

**USO DE AKAGANEITAS PURAS SINTETIZADAS SIN Y CON
EDTA PARA ADSORBER METALES PESADOS EN AGUA**

DANIS YESENIA GOMES GIRALDO



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

1 8 0 3

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN FÍSICA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA**

Medellín

2024

USO DE AKAGANEITAS PURAS SINTETIZADAS SIN Y CON EDTA
PARA ADSORBER METALES PESADOS EN AGUA

DANIS YESENIA GOMES GIRALDO

Trabajo de investigación presentado para optar al título de maestría en
Física

Asesor:

Dr. César Augusto Barrero Meneses

Co asesor:

Dra. Karen Edilma García Téllez



FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Medellín

2024

"La vida no es fácil para ninguno de nosotros. Pero ¿qué importa? Hay que perseverar y, sobre todo, tener confianza en uno mismo. Hay que sentirse dotado para realizar algo y que eso debe alcanzarse, cueste lo que cueste."

Curie, E. (1937). *Madame Curie: A Biography*. Traducción de Vincent Sheean.
Garden City, NY: Doubleday, Doran & Co

Agradecimiento

Al finalizar este arduo pero enriquecedor camino académico, deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que, de una u otra manera, contribuyeron a la realización de esta tesis.

En primer lugar, quiero agradecer profundamente a mis profesores, especialmente a la doctora Karen Edilma García Téllez y al doctor César Augusto Barrero Meneses. Su guía incondicional y paciencia inagotable han sido fundamentales para mi formación. Su conocimiento y dedicación han sido una fuente constante de inspiración y motivación. A cada uno de ustedes, les debo no solo la comprensión de complejos conceptos científicos, sino también el desarrollo de un pensamiento crítico y riguroso que llevaré conmigo en mi futura carrera. Gracias por haberme alentado siempre a superar mis propios límites.

A mis padres, mis pilares y primeras fuentes de sabiduría, les dedico un agradecimiento especial. Gracias por darme la vida y por establecer las bases de mi educación con amor y esfuerzo. Su apoyo incondicional, sacrificios y creencia en mi potencial han sido el motor que me ha impulsado a lo largo de este viaje. Ustedes me han enseñado el valor del trabajo duro, la perseverancia y la integridad. Les agradezco por ser mis primeros maestros y por inculcarme valores que han sido esenciales para alcanzar mis metas.

A mis adorables sobrinos, quiero expresarles mi más sincero agradecimiento. Mi esfuerzo y dedicación también han sido para mostrarles que existen buenos caminos por los cuales pueden transitar. Cada uno de ustedes ha sido una motivación constante para mí, y espero que este logro les inspire a perseguir sus sueños con determinación y valentía. Mi deseo es que siempre vean en mí un ejemplo de que, con resiliencia, esfuerzo y dedicación, todo es posible.

A mi amado esposo, quiero expresar mi más profundo agradecimiento por ser la luz de mi camino. Tu amor, entereza y comprensión han sido mi refugio en los momentos más desafiantes. Gracias por estar siempre a mi lado, por tu constante apoyo y por creer en mí incluso cuando yo dudaba. Tu compañía ha sido una fuente de fortaleza y tu alegría, una fuente de inspiración. Eres mi compañero en todos los aspectos de la vida y sin tu presencia, este logro no habría sido posible.

Finalmente, agradezco a todos mis amigos y compañeros de estudios, quienes han compartido conmigo alegrías y desafíos. A todos aquellos que de alguna manera contribuyeron a este proyecto, les estoy eternamente agradecida.

A todos ustedes, mi más sincero agradecimiento por ser parte de este viaje y por ayudarme a alcanzar este importante logro en mi vida.

Contenido

Introducción.....	7
1. Marco teórico.....	8
1.1. Akaganeita	8
1.2. EDTA (ácido etilendiaminotetraacético)	9
1.3. Óxidos de hierro funcionalizados con EDTA.....	10
1.4. Adsorción.....	11
1.4.6. Modelos cinéticos de adsorción	14
1.5. Análisis estadístico	28
1.5.1. Desviación Absoluta Media (MAD)	28
1.5.2. Suma Total de Cuadrados (SStot).....	29
1.5.3. Suma de Errores Absolutos (SAE).....	29
1.5.4. Suma de errores cuadráticos (SSE).....	29
1.5.5. Raíz del error cuadrático medio RMSE	29
1.5.6. Coeficiente de determinación R2	30
1.5.7. Chi-cuadrado χ^2	30
1.5.8. Error Porcentual Absoluto Medio (MAPE).....	30
1.5.9. Error Relativo (RE).....	30
1.5.10. Test de Fisher (FR)	31
1.6. PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN	31
1.7. HIPÓTESIS	31
1.8. OBJETIVO GENERAL.....	31
1.9. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
2. Metodología.....	32
2.1. Síntesis de akaganeita	32
2.1.1. Preparación.....	32
2.1.2. Coprecipitación.	33
2.1.3. Diálisis.....	33
2.1.4. Secado	34
2.2. Caracterización de las muestras	34
2.2.1. Caracterización por DRX	34
2.2.2. Caracterización por IR	35
2.2.3. Caracterización por Espectroscopía Mössbauer.....	35
2.3. Experimentos de Adsorción del Pb.....	35
2.3.2. Recolección	36

2.3.3. Datos de cinéticas experimentales de otros autores	36
2.4. Ajustes de cinéticas.....	36
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
3.1. Difracción de Rayos X.....	38
3.2. Espectroscopia Infrarroja.....	39
3.3. Espectroscopia Mössbauer.....	41
3.4. Análisis de las cinéticas de adsorción.....	43
Conclusiones y Perspectivas.....	64
Referencias.	64

Introducción

La contaminación es la incorporación de materiales nocivos al medio ambiente, conocidos como contaminantes, que pueden ser de origen natural o producidos por la actividad humana¹. Esta contaminación causa grandes problemas para el medio ambiente, especialmente en las zonas urbanas, debido a la mayor concentración de personas, el consumo masivo y, en consecuencia, la generación de más desechos nocivos. Sin embargo, la contaminación también afecta gravemente las zonas rurales y alejadas de la civilización, provocando desastres naturales como el efecto invernadero².

Existen diferentes tipos de contaminación: acústica, lumínica, visual, térmica, hídrica y del suelo³. Entre los contaminantes más directamente relacionados con la contaminación del suelo y del agua se encuentran los metales pesados⁴.

Los metales y metaloides pesados se definen por su alto peso atómico o alta densidad. Entre ellos se encuentran: Titanio (Ti), Manganeseo (Mn), Mercurio (Hg), Arsénico (As), Antimonio (Sb) y Plomo (Pb), entre otros. La contaminación por metales pesados se debe principalmente a las actividades humanas que transforman el medio ambiente, como la lixiviación, la minería, las fundiciones y las industrias basadas en minerales. También se debe al uso de metales pesados en la agricultura, presentes en pesticidas, insecticidas y fertilizantes³. Por ejemplo, el análisis de estudios sobre metales pesados en zonas agrícolas de Colombia muestra que el plomo (Pb) es el segundo metal pesado de interés debido a su alta contaminación y efectos adversos⁵. En Medellín, se encuentra el caso del biosólido, un lodo residual del proceso de descontaminación del agua en la planta de San Fernando. Este lodo, utilizado como abono barato por su contenido de nutrientes, presenta metales pesados, incluyendo plomo, con una concentración de 125.43 ppm. La Agencia de Protección Ambiental (EPA) permite una concentración máxima de plomo de 840 ppm⁶. La Organización Mundial de la Salud advierte que el plomo es una sustancia tóxica acumulativa que afecta diversos órganos y que no existe un nivel de exposición seguro⁷.

Por lo anterior, cualquier esfuerzo para reducir la concentración de metales pesados en el ambiente es crucial. En la búsqueda de un adsorbente eficaz, queremos estudiar la akaganeita sintetizada en ausencia y en presencia de EDTA. La akaganeita, con fórmula química $\beta\text{-Fe}^{3+}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})$, se ha utilizado como adsorbente para eliminar iones tóxicos de aguas contaminadas y corrientes de desechos nucleares, debido a su capacidad de intercambio iónico, su estructura con túneles y su gran área superficial⁸. El EDTA se adhiere a los iones de ciertos metales como el calcio, magnesio, plomo y hierro, formando quelatos⁹. Aunque la akaganeita ya se ha sintetizado con EDTA¹⁰, aún no ha sido utilizada para adsorber plomo. De otra parte, en trabajos previos se han utilizado 6 ecuaciones y dos criterios estadísticos⁸ o 22 ecuaciones y 2 criterios estadísticos¹¹, para modelar y entender las cinéticas de absorción de otros metales pesados utilizando akaganeitas. Sin embargo, existen más modelos recientemente publicados y más criterios estadísticos, que aún no han sido aplicados a estos mismos datos experimentales.

En esta investigación se comparan las capacidades de adsorción del plomo en agua por akaganeita sintetizada en ausencia y en presencia de EDTA, y adicionalmente se aplican 30 ecuaciones de cinéticas de adsorción para los datos experimentales obtenidos en este trabajo y en trabajos publicados para otros contaminantes por otros autores. Para comprobar cuáles de los modelos son los que mejor describen las cinéticas experimentales de adsorción se utilizarán 5 métodos de análisis estadístico.

1. Marco teórico

1.1. Akaganeita

La akaganeíta es un oxi-hidróxido de hierro, de forma estructural del tipo hollandita, con espacios en los túneles ocupados por cloruros. A gran escala, tiene una apariencia de polvo de grano muy fino¹². El sistema cristalino de la akaganeíta, con fórmula química $Fe^{3+}(O, OH, Cl)$, es monoclinico, grupo espacial $I2/m$, con parámetros de celda a , b , c , α , β y γ mostrados en la Tabla 1¹². La estructura cristalina mostrada en la Figura 1 está conformada por cadenas dobles de octaedros enlazados entre sí por sus bordes para formar una red cristalina tridimensional que contiene túneles donde se encuentran los iones de cloro¹³. El cloro estructural, que se encuentra en los túneles, es necesario para estabilizar la estructura cristalográfica. De los tres sitios cristalográficos disponibles en los túneles para ser ocupados por el cloro, solo dos están llenos, mientras que el otro sitio está vacante¹³.

Tabla 1. Parámetros de celda de la akaganeita pura tomado de CIF 9002990.

Akaganeita	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
CIF	10.587	3.0311	10.515	90	90.03	90

Por una parte, se ha reportado que hay una secuencia de ordenamiento de los cloros en los sitios disponibles en los túneles^{12,13}, mientras que otros mencionan un ordenamiento aleatorio¹⁴. El cloro estructural es importante porque este anión estabiliza la estructura de la akaganeita y permite realizar intercambios aniónicos⁸. No obstante, no solo a través de este proceso se pueden adherir otros elementos o compuestos a la akaganeita, sino también en su superficie, debido a que posee una gran área superficial específica¹³.

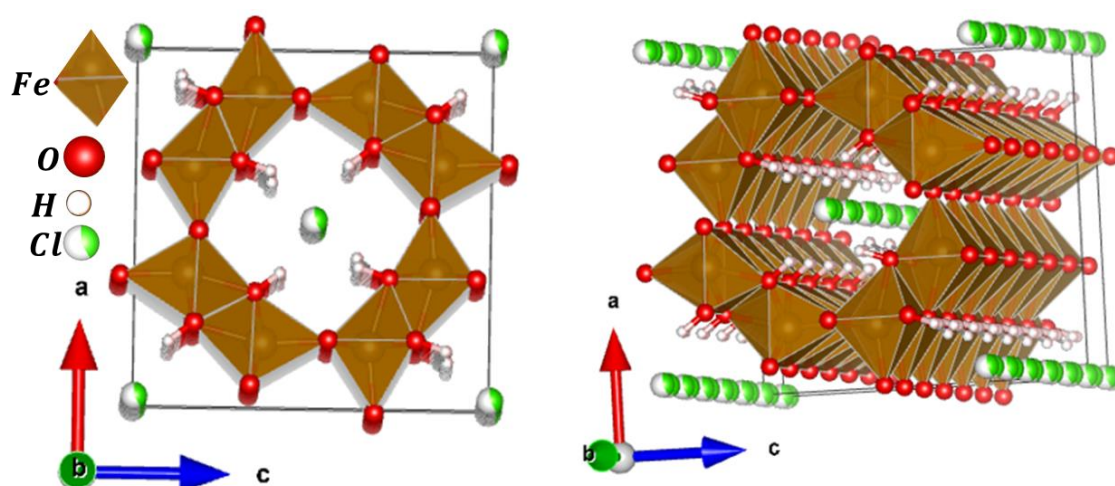


Figura 1. Estructura cristalográfica de la akaganeita pura realizado con VESTA⁶⁶ utilizando los datos de CIF 9002990.

1.2. EDTA (ácido etilendiaminotetraacético)

Es un ácido utilizado en química y biomedicina, su fórmula química es $C_{10}H_{16}N_2O_8$, y suele encontrarse en forma de sal disódica (Na_2EDTA)¹⁵. Este tiene dos propiedades que lo distinguen: polianiónico y quelación, que se explicarán a continuación¹⁶:

Polianiónico: En soluciones acuosas, el EDTA puede perder protones, convirtiéndose en una molécula altamente cargada negativamente, lo que le permite formar complejos con cationes metálicos¹⁵.

Quelación: El EDTA es conocido por su capacidad de quelar (formar complejos) con iones metálicos (ver Figura 2), lo que implica que puede "atrapar" y estabilizar estos iones¹⁵.

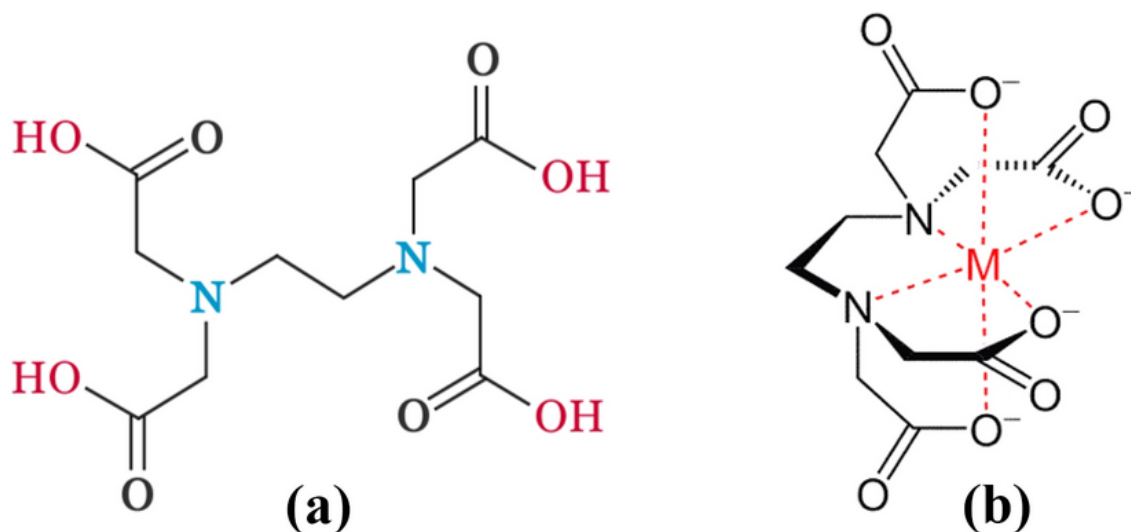


Figura 2. (a) Estructura del EDTA **(b)** Formación del complejo EDTA con iones metálicos M

El EDTA tiene seis sitios donantes de electrones (dos grupos amina y cuatro grupos carboxilato) que pueden coordinarse con un ion metálico central⁹. A continuación, se describe cómo se forma un complejo¹⁶:

- Coordinación de grupos donantes: Los dos grupos amina y los cuatro grupos carboxilato del EDTA se coordinan con un ion metálico central, como Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , entre otros¹⁶.
- Estructura de Anillo: La molécula de EDTA envuelve al ion metálico (ver Figura 2), formando un complejo en el que el ion metálico está en el centro, coordinado con los seis átomos donantes del EDTA¹⁷. Este tipo de estructura se conoce como quelato¹⁶.
- Estabilidad del Complejo: La formación de estos complejos es muy estable debido a la naturaleza multidentada (capaz de donar múltiples pares de electrones) del EDTA. Esta estabilidad es útil para enlazar iones metálicos y prevenir reacciones no deseadas¹⁶.

1.3. Óxidos de hierro funcionalizados con EDTA

Se ha demostrado que las nanopartículas de maghemita $\gamma - Fe_2O_3$ funcionalizadas con EDTA se comportan como un sistema magnético tipo tricapa, formado por un núcleo de grano en estado ferrimagnético tipo espinela, actuando como espaciador y cubierta de la capa de hidróxido de hierro¹⁷. Una gran fracción de esta fina capa resulta en una importante fracción de espín inclinado, produciendo un alto efecto de polarización de intercambio y una gran superficie específica que adsorbe una cantidad notable de iones Pb(II). Basado en lo anterior, se propone una forma estructural del óxido de hierro funcionalizado con EDTA como el mostrado en la Figura 3¹⁷.

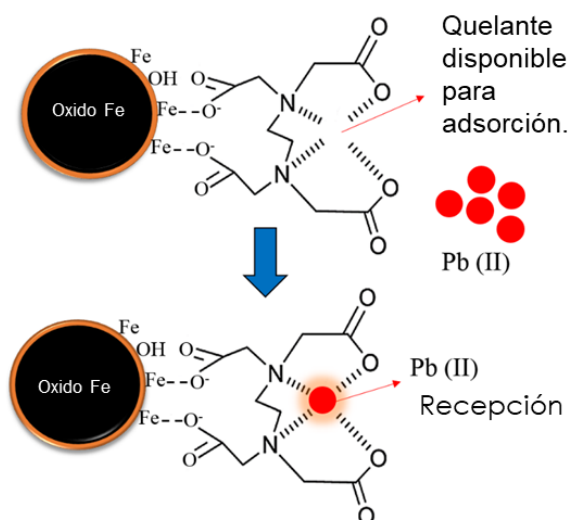


Figura 3. Mecanismo para la adsorción de Pb (II) en nanopartículas de hierro funcionalizadas con EDTA (Figura tomada de Ramos-Guivar et al.¹⁷)

Mohapatra et al.¹⁰ desarrollaron un método de síntesis por medio de coprecipitación en un solo recipiente para obtener akaganeita nanofásica y monofásica pura de alta superficie a través de una técnica mediada por quelación, reduciendo así el tiempo de preparación. El agente quelante utilizado fue ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y amoníaco como agente precipitante¹⁰. Los patrones DRX de este tipo de muestras y un espectro infrarrojo se muestran en las Figuras 4 y 5, respectivamente.

Se ha propuesto que la reacción de hidrólisis del cloruro de Fe (III) en una solución de EDTA es responsable de la formación de la fase nanoestructurada de akaganeita. El EDTA, actuando como un ligando hexa-dentado, juega un papel crucial en la formación de cristales octaédricos al coordinarse con el ion metálico y permitir la transformación gradual de $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ a $\beta - FeOOH$. La inhibición estérica en el complejo favorece la hidrólisis en el plano, resultando en la formación de escamas de $\beta - FeOOH$. Por tanto, el precursor $[Fe(EDTA)_3]$ es vital para la alineación de nano-barras de akaganeita¹⁰.

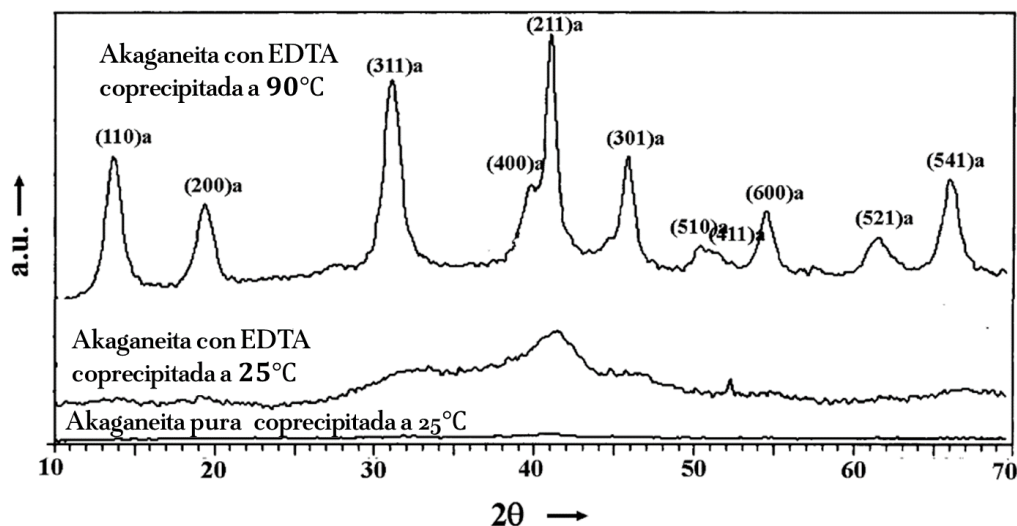


Figura 4. Patrones DRX de tres muestras de akaganeita sintetizadas a condiciones diferentes: la primera se sintetiza con EDTA y se co-precipita con amoniaco a temperatura de noventa grados Celsius, la segunda se sintetiza con EDTA y se co-precipita con amoniaco a temperatura ambiente, por último, la que se sintetiza sin EDTA y se co-precipita con amoniaco a temperatura ambiente. (Figura tomada de Mohapatra et al.¹⁰)

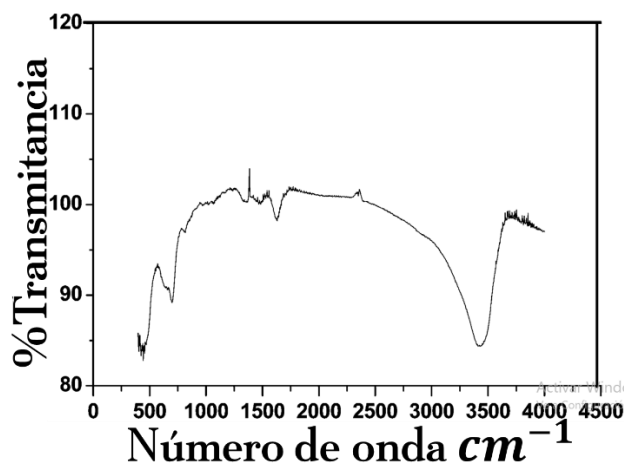


Figura 5. Espectro infrarrojo de akaganeita sintetizada con EDTA y coprecipitada con amoniaco a temperatura ambiente. (Figura tomada de Mohapatra et al.¹⁰)

1.4. Adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual átomos, moléculas o iones de un gas, líquido o sólido disuelto se adhieren a una superficie sólida¹⁸. Este proceso tiene las siguientes fases¹⁹ (Ver Figura 6):

Interior y superficie del adsorbente: El adsorbente es el sólido que tiene la capacidad de atraer y retener átomos, moléculas o iones (adsorbato). Si la superficie del adsorbente es lisa y sin poros, todas las moléculas de la primera capa adsorbida se adhieren a los sitios activos de la superficie, los cuales tienen la misma energía. En cambio, si el adsorbente es un sólido poroso, las moléculas adsorbidas se alojan dentro de los poros específicos del material, creando una película de adsorbato en el adsorbente. La capa o película puede ser energéticamente homogénea, es decir, está condicionada por la

superficie y generalmente ocurre en el caso de adsorbentes que son no porosos, o energéticamente heterogénea, lo cual es característico de los adsorbentes porosos¹⁹.

Interfaz: Si la adsorción sucede en un medio acuoso, esta es la película delgada que se encuentra entre el sólido adsorbente y el medio líquido que lo rodea. Esta película crea un medio de contacto entre el adsorbente (sólido) y el adsorbato (las moléculas, átomos o iones que son adsorbidos). Esta región es crucial en el proceso de adsorción, ya que es donde ocurre la interacción entre el adsorbente y el adsorbato. En esta interfaz se ubican las primeras partículas adsorbidas, creando una monocapa sobre la cual se sitúan sucesivas capas mono-moleculares¹⁹.

Fase líquida: Es la solución acuosa donde se encuentran los adsorbatos (las moléculas, átomos o iones que son adsorbidos)¹⁹.

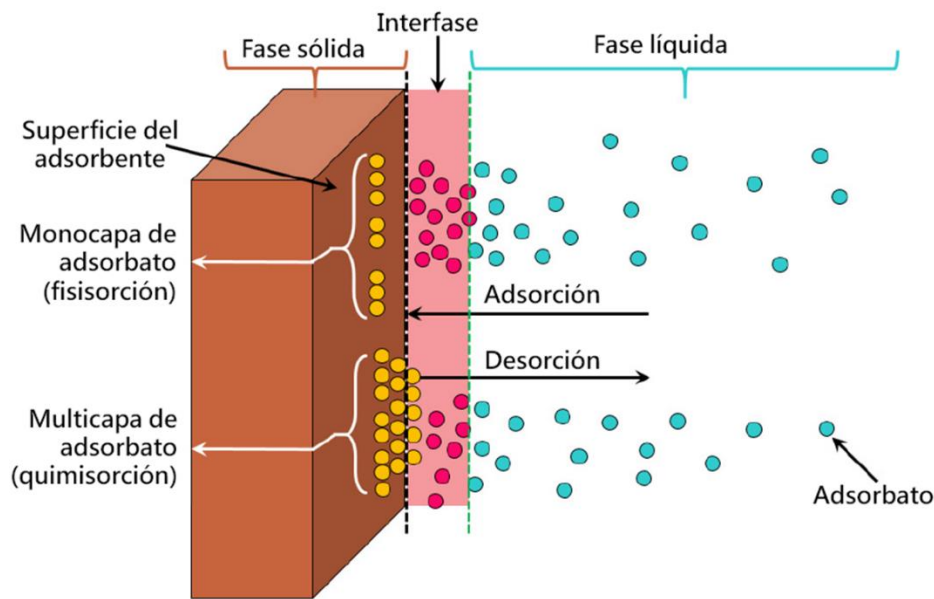


Figura 6. Esquema de las fases en el proceso de adsorción. (Figura tomada de Lima et al.²⁰)

La energía de las uniones entre el adsorbato y el adsorbente puede ser²¹:

Física (Fisisorción): La fisisorción se basa en fuerzas de van der Waals, que son fuerzas intermoleculares débiles. Este tipo de adsorción es generalmente reversible, y la cantidad de adsorción disminuye con el aumento de la temperatura²¹.

Química (Quimisorción): La quimisorción implica la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente. Este proceso suele ser irreversible, y la cantidad de adsorción puede aumentar con la temperatura hasta cierto punto, ya que se trata de una reacción química²¹.

La adsorción se puede representar mediante la transferencia de masas. Esta describe cómo las moléculas del adsorbato se mueven desde la fase fluida hasta la superficie del adsorbente y se adhieren a ella¹⁸. Este proceso involucra varias etapas que son fundamentales para entender y optimizar los sistemas de adsorción. Las etapas del mecanismo de transferencia de masas son²⁰ (ver Figura 7):

1. Transferencia de masa del adsorbato, desde la solución hacia la capa externa que cubre el adsorbente: Las moléculas del adsorbato se desplazan desde el interior de la fase fluida hasta la proximidad del adsorbente²⁰.

2. Difusión externa: Una vez cerca del adsorbente, las moléculas deben atravesar una capa límite estacionaria de fluido que rodea al adsorbente (interfase).
3. Adsorción en la superficie externa del adsorbente: Las moléculas del adsorbato se adhieren a los sitios activos en la superficie del adsorbente²⁰.
4. Difusión interna: Las moléculas del adsorbato se difunden a través de los poros del adsorbente²⁰.
5. Adhesión del adsorbato sobre los sitios activos en los poros del adsorbente²⁰.

En ocasiones, durante el proceso de adsorción, también ocurre desorción debido a varias razones que afectan el equilibrio dinámico entre las moléculas adsorbidas y la fase fluida circundante, algunas de estas pueden ser por²¹:

- Naturaleza de la Adsorción Física: En la fisisorción (adsorción física), las fuerzas de van der Waals que mantienen las moléculas adsorbidas a la superficie del adsorbente son relativamente débiles. Como resultado, las moléculas pueden desorberse fácilmente, alcanzando un equilibrio donde la tasa de adsorción es igual a la tasa de desorción²¹.
- Temperatura: A temperaturas más altas, las moléculas adsorbidas ganan energía cinética, lo que aumenta la probabilidad de que escapen de la superficie del adsorbente, promoviendo la desorción²¹.
- Concentración del Adsorbato: Si la concentración del adsorbato en la fase fluida disminuye, puede aumentar la desorción para equilibrar las concentraciones entre la fase adsorbida y la fase fluida²¹.
- Presión: En sistemas gaseosos, una disminución de la presión puede facilitar la desorción de las moléculas adsorbidas²¹.
- Interacciones Competitivas: La presencia de múltiples especies de adsorbatos puede resultar en desorción competitiva, donde una especie de adsorbato adsorbido es desplazada por otra con mayor afinidad por el adsorbente²¹.

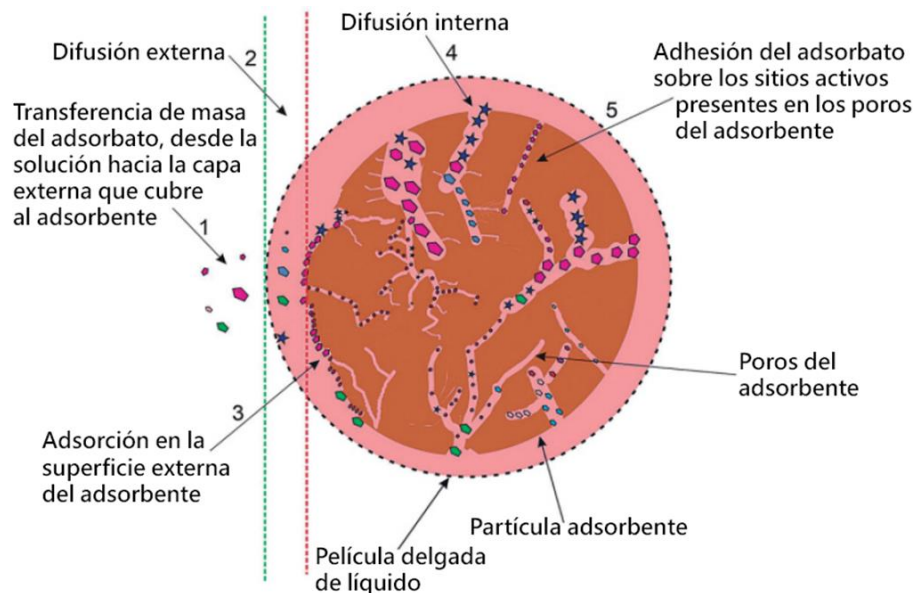


Figura 7. Esquema de las etapas en el proceso de adsorción. (Figura tomada de Lima et al.²⁰)

1.4.6. Modelos cinéticos de adsorción

1.4.6.1. Boyd

La cinética de Boyd es un tipo de cinética de adsorción que puede considerarse como una combinación de difusión intraparticular y difusión en película externa. Por lo tanto, se clasifica como una cinética de orden intermedio²². Este modelo es utilizado para describir la cinética de adsorción en sistemas donde la velocidad de adsorción está limitada por la transferencia de masa entre la fase líquida y la superficie del adsorbente. Y se basa en la ecuación de difusión en una geometría esférica y proporciona una relación entre la cantidad de adsorbato adsorbida y el tiempo de adsorción. La ecuación del modelo de adsorción de Boyd es la siguiente²³:

$$q_t = q_e(1 - e^{-\frac{R}{2.303}t}) \quad (1)$$

Donde: q_t es la cantidad de adsorbato adsorbido en un tiempo t , q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio, $R = \frac{D_l}{r_0 \Delta r k}$ es un parámetro constante que depende de D_l la constante de difusión del líquido, r_0 radio del adsorbente puro (sin adsorber contaminante), $\Delta r = r - r_0$ es el espesor de la película delgada de líquido que rodea a la partícula y por último la distribución eficiente $k = \frac{C_s^e}{C_l^e}$ que es razón de las concentraciones en el estado de equilibrio del sólido (adsorbente y material adsorbido) y la concentración del contaminante que queda restante en el líquido, el número 2.303 sigue la lógica de conversión entre logaritmos para ajustar la tasa de difusión con base en datos experimentales expresados en términos de logaritmo decimal.

1.4.6.2. Crank

Es una cinética de adsorción de difusión intrapartícula. Esto significa que el proceso de adsorción está dominado por la difusión del adsorbato dentro de la matriz porosa del adsorbente²³. Este modelo se deriva de una ecuación diferencial de difusión que describe cómo la concentración de adsorbato cambia en función del tiempo y de la posición dentro del adsorbente de la forma:

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

Donde: D_s es la difusión superficial, r es la distancia en la dirección radial desde el centro de la partícula de adsorbente que cambia en el tiempo, de tal forma que la derivada $\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_t}{\partial r} \right)$, representa la tasa de cambio de la concentración con respecto a la distancia en la dirección r ²⁵.

Para sistemas esféricos como partículas de adsorbente, la ecuación diferencial se simplifica utilizando coordenadas esféricas y se pueden aplicar técnicas de separación de variables para obtener soluciones analíticas²⁶. La solución resultante se utiliza para derivar la ecuación de adsorción de Crank, que proporciona una relación entre la cantidad de adsorbato adsorbida y el tiempo de adsorción²⁵:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp\left(-\frac{D_s n^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \quad (3)$$

Donde R es el radio del adsorbente.

En este modelo la suma infinita representa la contribución de los modos de difusión para todos los posibles valores de n (modos radiales)²⁶.

1.4.6.3. Crank tiempos cortos

Para hallar la solución de la cinética de Crank tiempos cortos se propone que la concentración de adsorbato en la partícula alcanza un estado estacionario cuando el tiempo tiende a ser muy corto²⁵. Usando así una aproximación de primer orden de la función exponencial e^{-x} para $x \ll 1$ que es $e^{-x} \approx 1 - x$:

$$\frac{q_t}{q_e} = 6 \left(\frac{D_s t}{R^2}\right)^{1/2} \left[\pi^{-1/2} - \frac{1}{2} \left(\frac{D_s t}{R^2}\right)^{1/2} \right] \quad (4)$$

Por lo tanto, en tiempos cortos, la cantidad de adsorbato adsorbida aumenta aproximadamente de manera lineal con el tiempo, aunque no perfectamente lineal debido a la presencia del término $\pi^{-1/2}$ que introduce una pequeña desviación. El coeficiente de pendiente está determinado por el coeficiente de difusión D_s y el radio de la partícula R .

1.4.6.4. Crank simplificado de tiempos cortos

Este modelo simplificado es útil para describir la cinética de adsorción en tiempos cortos, $\left(\frac{D_s t}{R^2}\right)^{1/2} \ll 1$, donde la difusión en la superficie del adsorbente es el proceso limitante y la difusión intrapartícula aún no ha tenido un efecto significativo, por tanto, la cantidad adsorbida en el equilibrio se hace despreciable teniendo la forma²⁷:

$$\frac{q_t}{q_e} = 6 \left(\frac{D_s}{\pi R^2}\right)^{1/2} t^{1/2} \quad (5)$$

La raíz cuadrada de $\frac{D_s}{\pi R^2}$, representa la velocidad de adsorción inicial, que es proporcional al coeficiente de difusión superficial y el radio del adsorbente, y está relacionada con la difusión del adsorbato en la superficie del adsorbente. El término $t^{1/2}$ representa cómo la cantidad adsorbida aumenta con el tiempo de manera no lineal²⁵.

1.4.6.5. Crank tiempos largos

Para hallar la solución de la cinética de Crank tiempos largos se sugiere que la concentración de adsorbato en la partícula alcanza un estado estacionario cuando el tiempo tiende a infinito, aproximando la serie infinita a una suma finita. En particular, la aproximación para tiempos largos teniendo así²³:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) e^{-\frac{D_s \pi^2 t}{R^2}} \quad (6)$$

Esta aproximación se obtiene considerando solo el primer término de la serie infinita y es válida únicamente para tiempos largos²⁸. $\left(\frac{D_s n^2 \pi^2 t}{R^2} \gg 1\right)$. Esta es la forma simplificada

de la ecuación de adsorción de Crank que se utiliza comúnmente para describir la cinética de adsorción en sistemas donde la difusión intrapartícula es el proceso limitante²⁹.

Es útil en el diseño de procesos donde se necesita prever la dinámica de adsorción para optimizar las condiciones operativas y el tamaño del adsorbente³⁰.

1.4.6.6. Weber y Morris

Se clasifica como una cinética de pseudo-segundo orden debido a la relación lineal entre la cantidad de adsorbato adsorbida y una función específica del tiempo elevada a una potencia fraccionaria, siendo una simplificación que describe cómo la cantidad de adsorbato adsorbida varía con el tiempo en sistemas donde la adsorción está controlada por la difusión en la película líquida que rodea las partículas de adsorbente²³.

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

Donde: k es una constante de difusividad intrapartícula, C es una medida de la resistencia a la transferencia de masa y su valor proporciona información sobre el espesor de la película líquida²⁵.

1.4.6.7. Bangham

Este modelo asume que la tasa de adsorción está influenciada por la estructura porosa del adsorbente³¹. Matemáticamente, se expresa a menudo en la forma:

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

También puede entenderse como la generalización del modelo de Weber y Morris³², donde k es la constante de capacidad de adsorción, y ϑ refleja la heterogeneidad de los sitios de adsorción.

Este es especialmente relevante en estudios de adsorción donde las interacciones entre las moléculas del adsorbato y los sitios de adsorción son complejas y varían a lo largo del tiempo³³.

1.4.6.8. Orden cero

Este se utiliza para describir la adsorción donde la tasa de adsorción es constante y no depende de la concentración del adsorbato en la solución³⁴. Es particularmente útil cuando se tiene una alta concentración de adsorbato, ya que en este caso la cantidad de adsorbato en la solución es lo suficientemente grande como para que los sitios de adsorción se llenen a un ritmo constante³⁵. Este se expresa de la forma:

$$q_t = q_e + k_0t \quad (9)$$

Donde k_0 es la tasa constante de adsorción. Este modelo también puede ser aplicable cuando la concentración del adsorbato es muy baja pero los sitios de adsorción son abundantes. En este caso, la probabilidad de que una molécula de adsorbato encuentre un sitio libre se mantiene constante, ya que el número de sitios disponibles no cambia significativamente a lo largo del tiempo³⁵.

1.4.6.9. Primer orden

Este modelo se ajusta bien cuando la tasa de adsorción es proporcional a la cantidad de adsorbato presente en el equilibrio²³, y el adsorbato disminuye rápidamente con el tiempo de manera exponencial directa³⁵, así:

$$q_t = q_e e^{-k_1 t} \quad (10)$$

Donde k_1 es la constante de la tasa de adsorción de primer orden.

1.4.6.10. Segundo orden

En este modelo, a medida que pasa el tiempo t , la cantidad de adsorbato adsorbido q_t aumenta, acercándose asintóticamente a la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e ²³. Este tiene la forma:

$$q_t = \frac{q_e}{1 + q_e k_2 t} \quad (11)$$

Donde k_2 es la constante de la tasa de adsorción de segundo orden. En este modelo, la velocidad de adsorción es inicialmente rápida debido a la alta concentración de adsorbato disponible, pero disminuye gradualmente conforme se reduce la cantidad de adsorbato en la solución. El término t en el denominador asegura que a medida que el tiempo aumenta, la tasa de adsorción se ralentiza, acercándose al equilibrio cuando t es muy grande²³.

1.4.6.11. Tercer orden

Este modelo puede ser aplicable en sistemas donde hay múltiples interacciones moleculares o reacciones químicas sucediendo durante la reacción de adsorción³⁵. Este modelo tiene la siguiente forma:

$$q_t = \left(\frac{1}{\frac{1}{q_e^2} + k_3 t} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Donde k_3 , es la constante de la tasa de adsorción de tercer orden.

1.4.6.12. Pseudo primer orden

El modelo cinético de adsorción de pseudo primer orden se basa en la idea de que la velocidad de adsorción es proporcional a la cantidad de adsorbato disponible que no ha sido adsorbido. Este modelo se puede derivar de una reacción no reversible del tipo $S + M \rightarrow MS$, donde S representa el sitio de adsorción en el adsorbente, M es la molécula del adsorbato, y MS es el complejo adsorbido²⁵.

La tasa de adsorción $\left(\frac{dq_t}{dt}\right)$ es proporcional a la concentración del adsorbato no adsorbido y la cantidad de sitios de adsorción disponibles $(q_e - q_t)$. Se puede expresar como²⁶:

$$\frac{dq_t}{dt} = k'_{ad}(q_e - q_t) \quad (13)$$

Donde k'_{ad} es la constante de la tasa de pseudoadsorción. Al Resolver la ecuación (13) en la condición de frontera con $q_t = 0$ y $t = 0$, se obtiene²⁶:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k'_{ad}t}) \quad (14)$$

Esta ecuación cinética se basa en cinco supuestos²⁵.

1. La adsorción solo ocurre en sitios localizados y no implica interacción entre los iones absorbidos.
2. La energía de adsorción no depende de la cobertura de la superficie.
3. la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de adsorbatos sobre la superficie del adsorbente.
4. La concentración de M se considera constante.
5. La adsorción de iones metálicos en los sitios de adsorción se rige por una ecuación de velocidad de primer orden.

1.4.6.13. Pseudo segundo orden

Se basa en la suposición de que la velocidad de adsorción es proporcional al cuadrado de la cantidad de adsorbato no adsorbido y se puede describir mediante la ecuación no reversible $2S + M \rightarrow M(S)_2$, donde $M(S)_2$ es el complejo formado cuando una molécula de adsorbato M se adhiere a dos sitios de adsorción S ²⁵.

En este la tasa de adsorción $\left(\frac{dq_t}{dt}\right)$, es proporcional al cuadrado de la cantidad de adsorbato no adsorbido, de la siguiente forma³⁶:

$$\frac{dq_t}{dt} = k'_{ad}(q_e - q_t)^2 \quad (15)$$

Al resolver la ecuación (15) en la condición de frontera con $q_t = 0$ y $t = 0$, se obtiene²⁶:

$$q_t = \frac{k'_{ad}q_e^2 t}{1+k'_{ad}q_e t} \quad (16)$$

1.4.6.14. Mixto de primer y segundo orden

Este modelo combina características de los modelos de cinética de primer orden y segundo orden, proporcionando una descripción más precisa para ciertos sistemas de adsorción³⁷. Donde la tasa de adsorción $\left(\frac{dq_t}{dt}\right)$, es combinación de las ecuaciones (13) y (15) así³⁸:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) + k'_{ad}(q_e - q_t)^2 \quad (17)$$

Reorganizando se tiene³⁸:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{k}{1-f_2}(1 - F)(1 - f_2 F) \quad (18)$$

Donde $f_2 = \frac{k'_{ad}q_e}{k+k'_{ad}q_e}$: determina la proporción de la cinética de tipo de segundo orden, y $F = \frac{q_t}{q_e}$: es el progreso de la tasa de adsorción³⁸.

Cuando f_2 es pequeño, el modelo se aproxima a una cinética de primer orden ecuación (14), que es generalmente utilizada para sistemas donde la tasa de adsorción es proporcional a la diferencia entre la concentración del adsorbato en el equilibrio y en el tiempo t ³⁷. Pero cuando f_2 es muy grande, el modelo se ajusta a una cinética de segundo orden ecuación (16)³⁷. Integrando la ecuación (18) y haciendo las sustituciones adecuadas se obtiene³⁹:

$$q_t = q_e \frac{1 - \exp(-kt)}{1 - f_2 \exp(-kt)} \quad (19)$$

1.4.6.15. Pseudo orden n

Proporciona una descripción general de los procesos de adsorción donde la velocidad de adsorción es proporcional a la potencia n de la cantidad de adsorbato no adsorbido³⁹. Se puede describir mediante una reacción no reversible del tipo: $nS + M \rightarrow M(S)_n$, donde $M(S)_n$ es el complejo formado cuando una molécula de adsorbato M se adhiere a n sitios de adsorción S ²⁵. La tasa de adsorción tiene la forma general:

$$\frac{dq_t}{dt} = k'_{ad}(q_e - q_t)^n \quad (17)$$

Al resolver la ecuación (17) en la condición de frontera con $q_t = 0$ y $t = 0$, se obtiene²⁶:

$$q_t = q_e - \left[(n-1)k_n t + q_e^{(1-n)} \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (18)$$

La ecuación (18) es una herramienta flexible para ajustar datos experimentales de adsorción en sistemas complejos. Permite capturar comportamientos cinéticos que no se ajustan adecuadamente a modelos de primer o segundo orden, proporcionando una mejor comprensión de los mecanismos de adsorción²⁵.

1.4.6.16. Modificado pseudo orden n

Es un ajuste alternativo de los modelos cinéticos tradicionales que permite una mayor flexibilidad en la descripción de los procesos de adsorción, especialmente en sistemas complejos donde la cinética no se ajusta bien a los modelos de orden entero. En este modelo la tasa de adsorción es³⁸:

$$\frac{dq_t}{dt} = k \left(\frac{q_e^{n-1}}{q_t^{n-1}} \right) (q_e^n - q_t^n) \quad (19)$$

O

$$\frac{dq_t}{dt} = k' \frac{q_e^n - q_t^n}{q_t^{n-1}} \quad (20)$$

Donde n es una constante y $k' = kq_e^{n-1}$. Al resolver la ecuación (20) en condiciones de frontera $q_t = 0$ y $t = 0$, se obtiene³⁸:

$$q_t = q_e(1 - e^{-nk't})^{1/n} \quad (21)$$

1.4.6.17. Elovich

De igual forma que el pseudo primer orden, la cinética de Elovich se puede derivar de una reacción no reversible del tipo $S + M \rightarrow MS$, pero en este caso, la concentración de M se considera constante²⁵. Esta cinética se usa para describir la eliminación de iones metálicos, donde la adsorción solo ocurre en sitios localizados. También existe interacción entre los iones adsorbidos y la energía de adsorción aumenta linealmente con la cobertura de la superficie⁴⁰.

Si la adsorción de iones metálicos es insignificante y equivalente a una adsorción de iones metálicos regida por una ecuación de velocidad de orden cero, entonces, la tasa de adsorción se puede escribir como²⁵:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (22)$$

Al resolver la ecuación (22) en la condición de frontera con $q_t = 0$ y $t = 0$, se obtiene⁴³:

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \text{Ln}(1 + \alpha\beta t) \quad (23)$$

Donde α está relacionada con la tasa de adsorción inicial, mientras que β es una constante relacionada con el grado de cobertura de la superficie y la energía de activación para la quimisorción. β modula cómo se desacelera la adsorción a medida que los sitios adsorbentes se saturan o pierden actividad. Un valor alto de β indica que la adsorción disminuye rápidamente después de un tiempo inicial.

Este modelo describe la cinética de adsorción en sistemas heterogéneos. La forma logarítmica permite capturar la disminución de la velocidad de adsorción con el tiempo debido al aumento de la cobertura superficial del adsorbente⁴¹.

1.4.6.18. Elovich simplificado.

Este modelo mejora el ajuste siempre que $1 \ll \alpha\beta t$, haciéndose más apropiado para cuando los tiempos de la reacción de adsorción son muy amplios⁴⁰. Por tanto, el término uno se hace insignificante en el modelo y la ecuación (23) toma la forma²⁵:

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \text{Ln}(\alpha\beta t) \quad (24)$$

1.4.6.19. Langmuir

Este modelo describe la cinética de eliminación de iones metálicos mediante la ecuación reversible $S + M \rightleftharpoons MS$ ²⁵. En esta reacción no solo existe el proceso de adsorción, sino también el de desorción. De tal forma, hay un equilibrio dinámico entre estos dos procesos, asociados a una velocidad constante de adsorción k'_{ad} y una velocidad constante de desorción k_d ⁴². La tasa de adsorción y desorción se puede escribir como²⁵:

$$\frac{dq_t}{dt} = k'_{ad}(q_e - q_t) - k_d q_t \quad (25)$$

Al resolver la ecuación (25) en la condición de frontera con $q_t = 0$ y $t = 0$, se obtiene²⁵:

$$q_t = q_e \left(\frac{k'_{ad}}{k'_{ad} + k_d} \right) (1 - e^{-(k'_{ad} + k_d)t}) \quad (26)$$

Este modelo describe sistemas donde la velocidad de adsorción y desorción siguen una relación dinámica⁴².

1.4.6.20. Avrami

Este modelo originalmente se desarrolló para describir la cinética de cristalización, pero se ha adaptado para procesos de adsorción³⁷. Se deriva considerando la fracción de cobertura superficial y los mecanismos de nucleación y crecimiento de las capas adsorbidas, de tal forma que la tasa de sorción se puede escribir como⁴³:

$$\frac{dq_t}{dt} = k'_{av} t^{n_{av}-1} (q_e - q_t) \quad (27)$$

Al resolver la ecuación (27) en la condición de frontera con $q_t = 0$, $t = 0$ y haciendo $k'_{av} = (k_{av})^{n_{av}}$, se obtiene⁴³:

$$q_t = q_e \left[1 - \exp\left(-\frac{(k_{av}t)^{n_{av}}}{n_{av}}\right) \right] \quad (28)$$

Donde k_{av} es la constante de velocidad de Avrami, y n_{av} está relacionado con el mecanismo de interacción y la región en la que tiene lugar un proceso cinético determinado⁴³.

1.4.6.21. Tangente hiperbólico

Este modelo se deriva al considerar que la tasa de adsorción está gobernada por una función hiperbólica como las mostradas en la Figura 8, esta gráfica tiene un comportamiento similar a las curvas cinéticas de adsorción⁴⁴. Además, queda claro que el valor de $\tanh(x)$ se acerca a la unidad, a medida que el valor de x se vuelve lo suficientemente grande⁴⁵.

Finción tangente hiperbólica

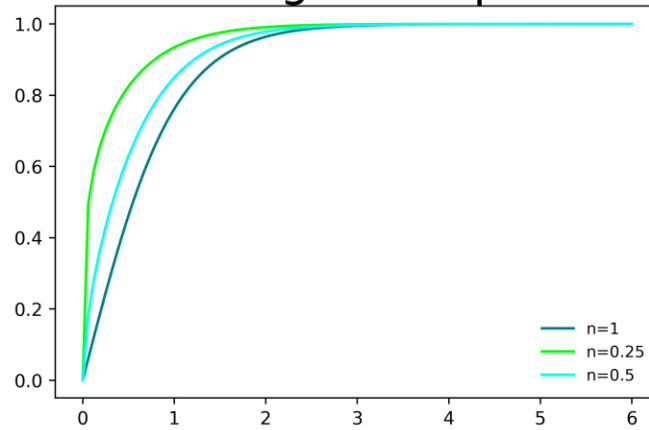


Figura 8. Gráfica de la función tangente hiperbólica: $(\text{Tanh}(x))^n$, para diferentes valores de $n = 1, 0.25, 0.5$.

Teniendo en cuenta que la función tangente hiperbólica tiene la forma de:

$$y = \tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (28)$$

Donde q_t es la cantidad de adsorbato adsorbido en un tiempo t , q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio. Se pueden definir parámetros $x = \frac{q_t}{q_e}$ y $y = kt$, convenientes a valores de cinéticas de adsorción, donde k es la constante de velocidad y el valor kt es adimensional. Con estos cambios se define la siguiente ecuación⁴⁶:

$$\frac{q_t}{q_e} = \tanh(kt) \quad (29)$$

Está claro que si kt se vuelve lo suficientemente grande, el valor q_t/q_e se acerca a la unidad, es decir, el sistema se acerca al estado de equilibrio. Se ha supuesto que cuando $q_t/q_e \geq 0,995$, el sistema está en estado de equilibrio, y como $\tanh(\pi) \approx 0,995$, en un tiempo de t_e donde el estado está en equilibrio: $kt_e = \pi \rightarrow k = \frac{\pi}{t_e}$, sustituyendo lo anterior en (29).

$$\frac{q_t}{q_e} = \tanh\left(\frac{\pi}{t_e} t\right) \quad (30)$$

la tasa de adsorción se puede escribir como:

$$\frac{dq_t}{dt} = q_e \frac{\pi}{t_e} \left(1 - \tanh^2\left(\frac{\pi}{t_e} t\right)\right) \quad (31)$$

Las gráficas para los ajustes de adsorción tienen diferentes grados de curvatura. Esta observación puede explicarse por la heterogeneidad de la superficie del adsorbente, la presencia de diferentes grupos funcionales en las especies de anuncios y, en consecuencia, la posibilidad de unirse a la superficie con diferentes geometrías, el efecto de la difusión

(entre partículas e intrapartículas) en la tasa general de adsorción. Esta variedad en el grado de curvatura se puede considerar simplemente introduciendo la ley de potencia α como se muestra a continuación⁴⁴:

$$\left(\frac{q_t}{q_e}\right)^\alpha = \tanh\left(\frac{\pi}{t_e}t\right) \text{ o } \frac{q_t}{q_e} = \tanh^n\left(\frac{\pi}{t_e}t\right) \quad (32)$$

Donde $n = 1/\alpha$. La Figura 1 muestra la gráfica de tangente hiperbólico elevado a la n con diferentes valores de n , demostrando que para diferentes valores de n la curvatura también cambia. Por tanto, acomodando los valores para tangente hiperbólico se llega a la propuesta de cinética de adsorción:

$$q_t = q_e \left[\tanh\left(\pi \frac{t}{t_e}\right) \right]^n \quad (33)$$

1.5.6.22. Exponencial

El modelo se deriva considerando que la tasa de adsorción sigue una función exponencial y que la cantidad de adsorbato adsorbido puede describirse mediante una función logarítmica a lo largo del tiempo⁴⁶. La expresión de tasa exponencial se puede sugerir como:

$$\frac{dF}{dt} = k' [e^{1-F} - 1] \text{ o } \frac{dq_t}{dt} = k_{Exp} [e^{1-\frac{q_t}{q_e}} - 1] \quad (34)$$

Donde $k_{Exp} = k' q_e$ es el coeficiente de tasa exponencial. Al resolver la ecuación (34) en la condición de frontera con $q_t = 0$ y $t = 0$, se obtiene²⁶:

$$q_t = q_e \ln[2.72 - 1.72e^{-k't}] \quad (35)$$

La forma logarítmica y exponencial proporciona flexibilidad para ajustar el modelo a diferentes tipos de datos experimentales y procesos de adsorción³⁷.

1.4.6.23. Multi Exponencial

La ecuación describe la cinética de adsorción como una suma de términos exponenciales, permitiendo capturar múltiples procesos de adsorción con diferentes tasas de velocidad, en los que la primera etapa rápida es seguida por etapas de adsorción más lentas⁴⁶. La ecuación cinética multi exponencial se ha considerado como una serie de ecuaciones paralelas de primer orden (10). La tasa de adsorción se puede escribir como³⁹:

$$\frac{dF}{dt} = \sum_{i=1}^j f_i k_i e^{-k_i t} \quad (36)$$

Donde $F = \frac{q_t}{q_e}$, $\sum_{i=1}^j f_i = 1$; el coeficiente f_i ($i = 1, 2, \dots, n$) determinan una fracción de un adsorbato adsorbido con una velocidad caracterizada por el coeficiente de velocidad k_i ³⁹. Al resolver la ecuación (36) se obtiene:

$$q_t = q_e [1 - \sum_{i=1}^n f_i e^{-k_i t}] \quad (37)$$

La ecuación multi exponencial se ha descubierto que describe bien datos experimentales de sistemas de poros complejos o cinéticas de adsorción en materiales energéticamente heterogéneos⁴⁶.

1.4.6.23. Pseudo primer orden tipo-fractal

La cinética de tipo fractal es inicialmente la expresión de reacciones limitadas por difusión que ocurren en espacios fractales⁴⁷⁻⁵¹. Estos espacios tienen una estructura compleja y autosimilar a diferentes escalas, lo que refleja su complejidad y rugosidad a diferentes niveles de magnificación⁴⁸. En estas se tienen los siguientes parámetros que expresan la adsorción temporal:

$$k_f = k't^{-h} \quad 0 \leq h \leq 1 \quad t \geq 1 \quad (38)$$

Donde k_f es el coeficiente de adsorción instantáneo, k' es el coeficiente de tasa independiente del tiempo y h es el exponente fractal que determina el comportamiento de la cinética³⁹. La forma diferencial de pseudo primer orden tipo fractal tiene la forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k'_1 t^{-h} (q_e - q_t) \quad (39)$$

Al resolver la ecuación (39) se obtiene:

$$q_t = q_e \left[1 - e^{-\frac{k'_1}{1-h} t^{1-h}} \right] \quad (40)$$

$$1 - h = \alpha \quad \frac{k'_1}{1-h} = \frac{k'_1}{\alpha} = k_{flfo} \quad (41)$$

reemplazando (41) en (40), se tendría la ecuación de pseudo primer orden tipo fractal:

$$q_t = q_e \left[1 - e^{-k_{flfo} t^\alpha} \right] \quad (42)$$

Donde k_{flfo} es la constante de velocidad de adsorción tipo-fractal de primer orden y α es el exponente fractal, que describe la naturaleza heterogénea del sistema de adsorción.

En este modelo la velocidad de adsorción es proporcional a la cantidad de adsorbato no adsorbido como en el modelo de pseudo primer orden³⁹.

1.4.6.24. Pseudo segundo orden tipo fractal

Igual que el pseudo primer orden tipo fractal la reacción de adsorción se da en difusión que ocurren en espacios fractales³⁹. Además, la velocidad de adsorción es proporcional al cuadrado de la cantidad de adsorbato no adsorbido, como lo hace la cinética de adsorción de segundo orden⁴⁹⁻⁵¹. La ecuación de velocidad similar a (39) se expresa como³⁹:

$$\frac{dq_t}{dt} = k'_2 t^{-h} (q_e - q_t)^2 \quad (43)$$

Al resolver la ecuación (43) se tiene³⁹:

$$q_t = \frac{\frac{k'_2}{1-h} q_e^2 t^{1-h}}{1 + \frac{k'_2}{1-h} q_e t^{1-h}} \quad (44)$$

Semejantemente que en (41):

$$1 - h = \alpha, \quad \frac{k'_2}{1-h} = \frac{k'_2}{\alpha} = k_{flso} \quad (45)$$

Reemplazando (45) en (44), se tendría la ecuación de pseudo segundo orden tipo fractal⁴⁹⁻⁵¹:

$$q_t = \frac{k_{flso} q_e^2 t^\alpha}{1 + k_{flso} q_e t^\alpha} \quad (44)$$

Donde k_{flso} es la constante de velocidad de adsorción tipo fractal de segundo orden, y α es el exponente fractal igual que en la ecuación (42).

1.4.6.25. Mixto de primer y segundo orden tipo fractal

El modelo combina elementos de cinética de primer y segundo orden, así como características fractales, proporcionando una mayor flexibilidad para ajustar datos experimentales complejos de adsorción en sistemas heterogéneos⁴⁹. La ecuación de velocidad tiene la forma³⁹:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{k'_1 t^{-h}}{1-f_2} [(1-F)(1-f_2 F)] \quad (45)$$

Donde $F = \frac{q_t}{q_e}$, k'_1 es la constante cinética para el pseudo primer orden similar tipo fractal, $f_2 = \frac{k'_2 q_e}{k'_1 + k'_2 q_e}$ es el factor que determina la proporción de la cinética de segundo orden tipo fractal, k'_2 es la constante de velocidad de sorción de pseudo segundo orden tipo fractal, $k_{flfs} = \frac{k'_1}{1-h}$ y $1 - h = \alpha$ ³⁹.

Al resolver la ecuación (45) se tiene³⁹:

$$q_t = q_e \frac{1 - \exp(-k_{flfs} t^\alpha)}{1 - f_2 \exp(-k_{flfs} t^\alpha)} \quad (46)$$

1.4.6.26. Pseudo orden n tipo fractal

Es una función universal para describir la cinética de adsorción de los contaminantes disueltos en la fase líquida sobre superficies sólidas mediante el uso de un enfoque de cinética fractal⁴⁸. La forma diferencial de pseudo n orden tipo fractal tiene la forma³⁹:

$$\frac{dq_t}{dt} = k'_{n,h} t^{-h} (q_e - q_t)^n \quad (47)$$

Resolviendo la ecuación (45) se tiene³⁹:

$$q_t = q_e \left[1 - \left(1 + q_e^{n-1} (n-1) \frac{k'_{n,h}}{1-h} t^{1-h} \right)^{-\frac{1}{n-1}} \right] \quad (48)$$

Si:

$$\alpha = 1 - h, \quad k_{n,\alpha} = \frac{k'_{n,h}}{1-h} \quad (49)$$

Reemplazando (47) en (46):

$$q_t = q_e \left[1 - (1 + q_e^{n-1} (n-1) k_{n,\alpha} t^\alpha)^{-\frac{1}{n-1}} \right] \quad (48)$$

1.4.6.27. Exponencial tipo-fractal

Esta cinética describe la cinética de adsorción en sistemas donde la velocidad de adsorción sigue una función logarítmica y exponencial modificada por un exponente fractal⁵¹. En este enfoque se considera que el coeficiente de tasa de adsorción es función del tiempo. Entonces, basándose en el concepto de tipo fractal, el coeficiente de tasa del modelo exponencial es⁵¹:

$$k' = k'_0 t^h, \quad (0 \leq h < 1), \quad (t \geq 1) \quad (49)$$

La ecuación de velocidad tiene la forma⁵¹:

$$\frac{dF}{dt^\alpha} = k''_0 [e^{1-F} - 1] \quad (50)$$

Donde $F = \frac{q_t}{q_e}$, $\alpha = 1 - h$, $k''_0 = \frac{k'_0}{\alpha}$. Resolviendo la ecuación (50) se tienen⁵¹:

$$q_t = q_e \ln [2.72 - 1.72 e^{-k''_0 t^\alpha}] \quad (51)$$

En la ecuación (51) k''_0 es el coeficiente de tasa exponencial similar a un fractal⁵¹. La dependencia del tiempo del coeficiente de velocidad en un enfoque similar a un fractal significa que existen diferentes caminos para la adsorción⁴⁷⁻⁵¹.

1.4.6.28. Multi exponencial tipo-fractal

El modelo se deriva considerando que la velocidad de adsorción puede describirse como una combinación de múltiples procesos exponenciales independientes, modificados por una estructura fractal⁵². La inclusión del término t^{1-h} permite capturar la naturaleza heterogénea y fractal del adsorbente⁵³. La ecuación de velocidad tiene la forma:

$$\frac{dF}{dt} = \sum_{i=1}^j f_i k'_i t^{-h} e^{-\frac{k'_i}{1-h} t^{1-h}} \quad (52)$$

Resolviendo la ecuación (52) se tienen³⁹:

$$q_t = q_e \left[1 - \sum_{i=1}^j f_i e^{-\frac{k'_i}{1-h} t^{1-h}} \right] \quad (53)$$

Donde k'_i es la constante cinética del modelo multi exponencial de tipo fractal³⁹.

1.4.6.29. Generalizado pseudo orden n tipo fractal

La generalización de los modelos fractales considera el cambio en la concentración aparente de soluto (C'_t) en el curso del experimento de adsorción. En este contexto, las ecuaciones cinéticas de tipo fractal fueron generalizadas³⁹. La velocidad de pseudo orden n tipo fractal generalizado bajo la concentración del soluto (C'_t) tiene la forma³⁹:

$$\frac{dq_t}{dt} = k'_{m(n,h)} t^{-h} C'_t (q_e - q_t)^n \quad (54)$$

Reorganizando (54):

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^n} = k'_{m(n,h)} t^{-h} C'_t dt \quad (55)$$

Al resolver (53) se obtiene:

$$\frac{(q_e - q_t)^{1-n}}{(n-1)} - \frac{q_e^{1-n}}{(n-1)} = k'_{m(n,h)} \int_0^t t^{-h} C'_t dt \quad (56)$$

Reorganizando (56):

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \left[1 + q_e^{(n-1)} (n-1) k_n \int_0^t t^{-h} C'_t dt \right]^{\frac{1}{1-n}} \right\} \quad (57)$$

1.4.6.30. Generalizado mixto de primer y segundo orden tipo-fractal

La generalización de la velocidad de la cinética de adsorción mixta de primer y segundo orden tipo fractal, teniendo en cuenta la variación de la concentración del soluto C_t , tiene la forma^{50,39}:

$$\frac{dq_t}{dt} = k'_{m,1} t^{-h} C_t (q_e - q_t) + k'_{m,2} t^{-h} C'_t (q_e - q_t)^2 \quad (58)$$

o

$$\frac{dF}{dt} = k'_{m,1} t^{-h} C_t (1 - F) + k'_{m,2} t^{-h} C'_t q_e (1 - F)^2 \quad (59)$$

Donde $F = \frac{q_t}{q_e}$. Reorganizando la ecuación (59):

$$\frac{dF}{dt} = \frac{k'_{m,1} t^{-h} C'_t}{1 - f_2} [(1 - F)(1 - f_2 F)] \quad (60)$$

Donde f_2 es el mismo parámetro utilizado en (46). Resolviendo (60):

$$\ln \left(\frac{1-F}{1-f_2 F} \right) = k'_{m,1} \int_0^t t^{-h} C'_t dt \quad (61)$$

Despejando el logaritmo natural de (61):

$$q_t = \frac{1 - e^{-k'_{m,1} \int_0^t t^{-h} C'_t dt}}{1 - f_2 e^{k'_{m,1} \int_0^t t^{-h} C'_t dt}} \quad (62)$$

1.4.6.31. Generalizado multi exponencial tipo-fractal

La ecuación de velocidad multi exponencial modificada de tipo fractal del i -ésimo proceso es⁴⁹:

$$\frac{dq_{t,i}}{dt} = k'_{m,i} t^{-h} C'_t (q_e - q_{t,i}) \quad (63)$$

O

$$\frac{dF_i}{dt} = k'_{m,i} t^{-h} C'_t (1 - F_i) \quad (64)$$

Aplicando sumatoria en la ecuación (64):

$$\frac{dF}{dt} = \sum_{i=1}^j f_i \frac{dF_i}{dt} = \sum_{i=1}^j f_i k'_{m,i} t^{-h} C'_t e^{-k'_{m,i} \int_0^t t^{-h} C'_t dt} \quad (65)$$

Resolviendo (65):

$$F = 1 - \sum_{i=1}^j f_i e^{-k'_{m,i} \int_0^t t^{-h} C'_t dt} \quad (66)$$

o

$$q_t = q_e \left[1 - \sum_{i=1}^j f_i e^{-k'_{m,i} \int_0^t t^{-h} C'_t dt} \right] \quad (67)$$

Cabe señalar que C_t se conoce numéricamente; sin embargo, no se dispone de su expresión analítica. Como resultado, se reemplaza por una aproximación usando una función de interpolación^{49,51}.

1.5. Análisis estadístico

El análisis estadístico es un proceso que involucra la recopilación, revisión, interpretación y presentación de datos para descubrir patrones, tendencias y relaciones en un conjunto de datos⁵⁴. Este proceso incluye varias etapas, desde la recopilación y organización de datos hasta la interpretación de resultados y la toma de decisiones. En experimentos que buscan ajustar datos a un modelo, la estadística ha desarrollado diferentes parámetros para estimar el mejor ajuste de estos⁵⁵.

1.5.1. Desviación Absoluta Media (MAD)

Calcula la distancia promedio entre cada valor de un conjunto de datos experimentales $q_{exp,i}$ y el promedio de estos $\overline{q_{exp}}$. Se calcula de la siguiente forma⁵⁴:

$$MAD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |q_{exp,i} - \overline{q_{exp}}| \quad (68)$$

Donde N es la cantidad de datos experimentales. Este valor se encuentra entre cero y la

mitad del rango $R = \text{valor máximo} - \text{valor mínimo}$. Se concluye que, si este valor es muy cercano a la mitad del rango, las medidas son muy dispersas⁵⁶.

1.5.2. Suma Total de Cuadrados (SS_{tot})

Este valor, conocido por sus siglas en inglés (SS_{tot}), es una cantidad que aparece como parte de una forma estándar de presentar los resultados de dichos análisis. Para un conjunto de observaciones $q_{exp,i}$, donde $i < N$, se define como la suma de todas las diferencias al cuadrado entre las observaciones y su media general $\overline{q_{exp}}$ ⁵⁷.

$$SS_{tot} = \sum_{i=1}^N (q_{exp,i} - \overline{q_{exp}})^2 \quad (69)$$

El valor mínimo de SS_{tot} es 0, lo cual ocurre únicamente cuando todos los valores observados son iguales a la media. En este caso, no hay variabilidad en los datos, por lo que todas las diferencias $q_{exp,i} - \overline{q_{exp}}$ son iguales a 0, y por lo tanto $SS_{tot} = 0$. Por otra parte, no existe un valor máximo determinado para SS_{tot} ; cuanto mayor sea la variabilidad de los datos en relación con la media, mayor será SS_{tot} . En teoría, si los datos tienen valores extremadamente grandes o pequeños comparados con la media, SS_{tot} puede ser muy grande⁵⁸.

1.5.3. Suma de Errores Absolutos (SAE)

Es una métrica utilizada para evaluar la precisión de un modelo predictivo. Suma los valores absolutos de las diferencias entre los valores observados $q_{exp,i}$ y los valores predichos $q_{cal,i}$. Esto hace que la SAE sea menos sensible a grandes errores individuales, proporcionando una medida directa del error total⁵⁹.

$$SAE = \sum_{i=1}^N |q_{exp,i} - q_{cal,i}| \quad (70)$$

Un valor menor de SAE indica un modelo más preciso.

1.5.4. Suma de errores cuadráticos (SSE)

Mide la variabilidad de los datos observados con respecto a los valores predichos por el modelo. La resta entre los valores experimentales $q_{exp,i}$ y los valores calculados por el modelo $q_{cal,i}$, elevada al cuadrado, asegura que todas las discrepancias sean positivas y que los errores más grandes tengan un mayor impacto en la métrica⁵⁷.

$$SSE = \sum_{i=1}^N (q_{exp,i} - q_{cal,i})^2 \quad (71)$$

De Igual forma que el SS_{tot} , los valores de SSE pueden estar entre cero y números muy grandes, siendo mejor el modelo cuando los valores de SSE son menores.

1.5.5. Raíz del error cuadrático medio $RMSE$

Proporciona una medida de la magnitud de los errores en un modelo de predicción⁵⁷.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (q_{exp,i} - q_{cal,i})^2} \quad (72)$$

Se puede utilizar para comparar diferentes modelos predictivos. El modelo con la *RMSE* más baja generalmente se considera el mejor ajuste⁵⁷.

1.5.6. Coeficiente de determinación R^2

El coeficiente de determinación, comúnmente representado como R^2 , es una medida estadística que indica qué tan bien se ajusta un modelo a los datos observados. En otras palabras, R^2 mide la proporción de la variación en los datos dependientes que es explicada por el modelo⁵⁹.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (q_{exp,i} - \bar{q}_{exp})^2 - \sum_{i=1}^N (q_{exp,i} - q_{cal,i})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{exp,i} - \bar{q}_{exp})^2} \quad (73)$$

Este coeficiente toma valores entre 0 y 1. Un valor de R^2 cercano a 1 indica que el modelo explica la mayor parte de la variabilidad de los datos de respuesta en torno a su media, mientras que un valor de R^2 cercano a 0 indica que el modelo no explica bien la variabilidad de los datos⁵⁸.

1.5.7. Chi-cuadrado χ^2

Es una medida utilizada en estadística para evaluar la diferencia entre los valores observados y los valores esperados según un modelo específico. Se utiliza comúnmente en pruebas de independencia y bondad de ajuste⁵⁹.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(q_{exp,i} - q_{cal,i})^2}{q_{cal,i}} \quad (74)$$

El valor del estadístico χ^2 se compara con un valor crítico de la distribución Chi-cuadrado con $(k - 1)$ grados de libertad (donde k es el número de categorías $k = c - 1 - m$, donde c es el número de categorías o clase de datos y m es el número de parámetros estimados a partir de los datos) para determinar la significancia estadística. Si el valor de χ^2 calculado es mayor que el valor crítico, se rechaza la hipótesis nula⁵⁹.

1.5.8. Error Porcentual Absoluto Medio (*MAPE*)

Es una medida de error relativa que utiliza valores absolutos para evitar que los errores positivos y negativos se cancelen entre sí, y emplea errores relativos para permitir la comparación de la precisión de previsión entre métodos de series temporales. Al estar multiplicado por 100, se expresa en porcentaje en lugar de en unidades⁵⁸.

$$MAPE = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|q_{exp,i} - q_{cal,i}|}{|q_{exp,i}|} \right) \times 100\% \quad (75)$$

Como es porcentual, su valor está entre 0 y 100, siendo un valor cercano al 100% menos favorable para el modelo evaluado.

1.5.9. Error Relativo (*RE*)

Evalúa la precisión de un modelo predictivo en relación con el tamaño de los valores observados. El *RE* proporciona una medida del error en términos relativos, que se puede comparar entre modelos para ajustar un conjunto de datos. Se evalúa de la siguiente forma⁵⁷:

$$RE = \frac{q_{cal,i} - q_{exp,i}}{q_{exp,i}} \quad (76)$$

Un modelo con un RE más bajo generalmente se considera más preciso.

1.5.10. Test de Fisher (FR)

Se utiliza para decidir entre dos modelos que parecen describir apropiadamente los datos experimentales. El valor de FR se determina a través de la razón de las sumas de errores cuadráticos (SSE) de los dos modelos, es decir⁵⁹:

$$F = \frac{SSE_{modelo1}/df_1}{SSE_{modelo2}/df_2} \quad (77)$$

df_1 y df_2 son los grados de libertad de los modelos 1 y 2, respectivamente. Un valor pequeño de F indica que el modelo 1 es más favorable que el modelo 2.

1.6. PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, surgen las siguientes preguntas:

¿Cuál de las dos akaganeitas, la pura o la funcionalizada con EDTA, es mejor adsorbente del plomo en agua y por qué?

¿Cuál o cuales de las ecuaciones de cinéticas de adsorción describe(n) mejor los datos experimentales de la presente investigación y los reportados en la literatura y por qué?

1.7. HIPÓTESIS

Basados en trabajos previos, se espera una distinta capacidad de adsorción del plomo en la nanopartícula de akaganeita funcionalizada con EDTA, en comparación con la nanopartícula de akaganeita sin funcionalizar.

Debido a la gran variedad de modelos de cinéticas de adsorción reportados en la literatura, en particular los basados en cinéticas tipo fractal, se puede suponer que se encontrarán modelos diferentes a los de los estudios anteriores que describirán mejor los datos experimentales.

1.8. OBJETIVO GENERAL

Contribuir al entendimiento de las cinéticas de adsorción de plomo, mercurio y antimonio en aguas por acción de nanopartículas de akaganeita puras y modificadas con EDTA.

1.9. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar por métodos químicos nanopartículas de akaganeita pura y funcionalizada con EDTA.

2. Estudiar las propiedades estructurales, vibracionales y magnéticas de las akaganeitas sintetizadas mediante técnicas de caracterización como la difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (IR) y espectroscopia Mössbauer.
3. Obtener cinéticas de adsorción del plomo en agua utilizando las akaganeitas sintetizadas.
4. Desarrollar códigos en Python para ajustar los datos experimentales de cinéticas de adsorción, obtenidas en el presente trabajo y reportadas en la literatura, mediante distintas ecuaciones reportadas en la literatura.
5. Decidir y analizar las ecuaciones que describen mejor los datos experimentales propios y los obtenidos por otros autores.

2. Metodología

2.1. Síntesis de akaganeita

Para la síntesis de akaganeita pura y de akaganeita coprecipitada en presencia de EDTA se siguen los procesos propuestos por Schwertmann y Cornell⁶⁰, y por Mohapatra y colaboradores¹⁰, respectivamente. La síntesis consta de 4 partes importantes: preparación, coprecipitación, diálisis y secado. A continuación, se presenta la descripción de estos procesos.

2.1.1. Preparación

Se preparan dos soluciones en condiciones iguales. Se disuelve 27,039 g de cloruro de hierro hexahidratado $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, en 100 ml de agua destilada, para tener una solución en agua de cloruro de hierro hexahidratado a una concentración molar de 1 M. Una de las soluciones se mezcla con 50 ml de solución de EDTA a una concentración de 0.2 M, y la otra solución solo se le agrega 50 ml de agua.

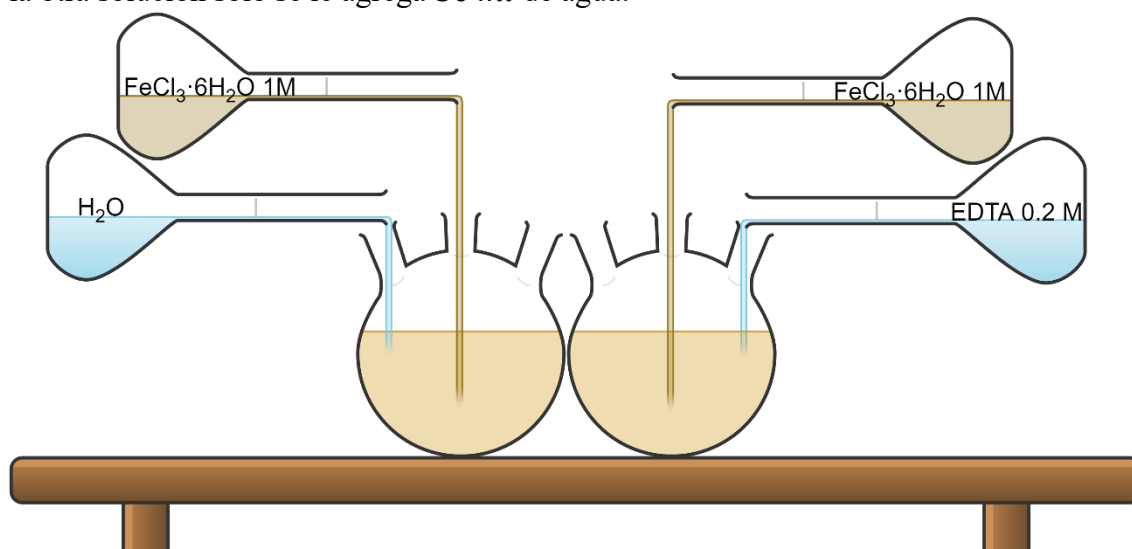


Figura 9. Esquema de preparación de las muestras de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ con agua y $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ con EDTA a concentración molar de 0.2M. Los diagramas se dibujaron utilizando Chemix [61].

2.1.2. Coprecipitación.

Ambas soluciones se ponen en dos matraces de tres bocas de 500 ml, equipados con un termómetro y un pH-metro. Los contenidos se calentaron a 90 °C en una placa calefactora de cerámica, para que la temperatura sea uniforme en toda la superficie de los matraces, estas se sumergen en un tanque con aceite mineral (ver Figura 10). También se le adiciona, gota a gota, hidróxido de amonio (NH_4OH) 10 M (a través de una de las aberturas del matraz de tres bocas) hasta obtener un pH de 9. Después de la precipitación, los contenidos se agitan durante media hora y las soluciones se enfrían al aire a temperatura ambiente.

El hidróxido de amonio (NH_4OH) juega un papel crucial en el proceso de coprecipitación, ya que actúa como un agente ajustador del pH de la solución, lo que es fundamental para inducir la precipitación de la akaganeita. A medida que se añade gota a gota, el NH_4OH incrementa gradualmente el pH hasta alcanzar un valor de 9, que es el rango óptimo para la formación de la akaganeita. En este pH, las condiciones son favorables para que los iones presentes en la solución precipiten, formando la fase cristalina de akaganeita. Sin el ajuste adecuado del pH mediante el NH_4OH , la precipitación no ocurriría de manera controlada, lo que afectaría la pureza y estructura del material sintetizado.

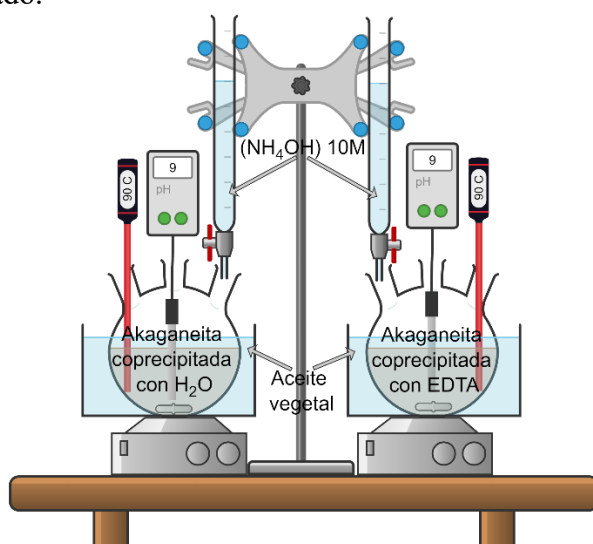


Figura 10. Esquema del montaje experimental para preparar akaganeita coprecipitada solo con agua y akaganeita coprecipitada con EDTA. Los diagramas se dibujaron con Chemix [61].

2.1.3 Diálisis

En ambas soluciones se encuentran cristales de akaganeita y cloruros. Para separar los cloruros flotantes en la solución de los cristales de akaganeita, se introduce cada solución dentro de tubos de membrana de celulosa con un límite de peso molecular de 6000-8000 Da, por separado. Esta membrana tiene porosidad lo suficientemente grande para dejar pasar los cloruros hacia afuera de la membrana y los suficientemente pequeña para asegurar la permanencia dentro de la membrana del precipitado de akaganeita. De tal forma que las membranas selladas, se sumergen en agua destilada, donde la concentración de cloruro tenderá a estar en equilibrio dentro y fuera de la membrana. Haciendo que el agua registre una conductividad mucho más alta que el $100\mu\text{S}/\text{cm}$, de tal forma que, al intercambiar el agua, los cloruros tenderán a volver a estar en estado de equilibrio dentro

y fuera de la membrana, haciendo reducir así la cantidad de cloruros sobrantes que están dentro de la membrana con la akaganeita. El último cambio de agua debe de registrar una conductividad estrechamente cercana a $100\mu\text{S}/\text{cm}$, para garantizar la existencia en la solución de solo cristales de akaganeita.



Figura 11. Foto de las sustancias en su etapa de diálisis, a la izquierda akaganeita sintetizada solo con agua, a la derecha la akaganeita sintetizada con EDTA.

2.1.4. Secado

Las soluciones dentro de las membranas se pasan a beakers por separado y se ponen a secar a una temperatura de 40°C para posteriormente pasar por mortero y obtener el polvo de ambas soluciones (ver Figura 12).



Figura 12. Foto de las akaganeitas después de secadas y molidas por mortero, a la izquierda la akaganeita pura y a la derecha la akaganeita preparada con EDTA.

2.2. Caracterización de las muestras

Las akaganeitas sintetizadas se caracterizaron utilizando difracción de rayos X, DRX, espectroscopia IR y espectroscopía Mössbauer.

2.2.1. Caracterización por DRX

El análisis de difracción de rayos X se llevó a cabo utilizando un difractómetro de rayos X Panalytical Empyrean Serie 2. Los patrones de polvo de las akaganeitas sintetizadas Aka-p y Aka-EDTA se obtuvieron empleando radiación $\text{Co-K}\alpha 1, 2$ ($\lambda_1 = 1,78901 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 = 1,79290 \text{ \AA}$). El equipo operó en un rango de escaneo de 5° a 80° , con un tamaño de paso de 0.013° y un tiempo por paso de 5.9670 s. Los difractogramas se analizaron mediante el programa MAUD⁶², basado en la metodología de Rietveld, a través del cual se ajustaron los parámetros de escala y parámetros de fase básicos, como los parámetros de celda unitaria.

El análisis de Rietveld se realizó utilizando el archivo CIF de akaganeita con simetría monoclinica I2/m (código COD 9002990). En el refinamiento se encontró inicialmente una falta de ajuste entre el DRX observado y el calculado. Así, para resolver este problema se hizo el analisis microestructural anisotrópico utilizando el modelo desarrollado por Popa en 1998, que se encuentra en el programa MAUD.

2.2.2. Caracterización por IR

Se utilizó un espectrómetro FTIR Perkin-Elmer modelo 1000 para la recolección de espectros infrarrojos. Los escaneos de muestra oscilaron entre 500 y 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

2.2.3. Caracterización por espectroscopía Mössbauer

Los espectros Mössbauer se registraron utilizando una fuente de ^{57}Co de 25 mCi difundida en rodio. Los espectros Mössbauer se recolectaron en un espectrómetro en modo de tiempo que funciona en la geometría de transmisión utilizando un accionamiento de aceleración constante con una señal de referencia triangular. La calibración se logró a partir de una lámina de hierro α estándar a 300 K. Estos se analizan mediante un ajuste de Lorentz utilizando el programa RECOIL⁶³.

2.3. Experimentos de Adsorción del Pb

Las dos muestras recibieron el nombre de Aka-p para la akaganeita pura y Aka-EDTA para la akaganeita con EDTA. Los experimentos de adsorción se hacen a temperatura ambiente de 25°C. Estos constan de dos etapas:

2.3.1. Preparación

Para preparar una solución de 30 ppm de concentración de plomo, se toman 3 ml de solución de plomo con concentración estándar de 1000 ppm y se introducen en un balón volumétrico de 100 ml, llenándolo posteriormente hasta el punto de aforo con agua destilada. Para garantizar la mezcla de la solución de 30 ppm de plomo, se deja el balón volumétrico en un baño de ultrasonido durante dos minutos. Posteriormente, esta solución se traslada a un erlenmeyer de 250 ml con un imán de agitación y se coloca sobre un agitador magnético a 300 rpm (ver Figura 13).

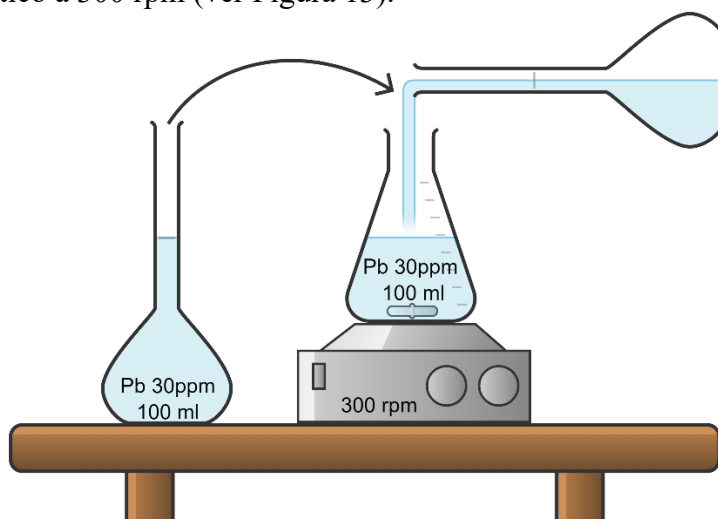


Figura 13. Esquema de la preparación de la solución de Pb a 30 ppm. Los diagramas se dibujaron utilizando Chemix [61].

Posteriormente esta solución se introduce a un beaker.

2.3.2. Recolección

Primero, se toma un mililitro de la solución de Pb, se complementa con 9 ml de agua destilada y se guarda. Inmediatamente, se pesan 0.400 g de Aka-EDTA y se depositan dentro de la solución. Después de 10 minutos, se toma una muestra de un mililitro de la solución y se pasa por un filtro de celulosa, con el fin de separar la solución de Aka-EDTA (ver Figura 14).

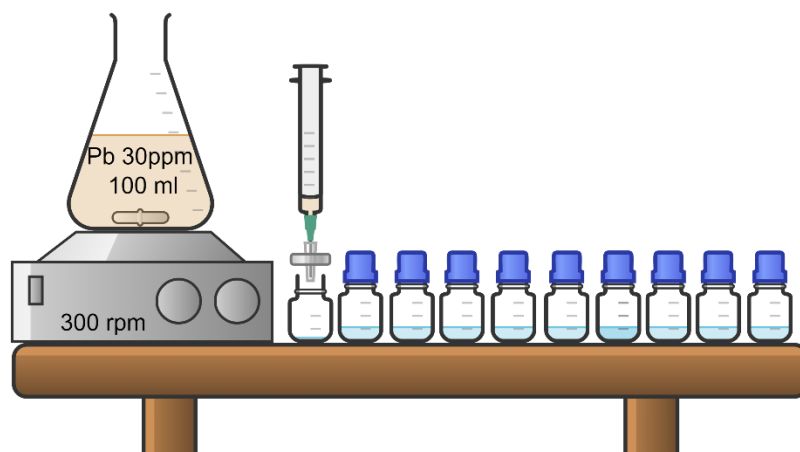


Figura 14. Esquema de la toma de muestras en el experimento de adsorción. Los diagramas se dibujaron utilizando Chemix [61].

Posteriormente, las muestras obtenidas se utilizan para medir la concentración de Pb por medio de espectrometría de absorción atómica. Las medidas se hicieron por triplicado.

2.3.3. Datos de cinéticas experimentales de otros autores

Con el propósito de extender los análisis de cinéticas de adsorción de metales pesados en agua por akaganeita pura, en este trabajo también se estudian los datos de cinéticas de adsorción de akaganeita pura reportados por Villacorta y colaboradores⁸. Estos son akaganeita pura adsorbiendo plomo (datos no publicados y suministrados por Verónica Villacorta), mercurio, y antimonio⁸. La akaganeita pura del trabajo de Villacorta y colaboradores⁸ es muy similar a la akaganeita sintetizada en el presente trabajo.

2.4. Ajustes de cinéticas

Para realizar los ajustes de los datos, se desarrollan programas en Python. Este proceso incluye la implementación de varios algoritmos y técnicas de análisis de datos para garantizar la precisión y la integridad de los mismos. Para estos programas, se utilizan diferentes bibliotecas como pandas y numpy para la manipulación de datos, y matplotlib para la visualización de resultados.

La principal función que se utiliza es `optimize`, perteneciente a `SciPy` de la biblioteca de `NumPy`. Específicamente, se utiliza `curve_fit`, que ajusta una función no lineal a los datos observados utilizando el método de mínimos cuadrados. Para esto, primero se debe definir la función que se desea ajustar a los datos. Por ejemplo, la cinética de Boyd.

```
def Boyd(t, Qe, R):
```

```
return Qe*(1-(np.exp(-(R*t)/(2.303))))
```

En este caso, Q_e y R son los parámetros que la función `curve_fit` ajustará. Para hacer el ajuste de la curva, se llama a `curve_fit` de la siguiente forma:

```
parameters, covariance=optimize.curve_fit(Boyd,t,qt)
```

Donde t es el conjunto de datos de los tiempos y q_t es el conjunto de datos de cada concentración adsorbida en cada tiempo t . `curve_fit` ajusta la función Boyd a los datos t y q_t . Devuelve `parameters`, una lista con los valores ajustados de Q_e , R y `covariance`, que es la matriz de covarianza de los parámetros ajustados.

```
fit_Qe = parameters[0]
```

```
fit_R = parameters[1]
```

De lo anterior se extraen los valores ajustados de Q_e y R de la lista `parameters`.

```
err = np.sqrt(np.diag(covariance))
```

La parte `err` calcula el error estándar de los parámetros ajustados a partir de la matriz de covarianza. `np.diag(covariance)` obtiene los elementos diagonales de la matriz (que representan las varianzas de los parámetros ajustados), y `np.sqrt` toma la raíz cuadrada de esos valores para obtener los errores estándar.

Para la parte integral de las cinéticas, que son generalizadas fractales y tienen la forma:

$$\int_0^t t^{-h} C'_t dt \quad (78)$$

Donde C'_t es la concentración del soluto total en cada tiempo t , determinado por la ecuación:

$$C'_t = (C_0 - C_t) \quad (79)$$

Se debe hallar un continuo de $C'_t = C_t$, pues es simple obtener el equivalente a cada valor experimental. Aplicando la definición de cantidad adsorbida q_t en cada tiempo:

$$q_t = \frac{V \cdot C'_t}{M} \quad (80)$$

Donde V es el volumen de la solución total, M es la masa del adsorbente. Despejándolo de la ecuación (80) y aplicándolo a los resultados experimentales de adsorción t vs q_t , así:

$$C'_t = \frac{M \cdot q_t}{V} \quad (81)$$

Aquí, $c'_t = ct$ son los valores experimentales. Para hallar una función que genere valores continuos $C_t = Ct$, se aplica una interpolación a los valores experimentales c'_t , de la siguiente forma en el programa:

```
Ct = interpolate.interp1d(t, ct, kind=1)
```

Se debe importar la función `interp1d` del módulo `interpolate` de la biblioteca `SciPy`. La función `interp1d` se utiliza para realizar interpolación en una dimensión. El argumento `kind=1` significa que se usará interpolación lineal. Existen diferentes tipos de interpolación disponibles, incluyendo `nearest`, `zero`, `slinear`, `quadratic`, `cubic`, entre otros. La interpolación lineal es la más simple, donde se asume que los valores entre los puntos de datos se pueden aproximar mediante una línea recta. Así, puede pasarle nuevos valores de t para obtener los valores interpolados de ct . Finalmente, Ct se aplica a la definición de la función integral.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1, Difracción de rayos X

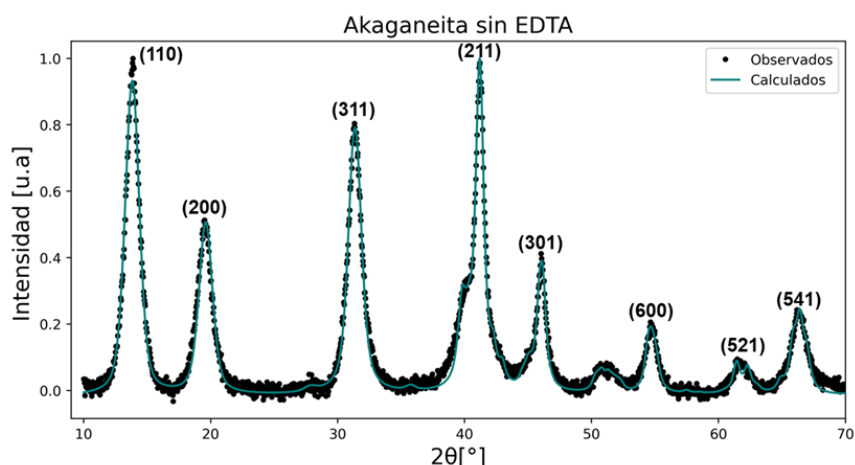


Figura 15. Difractograma DRX de akaganeita sin EDTA ajustado con MAUD.

Las Figuras 15 y 16 muestran los DRX ajustados con MAUD para las akaganeitas sin EDTA y con EDTA, respectivamente. Los picos observados y calculados se alinean bastante bien, lo que sugiere una buena concordancia entre los datos experimentales y el modelo teórico mostrado por la única fase utilizada: akaganeita. Los índices de Miller de los picos principales están ubicados alrededor de los siguientes valores de 2θ : (110) $\sim 14^\circ$, (200) $\sim 19^\circ$, (311) $\sim 32^\circ$, (211) $\sim 41^\circ$, (301) $\sim 46^\circ$, (600) $\sim 54^\circ$, (521) $\sim 64^\circ$, y (541) $\sim 67^\circ$. El hecho de que la altura del pico (211) sea mayor a la del pico (301) muestra que la forma de varilla de la akaganeita se mantiene para las dos sustancias sintetizadas.

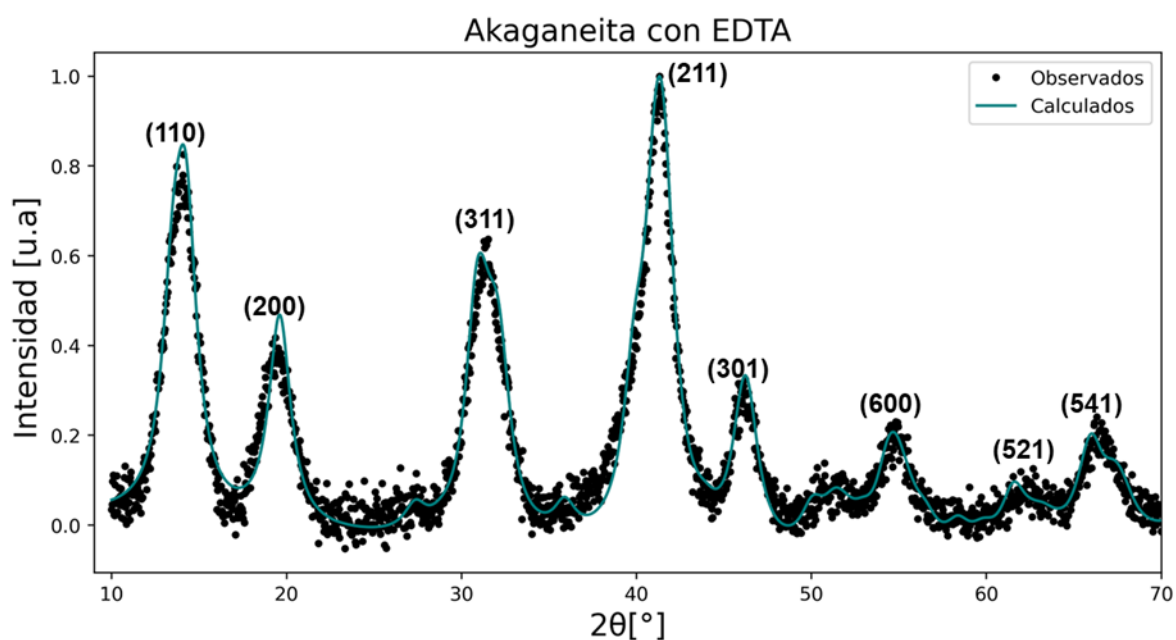


Figura 16. Diffractograma DRX de akaganeita con EDTA ajustado con MAUD.

En cuanto al tamaño medio del cristalito de akaganeita con EDTA, la forma ancha de los picos sugiere un menor tamaño de esta, confirmado por MAUD, que calcula un tamaño medio del cristalito de 88 Å, en comparación con la akaganeita sintetizada sin EDTA, cuyo tamaño medio mostrado por el ajuste de MAUD es de 212 Å.

Los resultados de los parámetros de celda mostrados en la tabla 2 solo muestran un cambio significativo del ángulo β para la akaganeita sintetizada con EDTA.

Tabla 2: parámetros de celda resultante del ajuste de maud, para la akaganeita sintetizada con EDTA y la akaganeita sintetizada pura.

Akaganeita	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
Con EDTA	10.526	3.024	10.354	90	87.06	90
Sin EDTA	10.512	3.034	10.377	90	90.90	90

3.2. Espectroscopia Infrarroja

Los espectros infrarrojos se tomaron de las siguientes muestras de akaganeita: akaganeita sintetizada en ausencia de EDTA, akaganeita sintetizada con EDTA y, finalmente, akaganeita sintetizada con EDTA después de haber pasado por el experimento de adsorción en el que se mezcló con una solución de 30 partes por millón de plomo (30 ppm Pb).

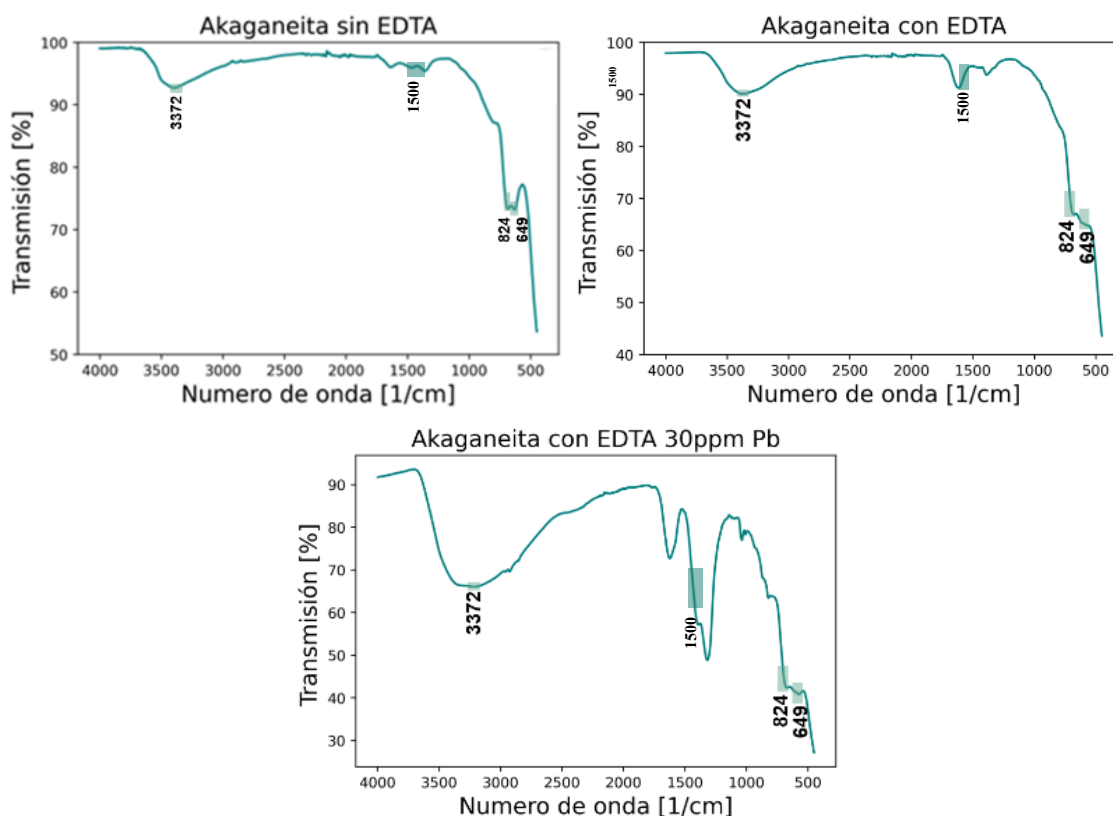


Figura 17. Espectros infrarrojos de la akaganeita sintetizada sin EDTA, de la akaganeita sintetizada con EDTA, y finalmente de la akaganeita con EDTA después del experimento de adsorción de 30 ppm de Pb. Las bandas señaladas muestran la interacción de dos enlaces de hidrógeno: O-H...Cl bifurcado, en el caso de que ambos sitios del cloro estén ocupados, y O-H...Cl lineal, cuando solo un sitio de cloro está ocupado.

De acuerdo con Weckler and Lutz⁶⁴, se asignan dos modos de vibración a los enlaces de hidrógeno en las bandas dobletes ubicadas en $638 + 690 \text{ cm}^{-1}$, $822 + 831 \text{ cm}^{-1}$ y $3356 + 3489 \text{ cm}^{-1}$. De acuerdo con los autores, estos dobletes se originan debido a la presencia de dos enlaces de hidrógeno, O-H...Cl, de distinta intensidad⁶⁴. El enlace de hidrógeno más fuerte se asigna a la existencia de un enlace de hidrógeno O-H...Cl bifurcado, en el caso de que ambos sitios del cloro estén ocupados. Por otro lado, el enlace de hidrógeno más débil se debe a un enlace de hidrógeno O-H...Cl lineal, en el caso donde solo un sitio de cloro esté ocupado y el otro vacío. En la Figura 17 se pueden notar estos dobletes señalados por el número de onda designado a la banda mayor.

Típicamente, en el análisis IR, si la muestra tiene residuos de agua, en la zona que está alrededor de $3400\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$, se presentarán bandas anchas, que se deben a vibraciones de estiramiento del enlace O-H. Es en esta zona donde todas las muestras presentan una banda ancha, pero la akaganeita con EDTA sometida al experimento de 30 ppm Pb presenta bandas muy anchas e intensas, mostrando más interacción con el hidrógeno que las demás. Las bandas en la región de 1500 cm^{-1} también aumentan su intensidad para esta muestra.

Este aumento en la intensidad de las bandas puede explicarse por la capacidad del EDTA para formar complejos con iones metálicos, en este caso el plomo (Pb). El EDTA, al tener múltiples sitios de coordinación, permite una mayor interacción con los grupos funcionales de la akaganeita, lo que intensifica las vibraciones de los enlaces O-H. En

particular, las bandas anchas en la región de $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ indican un aumento en las interacciones de hidrógeno, como los enlaces O-H...Cl bifurcados, en el caso de que ambos sitios del cloro estén ocupados, y O-H...Cl lineales, cuando solo un sitio de cloro está ocupado.

La adición de plomo después de la adsorción amplifica estas interacciones, lo que provoca un aumento significativo en la intensidad de las bandas. Además, el incremento en la región de 1500 cm^{-1} puede deberse a nuevas vibraciones asociadas con la formación de complejos entre el plomo y los grupos carboxilato (-COO^-) del EDTA, lo que también contribuye al aumento de la intensidad en esta parte del espectro.

Así, el EDTA no solo mejora la capacidad de la akaganeita para adsorber plomo, sino que también incrementa las interacciones intermoleculares, como los enlaces de hidrógeno, lo que se refleja en el espectro IR mediante un aumento en la intensidad de las bandas en las regiones mencionadas.

3.3. Espectroscopia Mössbauer

La Figura 18 muestra los espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las akaganeitas sintetizadas sin EDTA y en presencia de EDTA. Siguiendo el modelo reportado en el trabajo de Barrero y colaboradores⁶⁵, los espectros fueron ajustados introduciendo dos dobletes con líneas de forma lorentziana llamados D1 y D2, utilizando el programa RECOIL⁶³. El doblete D1 es asociado a los hierros localizados cerca de los sitios ocupados por el cloro, mientras que el doblete D2 es asociado a los hierros localizados cerca de las vacancias del cloro.

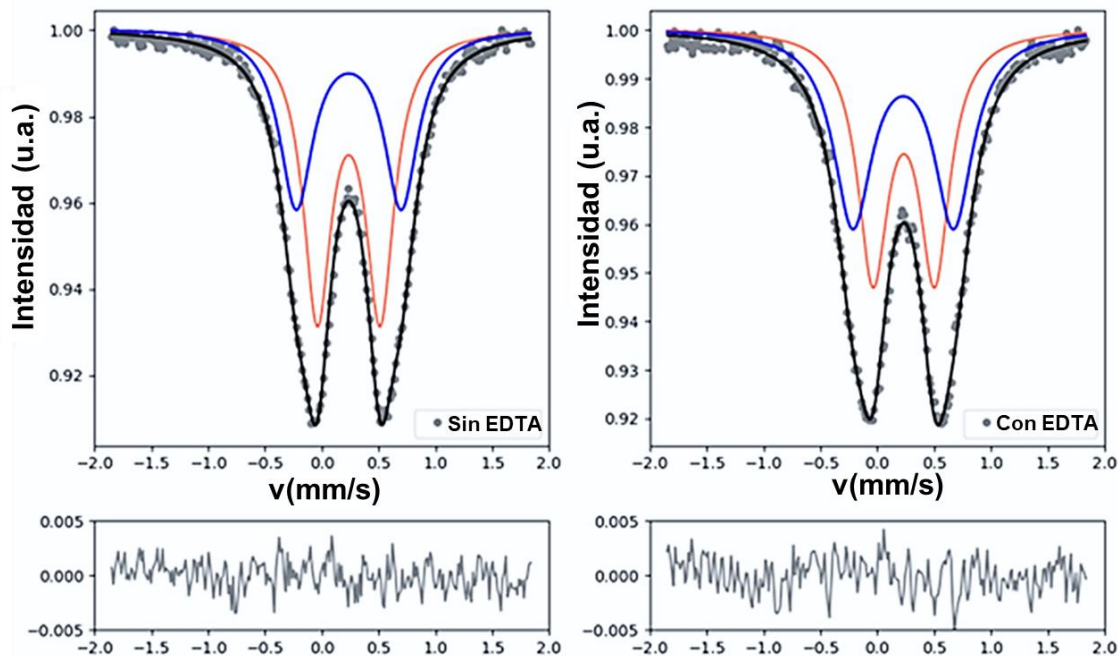


Figura 18. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las akaganeitas sintetizadas sin EDTA (parte izquierda) y con EDTA (parte derecha). Los dobletes D1 y D2 son de colores rojo y azul, respectivamente. Los residuales de los ajustes se presentan en la parte inferior.

Los parámetros hiperfinos derivados de los ajustes de los espectros de ambas muestras se presentan en la Tabla 3. Se puede notar que los desvíos isoméricos de D1 y

D2 y los desdoblamientos cuadrupolares y los anchos de D1 son similares en ambas muestras y a los reportados en la literatura para la akaganeita. Sin embargo, los valores de los desdoblamientos cuadrupolares, de los anchos y de las áreas de D2 son distintos en las muestras. La preparación de la akaganeita en presencia de EDTA reduce los valores de ΔEQ en D2 pero aumenta los valores de Γ y del área de este sitio, en comparación con la muestra preparada sin EDTA y con la akaganeita reportada en la referencia⁶¹. Estos resultados, parecen sugerir que el contenido de cloro en los túneles de la akaganeita se ven afectados cuando se forma en presencia de EDTA.

Tabla 3. Parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes de espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las akaganeitas. Para efectos de comparación, se listan los parámetros reportados por Barrero y colaboradores⁶⁵.

Akaganeita	Componentes	$\delta/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta EQ/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	Area (%)
SIN EDTA	D1	0.36	0.55	0.30	57
	D2	0.36	0.92	0.36	43
CON EDTA	D1	0.36	0.54	0.32	50
	D2	0.36	0.89	0.41	50
Referencia [65]	D1	0.36	0.54	0.30	65
	D2	0.36	0.97	0.30	35

Notas: El desvío isomérico δ es especificado con respecto al espectro del hierro metálico a temperatura ambiente y no esta corregido por el desvío Doppler de segundo orden. ΔEQ es el desdoblamiento cuadrupolar, Γ es el ancho a la altura media, y A es área espectral de cada componente. Los errores estimados son ± 0.01 mm/s para δ , ± 0.01 mm/s para ΔEQ , ± 0.02 mm/s para Γ , y ± 2 % para las áreas.

Es interesante discutir el posible origen en las variaciones de los valores de Γ y de las áreas en los dobletes D1 y D2 para las muestras con y sin EDTA. Para esto es necesario entender el origen de los dos dobletes D1 y D2. El doblete D1 está asociado a los hierros cercanos a los sitios ocupados por el cloro, mientras que el doblete D2 se le asigna a los hierros cercanos a las vacancias de cloro. En una akaganeita normal, de los tres sitios cristalográficos que puede ocupar el cloro, dos están realmente ocupados y uno está vacante. Por esta razón las áreas relativas son del orden de 67 % para D1 (que es aproximadamente 2/3) y de 33 % para D2. Variaciones en estos valores de área relativas podrían sugerir cambios en las poblaciones relativas de los hierros con respecto a los sitios de cloro. Por ejemplo, si se aumentan las vacancias de cloro en los túneles podría ocurrir que las áreas de D1 y D2 se hicieran más cercanas. De otra parte, en relación con los anchos estos podrían estar relacionados con la uniformidad del entorno que rodea a los hierros. Una variación en los anchos podría sugerir que hay mayor inhomogeneidad en el entorno de los hierros. La anchura de línea más grande observada en el doblete D2 en la muestra de aka-EDTA (0.41 mm/s) en comparación con la muestra de aka-pura (0.36 mm/s) podría estar relacionada con una mayor distribución de entornos locales alrededor de los átomos de hierro, lo que indica una mayor heterogeneidad en los sitios de adsorción cuando se utiliza EDTA. Este aumento en la heterogeneidad podría deberse a la capacidad del EDTA para influir en la estructura cristalina y modificar la interacción entre los átomos de hierro y los cloruros presentes en los túneles de la akaganeita.

Este efecto podría estar correlacionado con las medidas de difracción de rayos X (DRX), que mostraron un tamaño de cristalito más pequeño en la muestra con EDTA, lo

que sugiere que la incorporación de EDTA no solo afecta la estructura superficial, sino también el entorno de los sitios de hierro dentro de la estructura de la akaganeita. A medida que se reduce el tamaño de los cristalitas, es probable que se introduzca una mayor cantidad de defectos estructurales y una mayor distribución de entornos locales, lo que podría explicar la mayor anchura de línea observada en el espectro Mössbauer.

3.4. Análisis de las cinéticas de adsorción

Debido a la gran cantidad de ecuaciones que se estudian y para facilitar la presentación de los resultados y su discusión, el análisis de los ajustes se realizó agrupando ó clasificando las ecuaciones en cinco grandes grupos, cuyos orígenes físico-químicos fueran similares. Los grupos de ecuaciones son: difusión, cinética química parte 1, cinética química parte 2, empíricas y cinéticas fractales. Cada grupo contiene por lo menos 7 ecuaciones para facilidad de presentación. La clasificación por grupos se resume en la siguiente tabla.

Grupos	Ecuaciones asociadas	Figuras asociadas	Tablas asociadas
Primero: cinéticas de difusión	1. Boyd 2. Cranck tiempos cortos 3. Cranck simplificado de tiempos cortos 4. Weber y morris 5. Bangam 6. Cranck tiempos largos 7. Cranck	Figura 19 (a) para Aka-EDTA ads Pb Figura 19 (b). Aka ads Pb Figura 19 (c). Aka ads Hg Figura 19 (d). Aka ads Sb	Tabla 4. Aka-EDTA ads Pb Tabla 5. Aka ads Pb Tabla 6. Aka ads Hg Tabla 7. Aka ads Sb
Segundo: cinéticas químicas parte 1	8. Orden cero 9. Primer orden 10. Pseudo primer orden 11. Lagerren 12. Segundo orden. 13. Pseudo segundo orden ó Ho-Mckay 14. Tercer orden.	Figura 20 (a) para Aka-EDTA ads Pb Figura 20 (b). Aka ads Pb Figura 20 (c). Aka ads Hg Figura 20 (d). Aka ads Sb	Tabla 8. Aka-EDTA ads Pb Tabla 9. Aka ads Pb Tabla 10. Aka ads Hg Tabla 11. Aka ads Sb
Tercero: cinéticas químicas parte 2	15. Pseudo orden n 16. Modificado pseudo orden n 17. Elovich 18. Elovich simplificado 19. Langmuir 20. Avrami.	Figura 21 (a) para Aka-EDTA ads Pb Figura 21 (b). Aka ads Pb Figura 21 (c). Aka ads Hg	Tabla 12. Aka-EDTA ads Pb Tabla 13. Aka ads Pb Tabla 14. Aka ads Hg

		Figura 21 (d). Aka ads Sb	Tabla 15. Aka ads Sb
Cuarto: Cinéticas empíricas	21. Tangente hiperbólico 22. Mixto de primer y segundo orden 23. Exponencial.	Figura 22 (a) para Aka-EDTA ads Pb Figura 22 (b). Aka ads Pb Figura 22 (c). Aka ads Hg Figura 22 (d). Aka ads Sb	Tabla 16. Aka-EDTA ads Pb Tabla 17. Aka ads Pb Tabla 18. Aka ads Hg Tabla 19. Aka ads Sb
Quinto: Cinéticas fractales	24. Orden 1 fractal 25. Orden 2 fractal 26. Mixto de orden 1 y 2 fractal 27. Orden n fractal 28. Exponencial fractal 29. Generalizado orden n fractal 30. Generalizado mixto de orden 1 y 2 fractal.	Figura 23 (a) para Aka-EDTA ads Pb Figura 23 (b). Aka ads Pb Figura 23 (c). Aka ads Hg Figura 23 (d). Aka ads Sb	Tabla 20. Aka-EDTA ads Pb Tabla 21. Aka ads Pb Tabla 22. Aka ads Hg Tabla 23. Aka ads Sb

Se utilizan los resultados de adsorción obtenidos al realizar el experimento descrito en la sección 2.3. El nombre de los resultados de estos experimentos de adsorción es Aka-EDTA ads Pb. Además, se utilizan datos de cinéticas de adsorción de akaganeita pura obtenidos por Villacorta y colaboradores⁸. Estos son: akaganeita pura adsorbiendo plomo (estos fueron los únicos datos que no fueron publicados por Villacorta y colaboradores), nombrada como Aka ads Pb; akaganeita pura adsorbiendo mercurio⁸, nombrada como Aka ads Hg; y, por último, akaganeita pura adsorbiendo antimonio⁸, nombrada como Aka ads Sb.

La Figura 19 muestra el esquema del primer grupo de cinéticas de adsorción ajustadas con todos los experimentos de adsorción. En esta figura, se puede notar que las cinéticas de adsorción de Crank para tiempos cortos y Crank simplificado para tiempos cortos no ajustan a ninguno de los experimentos de adsorción.

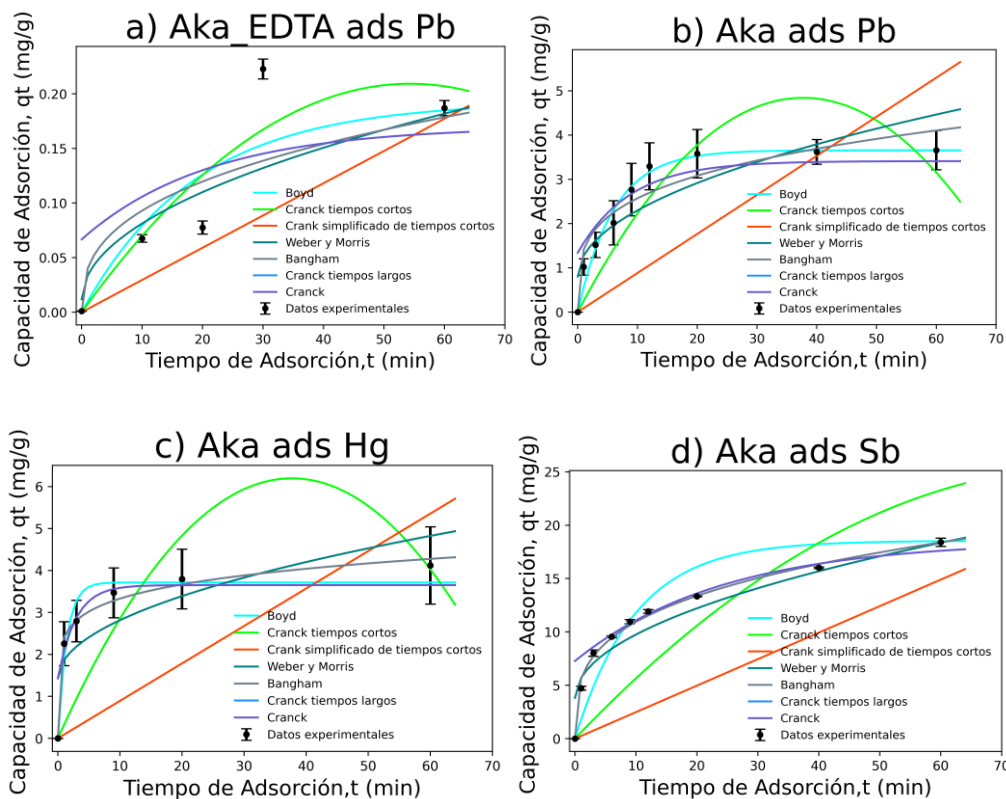


Figura 19. Diagramas de ajuste del primer grupo de cinéticas de adsorción usando aka-EDTA para adsorber Pb, y akaganeita pura para adsorber Pb, Hg y Sb. Las cinéticas del primer grupo son: Boyd, Crank tiempos cortos, Crank simplificado de tiempos cortos, Weber y morris, Bangam, Crank tiempos largos y Crank.

La Tabla 4 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del primer grupo para el experimento de adsorción Aka-EDTA ads Pb. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que el mejor ajuste es el de la cinética de Boyd, mientras que la cinética peor ajustada es la de Crank tiempos largos. Los resultados del chi-cuadrado (χ^2) indican que la cinética con la mayor discrepancia entre los valores ajustados y los datos experimentales es la de Crank tiempos largos, y la que tiene menos discrepancia es la de Crank. Para MAPE, la cinética que se aleja completamente de la precisión es la de Weber y Morris, pero el resto de los modelos, según MAPE, podrían ser fiables. En cuanto a SSE, el modelo que ajusta con mayor precisión es Boyd y el que ajusta con menor precisión es Crank tiempos largos. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por FB, por lo tanto, en comparación con los demás modelos del primer grupo utilizando el test de Fisher, el mejor modelo que puede ajustar este análisis es la cinética de Boyd.

Tabla 4. Resultados estadísticos del primer grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka-EDTA ads Pb, donde FB es el test de Fisher comparando Boyd en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FWYM compara Weber y Morris en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FBan compara Bangham en el numerador con los demás modelos en el denominador, FTL compara Crank para tiempos largos en el numerador con los demás modelos en el denominador, y FC compara Crank en el numerador con los demás modelos en el denominador.

Aka-EDTA ads Pb	RMSE	χ^2	MAPE	SSE	FB	FWyM	FBan	FTL	FC
Boyd	0.036	9.831	37.407	0.008	1.000	1.442	1.351	9.597	1.662
Weber y Morris	0.043	0.092	202.987	0.011	0.694	1.000	0.937	6.658	1.153
Bangham	0.042	0.078	31.750	0.010	0.740	1.067	1.000	7.106	1.231
Cranck tiempos largos	0.111	1.848	3.004	0.074	0.104	0.150	0.141	1.000	0.173
Cranck	0.040	0.077	40.813	0.010	0.602	0.867	0.813	5.773	1.000

Por lo tanto, al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 4 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 19 a, la cinética del primer grupo que mejor ajusta el experimento de adsorción Aka-EDTA ads Pb es la cinética de Boyd. Así, la forma de adsorción podría ser por difusión intraparticular en los túneles de la aka-EDTA y difusión en la superficie externa de la misma. Además, la velocidad de adsorción está limitada por la transferencia de masa entre la fase líquida y la superficie de la aka-EDTA.

La Tabla 5 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del primer grupo para el experimento de adsorción Aka ads Pb. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que el mejor ajuste es el de la cinética de Boyd, mientras que la cinética peor ajustada es la de Cranck tiempos largos. Los resultados del chi-cuadrado (χ^2) indican que la cinética que más se desvía es la de Cranck tiempos largos, y la de menor discrepancia es la de Cranck. Para MAPE, la cinética que se aleja completamente de la precisión es la de Weber y Morris, y con un resultado mayor que 50, la cinética de Cranck tiempos largos también muestra una baja precisión bajo esta métrica. No obstante, el resto de los modelos, según MAPE, podrían ser fiables. En cuanto a SSE, el modelo que ajusta con mayor precisión es Boyd, además la cinética de Cranck también presenta un resultado favorable, mientras que la que ajusta con menor precisión es Cranck tiempos largos. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por FB y FC, por lo tanto, en comparación con los demás modelos del primer grupo utilizando el test de Fisher, los mejores modelos que pueden ajustar este análisis son las cinéticas de Boyd y de Cranck, siendo mejor la de Boyd en este caso.

Tabla 5. Resultados estadísticos del primer grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka ads Pb, donde FB es el test de Fisher comparando Boyd en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FWYM compara Weber y Morris en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FBan compara Bangham en el numerador con los demás modelos en el denominador, FTL compara Cranck para tiempos largos en el numerador con los demás modelos en el denominador, y FC compara Cranck en el numerador con los demás modelos en el denominador.

Aka ads Pb	RMSE	χ^2	MAPE	SSE	FB	FWyM	FBan	FBTL	FC
Boyd	0.192	-	19.336	0.331	1.000	8.676	3.677	65.574	1.259
Weber y Morris	0.565	1.599	8909.069	2.872	0.115	1.000	0.424	7.559	0.145
Bangham	0.368	-	25.455	1.217	0.272	2.359	1.000	17.833	0.342
Cranck tiempos largos	1.553	16.09	61.720	21.705	0.015	0.132	0.056	1.000	0.019
Cranck	0.199	0.147	15.656	0.357	0.794	6.891	52.084	52.084	1.000

Así, al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 5 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 19 b), las cinéticas del primer grupo que mejor ajusta el experimento de adsorción Aka ads Pb son las cinéticas de Boyd y de Cranck. Así, la forma de adsorción podría ser por difusión intraparticular en los túneles de la akaganeita que funcionan como una matriz porosa y difusión en la superficie externa de la misma. Además, la velocidad de adsorción está limitada por la transferencia de masa entre la fase líquida y la superficie del adsorbente.

Tabla 6. Resultados estadísticos del primer grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka ads Hg, donde FB es el test de Fisher comparando Boyd en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FWYM compara Weber y Morris en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FBan compara Bangham en el numerador con los demás modelos en el denominador, FTL compara Cranck para tiempos largos en el numerador con los demás modelos en el denominador, y FC compara Cranck en el numerador con los demás modelos en el denominador.

Ak ads Hg	RMSE	χ^2	MAPE	SSE	FB	FWyM	FBan	FCTL	FC
Boyd	0.314	-	25.353	0.593	1.000	6.318	0.172	18.926	0.54
Weber y Morris	0.790	2.02	23803.5	3.744	0.158	1.000	0.027	2.996	0.09
Bangham	0.130	-	20.040	0.102	5.828	36.818	1.000	110.301	3.14
Cranck tiempos largos	1.367	6.53	157.82	11.22	0.053	0.334	0.009	1.000	0.03
Cranck	0.200	0.09	18.267	0.240	1.855	11.721	0.318	35.114	1.00

La Tabla 6 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del primer grupo para el experimento de adsorción Aka ads Hg. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que el mejor ajuste es el de la cinética de Bangham, seguida de la cinética de Cranck, mientras que la cinética peor ajustada es la de Cranck tiempos largos. Los resultados del chi-cuadrado (χ^2) indican que la cinética con mayor discrepancia entre los valores ajustados y los datos experimentales es la de Cranck tiempos largos, y la que tiene menos discrepancia es la de Cranck. Para MAPE, la cinética que se desvía completamente de este parámetro es Weber y Morris, mientras que la cinética de Cranck tiempos largos también muestra una baja precisión. No obstante, el resto de los modelos, según MAPE, podrían ser fiables, siendo los más fiables las cinéticas de Cranck y Bangham, respectivamente. En cuanto a SSE, el modelo que ajusta con mayor precisión es Bangham, siendo también muy apropiada la cinética de Cranck, mientras que la que ajusta con menor precisión es Cranck tiempos largos. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por FBan y FC. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del primer grupo utilizando el test de Fisher, el mejor modelo que puede ajustar este análisis es la cinética de Bangham.

Al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 6 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 19 c), las cinéticas del primer grupo que mejor ajustan el experimento de adsorción Aka ads Hg son las de Bangham y Cranck. Así, la forma de adsorción podría estar influenciada por la estructura porosa del adsorbente y una superficie bastante irregular, comportándose como una matriz porosa por difusión intraparticular en los túneles de la akaganeita que funcionan como una matriz porosa. Con

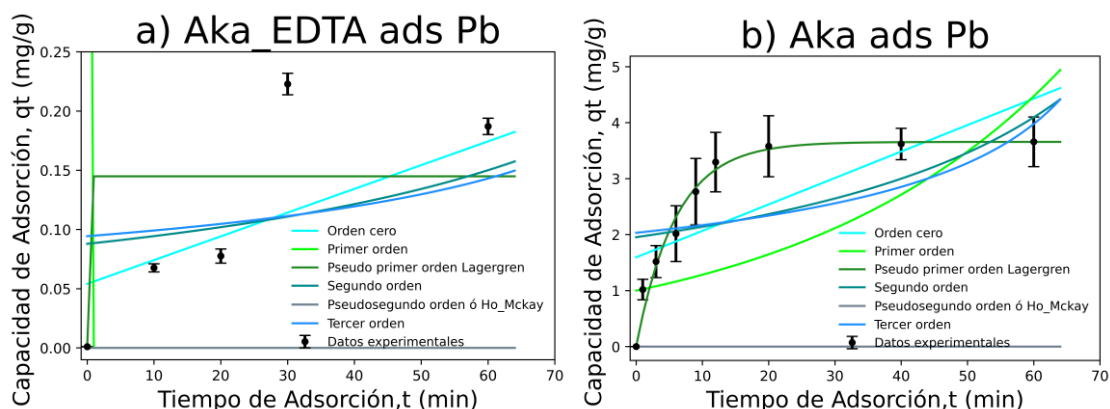
difusión en la superficie externa de la misma. Además, la velocidad de adsorción está limitada por la transferencia de masa entre la fase líquida y la superficie del adsorbente.

Tabla 7. Resultados estadísticos del primer grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka ads Sb, donde FB es el test de Fisher comparando Boyd en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FWYM compara Weber y Morris en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FBan compara Bangham en el numerador con los demás modelos en el denominador, FTL compara Cranck para tiempos largos en el numerador con los demás modelos en el denominador, y FC compara Cranck en el numerador con los demás modelos en el denominador.

Aka ads Sb	RMSE	χ^2	Mape	SSE	FB	FWyM	FBan	FTL	FC
Boyd	2.21	8.71	25.74	48.89	1.00	0.57	0.03	14.96	0.24
Weber y Morris	1.67	5.04	38358.08	27.81	1.76	1.00	0.05	26.29	0.42
Bangham	0.38	0.57	3866.96	1.43	34.22	19.47	1.00	511.86	8.26
Cranck tiempos largos	8.55	133.92	220.24	731.19	0.07	0.04	0.00	1.00	0.02
Cranck	1.02	1.10	401.19	10.33	4.14	2.36	61.94	61.94	1.00

La Tabla 7 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del primer grupo para el experimento de adsorción Aka ads Sb. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que el mejor ajuste es el de la cinética de Bangham, seguida de la cinética de Cranck, mientras que la cinética peor ajustada es la de Cranck tiempos largos. Los resultados del chi-cuadrado (χ^2) indican que la cinética con mayor discrepancia entre los valores ajustados y los datos experimentales es la de Cranck tiempos largos, y la que tiene menos discrepancia es la de Bangham. Para MAPE, solo hay una cinética que muestra una precisión razonable, y esta es la de Boyd; el resto se desvían completamente de este parámetro. En cuanto a SSE, el modelo que ajusta con mayor precisión es Bangham. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por FBan y FC. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del primer grupo utilizando el test de Fisher, el mejor modelo que puede ajustar este análisis es la cinética de Bangham.

Por lo tanto, al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 7 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 19 d), la cinética del primer grupo que mejor ajusta el experimento de adsorción Aka ads Sb es la cinética de Bangham. Así, la tasa de adsorción del Sb está influenciada por la estructura porosa de la akaganeita pura.



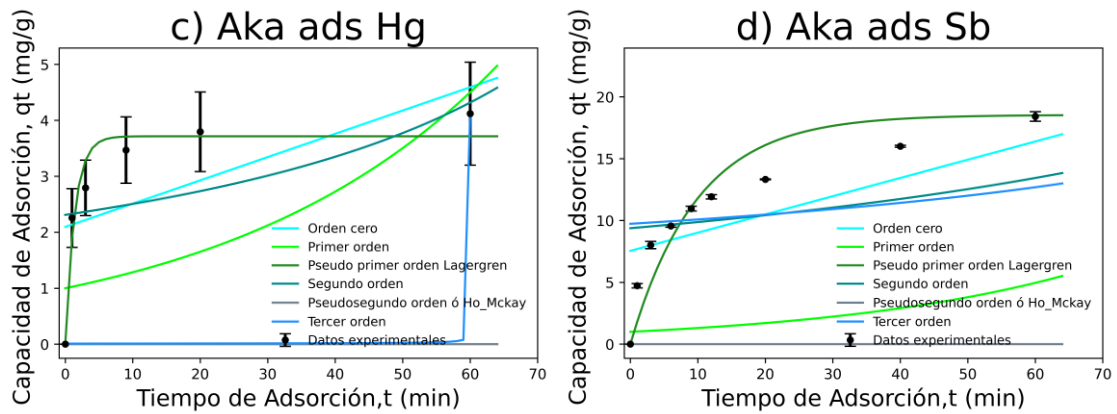


Figura 20. Diagramas de ajuste de cinéticas de adsorción usando aka-EDTA para adsorber Pb, y akaganeita pura para adsorber Pb, Hg y Sb. Las cinéticas del segundo grupo son: Orden cero, primer orden, pseudo primer orden Lagerren, segundo orden, pseudo segundo orden ó Ho-Mckay y tercer orden.

La Tabla 8 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del segundo grupo para el experimento de adsorción Aka-EDTA ads Pb. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que el mejor ajuste es el de la cinética de orden cero, seguido de la cinética de pseudo primer orden, además de que no se alejan tanto las cinéticas de segundo y tercer orden. Sin embargo, las cinéticas peor ajustadas según RMSE son la de primer orden y la de pseudo segundo orden. Por otra parte, la cinética con mayor discrepancia con los datos experimentales según χ^2 es la cinética de tercer orden, mientras que la cinética con menos discrepancia según χ^2 es la de pseudo primer orden, seguida de la de orden cero. Para MAPE, solo hay una cinética que muestra una precisión razonable, y esta es la de pseudo primer orden. Para SSE la cinética que mejor ajusta es la de orden cero. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por FOC y FPPOL. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del segundo grupo utilizando el test de Fisher, el mejor modelo que puede ajustar este análisis es la cinética de orden cero, seguida de la cinética de pseudo primer orden.

Tabla 8. Resultados estadísticos del segundo grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka-EDTA ads Pb, donde FOC es el test de Fisher comparando Orden cero en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FPO compara primer orden en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FPPOL compara pseudo primer orden Lagergren en el numerador con los demás modelos en el denominador, FSO compara segundo orden en el numerador con los demás modelos en el denominador, FPSO compara pseudosegundo orden ó Ho-Mckay en el numerador con los demás modelos en el denominador, y FTO compara Tercer orden en el numerador con los demás modelos en el denominador.

Aka-EDTA ads Pb	RMSE	χ^2	Mape	SSE	FOC	FPO	FPPOL	FSO	FPSO	FTO
Orden cero	0.054	0.17	902.85	0.017	1.000	7.24	1.11	1.37	7.24	1.47
Primer orden	0.144	-	83.33	0.124	0.138	1.00	0.15	0.19	1.00	0.20
Pseudo primer orden Lagergren	0.056	0.13	45.45	0.019	0.905	6.55	1.00	1.24	6.55	1.33
Segundo orden	0.063	0.23	1473.69	0.024	0.728	5.27	0.80	1.00	5.27	1.07

Pseudo segundo orden ó Ho-Mckay	0.144	-	100.00	0.124	0.138	1.00	0.15	0.19	1.00	0.20
Tercer orden	0.065	0.24	1583.20	0.025	0.679	4.91	0.75	0.93	4.91	1.00

Así, al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 8 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 20a, las cinéticas del segundo grupo que mejor ajustan el experimento de adsorción Aka-EDTA ads Pb son las de orden cero y las de pseudo primer orden. Por lo tanto, esto da un resultado contradictorio, pues la cinética de orden cero se utiliza para describir reacciones donde la velocidad de adsorción es constante e independiente de la concentración del contaminante, mientras que la cinética de pseudo primer orden describe mejor las reacciones de adsorción donde la velocidad de adsorción es proporcional a la cantidad de adsorbato disponible que no ha sido adsorbido y es variable en el tiempo.

La Tabla 9 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del segundo grupo para el experimento de adsorción Aka ads Pb. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que el mejor ajuste es el de la cinética de pseudo primer orden, mientras que la cinética peor ajustada según RMSE es la de pseudo segundo orden. Por otra parte, la cinética con mayor discrepancia con los datos experimentales según χ^2 es la de primer orden, mientras que la cinética con menos discrepancia según χ^2 es la de pseudo primer orden. Para MAPE, solo hay una cinética que muestra una precisión razonable, y esta es la de pseudo primer orden. Para SSE la cinética que mejor ajusta los datos estadísticos es la de pseudo primer orden. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por FPPOL. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del segundo grupo utilizando el test de Fisher, el mejor modelo que puede ajustar este análisis es la cinética de pseudo primer orden.

Así, al comparar los resultados estadísticos mostrados en la tabla 9 junto con lo mostrado visualmente en la figura 20 b, la cinética del segundo grupo que mejor ajusta el experimento de adsorción Aka ads Pb es la cinética de pseudo primer orden. Por lo tanto, la velocidad de adsorción en la reacción de adsorción de Aka ads Pb puede ser proporcional a la cantidad de adsorbato disponible que no ha sido adsorbido.

Tabla 9. Resultados estadísticos del segundo grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka ads Pb, donde FOC es el test de Fisher comparando Orden cero en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FPO compara primer orden en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FPPOL compara pseudo primer orden Lagergren en el numerador con los demás modelos en el denominador, FSO compara segundo orden en el numerador con los demás modelos en el denominador, FPSO compara pseudosegundo orden ó Ho-Mckay en el numerador con los demás modelos en el denominador, y FTO compara Tercer orden en el numerador con los demas modelos en el denominador.

Aka ads Pb	RMSE	χ^2	MAPE	SSE	FOC	FPO	FPPOL	FSO	FPSO	TO
Orden cero	0.85	3.30	17724.4	6.53	1.00	2.02	0.05	1.33	9.99	1.42
Primer orden	1.21	9.17	11131.9	13.23	0.49	1.00	0.03	0.65	4.93	0.70
Pseudo primer orden Lagergren	0.19	0.59	19.27	0.33	19.74	39.97	1.00	26.18	197.14	28.06
Segundo orden	0.98	4.09	21723.2	8.66	0.75	1.53	0.04	1.00	7.53	1.07

Pseudo segundo orden ó Ho-Mckay	2.69	-	100.00	65.25	0.10	0.20	0.01	0.13	1.00	0.14
Tercer orden	1.02	4.30	22594.8	9.29	0.70	1.42	0.04	0.93	7.03	1.00

Tabla 10. Resultados estadísticos del segundo grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka ads Hg, donde FOC es el test de Fisher comparando Orden cero en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FPO compara primer orden en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FPPOL compara pseudo primer orden Lagergren en el numerador con los demás modelos en el denominador, FSO compara segundo orden en el numerador con los demás modelos en el denominador, FPSO compara pseudosegundo orden ó Ho-Mckay en el numerador con los demás modelos en el denominador, y FTO compara Tercer orden en el numerador con los demas modelos en el denominador.

Ak ads Hg	RMSE	χ^2	MAPE	SSE	FOC	FPO	FPPOL	FSO	FPSO	FTO
Orden cero	1.06	2.96	34906.99	6.71	1.00	2.25	0.09	1.14	8.40	5.83
Primer orden	1.59	11.94	16690.93	15.11	0.44	1.00	0.04	0.51	3.73	2.59
Pseudo primer orden Lagergren	0.31	-	25.35	0.59	11.31	25.50	1.00	12.93	95.02	65.93
Segundo orden	1.13	3.20	38518.24	7.66	0.88	1.97	0.08	1.00	7.35	5.10
Pseudosegundo orden ó Ho-Mckay	3.06	-	100.00	56.32	0.12	0.27	0.01	0.14	1.00	0.69
Tercer orden	2.55	3567.89	214.54	39.07	0.17	0.39	0.02	0.20	1.44	1.00

La Tabla 10 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del segundo grupo para el experimento de adsorción Aka ads Hg. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que el mejor ajuste es el de la cinética de pseudo primer orden, mientras que la cinética peor ajustada según RMSE es la de pseudo segundo orden. Por otra parte, la cinética con mayor discrepancia con los datos experimentales según χ^2 es la de tercer orden, mientras que la cinética con menos discrepancia según χ^2 es la de orden cero. Para MAPE, solo hay una cinética que muestra una precisión razonable, y esta es la de pseudo primer orden. Para SSE la cinética que mejor ajusta los datos estadísticos es la de pseudo primer orden. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por FPPOL. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del segundo grupo utilizando el test de Fisher, el mejor modelo que puede ajustar este análisis es la cinética de pseudo primer orden.

Así, al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 10 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 20 c, la cinética del segundo grupo que mejor ajusta el experimento de adsorción Aka ads Hg es la cinética de pseudo primer orden. Por lo tanto, la velocidad de adsorción en la reacción de adsorción de Aka ads Hg puede ser proporcional a la cantidad de adsorbato disponible que no ha sido adsorbido y, además, ser un proceso irreversible.

Tabla 11. Resultados estadísticos del segundo grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka ads Sb, donde FOC es el test de Fisher comparando Orden cero en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FPO compara primer orden en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FPPOL compara pseudo primer orden Lagergren en el numerador con los demás modelos en el denominador, FSO compara segundo

orden en el numerador con los demás modelos en el denominador, FPSO compara pseudosegundo orden ó Ho-Mckay en el numerador con los demás modelos en el denominador, y FTO compara Tercer orden en el numerador con los demas modelos en el denominador.

Aka ads Sb	RMSE	χ^2	MAPE	SSE	FOC	FPO	FPPOL	FSO	FPSO	FTO
Orden cero	3.24	11.88	75440.55	104.69	1.00	7.93	0.47	1.63	16.40	1.81
Primer orden	9.11	448.23	10058.12	830.65	0.13	1.00	0.06	0.21	2.07	0.23
Pseudo primer orden Lagergren	2.21	8.71	25.74	48.89	2.14	16.99	1.00	3.48	35.12	3.88
Segundo orden	4.13	16.73	93776.84	170.29	0.61	4.88	0.29	1.00	10.08	1.12
Pseudosegundo orden ó Ho-Mckay	13.10	-	100.00	1717.04	0.06	0.48	0.03	0.10	1.00	0.11
Tercer orden	4.36	18.29	97337.58	189.91	0.55	4.37	0.26	0.90	9.04	1.00

La Tabla 11 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del segundo grupo para el experimento de adsorción Aka ads Sb. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que el mejor ajuste es el de la cinética de pseudo primer orden, mientras que la cinética peor ajustada según RMSE es la de pseudo segundo orden. Por otra parte, la cinética con mayor discrepancia con los datos experimentales según χ^2 es la de primer orden, mientras que la cinética con menos discrepancia según χ^2 es la de pseudo primer orden. Para MAPE, solo hay una cinética que muestra una precisión razonable, y esta es la de pseudo primer orden. Para SSE la cinética que mejor ajusta los datos estadísticos es la de pseudo primer orden. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por FPPOL. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del segundo grupo utilizando el test de Fisher, el mejor modelo que puede ajustar este análisis es la cinética de pseudo primer orden.

Así, al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 11 junto con lo mostrado visualmente en la figura 20 d, la cinética del segundo grupo que mejor ajusta el experimento de adsorción Aka ads Sb es la cinética de pseudo primer orden. Por lo tanto, la velocidad de adsorción en la reacción de adsorción de Aka ads Pb puede ser proporcional a la cantidad de adsorbato disponible que no ha sido adsorb

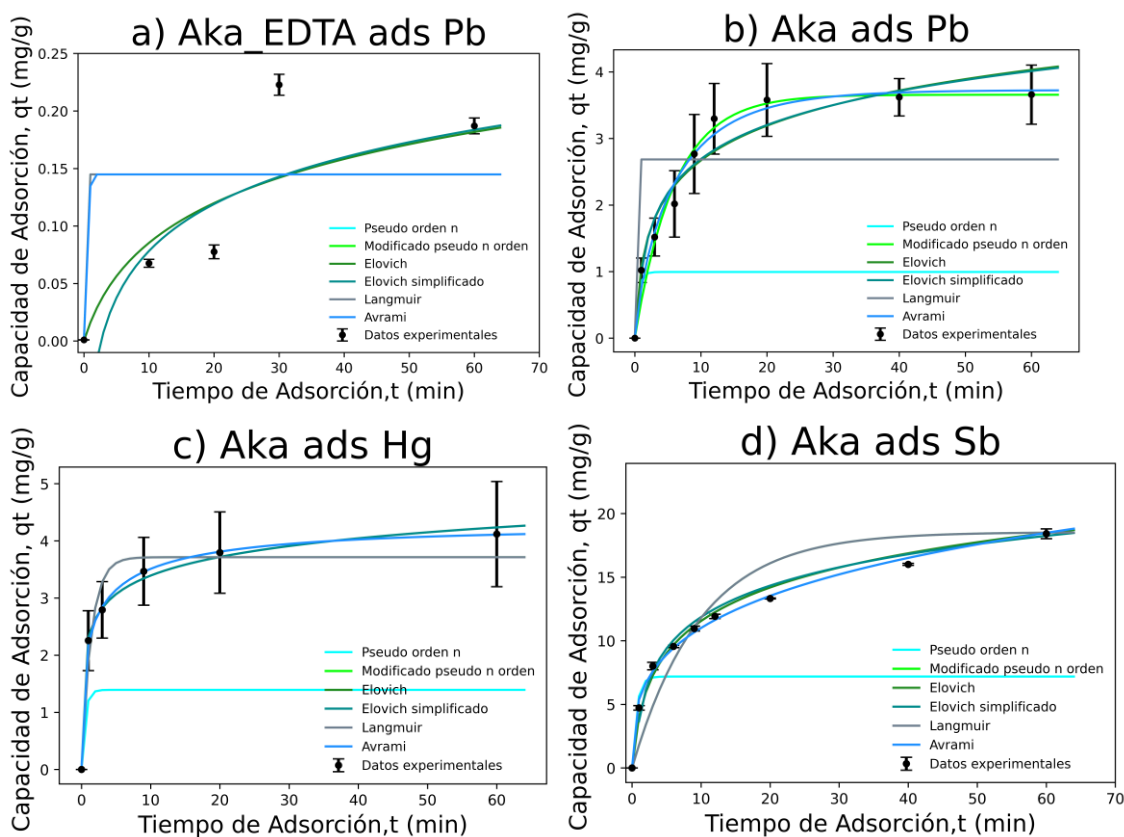


Figura 21. Diagramas de ajuste de cinéticas de adsorción usando aka-EDTA para adsorber Pb, y akaganeita pura para adsorber Pb, Hg y Sb. Las cinéticas del tercer grupo son: pseudo orden n, modificado pseudo orden n, Elovich, Elovich simplificado, Langmuir y Avrami.

La Tabla 12 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del tercer grupo para el experimento de adsorción Aka-EDTA ads Pb. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que el mejor ajuste es el de la cinética de Elovich, seguido de la cinética de Elovich simplificado. Por otra parte, la cinética que peor ajusta según RMSE es la cinética de pseudo orden n. Los resultados del chi-cuadrado (χ^2) indican que la cinética con mayor discrepancia con los datos experimentales es la cinética de Avrami, mientras que las cinéticas con menos discrepancias según χ^2 son las de pseudo orden n modificada y Langmuir. Para MAPE, solo hay una cinética que no tiene precisión con los valores estadísticos y es la de pseudo orden n. Para SSE, las cinéticas que ajustan mejor son las de Elovich y Elovich simplificado. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por FE y FES. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del tercer grupo utilizando el test de Fisher, los mejores modelos que pueden ajustar este análisis son las cinéticas de Elovich y Elovich simplificado.

Por lo tanto, al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 12 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 21 a, las cinéticas del tercer grupo que mejor ajustan el experimento de adsorción Aka-EDTA ads Pb son las cinéticas de Elovich y Elovich simplificado. Así, esta reacción podría no ser reversible y los tiempos de la reacción de adsorción podrían ser muy amplios.

Tabla 12. Resultados estadísticos del tercer grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka-EDTA ads Pb, donde FPN es el test de Fisher comparando pseudo orden n en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FPM compara el pseudo orden n modificado con los diferentes modelos en el denominador, FE compara Elovich en el numerador con los demás modelos en el denominador, FES compara Elovich simplificado en el numerador con los demás modelos en el denominador, FL compara a Langmuir en el numerador con los demás modelos en el denominador, FA compara a Avrami en el numerador con los demás modelos en el denominador.

Aka-EDTA ads Pb	RMSE	χ^2	MAPE	SSE	FPN	FPM	FE	FES	FL	FA
Pseudo orden n	1.12	7.57	174.90	7.57	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pseudo orden n modificado	0.06	0.13	0.45	0.02	400.76	1.00	0.38	0.58	0.97	1.00
Elovich	0.04	0.61	0.40	0.01	1063.06	2.65	1.00	1.54	2.57	2.65
Elovich simplificado	0.05	0.14	15.82	0.01	691.72	1.73	0.65	1.00	1.67	1.73
Langmuir	0.06	0.13	0.52	0.02	413.90	1.03	0.39	0.60	1.00	1.03
Avrami	0.06	2.6E+6	0.62	0.02	400.76	1.00	0.38	0.58	0.97	1.00

Tabla 13. Resultados estadísticos del tercer grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka ads Pb, donde FPN es el test de Fisher comparando pseudo orden n en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FPM compara el pseudo orden n modificado con los diferentes modelos en el denominador, FE compara Elovich en el numerador con los demás modelos en el denominador, FES compara Elovich simplificado en el numerador con los demás modelos en el denominador, FL compara a Langmuir en el numerador con los demás modelos en el denominador, FA compara a Avrami en el numerador con los demás modelos en el denominador.

Ak ads Pb	RMSE	χ^2	MAPE	SSE	FPN	FPM	FE	FES	FL	FA
Pseudo orden n	1.84	30.70	0.61	30.47	1.00	0.01	0.02	0.09	0.22	0.01
Pseudo orden n modificado	0.19	0.59	0.19	0.33	92.07	1.00	2.19	8.37	20.03	0.75
Elovich	0.28	0.30	0.20	0.73	41.97	0.46	1.00	3.82	9.13	0.34
Elovich simplificado	0.59	1.79	124.31	2.77	11.00	0.12	0.26	1.00	2.39	0.09
Langmuir	0.91	2.47	0.57	6.63	4.60	0.05	0.11	0.42	1.00	0.04
Avrami	0.17	0.17	0.17	0.25	122.04	1.33	2.91	11.10	26.55	1.00

La Tabla 13 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del tercer grupo para el experimento de adsorción Aka ads Pb. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que el mejor ajuste es el de la cinética de Avrami, seguido de la cinética de pseudo orden n modificado. Por otra parte, la cinética que peor ajusta según RMSE es la de pseudo orden n. Los resultados del chi-cuadrado (χ^2) indican que la cinética con mayor discrepancia con los datos experimentales es la de pseudo orden n, mientras que las cinéticas con menos discrepancias según χ^2 son las de Avrami y Elovich. Para MAPE, solo hay una cinética que no tiene precisión con los valores estadísticos y es la de Elovich simplificado. Para SSE, las cinéticas que ajustan mejor son las de Avrami y pseudo orden n modificado. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores

menores son obtenidos por FA y FPM. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del tercer grupo utilizando el test de Fisher, los mejores modelos que pueden ajustar este análisis son las cinéticas de Avrami y pseudo orden n modificado.

Al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 13 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 21 b, las cinéticas del tercer grupo que mejor ajustan el experimento de adsorción Aka ads Pb son las cinéticas de Avrami y pseudo orden n modificada. Así, esta reacción podría no ser reversible y estar creando un crecimiento de capas en la superficie del adsorbente.

Tabla 14. Resultados estadísticos del tercer grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka ads Hg, donde FPN es el test de Fisher comparando pseudo orden n en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FPM compara el pseudo orden n modificado con los diferentes modelos en el denominador, FE compara Elovich en el numerador con los demás modelos en el denominador, FES compara Elovich simplificado en el numerador con los demás modelos en el denominador, FL compara a Langmuir en el numerador con los demás modelos en el denominador, FA compara a Avrami en el numerador con los demás modelos en el denominador.

Ak ads Hg	RMSE	χ^2	MAPE	SSE	FPON	FPONM	FE	FES	FL	FA
Pseudo orden n	1.85	14.92	0.60	20.60	1.00	0.03	0.00	0.23	0.02	0.00
Pseudo orden n modificado	0.31	0.20	0.21	0.59	34.76	1.00	0.05	7.87	0.72	0.02
Elovich	0.08	0.02	0.91	0.04	695.38	20.01	1.00	157.41	14.45	0.49
Elovich simplificado	1.12	2.58	462.05	6.22	4.42	0.13	0.01	1.00	0.09	0.00
Langmuir	0.29	0.16	0.23	0.43	48.12	1.38	0.07	10.89	1.00	0.03
Avrami	0.05	0.09	15.10	0.01	1430.60	41.16	2.06	323.84	29.73	1.00

La Tabla 14 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del tercer grupo para el experimento de adsorción Aka ads Hg. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que el mejor ajuste es el de la cinética de Avrami, seguido de la cinética de Elovich. Por otra parte, la cinética que peor ajusta según RMSE es la de pseudo orden n. Los resultados del chi-cuadrado (χ^2) indican que la cinética con mayor discrepancia con los datos experimentales es la de pseudo orden n, mientras que las cinéticas con menos discrepancias según χ^2 son las de Elovich y Avrami. Para MAPE, solo hay una cinética que no tiene precisión con los valores estadísticos y es la de Elovich simplificado. Para SSE, las cinéticas que ajustan mejor son las de Avrami y Elovich. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por FA y FE. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del tercer grupo utilizando el test de Fisher, los mejores modelos que pueden ajustar este análisis son las cinéticas de Avrami y Elovich.

Al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 14 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 21 c, las cinéticas del tercer grupo que mejor ajustan el experimento de adsorción Aka ads Hg son las cinéticas de Avrami y Elovich. Así, esta reacción podría no ser reversible.

Tabla 15. Resultados estadísticos del tercer grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka ads Sb, donde FPN es el test de Fisher comparando pseudo orden n en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FPM compara el pseudo orden n modificado con los diferentes modelos en el denominador, FE compara Elovich en el numerador con los demás modelos en el denominador, FES compara Elovich simplificado en el numerador con los demás modelos en el denominador, FL compara a Langmuir en el numerador con los demás modelos en el denominador, FA compara a Avrami en el numerador con los demás modelos en el denominador.

Aka ads Sb	RMSE	χ^2	MAPE	SSE	FPON	FPONM	FE	FES	FL	FA
Pseudo orden n	7.20	72.14	0.37	518.27	1.00	0.09	0.01	0.10	0.06	0.00
Pseudo orden n modificado	2.21	8.72	0.26	48.89	10.60	1.00	0.08	1.07	0.69	0.02
Elovich	0.66	0.39	0.08	4.31	137.39	12.96	1.00	13.90	8.93	0.31
Elovich simplificado	2.58	7.31	406.97	59.93	9.88	0.93	0.07	1.00	0.64	0.02
Langmuir	1.93	7.89	0.27	33.67	15.39	1.45	0.11	1.56	1.00	0.03
Avrami	0.34	0.38	24.91	1.17	443.46	41.83	3.23	44.87	28.81	1.00

La Tabla 15 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del tercer grupo para el experimento de adsorción Aka ads Sb. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que el mejor ajuste es el de la cinética de Avrami, seguido de la cinética de Elovich. Por otra parte, la cinética que peor ajusta según RMSE es la de pseudo orden n. Los resultados del chi-cuadrado (χ^2) indican que la cinética con mayor discrepancia con los datos experimentales es la de pseudo orden n, mientras que las cinéticas con menos discrepancias según χ^2 son las de Elovich y Avrami. Para MAPE, solo hay una cinética que no tiene precisión con los valores estadísticos y es la de Elovich simplificado. Para SSE, la cinética que ajusta mejor es la de Avrami. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por FA y FE. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del tercer grupo utilizando el test de Fisher, la mejor cinética que puede describir la adsorción de Aka ads Sb es la de Avrami, seguida de la de Elovich.

Al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 15 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 21 d, las cinéticas del tercer grupo que mejor ajustan el experimento de adsorción Aka ads Sb son las cinéticas de Avrami y Elovich. Donde la forma de adsorción puede ser mediante el crecimiento de capas adsorbidas en la superficie de la akaganeita.

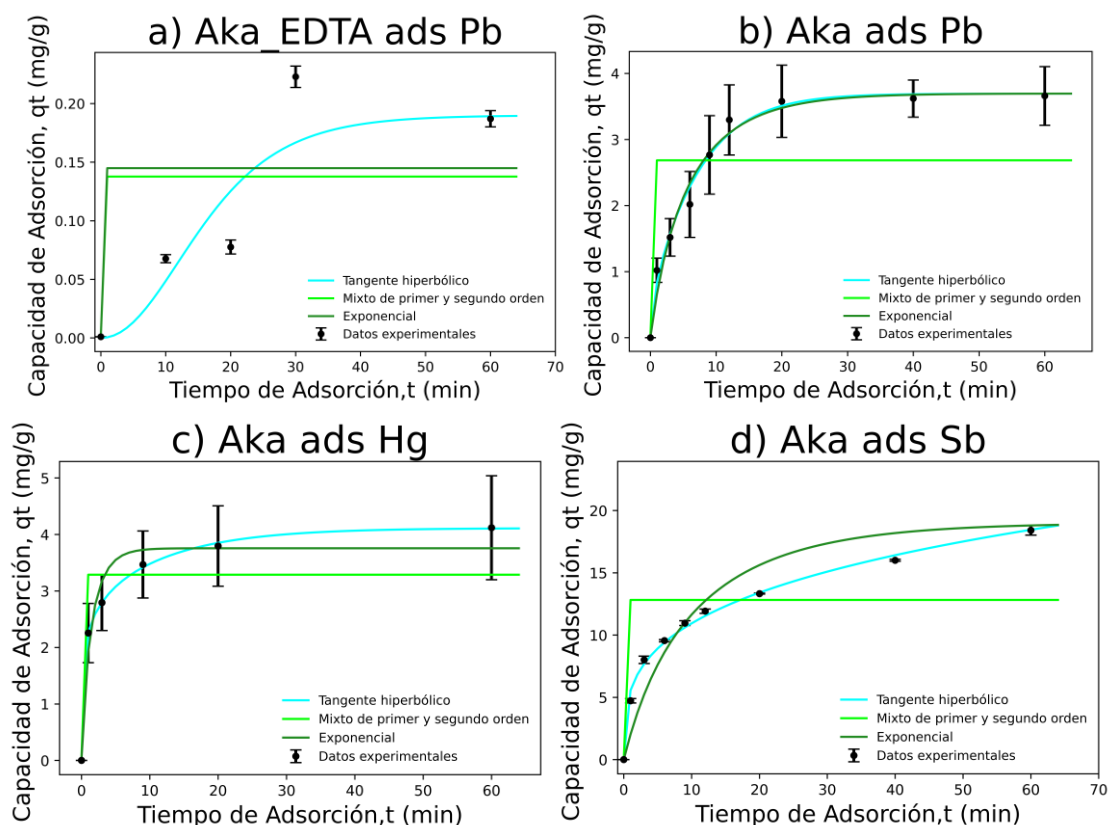


Figura 22. Diagramas de ajuste de cinéticas de adsorción usando aka-EDTA para adsorber Pb, y akaganeita pura para adsorber Pb, Hg y Sb. Del cuarto grupo: Tangente hiperbólico, mixto de primer y segundo orden, y Exponencial.

La Tabla 16 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del cuarto grupo para el experimento de adsorción Aka-EDTA ads Pb. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que el mejor ajuste es el de la cinética es tangente hiperbólico. Los resultados del chi-cuadrado (χ^2) indican que la cinética con mayor discrepancia con los datos experimentales tangente hiperbólico. Para MAPE, la cinética que no tiene precisión con los valores estadísticos es la de mixto de primer y segundo orden. Para SSE, la cinética que ajusta mejor es la de Tangente hiperbólica. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por FTH. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del cuarto grupo utilizando el test de Fisher, la mejor cinética que puede describir la adsorción de Aka-EDTA ads Pb es la de tangente hiperbólico.

Al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 16 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 22 a, las cinéticas del cuarto grupo que mejor ajusta el experimento de adsorción Aka-EDTA ads Pb es la cinética tangente hiperbólica. Donde la forma de adsorción está gobernada por una función hiperbólica.

La Tabla 17 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del cuarto grupo para el experimento de adsorción Aka ads Pb. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que el mejor ajuste es el de la cinética es mixto de primer y segundo orden. Los resultados del chi-cuadrado (χ^2) indican que la cinética con mayor discrepancia con los datos experimentales es mixto de primer y segundo orden. Para MAPE, la única cinética que no tiene precisión con los valores estadísticos y es la de

mixto de primer y segundo orden. Para SSE, la cinética que ajusta mejor es la de Tangente hiperbólica. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por FTH. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del cuarto grupo utilizando el test de Fisher, la mejor cinética que puede describir la adsorción de Aka ads Pb es la de tangente hiperbólico.

Tabla 16. Resultados estadísticos del cuarto grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka-EDTA ads Pb, donde FTH es el test de Fisher comparando tangente hiperbólico en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FMO compara el Mixto de primer y segundo orden con los diferentes modelos en el denominador y FEX compara exponencial en el numerador con los demás modelos en el denominador.

Aka-EDTA ads Pb	RMSE	X ²	MAPE	SSE	FTH	FMO	FEX
Tangente hiperbólico	0.0322	498532.0873	38.0435	0.0062	1.0000	3.0968	2.2863
Mixto de primer y segundo orden	0.0566	0.1453	58.5351	0.0192	0.3229	1.0000	0.7383
Exponencial	0.0562	0.1307	45.4484	0.0189	0.4374	0.7383	1.0000

Tabla 17. Resultados estadísticos del cuarto grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka ads Pb, donde FTH es el test de Fisher comparando tangente hiperbólico en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FMO compara el Mixto de primer y segundo orden con los diferentes modelos en el denominador y FEX compara exponencial en el numerador con los demás modelos en el denominador.

Aka ads Pb	RMSE	X ²	MAPE	SSE	FTH	FMO	FEX
Tangente hiperbólico	0.134	0.091	5.285	0.162	1.000	46.923	1.547
Mixto de primer y segundo orden	0.918	2.277	52.453	7.578	0.021	1.000	0.033
Exponencial	0.180	0.393	18.356	0.292	0.646	0.033	1.000

Tabla 18. Resultados estadísticos del cuarto grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka ads Hg, donde FTH es el test de Fisher comparando tangente hiperbólico en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FMO compara el Mixto de primer y segundo orden con los diferentes modelos en el denominador y FEX compara exponencial en el numerador con los demás modelos en el denominador.

Aka ads Hg	RMSE	X ²	MAPE	SSE	FTH	FMO	FEX
Tangente hiperbólico	0.032	-	-	0.006	1.000	369.855	54.944
Mixto de primer y segundo orden	0.618	-	-	2.293	0.003	1.000	0.149
Exponencial	0.275	0.156	-	0.454	0.018	0.149	1.000

Al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 17 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 22 b, las cinéticas del cuarto grupo que mejor ajustan el experimento de adsorción Aka ads Pb son las cinéticas de tangente hiperbólico y

Exponencial, pero la que mejor ajusta de las dos según los datos estadísticos es la de tangente hiperbólico.

La Tabla 18 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del cuarto grupo para el experimento de adsorción Aka ads Hg. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que el mejor ajuste es el de la cinética de tangente hiperbólico. Para chi-cuadrado (χ^2) el único valor entregado para este parámetro es el de exponencial. Para MAPE no hay ningún valor estadístico. Para SSE, la cinética que ajusta mejor es la de Tangente hiperbólica. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por FTH. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del cuarto grupo utilizando el test de Fisher, la mejor cinética que puede describir la adsorción de Aka ads Hg es la de tangente hiperbólico.

Al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 18 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 22 c, la cinética del cuarto grupo que mejor ajustan el experimento de adsorción Aka ads Hg es la cinética de tangente hiperbólico.

Tabla 19. Resultados estadísticos del cuarto grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka ads Sb, donde FTH es el test de Fisher comparando tangente hiperbólico en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, FMO compara el Mixto de primer y segundo orden con los diferentes modelos en el denominador y FEX compara exponencial en el numerador con los demás modelos en el denominador.

Aka ads Sb	RMSE	χ^2	MAPE	SSE	FTH	FMO	FEX
Tangente hiperbólico	0.375	0.546	3709.922	1.409	1.000	168.794	24.401
Mixto de primer y segundo orden	4.876	18.517	49.064	237.746	0.006	1.000	0.145
Exponencial	1.966	6.502	23.530	38.665	0.041	6.918	1.000

La Tabla 19 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del cuarto grupo para el experimento de adsorción Aka ads Sb. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que el mejor ajuste es el de la cinética de tangente hiperbólica. Los resultados del chi-cuadrado (χ^2) indican que la cinética con mayor discrepancia con los datos experimentales es la de mixto de primer y segundo orden, y la que tiene menos discrepancia es la de tangente hiperbólica. Para MAPE, la única cinética que no tiene precisión con los valores estadísticos es la de tangente hiperbólica. Para SSE, la cinética que ajusta mejor es la de tangente hiperbólica. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por FTH. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del cuarto grupo utilizando el test de Fisher, la mejor cinética que puede describir la adsorción de Aka ads Sb es la de tangente hiperbólica.

Al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 19 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 22 d, la cinética del cuarto grupo que mejor ajusta el experimento de adsorción Aka ads Sb es la cinética de tangente hiperbólica.

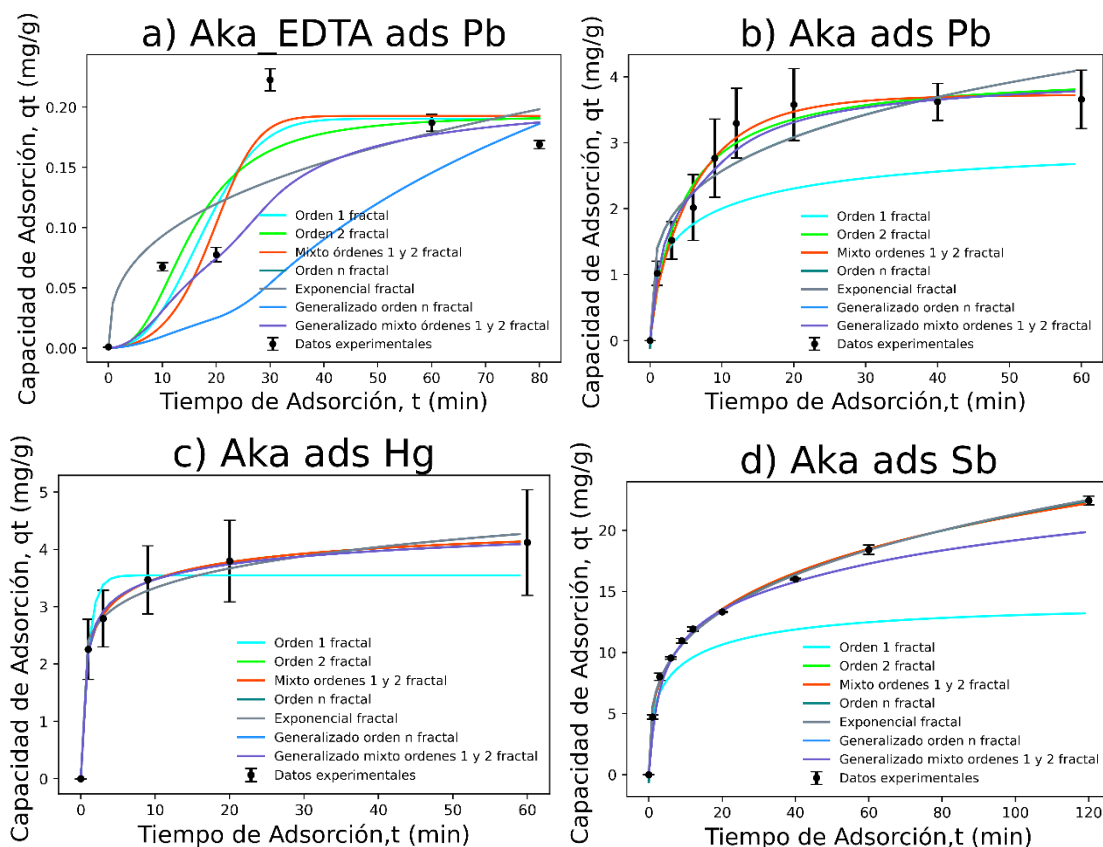


Figura 23. Diagramas de ajuste del quinto grupo de cinéticas de adsorción usando aka-EDTA para adsorber Pb, y akaganeita pura para adsorber Pb, Hg y Sb. Las cinéticas de este grupo son fractales: Orden 1 fractal, Orden 2 fractal, Mixto de orden 1 y 2 fractal, Orden n fractal, Exponencial fractal, Generalizado orden n fractal y Generalizado mixto de orden 1 y 2 fractal.

La Tabla 20 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del quinto grupo para el experimento de adsorción Aka-EDTA ads Pb. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que los mejores ajustes son los de orden n fractal y exponencial fractal. Solo hay un resultado del chi-cuadrado (χ^2), que corresponde a la cinética de orden n fractal. Para MAPE, la única cinética que se puede considerar fiable es la generalizada de orden n fractal. En cuanto a SSE, los mejores ajustes son los de orden n fractal y exponencial fractal. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por FE. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del quinto grupo utilizando el test de Fisher, el mejor modelo que puede ajustar este análisis es la cinética de exponencial fractal.

Al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 20 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 23 a, la cinética del quinto grupo que mejor ajusta el experimento de adsorción Aka-EDTA ads Pb es la cinética de exponencial fractal.

Tabla 20. Resultados estadísticos del quinto grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka-EDTA ads Pb, donde F1 es el test de Fisher comparando Orden 1 fractal en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, F2 compara el orden 2 fractal y segundo orden con los diferentes modelos en el denominador, FM compara mixto 1 y 2 fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador, FON compara orden n fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador, FE compara exponencial fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador, FGN compara generalizado orden n fractal en el numerador

con los demás modelos en el denominador y FGM compara Generalizado mixto de orden 1 y 2 fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador.

Aka-EDTA ads Pb	RMSE	χ^2	MAPE	SSE	F1	F2	FM	FON	FE	FGN	FGM
Orden 1 fractal	0.14	-	99.22	0.12	1.00	0.99	1.51	0.69	0.46	1.51	1.48
Orden 2 fractal	0.14	-	98.91	0.12	1.01	1.00	1.52	0.70	0.47	1.53	1.49
Mixto 1 y 2 fractal	0.14	-	99.40	0.12	0.66	0.66	1.00	0.46	0.31	1.00	0.98
Orden n fractal	0.10	2.04	64.30	0.06	1.44	1.43	2.18	1.00	0.67	2.18	2.13
Exponencial fractal	0.10	-	64.31	0.06	2.16	2.14	3.26	1.50	1.00	3.27	3.19
Generalizado orden n fractal	0.14	-	0.99	0.12	0.66	0.66	1.00	0.46	0.31	1.00	0.98
Generalizado mixto 1 y 2 fractal	0.14	-	98.59	0.12	0.68	0.67	1.02	0.47	0.31	1.02	1.00

La Tabla 21 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del quinto grupo para el experimento de adsorción Aka ads Pb. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que la cinética que mejor ajusta es la de orden 1 fractal. Solo hay un resultado del chi-cuadrado (χ^2), que corresponde a la cinética de orden n fractal. Para MAPE, la cinética de orden n fractal generalizado tiene un ajuste casi perfecto, y las cinéticas de orden 1 fractal, orden 2 fractal, mixto de orden 1 y 2 fractal, y exponencial fractal tienen una precisión razonable. En cuanto a SSE, el mejor ajuste es el de orden 1 fractal. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por F2. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del quinto grupo utilizando el test de Fisher, el mejor modelo que puede ajustar este análisis es la cinética de orden 1 fractal.

Al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 21 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 23 b, se concluye que la cinética que mejor ajusta es la de orden 1 fractal.

Tabla 21. Resultados estadísticos del quinto grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka ads Pb, donde F1 es el test de Fisher comparando Orden 1 fractal en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, F2 compara el orden 2 fractal y segundo orden con los diferentes modelos en el denominador, FM compara mixto 1 y 2 fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador, FON compara orden n fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador, FE compara exponencial fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador, FGN compara generalizado orden n fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador y FGM compara Generalizado mixto de orden 1 y 2 fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador.

aka ads Pb	RMSE	χ^2	MAPE	SSE	F1	F2	FM	FON	FE	FGN	FGM
Orden 1 fractal	0.70	-	34.66	4.41	1.00	1.34	1.80	1.91	1.59	1.89	8.70
Orden 2 fractal	0.81	-	34.99	5.89	0.75	1.00	1.35	1.43	1.19	1.41	6.52
Mixto 1 y 2 fractal	0.86	-	36.89	6.62	0.56	0.74	1.00	1.06	0.88	1.05	4.83
Orden n fractal	0.88	3.02	1305.14	7.01	0.52	0.70	0.95	1.00	0.83	0.99	4.57
Exponencial fractal	0.88	-	36.03	7.00	0.63	0.84	1.13	1.20	1.00	1.19	5.48
Generalizado orden n fractal	0.88	-	0.33	6.95	0.53	0.71	0.95	1.01	0.84	1.00	4.61

Generalizado mixto 1 y 2 fractal	1.89	-	63.45	31.99	0.11	0.15	0.21	0.22	0.18	0.22	1.00
---	------	---	-------	-------	------	------	------	------	------	------	------

La Tabla 22 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del quinto grupo para el experimento de adsorción Aka ads Hg. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que la cinética que mejor ajusta es la de orden 1 fractal. Solo hay un resultado del chi-cuadrado (χ^2), que corresponde a la cinética de orden n fractal. Para MAPE, la cinética de orden n fractal generalizado tiene un ajuste casi perfecto, y las cinéticas de orden 1 fractal, orden 2 fractal, mixto de orden 1 y 2 fractal, exponencial fractal, y generalizado mixto de orden 1 y 2 fractal tienen una precisión razonable. En cuanto a SSE, el mejor ajuste es el de orden 1 fractal. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por F1. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del quinto grupo utilizando el test de Fisher, el mejor modelo que puede ajustar este análisis es la cinética de orden 1 fractal.

Al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 22 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 23c, se concluye que la cinética fractal de orden 1 describe apropiadamente los datos.

Tabla 22. Resultados estadísticos del quinto grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka ads Hg, donde F1 es el test de Fisher comparando Orden 1 fractal en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, F2 compara el orden 2 fractal y segundo orden con los diferentes modelos en el denominador, FM compara mixto 1 y 2 fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador, FON compara orden n fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador, FE compara exponencial fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador, FGN compara generalizado orden n fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador y FGM compara Generalizado mixto de orden 1 y 2 fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador.

aka ads Hg	RMSE	χ^2	MAPE	SSE	F1	F2	FM	FON	FE	FGN	FGM
Orden 1 fractal	0.40	-	24.94	0.96	1.00	2.04	3.07	3.79	2.53	2.74	16.10
Orden 2 fractal	0.57	-	28.18	1.97	0.49	1.00	1.50	1.86	1.24	1.34	7.87
Mixto 1 y 2 fractal	0.57	-	28.18	1.97	0.33	0.67	1.00	1.24	0.82	0.89	5.25
Orden n fractal	0.64	0.81	210.35	2.44	0.26	0.54	0.81	1.00	0.67	0.72	4.24
Exponencial fractal	0.64	-	30.05	2.44	0.40	0.81	1.21	1.50	1.00	1.08	6.37
Generalizado orden n fractal	0.54	-	0.28	1.76	0.37	0.75	1.12	1.39	0.92	1.00	5.88
Generalizado mixto 1 y 2 fractal	1.31	-	48.35	10.34	0.06	0.13	0.19	0.24	0.16	0.17	1.00

La Tabla 23 presenta varios parámetros estadísticos de las cinéticas de adsorción del quinto grupo para el experimento de adsorción Aka ads Sb. Los resultados estadísticos de RMSE muestran que la cinética que mejor ajusta es la de orden 1 fractal. Solo hay un resultado del chi-cuadrado (χ^2), que corresponde a la cinética de orden n fractal. Para MAPE, la cinética de orden n fractal generalizado tiene un ajuste casi perfecto, y las cinéticas de orden 1 fractal, orden 2 fractal, mixto de orden 1 y 2 fractal, exponencial fractal, y generalizado mixto de orden 1 y 2 fractal tienen una precisión razonable. En

cuanto a SSE, el mejor ajuste es el de orden 1 fractal. Finalmente, los resultados del test de Fisher muestran que los valores menores son obtenidos por F1. Por lo tanto, en comparación con los demás modelos del quinto grupo utilizando el test de Fisher, el mejor modelo que puede ajustar este análisis es la cinética de orden 1 fractal.

Al comparar los resultados estadísticos mostrados en la Tabla 23 junto con lo mostrado visualmente en la Figura 23b, se concluye que la cinética de orden 1 tipo fractal es la que mejor reproduce los datos.

Tabla 23. Resultados estadísticos del quinto grupo de cinéticas de adsorción para el experimento de aka ads Sb, donde F1 es el test de Fisher comparando Orden 1 fractal en el numerador con los diferentes modelos en el denominador, F2 compara el orden 2 fractal y segundo orden con los diferentes modelos en el denominador, FM compara mixto 1 y 2 fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador, FON compara orden n fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador, FE compara exponencial fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador, FGN compara generalizado orden n fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador y FGM compara Generalizado mixto de orden 1 y 2 fractal en el numerador con los demás modelos en el denominador.

aka ads Sb	RMSE	X ²	MAPE	SSE	F1	F2	FM	FON	FE	FGN	FGM
Orden 1 fractal	4.05	-	34.01	164.10	1.00	1.70	1.99	1.98	1.71	2.08	7.78
Orden 2 fractal	5.29	-	36.37	279.37	0.59	1.00	1.17	1.16	1.01	1.22	4.57
Mixto 1 y 2 fractal	5.29	-	36.37	279.37	0.50	0.86	1.00	1.00	0.86	1.05	3.92
Orden n fractal	5.28	26.78	6225.50	278.90	0.50	0.86	1.00	1.00	0.86	1.05	3.92
Exponencial fractal	5.30	-	36.56	280.81	0.58	0.99	1.16	1.16	1.00	1.22	4.55
Generalizado orden n fractal	5.41	-	0.41	292.49	0.48	0.82	0.96	0.95	0.82	1.00	3.74
Generalizado mixto 1 y 2 fractal	10.46	-	111.22	1094.32	0.13	0.22	0.26	0.25	0.22	0.27	1.00

Finalmente, basados en la revisión cuidadosa tanto de las figuras como de los valores de las funciones estadísticas reportadas en las tablas, se obtiene lo siguiente:

De las 30 ecuaciones estudiadas:

- La que mejor describe la cinética de la muestra Aka-EDTA ads Pb es Boyd. Los parámetros para esta modelo son $q_e = 0.2 \pm 0.0$ mg/g y $R = 0.1 \pm 0.1$ s⁻¹.
- la que mejor describe la cinética de la muestra Aka ads Pb es Avrami. Los parámetros para esta modelo son $q_e = 3.7 \pm 0.2$ mg/g, $k_{av} = 0.1 \pm 0.0$ s⁻¹ y $n_{av} = 0.8 \pm 0.1$.
- la que mejor describe la cinética de la muestra Aka ads Hg es Avrami. Los parámetros para esta modelo son $q_e = 4.2 \pm 0.1$ mg/g, $k_{av} = 0.01 \pm 0.01$ s⁻¹ y $n_{av} = 0.4 \pm 0.0$.
- la que mejor describe la cinética de la muestra Aka ads Sb es Avrami. Los parámetros para esta modelo son $q_e = 55 \pm 34$ mg/g, $k_{av} = 0.01 \pm 0.01$ s⁻¹ y $n_{av} = 0.3 \pm 0.0$.

Conclusiones y Perspectivas.

Se logró la síntesis de nanopartículas de akaganeita pura y funcionalizada con EDTA mediante métodos químicos. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas a través de diversas técnicas, incluyendo difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja (IR) y espectroscopía Mössbauer, confirmando que ambas muestras mantienen la fase característica de la akaganeita.

En el estudio de adsorción de plomo en agua, las nanopartículas de akaganeita funcionalizadas con EDTA fueron evaluadas a una concentración de 30 ppm de Pb. Los resultados obtenidos indicaron que, dentro del rango temporal del experimento, la akaganeita con EDTA experimenta desorción. Este hallazgo sugiere que el modelo experimental puede mejorarse ajustando los intervalos de tiempo de adsorción, recomendando un enfoque más detallado en los primeros 10 minutos y limitando la duración total del experimento a 15 minutos.

De los tres contaminantes metálicos estudiados, la akaganeita sin EDTA adsorbe mejor el Sb en comparación con Hg y Pb. En las condiciones de la presente investigación, los resultados sugieren que la akaganeita con EDTA no mejora notablemente su capacidad de adsorción del Pb en comparación con la akaganeita sin EDTA.

Se llevó a cabo un exhaustivo análisis comparativo de las cinéticas de adsorción, utilizando 30 ecuaciones diferentes para modelar los datos experimentales. Los modelos que mejor se ajustaron a los datos experimentales fueron aquellos que consideran tanto la adsorción intrapartícula (Boyd) como las adsorciones en superficies irregulares descritas por Avrami. Estos modelos proporcionan una descripción más precisa de los procesos de adsorción observados, destacando la importancia de considerar la heterogeneidad de las superficies y los mecanismos de transporte interno en el diseño de materiales adsorbentes eficientes.

El desarrollo y la implementación de códigos en Python permitieron ajustar los datos experimentales de manera eficaz, facilitando la identificación de los modelos más adecuados para describir las cinéticas de adsorción. Este enfoque computacional no solo optimiza el análisis de los datos, sino que también sienta las bases para futuros estudios y aplicaciones prácticas en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.

En resumen, el estudio ha proporcionado una comprensión más profunda de las propiedades y el comportamiento de las nanopartículas de akaganeita, tanto puras como funcionalizadas con EDTA, en la adsorción de plomo en agua. Las mejoras propuestas en el diseño experimental y los modelos cinéticos adoptados, incluidos los basados en cinéticas fractales, contribuirán significativamente al desarrollo de materiales más efectivos para la remediación de aguas contaminadas.

Para hacer el análisis mucho más riguroso y extenso con más ecuaciones, se propone modelar la adsorción de contaminantes utilizando técnicas de inteligencia artificial, como redes neuronales.

Referencias.

- [1] M. Ramstorp. (2008). "2. Contaminants". Introduction to Contamination Control and Cleanroom Technology. John Wiley & Sons. pp. 20–26. ISBN 9783527613137.
- [2] A.J. Beck, A. Hodzic, C. Soutis and C.W. Wilson. Influence of Implementation of Composite Materials in Civil Aircraft Industry on reduction of Environmental Pollution

- and Greenhouse Effect. IOP Conference Series Materials Science and Engineering 26(1) (2011) 012015.
- [3] M. Hendryx, E. Fedorko, J. Halverson. Pollution Sources and Mortality Rates Across Rural-Urban Areas in the United States. *The Journal of Rural Health* 26(4) (2010) 383-391.
- [4] J. Briffa, E. Sinagra, R. Blundell. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon* 6(9) (2020) e04691.
- [5] J.D. Mahecha Pulido, J.M. Trujillo González, M.A. Torres Mora. Analysis of Studies in Heavy Metals in Agricultural Areas of Colombia. *Orinoquia*, 21 supl.1 (2017) 83-93.
- [6] A.M. Quinchía, D.M. Carmona. Factibilidad de disposición de los biosólidos generados en una planta de tratamiento de aguas residuales combinada. *Revista EIA*. Vol. 1 No.2 (2004) 89-108.
- [7] Intoxicación por plomo y salud. Agosto 31 de 2022. Organización Mundial de la Salud: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>
- [8] V. Villacorta, C.A. Barrero, M.B. Turrión, F. Lafuente, J.M. Greneche and K.E. García. Removal of As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , and Hg^{2+} ions from aqueous solutions by pure and co-precipitated akaganeite nanoparticles: adsorption kinetics studies. *RSC Adv.* 10 (2020) 42688.
- [9] R.S. Chumanov and R.R. Burgess. Artifact-inducing enrichment of ethylenediaminetetraacetic acid and ethyleneglycoltetraacetic acid on anion exchange resins. *Analytical Biochemistry*. 412 (2011) 34-39.
- [10] M. Mohapatra, L. Mohapatra, S. Anand, B.K. Mishra. One-Pot Synthesis of High Surface Area Nano-Akaganeite Powder and Its Cation Sorption Behavior. *J. Chem. Eng. Data* 55 (4) (2010) 1486–1491.
- [11] A. Valencia Alvarez. Cinéticas de adsorción de contaminantes en medios acuosos usando adsorbentes basados en óxidos de hierro. Trabajo de grado para optar al título de Físico. Universidad de Antioquia. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. 2022
- [12] J.E. Post, P.J. Heaney, R.B.V. Dreele and J.C. Hanson. Neutron and temperature-resolved synchrotron X-ray powder diffraction study of akaganeite. *American Mineralogist* 88 (2003) 782–788.
- [13] J.E. Post and V.F. Buchwald. Crystal structure refinement of akaganeite. *American Mineralogist* 76 (1991) 272-277
- [14] K. Stahl, K. Nielsen, J. Jiang, B. Lebeck, J.C. Hanson, P. Norby, J.V. Lanschot. On the akaganeite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts. *Corrosion Science* 45 (2003) 2563-2575.
- [15] G.L. Licup, T.J. Summers, J.A. Sobrinho, A. de Bettencourt-Dias, D.C. Cantu. Elucidating the Structure of the Eu-EDTA Complex in Solution at Various Protonation States. *European Journal of Inorganic Chemistry* 27 (16) (2024) e202400042.
- [16] S. Leikin and S.P. Bessman. The effects of various EDTA complexes on coagulation. *Blood* 11(10) (1956) 916-23.
- [17] J.A. Ramos-Guivar, E.O. Lopez, J.M. Greneche, F.J. Litterst, and E.C. Passamani. Effect of EDTA organic coating on the spin canting behavior of maghemite nanoparticles for lead (II) adsorption. *Applied Surface Science* 538 (2021) 148021.
- [18] P. Pourhakkak, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, M., Ghaedi, and S. Haghdoost. Fundamentals of adsorption technology. *Interface Science and Technology* 33 (2021) 1-70.

- [19] H.N. Tran, E.C. Lima, R.S. Juang, J.C. Bollinger, and H.P. Chao. Thermodynamic parameters of liquid-phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6) (2021) 106674.
- [20] É.C. Lima, M.H. Dehghani, A. Guleria, F. Sher, R.R. Karri, G.L. Dotto, and H.N. Tran. Adsorption: fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment. In: M.H. Dehghani, R. Karri and É. Lima, eds., *Green technologies for the defluoridation of water*. Amsterdam: Elsevier, 2021, pp. 41-88.
- [21] Y. Wang, W., Qiu, E., Song, F., Gu, Z., Zheng, X. Zhao, Y. Zhao, J. Liu and W. Zhang. Adsorption-energy-based activity descriptors for electrocatalysts in energy storage applications. *National Science Review*, 5(3) (2018) 327-341.
- [22] D. Kumar, and J.P. Gaur. Chemical reaction-and particle diffusion-based kinetic modeling of metal biosorption by a *Phormidium* sp.-dominated cyanobacterial mat. *Bioresource Technology*, 102(2) (2011) 633-640.
- [23] Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, and G. McKay. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Separation and purification methods*, 29(2) (2000) 189-232.
- [24] G.E. Boyd, A.W. Adamson, and L.S. Myers Jr. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 69(11) (1947) 2836-2848.
- [25] L. Largette and R. Pasquier. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109 (2016) 495-504.
- [26] M. Haerifar and S. Azizian. An exponential kinetic model for adsorption at solid/solution interface. *Chemical Engineering Journal*, 215 (2013) 65-71.
- [27] A.K. Nayak and A. Pal. Development and validation of an adsorption kinetic model at solid-liquid interface using normalized Gudermannian function. *Journal of Molecular Liquids*, 276 (2019) 67-77.
- [28] J.P. Simonin and J. Bouté. Intraparticle diffusion-adsorption model to describe liquid/solid adsorption kinetics. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 15(1) (2016) 161-173.
- [29] J. Wang and X. Guo. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390 (2020) 122156.
- [30] R.M. Viegas, M. Campinas, H. Costa, and M.J. Rosa. How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes. *Adsorption*, 20 (2014) 737-746.
- [31] Z. Yu. Kinetic fitting of methane adsorption rate and its influencing factors. *International Journal of Energy*, 2(2) (2023) 5-10.
- [32] S. Bedel, C. Vallières, M.A. Latifi. Parameters estimability analysis and identification for adsorption equilibrium models of carbon dioxide. *Adsorption*, 23 (2017) 373-380.
- [33] K. Aoki, V. Giovangigli, and M. Hattori. A kinetic model of adsorption on solid surfaces. *AIP Conference Proceedings Vol. 1786 No. 1* (2016) 100005.
- [34] R.G. Jones and D.L. Perry. Fractional and zero order desorption kinetics of adsorbed monolayers: The role of attractive lateral interactions in the Hg/W (100) system. *Surface Science*, 82(2) (1979) 40-548.
- [35] R.W. Taylor, K. Hassan, A.A. Mehadi, and J.W. Shuford. Kinetics of zinc sorption by soils. *Communications in soil science and plant analysis*, 26(11-12) (1995) 1761-1771.

- [36] M. Kostoglou, and T.D. Karapantsios. Why is the linearized form of pseudo-second order adsorption kinetic model so successful in fitting batch adsorption experimental data?. *Colloids and Interfaces*, 6(4) (2022) 55.
- [37] A. Syafiuddin, S. Salmiati, J. Jonbi, and M.A. Fulazzaky. Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 218 (2018) 59-70.
- [38] A.W. Marczewski. Application of mixed order rate equations to adsorption of methylene blue on mesoporous carbons. *Applied Surface Science*, 256(17) (2010) 5145-5152.
- [39] Y. El Boundati, K. Ziat, A. Naji, and M. Saidi. Generalized fractal-like adsorption kinetic models: Application to adsorption of copper on Argan nut shell. *Journal of Molecular Liquids*, 276 (2019) 15-26.
- [40] R.S. Juang, and M.L. Chen. Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(3) (1997) 813-820.
- [41] C. Aharoni and F.C. Tompkins. Kinetics of adsorption and desorption and the Elovich equation. *Advances in Catalysis* 21 (1970) 1-49.
- [42] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9) (1918) 1361-1403.
- [43] N.A. Oladoja. A critical review of the applicability of Avrami fractional kinetic equation in adsorption-based water treatment studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(34) (2016) 15813-15825.
- [44] Q. Hu, Y. Xie, C. Feng, and Z. Zhang. Prediction of breakthrough behaviors using logistic, hyperbolic tangent and double exponential models in the fixed-bed column. *Separation and Purification Technology*, 212 (2019) 572-579.
- [45] S. Eris, and S. Azizian. Analysis of adsorption kinetics at solid/solution interface using a hyperbolic tangent model. *Journal of Molecular Liquids*, 231 (2017) 523-527.
- [46] A.W. Marczewski. Kinetics and equilibrium of adsorption of organic solutes on mesoporous carbons. *Applied Surface Science*, 253(13) (2007) 5818-5826.
- [47] R. Kopelman. Fractal reaction kinetics. *Science*, 241(4873) (1988) 1620-1626.
- [48] F. Brouers and O. Sotolongo-Costa. Generalized fractal kinetics in complex systems (application to biophysics and biotechnology). *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 368(1) (2006) 165-175.
- [49] M. Haerifar and S. Azizian. Fractal-like adsorption kinetics at the solid/solution interface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(24) (2012) 13111-13119.
- [50] N. El Bardiji, K. Ziat, A. Naji, and M. Saidi. Fractal-like kinetics of adsorption applied to the solid/solution interface. *ACS Omega*, 5(10) (2020) 5105-5115.
- [51] M. Haerifar and S. Azizian. Fractal-like kinetics for adsorption on heterogeneous solid surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(2) (2014) 1129-1134.
- [52] Q. Hu, S. Pang, and D. Wang. In-depth insights into mathematical characteristics, selection criteria and common mistakes of adsorption kinetic models: A critical review. *Separation & Purification Reviews*, 51(3) (2022) 281-299.
- [53] M. Wasilewska and A. Deryło-Marczewska. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs on alginate-carbon composites-equilibrium and kinetics. *Materials*, 15(17) (2022) 6049

- [54] J. Mandel in: The statistical analysis of experimental data. John Wiley & Sons. New York, 1964.
- [55] E.D. Kolaczyk and G. Csárdi. Statistical analysis of network data with R (Vol. 65). New York: Springer, 2014.
- [56] H. Konno and T. Koshizuka. Mean-absolute deviation model. IIE Transactions, 37(10) (2005) 893-900.
- [57] W.P. Vogt and R.B. Johnson. The SAGE dictionary of statistics & methodology: A nontechnical guide for the social sciences. Sage publications. 2015.
- [58] Y. Zhou, J. Yang, H. Wang, G. Huang, and Y. Chen. Statistics-guided dictionary learning for automatic coherent noise suppression. IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 60 (2020) 1-17.
- [59] Q. Jiang, W. Gao, S. Wang, G. Yue, F. Shao, Y.S. Ho, and S. Kwong. Blind encoding network. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 69(10) (2020) 7398-7410.
- [60] U. Schwertmann, R. M. Cornell. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. Wiley VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany), 2000.
- [61] Chemix. (2024). Chemix. Recuperado de <https://chemix.org/>
- [62] L. Lutterotti, Materials Analysis Using Diffraction (MAUD), (version 2.999), 2023.
- [63] K. Lagarec and D.G. Rancourt, Recoil: Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows. Department of Physics, University of Ottawa, Canada, version 1.0. (1998).
- [64] B.L. Weckler and H.D. Lutz. Lattice vibration spectra. Part XCV. Infrared spectroscopic studies on the iron oxide hydroxides goethite (α), akaganéite (β), lepidocrocite (γ), and feroxyhite (δ). European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry, 35(8-9) (1998) 531-544.
- [65] C.A. Barrero, K.E. García, A.L. Morales, S. Kodjikian and J.M. Greneche. New analysis of the Mossbauer spectra of akageneite. J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) 6827–6840.
- [66] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 1272-1276.