador utilizado tiene un impacto en la degradación del azul de metileno, ya que cuando se utiliza una mayor cantidad de óxido de grafeno reducido, se aleja más el modelo de los datos experimentales.

Tabla 6.8. Parámetros obtenidos de la fotodegradación de azul de metileno.

Fotocatalizador	k (min^{-1})	MRD/R^{2^a}
TNTs	0.071 ± 0.005	10.6/0.99
1 % rGO/TNT	0.116 ± 0.015	6.7/0.98
2 % rGO/TNT	0.112 ± 0.017	16.8/0.98
3 % rGO/TNT	0.154 ± 0.029	24.4/0.95
5 % rGO/TNT	0.049 ± 0.002	16.2/0.97
^a Valores expresados como MRD (%) / R^2 .		

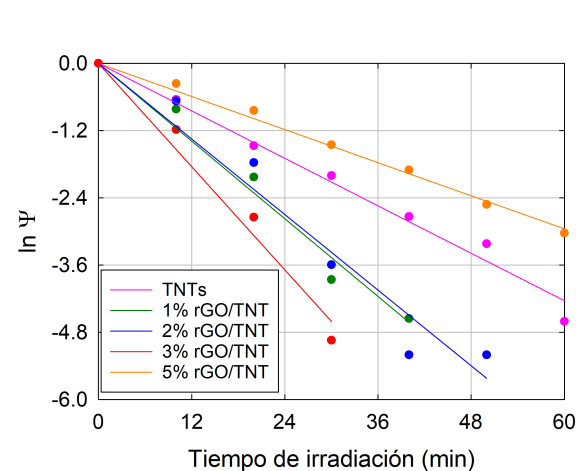


Figura 6.15. $\ln \Psi$ vs tiempo de irradiación en la degradación de azul de metileno utilizando diferentes adsorbentes.

Es importante mencionar, que los reportes de la literatura no estudian parámetros como la intensidad de la luz a irradiar, por lo que la modelación de la fotodegradación es limitada, lo que no hace posible generar un modelo que involucre parámetros de diseño importantes.

7. Conclusiones

El modelo difusivo permite representar el proceso de adsorción correctamente; sin embargo, es numéricamente complejo al emplear N EDP + N EDO, mientras que al usar el modelo basado en el coeficiente global interno se alcanza la misma solución; no obstante, el método de solución es mucho más sencillo.

Al evaluar los escenarios del modelo continuo fue posible determinar que la operación óptima se alcanza cuando el sólido entra continuamente. Sin embargo, la gran mayoría de los estudios de la literatura utilizan la operación batch como escenario de operación.

Se determinó que la operación por etapas del modelo semicontinuo permitía obtener la variación de la capacidad de adsorción entre cada etapa; aunque, al comparar un mismo sistema utilizando distintas etapas se observó que alcanzaba la misma cantidad de contaminante removido, por lo que es conveniente trabajar con una sola etapa.

El modelo propuesto reprodujo los distintos datos experimentales con un buen ajuste, cabe resaltar que la isoterma lineal de dos segmentos fue la que mejor representaba el equilibrio experimental y la que en la mayoría de los casos obtuvo el mejor ajuste, mientras que utilizar una ANN para describir el equilibrio igual permite un buen ajuste de los datos experimentales; sin embargo, no es completamente satisfactoria ya que puede producir comportamientos complejos.

Es posible la reproducción de la remoción de un sistema multicomponente al considerar las fracciones másicas del sistema en el equilibrio.

8. Apéndice

8.1. ANN utilizadas en los sistemas monocomponentes

Tabla 8.1. ANN utilizada para modelar el equilibrio en la remoción del colorante AO8.

$$\begin{array}{l}
 \mathbf{W}_1 = \begin{bmatrix} 3.3508 \\ 58.4542 \\ 14.8758 \end{bmatrix} \\
 \mathbf{B}_1 = \begin{bmatrix} -0.2671 \\ -0.4586 \\ 0.0188 \end{bmatrix} \\
 \mathbf{W}_2 = \begin{bmatrix} 1.3237 & 1.1717 & -1.4555 \end{bmatrix}
 \end{array}$$

Tabla 8.2. ANN utilizada para modelar el equilibrio en la remoción del colorante DR23.

$$\begin{array}{l}
 \mathbf{W}_1 = \begin{bmatrix} 0.1072 \\ 0.9946 \\ 45.4031 \\ -1.0238 \\ 5.0940 \\ 8.1858 \end{bmatrix} \\
 \mathbf{B}_1 = \begin{bmatrix} 0.3371 \\ 0.6646 \\ 0.9198 \\ -0.1431 \\ -1.8678 \\ -0.7532 \end{bmatrix} \\
 \mathbf{W}_2 = \begin{bmatrix} -1.2464 & -0.5410 & 1.9073 & 0.0070 & 0.6974 & -0.3720 \end{bmatrix}
 \end{array}$$

Tabla 8.3. ANN utilizada para modelar el equilibrio en la remoción del colorante BY28.

$$\begin{array}{l}
 \mathbf{W}_1 = \begin{bmatrix} 3.2916 \\ -6.9967 \\ 35.9159 \\ 4.6559 \\ -6.0045 \\ -1.3456 \end{bmatrix} \\
 \mathbf{B}_1 = \begin{bmatrix} -1.9940 \\ 1.9730 \\ -3.2250 \\ 1.4147 \\ -0.5957 \\ 0.8131 \end{bmatrix} \\
 \mathbf{W}_2 = \begin{bmatrix} 4.0186 & 1.0609 & 5.8121 & -3.8355 & -0.1287 & -4.9738 \end{bmatrix}
 \end{array}$$

Tabla 8.4. ANN utilizada para modelar el equilibrio en la remoción del colorante BR46.

$$\begin{array}{l}
 \mathbf{W}_1 = \begin{bmatrix} 13.2537 \\ 9.9094 \\ 0.9979 \\ -2.4131 \\ 0.0329 \\ -0.1637 \end{bmatrix} \\
 \mathbf{B}_1 = \begin{bmatrix} -0.1039 \\ -0.6730 \\ -1.2621 \\ -2.2036 \\ -0.3304 \\ -10.4324 \end{bmatrix} \\
 \mathbf{W}_2 = \begin{bmatrix} 0.6582 & 0.0150 & 0.6793 & -1.8989 & 0.0086 & 0.0239 \end{bmatrix}
 \end{array}$$

Tabla 8.5. ANN utilizada para modelar el equilibrio en la remoción del 4-nitrofenol.

$$\begin{array}{l}
 \mathbf{W}_1 = \begin{bmatrix} -20.6590 \\ 2.7870 \\ 2.8423 \\ -21.7836 \\ -35.5162 \\ -260.9076 \\ 20.4698 \end{bmatrix} \\
 \mathbf{B}_1 = \begin{bmatrix} 13.6527 \\ 0.3631 \\ -0.1849 \\ 0.0099 \\ 0.0301 \\ -0.0793 \\ 0.4832 \end{bmatrix} \\
 \mathbf{W}_2 = \begin{bmatrix} -3.3817 & -0.0536 & 9.7749 & -3.6689 & 1.0537 & -23.1609 & -1.7037 \end{bmatrix}
 \end{array}$$

Tabla 8.6. ANN utilizada para modelar el equilibrio en la remoción del colorante ARS.

$$\begin{array}{l}
 \mathbf{W}_1 = \begin{bmatrix} -0.2400 \\ 4.9692 \\ 28.9318 \end{bmatrix} \\
 \mathbf{B}_1 = \begin{bmatrix} -1.2438 \\ -1.3014 \\ -7.1399 \end{bmatrix} \\
 \mathbf{W}_2 = \begin{bmatrix} -0.2922 & 1.0533 & 0.0207 \end{bmatrix}
 \end{array}$$

8.2. ANN utilizadas en el sistema multicomponente

Tabla 8.7. ANN utilizada para modelar la fracción másica x_{1e} .

$\mathbf{W}_1 =$	$\begin{bmatrix} 1.0352 & -1.1386 & 2.8706 & 2.9923 \\ 2.4778 & -2.3007 & -7.4881 & -4.8673 \\ -0.7247 & -0.2288 & -1.0928 & -0.0034 \end{bmatrix}$
	$\mathbf{B}_1 = \begin{bmatrix} -2.3140 \\ 0.9621 \\ -0.2065 \end{bmatrix}$
$\mathbf{W}_2 =$	$\begin{bmatrix} 0.6468 & -1.0908 & 0.2075 \end{bmatrix}$
	$\mathbf{B}_2 = [0.6080]$

Tabla 8.8. ANN utilizada para modelar la fracción másica x_{2e} .

$\mathbf{W}_1 =$	$\begin{bmatrix} -0.4948 & 1.0305 & 2.2920 & -1.4402 \\ 0.1004 & 0.2159 & -1.0139 & -0.1431 \\ 10.1518 & -5.0021 & -4.5926 & -0.1506 \end{bmatrix}$
	$\mathbf{B}_1 = \begin{bmatrix} 3.3175 \\ 0.0687 \\ -0.2809 \end{bmatrix}$
$\mathbf{W}_2 =$	$\begin{bmatrix} 0.8551 & -0.0720 & -0.1654 \end{bmatrix}$
	$\mathbf{B}_2 = [-0.0730]$

Tabla 8.9. ANN utilizada para modelar la fracción másica y_{2e} .

$\mathbf{W}_1 =$	$\begin{bmatrix} 1.1770 & 10.4665 & -0.1387 \\ 0.1194 & -0.2182 & 1.3471 \\ -0.0241 & -0.0129 & 1.2880 \end{bmatrix}$
	$\mathbf{B}_1 = \begin{bmatrix} 0.0474 \\ 0.8613 \\ 0.0369 \end{bmatrix}$
$\mathbf{W}_2 =$	$\begin{bmatrix} 0.1660 & 2.2331 & -2.3050 \end{bmatrix}$
	$\mathbf{B}_2 = [-0.9899]$

Tabla 8.10. ANN utilizada para modelar la fracción másica y_{1e} .

$\mathbf{W}_1 =$	$\begin{bmatrix} -6.9263 & -17.4923 \\ 0.5356 & -2.0662 \\ -1.1106 & 0.6257 \\ 19.6433 & -23.9193 \\ -4.4821 & 1.3112 \end{bmatrix}$
$\mathbf{B}_1 =$	$\begin{bmatrix} 3.4444 \\ -1.0455 \\ -0.0821 \\ -2.0663 \\ 0.4943 \end{bmatrix}$
$\mathbf{W}_2 =$	$\begin{bmatrix} 0.4399 & -0.9849 & 1.9594 & 0.5812 & -0.9413 \end{bmatrix}$
	$\mathbf{B}_2 = [-0.2024]$

Bibliografía

- Ahmed, M. J., Okoye, P. U., Hummadi, E. H., & Hameed, B. H. (2019). High-performance porous biochar from the pyrolysis of natural and renewable seaweed (*Gelidiella acerosa*) and its application for the adsorption of methylene blue. *Bioresource Technology*, 278, 159–164.
- Aichour, A. & Zaghouane-Boudiaf, H. (2020). Single and competitive adsorption studies of two cationic dyes from aqueous mediums onto cellulose-based modified citrus peels/calcium alginate composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 1227–1236.
- Ali, I. & Gupta, V. K. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocols*, 1(6), 2661–2667.
- Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). *Photocatalysis*, (pp. 135–175). Elsevier.
- Ashrafi, S. D., Safari, G. H., Sharafi, K., Kamani, H., & Jaafari, J. (2021). Adsorption of 4-nitrophenol on calcium alginate-multiwall carbon nanotube beads: Modeling, kinetics, equilibriums and reusability studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 185, 66–76.
- Ayouch, I., Barrak, I., Kassab, Z., Achaby, M. E., Barhoun, A., & Draoui, K. (2020). Impact of the drying process on the efficiency of alginate beads for cadmium removal from water: Kinetic, isotherm and thermodynamic study. *Environmental Technology & Innovation*, 20, 101157.
- Baig, U., Faizan, M., & Sajid, M. (2021). Effective removal of hazardous pollutants

- from water and deactivation of water-borne pathogens using multifunctional synthetic adsorbent materials: A review. *Journal of Cleaner Production*, 302, 126735.
- Basu, S., Shivhare, U. S., & Mujumdar, A. S. (2007). Models for sorption isotherms for foods: A review. *Drying Technology: An International Journal*, 24(8), 917–930.
- Bhaumik, M., McCrindle, R., & Maity, A. (2013). Efficient removal of congo red from aqueous solutions by adsorption onto interconnected polypyrrole–polyaniline nanofibres. *Chemical Engineering Journal*, 228, 506–515.
- Bhomick, P. C., Supong, A., Baruah, M., Pongener, C., & Sinha, D. (2018). Pine cone biomass as an efficient precursor for the synthesis of activated biocarbon for adsorption of anionic dye from aqueous solution: Isotherm, kinetic, thermodynamic and regeneration studies. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 10, 41–49.
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1723–1732.
- Bullen, J. C., Salesongsom, S., Gallagher, K., & Weiss, D. J. (2021). A revised pseudo-second-order kinetic model for adsorption, sensitive to changes in adsorbate and adsorbent concentrations. *Langmuir*, 37(10), 3189–3201.
- Chapra, S. C. & Canale, R. P. (2015). *Numerical methods for engineers*. McGraw-Hill, seventh edition.
- Choudhary, M., Kumar, R., & Neogi, S. (2020). Activated biochar derived from

- opuntia ficus-indica* for the efficient adsorption of malachite green dye, Cu^{+2} and Ni^{+2} from water. *Journal of Hazardous Materials*, 392, 122441.
- Debnath, A., Deb, K., Das, N. S., Chattopadhyay, K. K., & Saha, B. (2015). Simple chemical route synthesis of Fe_2O_3 nanoparticles and its application for adsorptive removal of congo red from aqueous media: Artificial neural network modeling. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(6), 775–785.
- Debnath, P. & Mondal, N. K. (2020). Effective removal of congo red dye from aqueous solution using biosynthesized zinc oxide nanoparticles. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 14, 100320.
- Dehmani, Y., Sellaoui, L., Alghamdi, Y., Lainé, J., Badawi, M., Amhoud, A., Bonilla-Petriciolet, A., Lamhasni, T., & Abouarnadasse, S. (2020). Kinetic, thermodynamic and mechanism study of the adsorption of phenol on Moroccan clay. *Journal of Molecular Liquids*, 312, 113383.
- Derylo-Marczewska, A., Marczewski, A. W., Winter, S., & Sternik, D. (2010). Studies of adsorption equilibria and kinetics in the systems: Aqueous solution of dyes–mesoporous carbons. *Applied Surface Science*, 256, 5164–5170.
- Dhorabe, P. T., Lataye, D. H., & Ingole, R. S. (2015). Removal of 4-nitrophenol from aqueous solution by adsorption onto activated carbon prepared from *Acacia glauca* sawdust. *Water Science and Technology*, 73(4), 955–966.
- Donohue, M. D. & Aranovich, G. L. (1998). Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76–77, 137–152.
- Duan, J., Ji, H., Xu, T., Pan, F., Liu, X., Liu, W., & Zhao, D. (2021). Simultaneous adsorption of Uranium(VI) and 2-chlorophenol by activated carbon

- fiber supported/modified titanate nanotubes (TNTs/ACF): Effectiveness and synergistic effects. *Chemical Engineering Journal*, 406, 126752.
- ElAchaby, M., Ruesgas-Ramón, M., Fayoud, N.-E. H., Figueroa-Espinoza, M. C., Trabadelo, V., Draoui, K., & Youcef, H. B. (2019). Bio-sourced porous cellulose microfibrils from coffee pulp for wastewater treatment. *Cellulose*, 26(6), 3873–3889.
- ELMersly, L., El Mouchtari, E. M., Moujahid, E. M., Forano, C., Haddad, M. E., Briche, S., Tahiri, A. A., & Rafqah, S. (2021). ZnCr-LDHs with dual adsorption and photocatalysis capability for the removal of acid orange 7 dye in aqueous solution. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 6, 118–126.
- Fagundez, J. L. S., Netto, M. S., Dotto, G. L., & Salau, N. P. G. (2021). A new method of developing ANN-isotherm hybrid models for the determination of thermodynamic parameters in the adsorption of ions Ag^+ , Co^{2+} and Cu^{2+} onto zeolites ZSM-5, HY, and 4A. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106126.
- Francis-Xavier, F., Kubannek, F., & Schenkendorf, R. (2021). Hybrid process models in electrochemical syntheses under deep uncertainty. *Processes*, 9(4), 704.
- Ghaedi, A. M. & Vafei, A. (2017). Applications of artificial neural networks for adsorption removal of dyes from aqueous solution: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 245, 20–39.
- Ghibate, R., Senhaji, O., & Taouil, R. (2021). Kinetic and thermodynamic approaches on Rhodamine B adsorption onto pomegranate peel. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 3, 100078.

- Ghosh, S., Sarkar, A., Chatterjee, S., & Nayek, H. P. (2021). Elucidation of selective adsorption study of congo red using new Cadmium(II) metal-organic frameworks: Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics. *Journal of Solid State Chemistry*, 296, 121929.
- Hameed, B. H. & El-Khaiary, M. I. (2008). Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: Broad bean peels. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 639–648.
- Hethnawi, A., Alnajjar, M., Manasrah, A. D., Hassan, A., Vitale, G., Jeong, R., & Nassar, N. N. (2020). Metformin removal from water using fixed-bed column of silica-alumina composite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 597, 124814.
- Inglezakis, V. J., Fyrillas, M. M., & Park, J. (2019). Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. *Journal of Hazardous Materials*, 367, 224–245.
- Islam, M. S., Patras, A., Pokharel, B., Vergne, M. J., Sasges, M., Begum, A., Rakkariyatham, K., Pan, C., & Xiao, H. (2016a). Effect of UV irradiation on the nutritional quality and cytotoxicity of apple juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(41), 7812–7822.
- Islam, M. S., Patras, A., Pokharel, B., Wu, Y., Vergne, M. J., Shade, L., Xiao, H., & Sasges, M. (2016b). UV-C irradiation as an alternative disinfection technique: Study of its effect on polyphenols and antioxidant activity of apple juice. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 34, 344–351.
- Jiang, D., Wang, X., Feng, L., Yu, Y., Hu, J., Liu, X., & Wu, H. (2022). Structural

- insight into the alginate derived nano-La(OH)₃/porous carbon composites for highly selective adsorption of phosphate. *International Journal of Biological Macromolecules*, 200, 172–181.
- Kaewket, K., Maensiri, S., & Ngamchuea, K. (2020). Adsorptive stripping voltammetry at microporous carbon: Determination and adsorption characteristics of environmental contaminants. *Colloid and Interface Science Communications*, 38, 100310.
- Kaya, Z. & Unluturk, S. (2016). Processing of clear and turbid grape juice by a continuous flow UV system. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 33, 282–288.
- Khadir, A., Mollahosseini, A., Tehrani, R. M. A., & Negarestani, M. (2020). *A review on pharmaceutical removal from aquatic media by adsorption: Understanding the influential parameters and novel adsorbents*, (pp. 207–265). Springer International Publishing.
- Kim, Y.-S. & Kim, J.-H. (2019). Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of paclitaxel onto Sylopute. *J. Chem. Thermodynamics*, 130, 104–113.
- Konicki, W., Aleksandrak, M., & Mijowska, E. (2017a). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide. *Chemical Engineering Research and Design*, 123, 35–49.
- Konicki, W., Aleksandrak, M., Moszynski, D., & Mijowska, E. (2017b). Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium,

- kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 496, 188–200.
- Kumari, S., Khan, A. A., Chowdhury, A., K.Bhakta, A., Mekhalif, Z., & Hussain, S. (2020). Efficient and highly selective adsorption of cationic dyes and removal of ciprofloxacin antibiotic by surface modified nickel sulfide nanomaterials: Kinetics, isotherm and adsorption mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 586, 124264.
- Li, E. Y. (1994). Artificial neural networks and their business applications. *Information & Management*, 27(5), 303–313.
- Li, J., Yu, G., Pan, L., Li, C., You, F., & Wang, Y. (2020). Ciprofloxacin adsorption by biochar derived from co-pyrolysis of sewage sludge and bamboo waste. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(18), 22806–22817.
- Liang, R., Hu, A., Hatat-Fraile, M., & Zhou, N. (2014). *Fundamentals on adsorption, membrane filtration, and advanced oxidation processes for water treatment*, (pp. 1–45). Springer International Publishing.
- Luján-Facundo, M., Iborra-Clar, M., Mendoza-Roca, J., & Alcaina-Miranda, M. (2019). Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant. *Journal of Cleaner Production*, 238, 117866.
- Ma, X., Li, L., Yang, L., Su, C., Wang, K., Yuan, S., & Zhou, J. (2012). Adsorption of heavy metal ions using hierarchical CaCO₃–maltose meso/macroporous hybrid materials: Adsorption isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 209–210, 467–477.

- Ma, Y., Deng, Z., Li, Z., Lin, Q., Wu, Y., & Dou, W. (2021). Adsorption characteristics and mechanism for $K_2Ti_4O_9$ whiskers removal of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) cations in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 106236.
- Malekbala, M. R., Hosseini, S., Soltani, S. M., Malekbala, R., Choong, T. S. Y., & Babadi, F. E. (2014). Development, application, and evaluation of artificial neural network in investigating the removal efficiency of acid red 57 by synthesized mesoporous carbon-coated monoliths. *Desalination and Water Treatment*, 56(8), 2246–2257.
- Mallakpour, S. & Tabesh, F. (2019). Tragacanth gum based hydrogel nanocomposites for the adsorption of methylene blue: Comparison of linear and non-linear forms of different adsorption isotherm and kinetics models. *International Journal of Biological Macromolecules*, 133, 754–766.
- Maneerung, T., Liew, J., Dai, Y., Kawi, S., Chong, C., & Wang, C.-H. (2016). Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*, 200, 350–359.
- Marzban, N., Moheb, A., Filonenko, S., Hosseini, S. H., Nouri, M. J., Libra, J. A., & Farru, G. (2021). Intelligent modeling and experimental study on methylene blue adsorption by sodium alginate-kaolin beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 186, 79–91.
- Mason, R. L., Gunst, R. F., & Hess, J. L. (2003). *Statistical design and analysis of experiments*. John Wiley & Sons, Inc., second edition.

- Melilli, G., Yao, J., Chiappone, A., Sangermano, M., & Hakkarainen, M. (2021). Photocurable “all-lignocellulose” derived hydrogel nanocomposites for adsorption of cationic contaminants. *Sustainable Materials and Technologies*, 27, e00243.
- Mendoza-Castillo, D. I., Reynel-Ávila, H. E., Sánchez-Ruiz, F. J., Trejo-Valencia, R., Jaime-Leal, J. E., & Bonilla-Petriciolet, A. (2018). Insights and pitfalls of artificial neural network modeling of competitive multi-metallic adsorption data. *Journal of Molecular Liquids*, 251, 15–27.
- Monte Blanco, S. P. D., Scheufele, F. B., Modenes, A. N., Espinoza-Quinones, F. R., Marin, P., Kroumov, A. D., & Borba, C. E. (2017). Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 307, 466–475.
- Montgomery, D. C. & Runger, G. C. (2003). *Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería*. Limusa Wiley, segunda edición.
- Mu, C., Zhang, Y., Cui, W., Liang, Y., & Zhub, Y. (2017). Removal of bisphenol A over a separation free 3D Ag_3PO_4 -graphene hydrogel via an adsorption-photocatalysis synergy. *Applied Catalysis B: Environmental*, 212, 41–49.
- Nguyen, C. H. & Juang, R.-S. (2019). Efficient removal of methylene blue dye by a hybrid adsorption-photocatalysis process using reduced graphene oxide/titanate nanotube composites for water reuse. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 296–309.
- Obón, J. M., Angosto, J. M., González-Soto, F., Ascuá, A., & Fernández-López, J. A. (2022). Prototyping a spinning adsorber submerged filter for continuous

- removal of wastewater contaminants. *Journal of Water Process Engineering*, 45, 102515.
- Pauletto, P. S., Dotto, G. L., & Salau, N. P. G. (2020a). Optimal artificial neural network design for simultaneous modeling of multicomponent adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 320, 114418.
- Pauletto, P. S., Gonçalves, J. O., Pinto, L. A. A., Dotto, G. L., & Salau, N. P. G. (2020b). Single and competitive dye adsorption onto chitosan-based hybrid hydrogels using artificial neural network modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 560, 722–729.
- Phan, D.-N. & Kim, I.-S. (2020). *Composite nanofibers: Recent progress in adsorptive removal and photocatalytic degradation of dyes*. IntechOpen.
- Piazzoli, A. & Antonelli, M. (2018). Application of the homogeneous surface diffusion model for the prediction of the breakthrough in full-scale GAC filters fed on groundwater. *Process Safety and Environmental Protection*, 117, 286–295.
- Plazinski, W., Rudzinski, W., & Plazinska, A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152, 2–13.
- Qiu, H., Lv, L., cai Pan, B., jian Zhang, Q., ming Zhang, W., & xing Zhang, Q. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 10(5), 716–724.
- Ramutshatsha-Makhwedzha, D., Mavhungu, A., Moropeng, M. L., & Mbaya, R. (2022). Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater. *Heliyon*,

(pp. e09930).

- Rangabhashiyam, S., Anu, N., Nandagopal, M. S. G., & Selvaraju, N. (2014). Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 398–414.
- Rekab, K., Lepeytre, C., Dunanda, M., Dappozze, F., Herrmann, J.-M., & Guillard, C. (2014). H₂O₂ and/or photocatalysis under UV-C irradiation for the removal of EDTA, a chelating agent present in nuclear waste waters. *Applied Catalysis A: General*, 488, 103–110.
- Sacco, O., Vaiano, V., & Matarangolo, M. (2018). ZnO supported on zeolite pellets as efficient catalytic system for the removal of caffeine by adsorption and photocatalysis. *Separation and Purification Technology*, 193, 303–310.
- Sahoo, T. R. & Prelot, B. (2020). *Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology*, (pp. 161–222). Elsevier.
- Sahu, S., Pahi, S., Tripathy, S., Singh, S. K., Behera, A., Sahu, U. K., & Patel, R. K. (2020). Adsorption of methylene blue on chemically modified lychee seed biochar: Dynamic, equilibrium, and thermodynamic study. *Journal of Molecular Liquids*, 315, 113743.
- Salehi, I., Shirani, M., Semnani, A., Hassani, M., & Habibollahi, S. (2016). Comparative study between response surface methodology and artificial neural network for adsorption of crystal violet on magnetic activated carbon. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 41(7), 2611–2621.
- Salvestrini, S., Fenti, A., Chianese, S., Iovino, P., & Musmarra, D. (2020). Diclofenac

- sorption from synthetic water: Kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 104105.
- Sarkar, A. K., Pal, A., Ghorai, S., Mandre, N. R., & Pal, S. (2014). Efficient removal of malachite green dye using biodegradable graft copolymer derived from amylopectin and poly (acrylic acid). *Carbohydrate Polymers*, 111, 108–115.
- Sekulic, M. T., Boskovic, N., Milanovic, M., Letic, N. G., Gligoric, E., & Pap, S. (2019). An insight into the adsorption of three emerging pharmaceutical contaminants on multifunctional carbonous adsorbent: Mechanisms, modelling and metal coadsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 284, 372–382.
- Shah, N. N. A. K., Shamsudin, R., Rahman, R. A., & Adzahan, N. M. (2016). Fruit juice production using ultraviolet pasteurization: A review. *Beverages*, 2.
- Shawon, M. H., Al-Durra, A., & Muyeen, S. M. (2018). *Sensitivity and transient stability analysis of fixed speed wind generator with series dynamic braking resistor*, (pp. 165–194). Elsevier.
- Shin, J., Lee, Y.-G., Lee, S.-H., Kim, S., Ochir, D., Park, Y., Kim, J., & Chon, K. (2020). Single and competitive adsorptions of micropollutants using pristine and alkali-modified biochars from spent coffee grounds. *Journal of Hazardous Materials*, 400, 123102.
- Slimani, R., Ouahabi, I. E., Abidi, F., Haddad, M. E., Regti, A., Laamari, M. R., Antri, S. E., & Lazar, S. (2014). Calcined eggshells as a new biosorbent to remove basic dye from aqueous solutions: Thermodynamics, kinetics, isotherms and error analysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1578–1587.

- Sud, D., Mahajan, G., & Kaur, M. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. *Bioresource Technology*, 99(14), 6017–6027.
- Sumalinog, D. A. G., Capareda, S. C., & de Luna, M. D. G. (2018). Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes. *Journal of Environmental Management*, 210, 255–262.
- Tanzifi, M., Hosseini, S. H., Kiadehi, A. D., Olazar, M., Karimipour, K., Rezaiemehr, R., & Ali, I. (2017). Artificial neural network optimization for methyl orange adsorption onto polyaniline nano-adsorbent: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 244, 189–200.
- Theodoridis, S. (2015). *Neural networks and deep learning*, (pp. 875–936). Elsevier.
- Thi, L.-A. P., Panchangam, S. C., Do, H.-T., & Nguyen, V.-H. (2021). *Prospects and challenges of photocatalysis for degradation and mineralization of antiviral drugs*, (pp. 489–517). Elsevier.
- Vaghetti, J. C. P., Lima, E. C., Royer, B., da Cunha, B. M., Cardoso, N. F., Brasil, J. L., & Dias, S. L. P. (2009). Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 270–280.
- Vergne, M. J., Patras, A., Bhullar, M. S., Shade, L. M., Sasges, M., Rakariyatham, K., Pan, C., & Xiao, H. (2018). UV-C irradiation on the quality of green tea: Effect on catechins, antioxidant activity, and cytotoxicity. *Journal of Food Science*, 0, 1–7.

- Vieira, R. M., Vilela, P. B., Becegato, V. A., & Paulino, A. T. (2018). Chitosan-based hydrogel and chitosan/acid-activated montmorillonite composite hydrogel for the adsorption and removal of Pb^{2+} and Ni^{2+} ions accommodated in aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2713–2723.
- Wadi, V. S., Mittal, H., Fosso-Kankeu, E., Jena, K. K., & Alhassan, S. M. (2020). Mercury removal by porous sulfur copolymers: Adsorption isotherm and kinetics studies. *Colloids and Surfaces A*, 606, 125333.
- Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Huang, H., Zeng, G., Liu, Y., Wang, X., Lin, N., & Qi, Y. (2013). Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn(II) removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 279, 432–440.
- Wang, J. & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156.
- Wang, W., Li, M., & Zeng, Q. (2015). Adsorption of chromium(VI) by strong alkaline anion exchange fiber in a fixed-bed column: Experiments and models fitting and evaluating. *Separation and Purification Technology*, 149, 16–23.
- Worch, E. (2012). *Adsorption kinetics*, (pp. 123–168). De Gruyter.
- Wu, J., Yang, J., Feng, P., Huang, G., Xu, C., & Lin, B. (2020). High-efficiency removal of dyes from wastewater by fully recycling litchi peel biochar. *Chemosphere*, 246, 125734.
- Wu, Z., Zhong, H., Yuan, X., Wang, H., Wang, L., Chen, X., Zeng, G., & Wu, Y. (2014). Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. *Water Research*, 67, 330–344.

- Xiao, R., Wang, S., Li, R., Wang, J. J., & Zhang, Z. (2017). Soil heavy metal contamination and health risks associated with artisanal gold mining in Tongguan, Shaanxi, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 141, 17–24.
- Yao, C. & Chen, T. (2015). A new simplified method for estimating film mass transfer and surface diffusion coefficients from batch adsorption kinetic data. *Chemical Engineering Journal*, 265, 93–99.
- Zarezadeh-Mehrizi, M. & Badiei, A. (2014). Highly efficient removal of basic blue 41 with nanoporous silica. *Water Resources and Industry*, 5, 49–57.
- Zarra, T., Galang, M. G., Ballesteros, F., Belgiorno, V., & Naddeo, V. (2019). Environmental odour management by artificial neural network – A review. *Environment International*, 133, 105189.
- Zhang, X. & Liu, Y. (2021). Concurrent removal of Cu(II), Co(II) and Ni(II) from wastewater by nanostructured layered sodium vanadosilicate: Competitive adsorption kinetics and mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105945.
- Zhao, M., Yuan, Q., Zhang, H., Li, C., Wang, Y., & Wang, W. (2019). Synergy of adsorption and photocatalysis on removal of high-concentration dye by Ag/AgCl/Bi₆O₄(OH)₄(NO₃)₆·H₂O nanocomposite using Bi₁₂O₁₇Cl₂ as bismuthsource. *Journal of Alloys and Compounds*, 782, 1049–1057.
- Zhuang, X., Li, X., Yang, Y., Wang, N., Shang, Y., Zhou, Z., & Wang, J. L. H. (2020). Enhanced sulfamerazine removal via adsorption-photocatalysis using Bi₂O₃-TiO₂/PAC ternary nanoparticles. *Water*, 12(8), 2273.