



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

**PROPUESTA DE MODELO DE ADSORCIÓN DE MXENE/NANOCELULOSA
COMO MEMBRANA DE FILTRACIÓN**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

VANESSA DEL PILAR VARGAS ESPINOZA

PROFESOR GUÍA:
FRANCK JEAN CHRISTOPHE QUERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
ANDREAS ROSENKRANZ
KATHERINE LIZAMA ALLENDE

SANTIAGO DE CHILE
2021

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA
POR: VANESSA DEL PILAR VARGAS ESPINOZA
FECHA: 2021
PROF. GUÍA: FRANCK JEAN CHRISTOPHE QUERO

PROPUESTA DE MODELO DE ADSORCIÓN DE MXENE/NANOCELULOSA COMO MEMBRANA DE FILTRACIÓN

El Mxene y la nanocelulosa son nanomateriales con superficies propensas a adsorber contaminantes de aguas residuales. En la literatura se registran diversas aplicaciones, por separado, de estos materiales para tratar residuos líquidos industriales. Los resultados han mostrado ser favorables en el tratamiento de aguas contaminadas con tintas, por lo tanto se ha escogido el azul de metileno como principal sustancia a adsorber.

Para estudiar estos procesos, se tiene como objetivo proponer procedimientos experimentales para analizar las isotermas y cinéticas de adsorción de Mxene y nanocelulosa. A su vez, estos procedimientos se acompañan de simulaciones computacionales que permiten visualizar las variaciones de concentración de los contaminantes, y el comportamiento de los compósitos de Mxene/nanocelulosa como membrana de filtración, además de permitir ajustar los parámetros necesarios.

Para llegar a estos resultados, se comienza con una revisión bibliográfica de casos de estudio de adsorción por membrana. Posterior a esta revisión, se seleccionaron dos casos a estudiar: adsorción monocapa-multicapa y adsorción por membrana sumergida, un proceso *batch* y otro continuo.

La propuesta experimental se divide en tres: fabricación y caracterización de membranas, pruebas de adsorción y desarrollo de simulaciones.

Los resultados presentados equivale a la ejecución de las simulaciones con datos bibliográficos, es decir, se ejecutan los códigos con valores teóricos con el fin de evaluar su buen funcionamiento. Del proceso *batch* se obtiene que la adsorción monocapa-multicapa es el paso limitante de la cinética de reacción y, por lo tanto, el modelo a optimizar; su ventaja es que a escala experimental es de fácil implementación, no así su uso industrial. Del proceso continuo se concluye que bajo los parámetros esperados, la concentración de contaminante disminuya al ser adsorbido por la membrana, y su implementación a escala industrial es directa al ser un montaje experimental más sofisticado.

Se espera que la implementación de esta propuesta permita estudiar la adsorción de compósitos de MXene/nanocelulosa como membrana de filtración no solo en aguas contaminadas con tintas, sino que con otros contaminantes afines como los metales pesados.

*A mi madre,
por trasnochar y acompañarme siempre.
A mi padre,
por creer en mí todo este tiempo.*

Agradecimientos

Comienzo agradeciendo a mi mamá, por quedarte estos casi 10 años trasnochando conmigo para mantenerme calmada, por tu amor y paciencia infinita. A mi papá por aguantar los 3 cambios de carrera y apoyarme sin juzgar ni retarme por nada. A mi hermana Pamela por su compañía, a mis hermanas Jacqueline y Andrea por recibirme en sus casas después de los controles que terminaban re-tarde, a mi chorrera de sobrinos por alegrarme la vida, en especial a Ignacio y Daniel por ser los mejores compañeros de carrete.

A profesores, funcionarias y funcionarios del DIQBM y de la facultad, destacando a mis profesores Andreas y Franck por su apoyo y la paciencia que me tuvieron el año pasado con los infinitos cambios de metodología y mis demoras en las entregas, y la profesora Katherine por sus casi 200 comentarios, gracias a ella mi trabajo se presentó de mejor manera. A Gina, obvio, por ayudarme en este proceso burocrático que nadie nos enseña a llevar.

A mis amigas de la vida: Alejandra, Alondra, Astrid, Bárbara, Camila, Odette, Paula, Paz y Tamara, por ser pilares fundamentales todo este tiempo. A Kathy por ayudarme a preparar el hablamiento de la defensa. A mis amigas de La Ruta, Bianca y Thayré, trabajar con ustedes ha sido sin duda lo mejor que me ha pasado este último tiempo, extraño chismear y cantar canciones de despecho con ustedes.

A mis compañeras y compañeros de la facultad y del departamento, gracias por tantos buenos momentos, estos años de estudio no habrían sido lo mismo sin el ambiente de la salita y los carretes, hay que decirlo. Especial agradecimiento a Karín por ser la mejor amiga que me dio Beauchef, a Denisse, por enseñarme a ocupar Matlab con tanta paciencia, a Chanco y Willy, sin su ayuda mi código jamás habría corrido y seguiría sin resultados. A Nico Salas por recibirnos con Fiona en su casa cuando estaba al borde del colapso. A Gabriel y Juan, por mantener nuestra amistad desde los tiempos de Bachi, a mi grupo de taller, Renán y Javi Farías, a mis washitas hermosas, Dani Balbontín y Florencia, las amo infinito. A Claudio, Dani, Ítalo, Franco, Diego, Benja Silva y Parraguez, Romi, Javi y Cristian, estaré eternamente agradecida de su compañía y apoyo, son un grupo de gente hermosa y talentosa, espero seguir contando con su compañía mucho tiempo más.

Estaría todo el día nombrando gente que conocí en la Universidad a quienes debo agradecer, fueron años sufridos pero también los más divertidos.

Finalmente me agradezco a mi misma, por crecer profesional y personalmente todos estos años, por tener la fuerza de seguir adelante y por superarme cada día.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Objetivos	2
1.2.1. Objetivo general	2
1.2.2. Objetivos específicos	2
2. Marco teórico	3
2.1. Contaminación de aguas residuales por tintas	3
2.1.1. Indicadores de grado de contaminación de aguas residuales	4
2.1.2. Norma Chilena	6
2.1.3. Tecnologías de remoción de tintas	7
2.1.4. Azul de metileno como tinte contaminante	8
2.2. Nanocelulosa	9
2.2.1. Métodos de obtención de nanocelulosa	10
2.2.2. Remoción de tinta con nanocelulosa	11
2.3. Mxene	14
2.3.1. Remoción de contaminantes con Mxene	17
2.3.2. Remoción de tintas con MXene	18
2.4. Compósitos de MXene/nanocelulosa	19
2.5. Mecanismo de remoción de contaminantes: Adsorción	23
2.5.1. Isotermas de adsorción	23
2.5.2. Isoterma de Langmuir	24
2.5.3. Isoterma BET	24
2.5.4. Isoterma BET para líquidos	25
2.6. Grupos funcionales	26
2.7. Revisión bibliográfica de casos de estudio del uso de membranas de adsorción	28
2.7.1. Caso de estudio 1: Modelo de adsorción monocapa-multicapa:	29
2.7.2. Caso de estudio 2: Transporte en sistemas de membranas de nanofiltración	31
2.7.3. Caso de estudio 3: Sistema de adsorción por membrana sumergida	33
2.7.4. Caso de estudio 4: modelo combinado de adsorción-transporte y porosidad para el paso de cationes a través de la membrana de nanofiltración	35
2.7.5. Selección de sistema de adsorción	37
3. Metodología	38
3.1. Fabricación de membranas	38
3.1.1. Métodos de caracterización de materiales	39
3.1.1.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	40

3.1.1.2.	Espectroscopia Raman	40
3.1.1.3.	Difracción de rayos X en polvo	40
3.1.1.4.	Microscopía electrónica de barrido	40
3.1.1.5.	Resistencia mecánica	41
3.1.1.6.	Espectrofotometría o espectroscopia de Uv-visible	41
3.2.	Proceso <i>batch</i> : adsorción monocapa-multicapa	41
3.2.1.	Ecuaciones	41
3.2.2.	Caracterización de la isoterma BET del adsorbente de bibliografía: bagazo de caña de azúcar.	42
3.2.3.	Caracterización de la isoterma BET de los materiales a modelar: Mxene y nanocelulosa	43
3.2.4.	Metodología experimental: adsorción monocapa-multicapa	46
3.2.4.1.	Ajuste	47
3.2.5.	Simulación de adsorción monocapa-multicapa	48
3.3.	Proceso continuo: adsorción por membrana sumergida	49
3.3.1.	Ecuaciones	49
3.3.2.	Caracterización de materiales de bibliografía	50
3.3.3.	Metodología experimental: adsorción por membrana sumergida	50
3.3.4.	Ajuste	52
3.3.5.	Simulación de adsorción por membrana sumergida	52
3.4.	Análisis de DBO y DQO	53
4.	Resultados y discusiones	56
4.1.	Adsorción monocapa-multicapa	56
4.2.	Resultados adsorción por membrana sumergida	62
5.	Conclusiones y recomendaciones	64
	Bibliografía	64
	Anexo A. Cálculos realizados	75
A.1.	Memoria de cálculo de modelos	75
A.A.1.	Constantes de adsorción Nanocelulosa	75
A.A.2.	Presión de saturación	75
A.A.3.	Constante BET	76
A.A.4.	Constantes de adsorción Mxene	76
A.2.	Valores experimentales	76
A.B.1.	Modelo <i>batch</i>	76
A.3.	Discretización de Ecuación Diferencial Parcial	78
	Anexo B. Códigos de modelos matemáticos	80
B.1.	Proceso <i>batch</i> : Modelo de adsorción monocapa-multicapa	80
B.2.	Modelo continuo: Códigos de prueba	90
B.3.	Modelo continuo: Códigos para el ajuste de parámetros	92

Índice de Tablas

2.1.	Límites máximos de descarga de residuos líquidos a diferentes cuerpos de agua	7
2.2.	Aplicación de MXene en tratamientos de agua.	18
2.3.	Estructura de algunos grupos funcionales comunes.	27
2.4.	Estructura de algunos grupos funcionales comunes, continuación.	28
3.1.	Parámetros de isoterma BET para biomasa de caña de azúcar [106].	43
3.2.	Parámetros de isoterma BET para Mxene y nanocelulosa	45
3.3.	Datos para ecuación de isoterma BET para Mxene	45
3.4.	Datos para ecuación de isoterma BET para Nanocelulosa	46
3.5.	Parámetros experimentales y teóricos del modelo de adsorción por membrana sumergida [110].	50
4.1.	Ajuste de parámetros para paso limitante: transferencia externa	58
4.2.	Ajuste de parámetros para paso limitante: transferencia interna	58
4.3.	Ajuste de parámetros para paso limitante: monocapa-multicapa	59
A.1.	Datos experimentales del modelo <i>batch</i> extraídos de la Figura A.1	77

Índice de Ilustraciones

2.1.	Esquema de reactor de electrocoagulación [27]	8
2.2.	Ilustración esquemática de CNF y CNC [51]	10
2.3.	Ilustración esquemática de la síntesis de MXenes de las fases MAX [75].	15
2.4.	Ilustración esquemática de la síntesis de Hf_3C_2 MXenes de las fases $Hf_3[Al(Si)]_4C_6$ d-MAX [75].	15
2.5.	Síntesis y caracterización de Mxenes [78].	16
2.6.	Esquema de los diferentes tipos de MXene, sus configuraciones y posibles elementos que los componen. Adaptado de [78]	17
2.7.	Diagrama de flujo esquemático de la preparación de MCM y su aplicación para eliminar el azul de metileno de su solución acuosa. Adaptado de [91].	18
2.8.	Esquemas de la dispersión híbrida $Ti_3C_2T_x/CNF$. Adaptado de [92].	19
2.9.	Potenciales zeta de las dispersiones de $Ti_3C_2T_x/CNF$ en diferentes momentos en función del contenido de CNF. Adaptado de [92].	20
2.10.	Representación esquemática de la preparación del papel compuesto $d-Ti_3C_2T_x/CNF$ mediante un método de filtración al vacío. Adaptado de [93]	20
2.11.	Gráfico de conductividad eléctrica con diferentes contenidos de $d - Ti_3C_2T_x$, para las hojas de papel compuesto $d - Ti_3C_2T_x/CNF$	21
2.12.	Imágenes SEM de sección transversal de hilos y fibras de algodón (arriba), bambú (medio) y lino (abajo) antes y después del recubrimiento de MXene. Adaptada de la información adicional de [94]	21
2.13.	Esquema de las paredes celulares híbridas de MXene/CNF ensambladas y el proceso de congelación unidireccional de la dispersión mixta.	22
2.14.	Imágenes TEM del plano longitudinal y transversal para los aerogeles híbridos de MXene/CNF.	22
2.15.	Imagen de microscopio electrónico de transmisión de la capa de MXene con CNF adjuntos.	23
2.16.	Clasificación BDDT de los cinco tipos de isotermas de adsorción. Adaptado de [96].	24
2.17.	Sección longitudinal de celda NF, adaptación de [110]	31
2.18.	Esquema de configuración de NF. <i>PT: manómetro, T: termómetro.</i> , adaptación de [110].	32
2.19.	Esquema de reactor de reactor de membrana sumergida. Adaptación de [111]	33
2.20.	Esquema de adsorción-transporte de cationes a través de un poro de la membrana. Adaptación de [112]	36
2.21.	Diagrama esquemático de la configuración experimental. Adaptación de [112].	36
3.1.	Ilustración esquemática de la filtración por vacío [114]	39
3.2.	Isoterma de fisisorción de N_2 de biomasa de caña de azúcar [106]	43

3.3.	Isoterma de fisisorción de N_2 de MXene pocas capas [124].	44
3.4.	Isoterma de fisisorción de N_2 de MXene multicapas [124].	44
3.5.	Isoterma de fisisorción de N_2 de Nanocelulosa [125].	45
4.1.	Simulación de adsorción del colorante RB5G sobre biomasa SB a una concentración inicial de colorante de 50 [mg/L], pH 2 y 30°C. Paso limitante: Transferencia externa	57
4.2.	Simulación de adsorción del colorante RB5G sobre biomasa SB a una concentración inicial de colorante de 50 [mg/L], pH 2 y 30°C. Paso limitante: Transferencia interna	58
4.3.	Simulación de adsorción del colorante RB5G sobre biomasa SB a una concentración inicial de colorante de 50 [mg/L], pH 2 y 30°C. Paso limitante: monocapa-multicapa	59
4.4.	Simulación de adsorción de azul de metileno sobre nanocelulosa a una concentración inicial de colorante de 50 [mg/L], pH 2 y 30°C. Paso limitante: transferencia externa	60
4.5.	Simulación de adsorción de azul de metileno sobre nanocelulosa a una concentración inicial de colorante de 50 [mg/L], pH 2 y 30°C. Paso limitante: transferencia interna	60
4.6.	Simulación de adsorción de azul de metileno sobre nanocelulosa a una concentración inicial de colorante de 50 [mg/L], pH 2 y 30°C. Paso limitante: monocapa-multicapa	61
4.7.	Simulación de prueba del sistema híbrido de adsorción por membrana	62
A.1.	Datos de adsorción cinética y modelado del colorante RB5G en biomasa SB a las concentraciones iniciales de 50 [mg/L] (Condiciones experimentales: pH inicial 2, temperatura de secado 30°C). [106]	77

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

Los materiales cuyos tamaños tienen una dimensión de al menos 100 nm son denominados nanomateriales [1]. Estos materiales pueden ser de 0D, 1D, 2D ó 3D [2]. Su importancia tuvo relevancia cuando se descubrió que el tamaño puede influir en las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de las sustancias [3].

La nanocelulosa es uno de ellos, y puede presentarse en forma de nanocristales (CNC) o nanofibras (CNF), posee altas propiedades mecánicas y área superficial, sumado a una superficie hidrofílica que permite fabricar aerogeles, hidrogeles y nanopapeles usando agua como solvente [4] [5]. El MXene es otro nanomaterial, formado de carburos y carbonitruros de metales de transición temprana. Estos nanomateriales coordinan la conductividad metálica de estos carbonitruros con la naturaleza hidrofílica otorgada por sus terminaciones $-OH$, $-O$, $-F$ y Cl [6].

En relación con las aguas residuales de tinta de impresión, estas pueden ser generadas por la limpieza de equipos industriales en plantas de embalaje, textiles, plásticos y cartón [7], también por el reciclaje de cartón y plástico [8]. Estas aguas contienen compuestos no biodegradables, trazas de metales (Hg, Cd), pigmentos y adhesivos [7]. Se caracterizan por teñir el agua con un color intenso, y pueden poseer una demanda química de oxígeno (DQO) de hasta 20000 mg/L [7] [9], muy superior a lo indicado por norma DS90, por ejemplo, que permite un máximo de 300 mg/L en la descarga de residuos líquidos en cuerpos de aguas donde existe dilución [10].

Pese a que se ha ido reemplazando el uso de tintas orgánicas tradicionales por agua y productos no volátiles, las tintas a base de agua de igual manera generan un problema ambiental al quedar disueltas en los procesos de limpieza o reciclaje [8].

Las membranas de nanocelulosa han demostrado ser un material efectivo para la purificación de agua contaminada con tintas [4], por ejemplo, un sistema basado en CNF y poliacrilamida catiónica (cPAM); la tinta es adsorbida por la CNF para que luego el sistema CNC-tinta flocule por la adición de cPAM, eliminando el contaminante. De este estudio se concluye que depende del tipo de tinta la eficiencia del tratamiento de agua [8].

Por su parte, el Mxene posee importantes propiedades de adsorción [11], por lo tanto, la combinación de ellos podría contribuir a una remoción de tintas. En la literatura no se han reportado antecedentes de uso combinado de estos materiales en el tratamiento de agua contaminada con tinta, por lo que la presente investigación contribuye a esa potencial aplicación.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Formular un modelo de adsorción de tintas en compósitos de Mxene/nanocelulosa como membrana de filtración.

1.2.2. Objetivos específicos

- Estudiar y realizar simulaciones de modelos teóricos de adsorción en membranas.
- Proponer una metodología para fabricar y caracterizar las membranas.
- Proponer procedimientos experimentales para determinar parámetros, coeficientes y variables de las ecuaciones de los modelos.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Contaminación de aguas residuales por tintas

El uso de medios digitales ha ido en aumento en las últimas décadas disminuyendo la necesidad de medios impresos, sin embargo, la demanda de tintas de impresión ha ido creciendo en las industrias del embalaje. Como antecedente, se tiene que en Europa se produce más de un millón de toneladas de tinta y que el mercado está creciendo un 3 % anual, lo que conduce a un aumento en la demanda de tintas tradicionales y nuevas [12]. Este crecimiento, sumado a la escasez de recursos hídricos, el aumento de la carga legislativa y de la conciencia medioambiental, ha obligado a los fabricantes europeos a desarrollar tintas más sostenibles [13].

La fabricación tradicional de tintas requiere de recursos renovables, como la colofonia (resina de origen vegetal) y aceites vegetales, pero también de componentes de materias primas petroquímicas [13].

En general, las tintas contienen cuatro componentes: Colorante, vehículo o aglutinante, solvente y aditivos [14].

Los colorantes son pigmentos (orgánicos e inorgánicos) o tintes. Los pigmentos son sólidos dispersos insolubles en el material de soporte (solvente), a diferencia de los tintes que sí son solubles en el solvente. Los vehículos o aglutinantes dispersan los pigmentos en el solvente y lo unen al material de impresión, tradicionalmente son resinas fenólicas o alquídicas provenientes de fuentes vegetales, o resinas sintéticas provenientes de poliacrilatos (polímeros del acrílico), por ejemplo [13]. Los solventes disuelven los aglutinantes y son quienes le dan la viscosidad apropiada a cada tinta; su concentración en las tintas depende del proceso de impresión.

Finalmente se encuentran los aditivos, quienes tienen el rol de mejorar las propiedades de la tinta: tensoactivos para reducir la tensión superficial y problemas de humectación, plastificantes para otorgar flexibilidad, secadores que ayudan en el proceso de secado oxidativo, y agentes humectantes que mejoran la unión a la superficie impresa, entre otros [13].

El proceso de limpieza de equipos en las industrias de impresión de embalajes, de textiles, de plástico y cartón, genera las aguas residuales de tinta de impresión [15]. Estas aguas contienen trazas de sus componentes no biodegradables, como metales pesados, pigmentos, adhesivos, compuestos orgánicos e inorgánicos [16]. Se caracterizan por un color intenso y por registrar altos valores de demanda química de oxígeno (DQO), llegando a niveles de 20.000 $[mg/L]$ [16][17], muy sobre la norma Chilena que establece como máximo 900 $[mg/L]$ de DQO sobre aguas fluviales con capacidad de dilución [10]. También presentan altos niveles de DBO, principalmente las aguas residuales de la industria textil. Por ejemplo, las aguas

residuales provenientes del lavado de lana en la industria Argentina, registra niveles de DBO entre 6000 y 20000 $[mg/L]$ [18].

2.1.1. Indicadores de grado de contaminación de aguas residuales

DBO o Demanda Bioquímica de Oxígeno, es la concentración de oxígeno requerida biológicamente para descomponer la materia orgánica en condiciones aeróbicas. Por su parte, DQO o Demanda Química de Oxígeno, es una medida del oxígeno total necesario para oxidar toda la materia orgánica disponible y convertirla en CO_2 y agua. Generalmente, los valores de DBO son más pequeños que los valores de DQO, además, su medición tarda 5 días (DBO_5), mientras que la DQO toma aproximadamente 2 a 3 horas [19]

La prueba de DBO_5 involucra la medición de oxígeno consumido por organismos vivos en condiciones similares a la naturaleza, protegida del aire para evitar la reaireación. Como la solubilidad del oxígeno en el agua es limitada (9 $[mg/L]$ a $20^\circ C$), los desechos fuertes deben diluirse para asegurar la presencia del oxígeno disuelto y al ser un bioensayo, es importante que no haya sustancias tóxicas y que los nutrientes necesarios para el crecimiento bacteriano estén presentes (Nitrógeno, Fósforo, oligoelementos, etc). En la naturaleza la degradación de la materia orgánica la provocan organismos, por lo tanto, se debe añadir una inóculo de estos organismos en la prueba. [19]

Existen dos métodos: Directo e indirecto.

- Directo: Para medir DBO a 5 días con concentraciones bajo los 7 $[mg/L]$, como las aguas fluviales, la dilución no es necesaria siempre que estén aireadas para que al inicio de la prueba. La muestra se ajusta a $20^\circ C$ y se airea con aire difuso para llegar casi a la saturación del gas disuelto. Se llenan al menos 2 botellas, en una se mide inmediatamente la cantidad de oxígeno disuelto (D_1), mientras que las otras pruebas se incuban durante 5 días a temperatura constante. Pasado este tiempo, se analizan las muestras incubadas (D_2) y se calcula la DBO_5 con la ecuación 2.1 [19].

$$DBO_5 [mg/L] = D_1 - D_2 \quad (2.1)$$

- Diluido: Este método se basa en el concepto fundamental de que la tasa de degradación bioquímica de la materia orgánica se relaciona en proporción directa con la concentración de material no oxidado, es decir, la velocidad a la que se utiliza oxígeno es directamente proporcional al porcentaje de desechos en la dilución, siempre que los demás factores se mantengan constantes. Como los desechos industriales tiene valores de DBO muy altos, deben realizarse diluciones para cumplir con los requisitos que impone la solubilidad del oxígeno [19].

Esta dilución es favorable cuando se realiza con agua desmineralizada y desclorada, con un pH que oscile entre 6,5 y 8,5 para no afectar la acción de las bacterias heterotróficas. Además, se deben inocular microorganismos para que crezcan en el medio y consuman el oxígeno disuelto; las aguas residuales domiciliarias son ideales como precursoras de organismos, se recomienda 2 $[ml]$ de aguas residuales por litro de agua de dilución [19].

Al ser un bioensayo, se recomienda realizar tanto los blancos como las diluciones en triplicado, hasta quintuplicados. La experiencia recomienda medir DBO en muestras que producen un agotamiento de 2 $[mg/L]$ de oxígeno, y que contienen al menos 0,5 $[mg/L]$ de oxígeno disuelto al final de la incubación.

Por lo tanto, se ha acostumbrado a basar los cálculos de DBO en muestras que producen un agotamiento de al menos 2 mg / L y tienen al menos 0,5 mg / L de oxígeno disuelto restante al final del período de incubación.

En el caso donde se realiza dilución de la muestra pero se ha añadido el inóculo de microorganismos, la ecuación a utilizar es 2.2 [19].

$$DBO_5 [mg/L] = \frac{D_1 - D_2}{P} \quad (2.2)$$

Donde P equivale a la fracción de la botella de DBO que representa la muestra; si para realizar la dilución se emplea el método porcentual, es decir, se conoce qué porcentaje hay entre el agua añadida y la muestra de DBO:

$$P = \frac{\%agua\ añadida}{100} \quad (2.3)$$

Si se realiza por pipeteo directo, es decir, se conocen los ml de agua que se añaden a la muestra:

$$P = \frac{ml\ pipeteado}{ml\ de\ la\ botella} \quad (2.4)$$

Cuando se utiliza agua de dilución con semillas, se deben aplicar correcciones para ambos procesos:

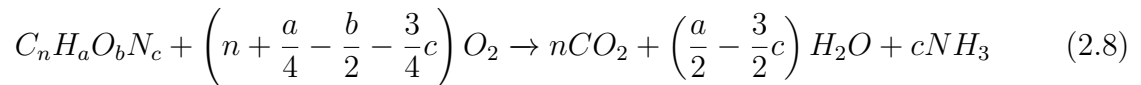
$$DBO_5 [mg/L] = \frac{(D_1 - D_2) - (1 - P)(B_1 - B_2)}{P} \quad (2.5)$$

$$DBO_5 [mg/L] = \frac{(B_1 - D_2) - (B_1 - D_1)}{P} - (B_1 - B_2) \quad (2.6)$$

Donde B_1 y B_2 son las concentraciones de oxígeno disuelto en el inóculo antes y después de su incubación. Si la concentración inoculada es correcta, $(B_1 - B_2) = [0, 1 - 0, 2]$ [mg/L], por lo tanto puede ignorarse en la ecuación. Además, si la muestra se ajusta a 20°C y se airea inicialmente aumentando su nivel de oxígeno disuelto, $(B_1 - D_1) \cong 0$. De esta manera, la ecuación 2.1.1 queda [19]:

$$DBO_5 [mg/L] = \frac{(B_1 - D_2)}{P} \quad (2.7)$$

La prueba de DQO permite medir residuos orgánicos en función de la cantidad total de oxígeno necesaria para la oxidación de CO_2 , según la siguiente ecuación [19]:



Este método de ensayo se emplea bajo el supuesto de que todos los compuestos orgánicos, salvo excepciones, pueden oxidarse por la acción de agentes oxidantes fuertes en condiciones ácidas. Las soluciones de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y de sulfato de amonio ferroso ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$) se emplean comúnmente para medir DQO [19].

Por ejemplo, el nitrógeno amínico (estado de oxidación -3) se convertirá en nitrógeno

amoniacal, sin embargo, en estados de oxidación superiores se convertirá en nitrato.

Como se muestra en la ecuación 2.8, la materia orgánica se convierte en CO_2 y agua, por esta razón es que los valores de DQO suelen ser mayores que los de DBO.

Las principales limitaciones de las pruebas de DQO radica en la incapacidad de diferenciar entre materia orgánica oxidable o inerte. Se suma que no proporciona información sobre la velocidad de la estabilización del material biológico. Su ventaja es que requiere sólo de 3 horas aproximadamente para llevarse a cabo, no 5 días como lo hace la DBO_5 . Al igual que la DBO, es necesario tener muestras libres de componentes orgánicos de fuentes externas y bajo condiciones controladas [19].

El principio detrás de una de las mediciones de la DQO es considerar que la materia orgánica presente en las muestras de agua es oxidada por dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4), sulfato de plata (Ag_2SO_4) y mercurisulfato ($HgSO_4$), produciendo dióxido de carbono y agua [20]. Para encontrar la DQO, se aplica el procedimiento detallado en la sección 3.4 y se calcula su valor con la siguiente ecuación:

$$DQO = \frac{8000 \cdot D_f \cdot M \cdot (V_B - V_S)}{Volumendemuestra} \quad (2.9)$$

Donde D_f es el factor de dilución, M es la molaridad de la solución estandarizada de sulfato de amonio ferroso ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$) (idealmente 0,025M), V_B es el volumen consumido en la titulación con la preparación en blanco y V_S es el volumen consumido en la titulación con la preparación de muestra [20].

2.1.2. Norma Chilena

Las descargas de aguas residuales o residuos industriales líquidos (RILes) son fiscalizadas por las Superintendencia de Medio Ambiente. Los parámetros de contaminantes presentes en los RILes se rigen bajo el D.S.N° 90/2000, para residuos descargados en aguas superficiales y continentales, bajo el D.S.N° 46/2002 para descargas en agua subterráneas, bajo el D.S.N° 80/2005 para aguas provenientes de estanques de relaves que se vierten en el Estero Carén y bajo el D.S N° 609/1998 para descargas de RILes a sistemas de alcantarillado [21] [22] [23].

La tabla 2.1 contiene los límites máximos para cada descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua. Se ha seleccionado los valores de DBO_5 , DQO y sólidos suspendidos totales (SST), ya que son los valores de interés para la investigación.

Tabla 2.1: Límites máximos de descarga de residuos líquidos a diferentes cuerpos de agua

Tipos de cuerpos de agua	DBO_5 [mg/L]	DQO [mg/L]	SST [mg/L]	Fuente
Fluviales sin capacidad de dilución	35	300	80	[22][10][23]
Fluviales con capacidad de dilución	300	900	300	[22][10][23]
Lacustres	35	160	80	[22][10][23]
Marinos dentro de la zona de protección	60	150	100	[22][10][23]
Alcantarillado ^a	300	-	300	[22][23]

^a Límites máximos permitidos para descargas de efluentes que se efectúan a redes de alcantarillado que cuenten con plantas de tratamiento de aguas servidas

2.1.3. Tecnologías de remoción de tintas

Las tecnologías más empleadas en el tratamiento de aguas residuales con tintas son la electrocoagulación, coagulación-floculación, adsorción, entre otros.

1. Coagulación-floculación: La floculación es el método más común para eliminar color y turbiedad de aguas residuales. Este proceso se realiza con sales de aluminio o férricas a pH ácido preferentemente. Se basa en la desestabilización de las partículas sólidas cargadas eléctricamente, como pigmentos con aglutinantes y aditivos. Cuando se aplica sólo la floculación, un proceso de filtración debe acompañarla para separar las partículas coloidales y en suspensión que quedan en el agua tratada [24].

El proceso de coagulación-floculación cuenta con la adición de dos componentes: coagulante y floculante; el coagulante se incorpora al agua contaminada en reposo para formar aglutinaciones de contaminantes. Cuando se añade el floculante, las muestras deben ser agitadas rápidamente (200 rpm aprox.) por un corto tiempo (2 minutos) seguido de una agitación lenta (40 rpm) por un periodo más largo (10 minutos).

En estos tratamientos se deben obtener las condiciones y concentraciones adecuadas para un óptimo desarrollo del proceso. Para encontrarlas se realiza una prueba de jarras; donde se tratan 500 ml de agua contaminada a diferentes pH y concentraciones de coagulante y/o floculante iniciales. Las condiciones óptimas de dosis de coagulante, floculante y pH, en un estudio donde tratan efluentes de impresión rosada, fueron 8250 mg/L, 80 mg/L y 7,25 respectivamente. Bajo estos parámetros, se obtuvo una eliminación del 97% de DQO [25].

2. Electrocoagulación: Este proceso permite oxidar contaminantes y degradar la DBO y DQO de aguas residuales. Puede ser un reactor continuo o discontinuo, provisto de electrodos de hierro (Fe^-/Fe^+) o aluminio (Al^-/Al^+) (ánodo/cátodo) y que contiene agitación magnética. La distancia entre ánodo y cátodo debe ser la menos posible, ya que así se reduce el consumo de energía [26]. Se basa en la generación de hidróxidos complejos debido a la elevada carga de cationes que desestabilizan los contaminantes, esos hidróxidos adsorben los contaminantes, produciendo flocúlos que precipitan [27]

La Figura 2.1 es un esquema de un reactor de electrocoagulación utilizado para limpiar aguas residuales contaminadas con tintas.

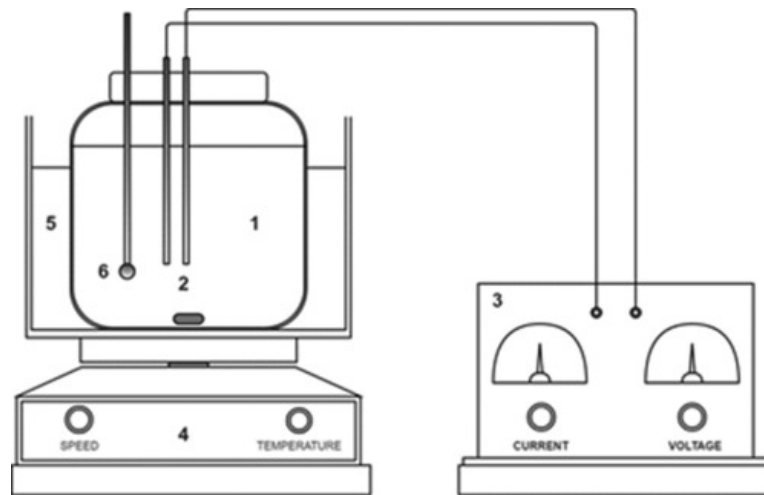


Figura 2.1: Esquema de reactor de electrocoagulación [27]

En la Figura 2.1: 1. Celda electrolítica, 2. Electrodo (ánodo, cátodo), 3. Fuente de alimentación de CC, 4. Agitador magnético, 5. Baño de agua, 6. Termómetro

En el estudio de *P. Konstantinos Papadopoulos, et al* del 2019, se limpiaron aguas tinturadas con altos valores de DQO (10000 [mg/L]), donde se obtuvo una eliminación aproximada del 75 % de DQO y un 99 % de color [27].

3. Adsorción: El proceso de adsorción se realiza posterior a una floculación o coagulación. La muestra es filtrada y luego mezclada agitadamente con adsorbentes. En la literatura se encuentra el uso de zeolita [28], carbón activado [28][29], cenizas volantes de bagazo (BGFA) y cenizas volantes de aserrín (SDFA)[29] como adsorbentes en la remoción de tintes. En ocasiones, es necesario realizar una segunda filtración posterior a la agitación si los flóculos formados son pequeños o no precipitan. La importancia de este proceso adicional recae en la alta efectividad de remoción de color [29].

2.1.4. Azul de metileno como tinte contaminante

Para estudiar el rendimiento de materiales adsorbentes, se utilizan contaminantes que cumplan ciertas características. Entre ellas se encuentran: que sean moléculas pequeñas y cuantificables, que se pueda evaluar el efecto de su naturaleza orgánica/inorgánica y el efecto de la polaridad del adsorbente [30].

El azul de metileno es un colorante orgánico, posee baja polaridad y tiene la cualidad de ser cuantificable y manipulable de forma económica y segura. Su adsorción da una buena indicación de la existencia de mesoporos (entre 2 y 50 nm) en la superficie de nanomateriales, como el carbón activado [31]

El azul de metileno es un colorante orgánico de baja polaridad, es un compuesto aromático heterocíclico con un peso molecular de 320 [g/mol] [32] Es una sustancia altamente utilizada en el teñido de algodón, madera y seda. Si bien no es peligroso para el medio ambiente, puede causar lesiones permanentes en los ojos humanos y animales, su ingesta puede provocar

náuseas, vómitos, confusión mental y metahemoglobinemia, y su inhalación puede producir complicaciones respiratorias [33].

Entre las diversas técnicas de remoción de tinte que se han propuesto para la industria del papel y textil, la adsorción es el procedimiento más aceptado debido a sus buenos resultados [34][35].

Los estudios se han enfocado en el desarrollo de absorbentes económicos y eficaces, como lo son los materiales de desecho de la agricultura [36]. Entre los tratamientos que se han estudiado para la remoción de colorantes de aguas residuales están: ultrafiltración mejorada micelar[37], membranas de intercambio catiónico [38], degradación electroquímica [39], procesos de adsorción/precipitación [40], adsorción sobre carbón activado [41][42].

La desventaja de estos tratamientos es su alto costo, por lo tanto, la adsorción de tintes sintéticos debe ser en soportes sólidos, económicos y que empleen un método sencillo de limpieza [43].

Por su lado, el reciente desarrollo de la nanotecnología viene a incluir el uso de nanoadsorbentes, nanocatalizadores, nanopartículas bioactivas y membranas con nanoestructuras en el tratamiento de agua [44]. Destacan las nanofibras de celulosa (CNF) y su alta superficie y baja densidad. Estas características la catalogan como un buen soporte sólido para los procesos de adsorción de tintes, sumado a que tiene la capacidad de adsorber azul de metileno en solución en su superficie[45] .

Otro nanomaterial se ha empleado en la remoción de azul de metileno es el MXene. Como antecedente, se ha demostrado que el Ti_3C_2Tx MXene con terminación F, actúa como fuerte adsorbente del azul de metileno en aguas residuales, adsorbiendo un 92 % de su concentración inicial ($20 \mu M$) [46].

2.2. Nanocelulosa

La nanocelulosa (NC) es una familia de nanomateriales que puede presentarse en forma de nanocristales (CNC) o nanofibras (CNF). Tiene longitudes que puede variar entre 100 y 2000 nm, y diámetros que varían entre 2 y 80 nm. Estas características dependen del origen de la celulosa y método de obtención de los CNC o CNF [4]. La Figura 2.2 muestra la diferencia de estas dos formas de nanocelulosa.

Estos nanomateriales poseen propiedades mecánicas destacadas. Por ejemplo, el módulo de Young es de 105 GPa para los CNC extraídos de algodón [47], y 4 GPa para los CNC extraídos de pulpa de eucaliptus [48]. Esto se debe, entre otros factores, a los enlaces de hidrógeno [5]. El valor del módulo de elasticidad longitudinal de la CNC de algodón es superior al del bronce y similar al del hierro gris [49], mientras que para las CNC de eucaliptus es similar a la de polímeros plásticos [50].

Las CNF, debido a estas características, sumada a una gran inercia química relativa, alta área superficial y superficie hidrofílica, pueden ser utilizadas como bloque de construcción para la fabricación de materiales macroscópicos, incluyendo aerogeles, hidrogeles y nanopapeles de celulosa. Se ha reportado que estos últimos pueden ser utilizados para la fabricación de membranas porosas y se ha demostrado que poseen capacidad para remover una amplia gama de contaminantes presentes en aguas, tales como calcio y metales pesados, incluyendo el arsénico [4].

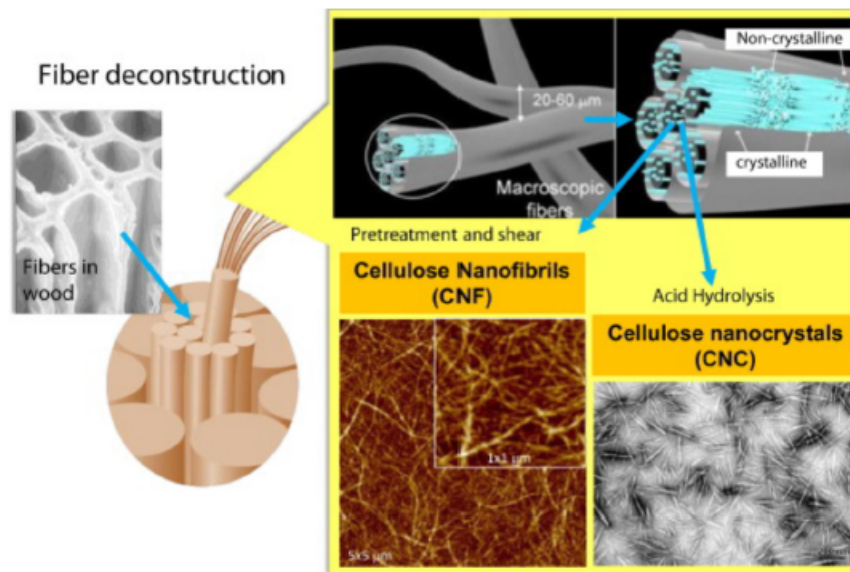


Figura 2.2: Ilustración esquemática de CNF y CNC [51]

2.2.1. Métodos de obtención de nanocelulosa

La nanocelulosa se obtiene de la celulosa por medio de métodos mecánicos y químicos, sumado a pretratamientos para mejorar la calidad y eficiencia del nanomaterial. Los métodos más recurrentes son los siguientes:

1. Pretratamiento

- a) **Hidrólisis enzimática:** Se utilizan enzimas para minimizar el contenido de lignina y hemicelulosa, sin alterar el contenido de celulosa. Las más comunes son las celobiohidrolasas y las endoglucanasas [52] [53] [54].
- b) **Ácido Alcalino:** El fin es eliminar la lignina, hemicelulosa, y solubilizar la pectina con NaOH y HCl. Este método mejora de 43 % a 84 % el rendimiento de celulosa [55] [56] [57] [58].
- c) **Líquidos iónicos:** Los líquidos iónicos son sales orgánicas que al mezclarse con la celulosa le otorgan sus propiedades de no inflamabilidad, estabilidad térmica y química [59].

2. Método Mecánico

- a) **Cryocruising:** Al ser un método mecánico, rompe la pared de la celulosa para liberar las nanofibrillas. Las fibras se hidratan y se sumergen en nitrógeno líquido para solidificar el agua, para finalmente ser aplastadas y llegar al tamaño deseado [60] [61].
- b) **Homogeneización de alta presión (HPH):** En este proceso, la pulpa celulósica pasa por un ducto angosto a alta presión. Previamente debe ser disminuido el tamaño de la fibra, para evitar problema mecánicos de atascamiento de celulosa [62].

- c) Microfluidización: Este método es similar a la HPH; utiliza una bomba intensificadora que aumenta la presión, una cámara usa fuerzas de cizallamiento e impacto y así se desfibrila la celulosa. El número de pasadas y la presión utilizada por el homogeneizador determina el tamaño y a superficie de la CNF [63] [64].
- d) Molienda: La pulpa pasa a través de un set de piedras: una se fija mientras que la otra está rotando. Las fuerzas de corte rompen el enlace de hidrógeno y la pared celular de las fibras [61].
- e) Molienda de bolas: La suspensión de celulosa se coloca en un contenedor cilíndrico que contiene bolas de cerámica, zirconia y metal. El contenedor rota y rompe las paredes celulares [65].
- f) Ultasonicación de alta intensidad (HIUS): El proceso hace uso de fuerzas hidrodinámicas de ultrasonido con potencia de oscilación para aislar fibrillas de celulosa. Las moléculas absorben la energía de las ondas, y en ellas ocurre la formación y expansión de microscópicas burbujas de gas [66] [67].

3. Químico

- a) Hidrólisis: Este método altera principalmente regiones amorfas de la celulosa. Una hidrólisis ácida corta longitudinalmente las fibras, entra a las zonas amorfas y rompe enlaces glucosídicos. Debe ser acompañada de alguna agitación mecánica o sonicación para evitar aglomeraciones [68].

2.2.2. Remoción de tinta con nanocelulosa

La nanocelulosa es empleada para tratar aguas contaminadas con tinta, ya sea modificada o con adición de diferentes polímeros y nanomateriales. Se presentan como antecedentes, 4 formas en que se ha utilizado la nanocelulosa en la remoción de tintas: nanofibras de celulosa con Quitosano [69], híbrido de nanofibras de celulosa recubiertas de MnO_2 [70], CNF con un polímero de poliacrilamida catiónica lineal (cPAM)[71], y compuesto magnético de celulosa/óxido de grafeno [72].

1. Nanofibras de celulosa con Quitosano: La solución a tratar está contaminada con tinta sintética a base de agua con pigmentos de azul de ftalocianina de cobre, negro de carbón y amarillo de diarilida. Para remover los contaminantes, emplea el método de floculación: el proceso comienza con la incorporación de la CNF al agua contaminada, se agita 30 minutos a 200 rpm y luego 10 minutos a 40 rpm. Ocurre una sedimentación por 60 minutos, se extrae el sobrenadante y a la solución residual se incorpora el Quitosano, se repite el procedimiento de agitación y sedimentación [69].

De esta investigación se concluye que las CNF son un material altamente decolorante. Los resultados de la floculación muestran que los contaminantes son adsorbidos por la CNF, y luego este complejo flocula con la adición del Quitosano. Los lodos residuales podrían mezclarse con materias primas de papel y ser reciclado, permitiendo un proceso de fabricación de papel más sostenible[69].

2. Híbrido de nanofibras de celulosa recubiertas de MnO_2 : El agua a tratar contiene azul de metileno. Para formar los híbridos, se mezclan 20 ml de solución a 0,5 mol de permanganato alcalino ($KMnO_4 : NaOH = 1 : 1$ en relación molar) con 300

ml de suspensión de CNF de bambú al 1 % peso. Esta mezcla se agita a temperatura ambiente por 8 horas, se lava y luego se dispersa en agua por agitación. Se estudia la decolorización por adsorción y oxidación [70].

Para realizar las mediciones, se añaden 286 mg de suspensión híbrida (25 mg de $MNO_2/CNFs$ sólido) a vasos de precipitado con 25 ml de solución de azul de metileno a una concentración de 80 [mg/L]. Se agita a temperatura ambiente y para encontrar la concentración de azul de metileno en la solución, se extraen muestras con jeringas que luego son analizadas por espectrofotometría UV-vis [70].

A pH 9,6 y 6,7 se logran decoloraciones rápidas y casi completas de azul de metileno en 5 minutos. Esta eficiencia puede atribuirse a la excelente capacidad de dispersión en agua de los CNF, la morfología laminar del MNO_2 y a la gran superficie de las nanohojas de MNO_2 . Cuando $pH > pH_{zpc}$ (punto cero de carga) [73], las superficies del híbrido $MnO_2/CNFs$ están cargadas negativamente, favoreciendo la adsorción de cationes del azul de metileno.

Finalmente, este estudio demuestra que el material híbrido posee una eficiencia de adsorción y oxidación en la decoloración de azul de metileno, donde un pH alcalino promueve la decoloración por adsorción física y un pH ácido la decoloración oxidativa [74].

3. CNF con adición de polímero de poli(acrilamida catiónica lineal (cPAM): La solución a tratar está contaminada con pigmentos de azul de ftalocianina de cobre, negro de carbón y amarillo de diarilido. Se utiliza CNFs oxidadas con TEMPO en combinación con poli(acrilamida catiónica (cPAM). Se estudia la eficiencia de diferentes tratamientos a partir de pruebas de jarras [71].

A 200 ml de solución de tinta sintética a base de agua se incorpora un aditivo, se agita por 30 minutos a 200 rpm y luego 10 minutos a 40 rpm. La muestra se deja decantar por 60 minutos, se incluye el otro aditivo y se repite el proceso de agitación. Se extrae el sobrenadante y se miden la demanda catiónica/aniónica, adsorbancia y turbidez de la muestra.

Cuando las CNF se incorporan como primer aditivo, la eliminación de tinta es mayor. Se destaca que la cantidad de flóculos de tinta azul son inferiores a los flóculos formados por tinta negra, por lo que se concluye que el tratamiento óptimo que se logre dependerá del tipo de tinta.

Los ensayos de floculación muestran que primero la tinta se adsorbe sobre el CNF, sin aumento de tamaño de las partículas y luego el CNF, con la tinta adsorbida, flocula debido a la adición de cPAM, eliminando las tintas a base de agua [71].

4. Compuesto magnético de celulosa/óxido de grafeno: El agua a tratar está contaminada con azul de metileno. Los compuestos magnéticos de celulosa/óxido de grafeno (MCGO) se prepararon mediante un método de coprecipitación modificado [72].

Se realizan experimentos *batch* en baños de agitación a 150 rpm. Se añade 0,05 g de MCGO y 50 ml de solución a matraces de vidrio y se agitan a temperatura ambiente. La dispersión se extrae y separa mediante un imán adhesivo. La concentración de azul de metileno residual en el sobrenadante se mide usando espectrofotometría UVvis. La

concentración y tasa de adsorción se calculan en base a la diferencia de concentración de azul de metileno en solución.

De este estudio se concluye que el adsorbente se desempeña mejor en condiciones alcalinas, que el grado de eliminación de color depende directamente de la dosis de adsorbente y de la concentración inicial del tinte, y que el mecanismo de intercambio aniónico participa durante la adsorción.

2.3. Mxene

Los MXenes son nuevos nanomateriales de carburos y carbonitruros de metales de transición temprana, con un excelente potencial para ser utilizado en la remoción de contaminantes en agua, debido a que combinan la conductividad del carburo de metal de transición con la naturaleza hidrofílica de su superficie terminada en hidroxilo u oxígeno [6].

Para comprender la composición de los MXenes, es necesario conocer las siguientes definiciones [6]:

- M : Metal de transición
- A : Elemento del grupo IIA o IVA en la tabla periódica, es decir: $Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, S$ y Cd
- X : Carbono o Nitrógeno
- MAX : Representación de la composición química de los compuestos originales. La estructura de esta fase se puede describir como capas 2D de carburos y/o nitruros de metales de transición temprana "pegados" con un elemento A, es decir, $M_{n+1}AX_n$, con ($n = 1, 2$ y 3).
- $d - MAX$: Derivados de la fase MAX o Mxene delaminado.

Los MXenes están formados por $n + 1$ capas de elementos de metal de transición M que cubren n capas de X. Su fórmula general es $M_{n+1}X_nT_x$, donde T equivale a los grupos funcionales de terminación superficial (OH, F, O, H , etc.) [6].

Se sintetizan generalmente, a través de un método de grabado químico simple en las láminas "A" de la fase "MAX" a temperatura ambiente. Ti_3AlC_2 es el precursor de fase MAX comúnmente utilizado para la preparación de $Ti_3C_2T_x$ MXene [75].

El polvo de la fase MAX se agita en ácido fluorhídrico acuoso (HF_{aq}), boro de litio (NH_4HF_2) o ácido clorhídrico (HCl) con fluoruro de litio (LiF). Sigue una centrifugación o filtración y lavado con agua desionizada. Finalmente es sonificado a $22 - 26^\circ C$, como se ilustra en la Figura 2.3 [6].

Otra manera de sintetizar los MXenes es a partir de la fase laminada, denominados derivados de fases "MAX", los "d-MAX". Por ejemplo, HF_3C_2 se puede sintetizar por el grabado selectivo de subcapas de $Al-C$ y aleaciones de Si por nanolaminas de $Hf_3[Al(Si)]_4C_6$, siendo esta la fase "d-MAX" [76].

La figura 2.4 es una ilustración esquemática de la síntesis de HF_3C_2 MXene de la fase nanolaminada $Hf_3[Al(Si)]_4C_6$ d-MAX.

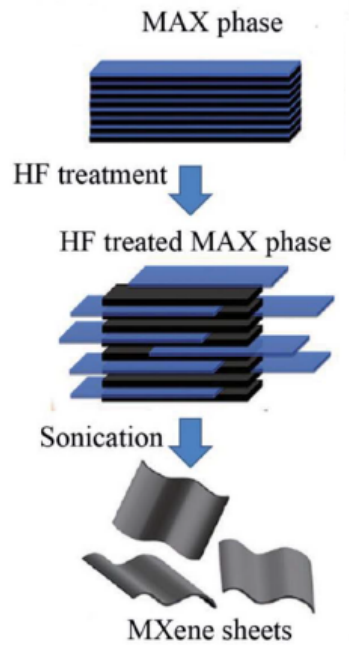


Figura 2.3: Ilustración esquemática de la síntesis de MXenes de las fases MAX [75].

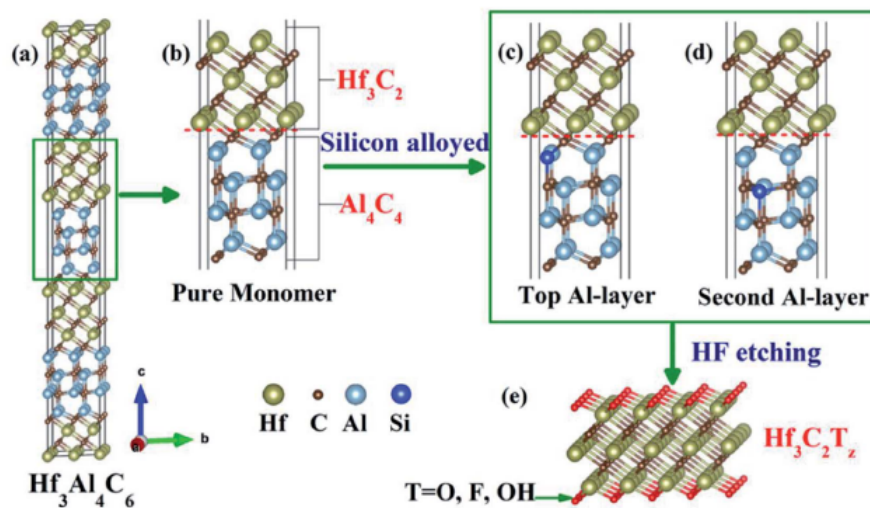


Figura 2.4: Ilustración esquemática de la síntesis de Hf_3C_2 MXenes de las fases $Hf_3[Al(Si)]_4C_6$ d-MAX [75].

Dependiendo de la síntesis, los MXenes tienen terminaciones $-OH$, $-O$, $-F$ o Cl , otorgando espacio para intercambio de iones y para reducir moléculas orgánicas y cationes [77]. Esta capacidad de reducción *in situ*, sumada a la gran superficie específica propia de los nanomateriales, indican que rendimiento de adsorción de los MXenes puede competir con otros nanomateriales o superarlos [75].

Por medio de un proceso de exfoliación, intercalación de moléculas o iones más grandes o por ultrasonidos, a partir de las nano-láminas de MXene sintetizadas, se pueden fabricar nano-láminas con diferente número de capas. Cuando son más de 5 capas apiladas, se denominan multicapa o ML-MXene, cuando son menos de 5, MXene de pocas capas o FL-MXene, cuando

son 2, bi-capa y sólo una, monocapa [6]. En la Figura 2.5 se aprecia un esquema del proceso de grabado y laminación del MXene, acompañado de la estructura atómica de cada fase del proceso y fotografías de pruebas de caracterización.

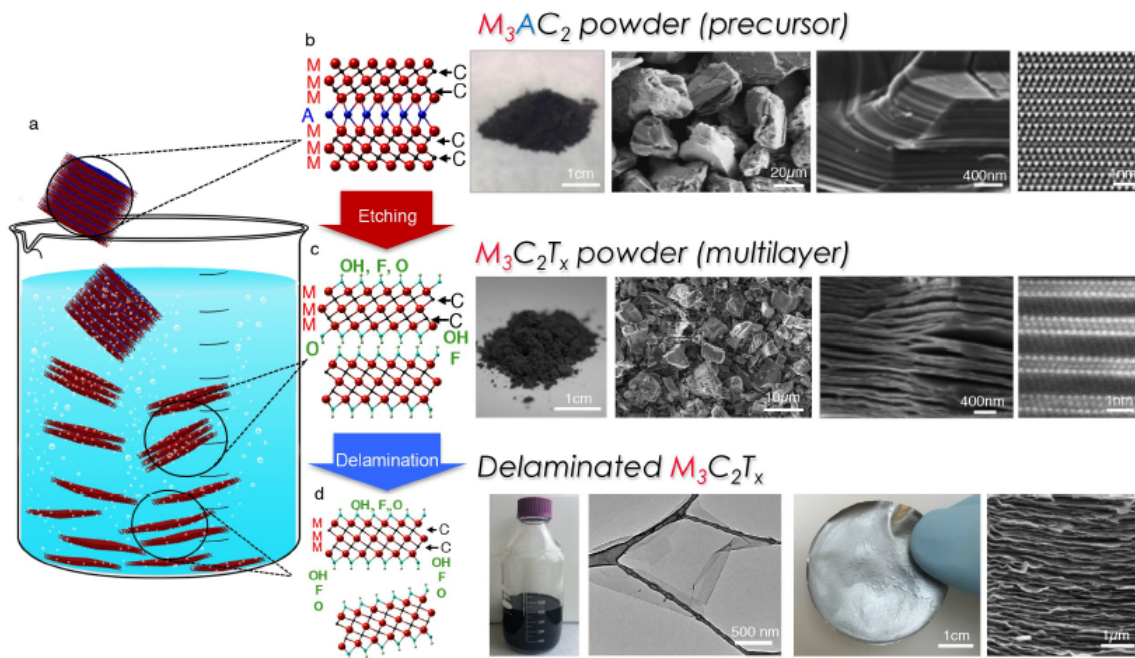


Figura 2.5: Síntesis y caracterización de Mxenes [78].

Descripción de la Figura 2.5:

- Esquema del proceso de grabado de polvo MAX de carburo ternario (M_3AlC_3) en HF_{aq} , y laminación de $M_3C_2T_x$.
- Estructura MAX: de izquierda a derecha: estructura atómica de la fase MAX M_3AC_2 , fotografía digital de polvo Ti_3AlC_2 , imágenes SEM¹ de bajo aumento y mayor aumento de Ti_3AlC_2 , imagen HR-STEM² de Mo_2TiAlC_2 .
- MXene multicapa: de izquierda a derecha: estructura atómica, fotografía digital de polvo de $Ti_3C_2T_x$, imágenes SEM de bajo aumento y mayor aumento de $Ti_3C_2T_x$, imagen HR-STEM de $Mo_2TiC_2T_x$.
- MXene deslaminado: de izquierda a derecha: esquema de estructura atómica, fotografía digital de 400ml de $Ti_3C_2T_x$ deslaminado en agua, fotografía digital de una película de Mo_2TiAlC_2 sintetizada por filtración al vacío, imagen SEM transversal de una película de Mo_2TiAlC_2 , imagen TEM³ de una sola capa de $Ti_3C_2T_x$. Imagen y descripción adaptada de [78].

Existen cuatro fórmulas de MXenes: M_2X , M_3X_2 , M_4X_3 y M_5X_4 , que se pueden fabricar de tres maneras: elementos mono-M (por ejemplo, Ti_2C , Nb_4C_3); solución sólida con al menos dos elementos M diferentes (por ejemplo, $(Ti, V)_3C_2$, $(Cr, V)_3C_2$), donde los metales

¹ Microscopía electrónica de barrido

² Microscopía electrónica de transmisión de barrido de alta resolución

³ Microscopía electrónica de transmisión

de transición se disponen aleatoriamente; o elementos de doble M ordenados (por ejemplo, Mo_2TiC_2 , $Mo_2Ti_2C_3$), donde un metal de transición ocupa las capas perimetrales y otro llena las capas M centrales [78]. Tres de estas fases se esquematizan en la Figura 2.6, donde los metales de transición se representan en verde.

Estudios han demostrado que para ciertas combinaciones de metales de transición, los MXenes ordenados son energéticamente más estables que sus contrapartes de solución sólida. Además, se han predicho más de 25 MXenes ordenados diferentes [79].

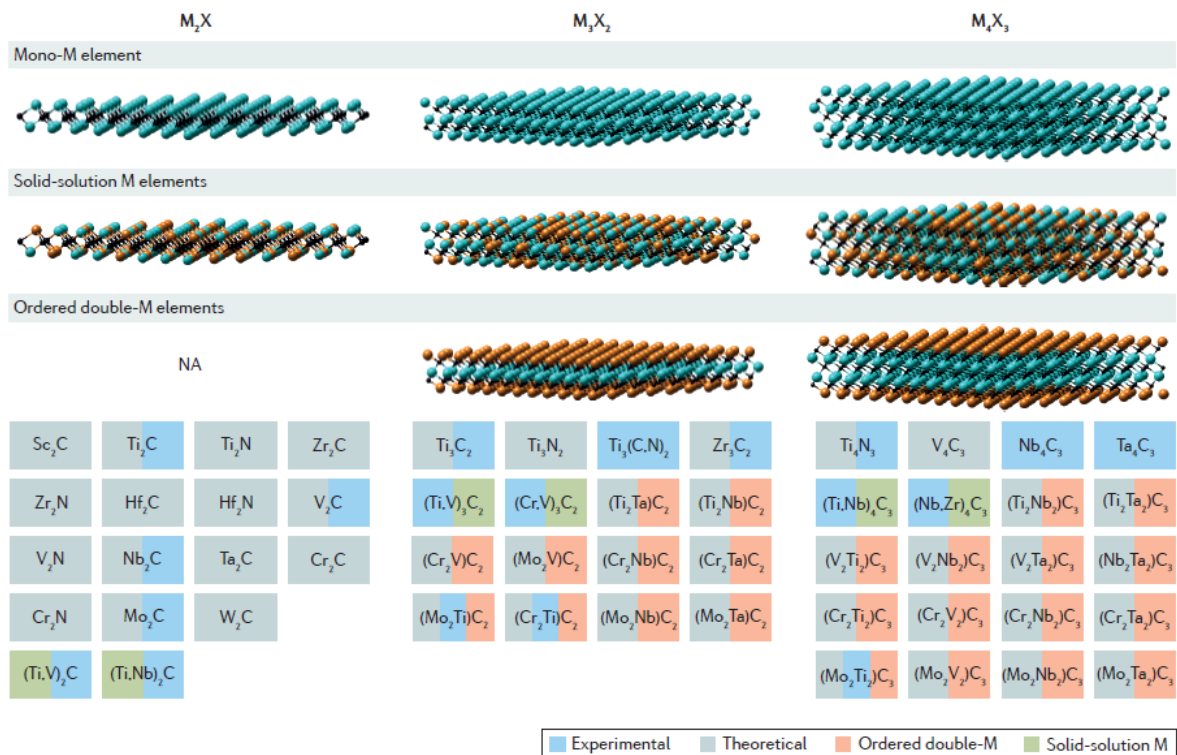


Figura 2.6: Esquema de los diferentes tipos de MXene, sus configuraciones y posibles elementos que los componen. Adaptado de [78]

Debido a su particular estructura, poseen alta estabilidad química y conductividad eléctrica, con aplicaciones como semiconductor, almacenamiento de hidrógeno, supercondensadores y baterías ion litio [79] [80] [81]. Mezclar el MXene con moléculas orgánicas tiende a aumentar la distancia entre las capas de MXene, favoreciendo la interacción entre los grupos funcionales de su superficie, y con esto su capacidad de adsorción [75].

2.3.1. Remoción de contaminantes con Mxene

La adsorción y reducción, acompañadas de la hidrofilia y conductividad de los MXenes, vuelven este material interesante para realizar pruebas de tratamiento de agua. En específico, el $Ti_3C_2T_x$ y sus compuestos han demostrado un eficiente secuestro de metales pesados, colorantes y radionucleicos [82] [83]. En el tratamiento de agua, el MXene puede ser utilizado como adsorbente, membrana y material electrodo para separación electroquímica y desionización [11]. La adsorción se debe al alta área superficial y a la presencia abundante de grupos funcionales como -OH y -O que, además, reducen cationes y ciertas moléculas [84]. La Tabla 2.2 (adaptado de [78]) contiene los tipos de MXene utilizados en tratamiento de aguas.

Tabla 2.2: Aplicación de MXene en tratamientos de agua.

Aplicación	Material	Descripción	Ref.
Purificación de agua	$Ti_3C_2(OH/ONa)_x F_{2x}$	Sorción de plomo (Pb)	[85]
	$TiO_2 \sim C/TiC$	Adsorción de Cr(VI) de metales pesados tóxicos	[86]
	$Ti_3C_2(OH)_2$	Adsorción de metales pesados	[87]
	$Ti_3C_2T_x \sim Ox.de Fe$	Secuestro de Fostato	[88]
Desalinización de agua	$Ti_3C_2T_x$	Membranas independientes para el rechazo selectivo de carga tamaño de iones y moléculas	[89], [90]

2.3.2. Remoción de tintas con MXene

Se han utilizado membranas compuestas con Mxene depositado [91] y polvo de Mxene multicapas en la remoción de tintas [46], principalmente azul de metileno. A continuación se explican brevemente los estudios de estos materiales.

- Membranas compuestas con Mxene depositado (MCM) Para sintetizar las membranas, se diluye MXene en polvo con agua desionizada. Esta suspensión se deposita sobre un filtro de éster de celulosa mixto (MCE), y mediante filtración por succión se prepara la MCM. Las muestras se denominan MCM X, donde la X representa la carga de masa superficial [91]. La MCM permanece intacta incluso después de ser inmersa en agua desionizada por dos semanas .

Para realizar la limpieza, se monta un filtro de succión tradicional, donde se cargan las soluciones de azul de metileno a descontaminar, y el efluente es el que queda bajo la membrana, como se aprecia en la Figura 2.7, donde se utiliza MCM 0,2, concentración de azul de metileno: 75 [mg/L] [91].

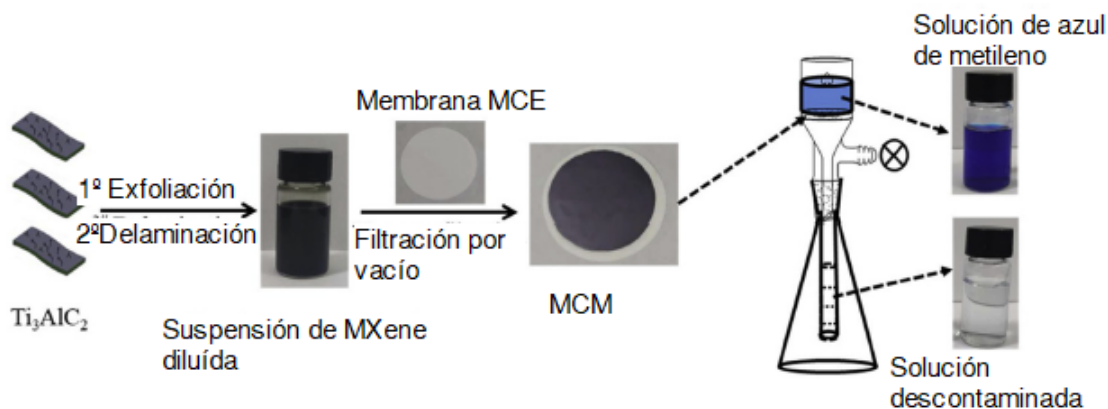


Figura 2.7: Diagrama de flujo esquemático de la preparación de MCM y su aplicación para eliminar el azul de metileno de su solución acuosa. Adaptado de [91].

Los resultados de esta investigación sugieren que la adsorción juega un rol dominante en el proceso, y se atribuye a la hidrofiliidad y a la superficie arrugada del Mxene. Cuando

los sitios de adsorción se comienzan a ocupar, el rechazo coopera secundariamente con la adsorción. Finalmente, cuando se satura la membrana, el rechazo hace una mayor contribución sobre la adsorción [91] .

- b. Polvo de Mxene multicapas: Se evalúa el rendimiento de adsorción de contaminantes de Mxenes. Se utiliza Ti_3C_2Tx Mxenes multicapa y azul de metileno en solución como contaminante. Para las pruebas, se agregan 40 mg de Ti_3C_2Tx Mxene a un matraz conico con 50 ml de solución de azul de metileno a una concentración de $20 \mu M$, y se mantiene temperatura ambiente. En diferentes intervalos de tiempo (de 5 a 30 minutos) se mide la adsorbancia de la solución residual a la longitud de onda de absorción característica de azul de metileno (664 nm) [46].

El experimento demuestra que el MXene terminado en F podría eliminar rápidamente la mayor parte de azul de metileno en las aguas residuales por adsorción. Esta fuerte capacidad de adsorción se explica por la interacción electrostática entre la superficie del MXene cargada negativamente, y las moléculas de azul de metileno catiónicas [46].

2.4. Compósitos de MXene/nanocelulosa

Existen desarrollos de dispersiones de MXene y CNF para imprimir microcondensadores, con el fin de fabricar compuestos de mayor tamaño con MXenes. Estos compuestos se sintetizan a partir de la dispersión coloidal de escamas de Ti_3C_2Tx deslaminado, y distintas concentraciones de CNF carboximetiladas, como se aprecia en la Figura 2.8. Se estudió su estabilidad por 30 días, donde no hubo precipitado ni separación de fase y el potencial Z se mantuvo estable (Figura 2.9) [92].

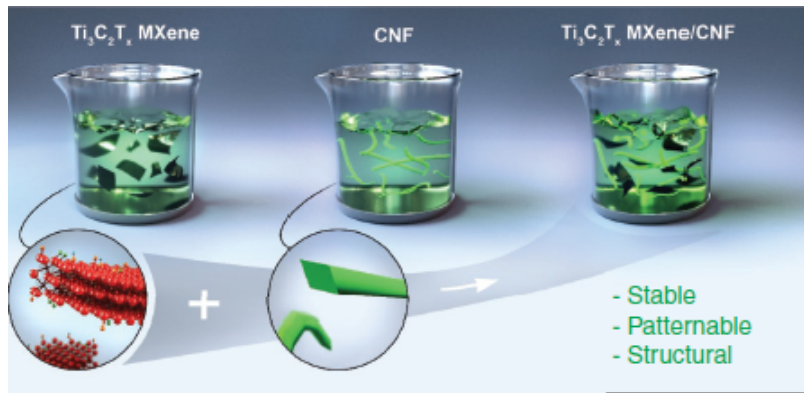


Figura 2.8: Esquemas de la dispersión híbrida Ti_3C_2Tx/CNF . Adaptado de [92].

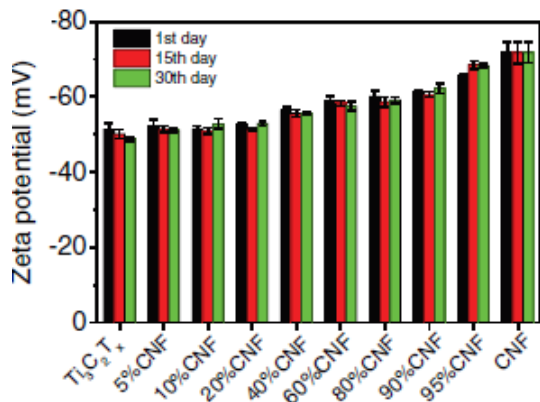


Figura 2.9: Potenciales zeta de las dispersiones de $Ti_3C_2T_x/CNF$ en diferentes momentos en función del contenido de CNF. Adaptado de [92].

También la literatura incluye la creación de papeles de $Ti_3C_2T_x/CNF$, con mayor resistencia a la tracción y deformación por fractura, y exhibe una alta conductividad eléctrica [93].

Estos papeles se sintetizan por filtración al vacío, esquematizado en la Figura 2.10; el $d - Ti_3C_2T_x$ se dispersa en seco sobre agua desionizada, se añade gota a gota a la suspensión de CNF 0,2%p/p con agitación continua, la mezcla se somete a sonicación por 15 minutos y se agita por 24 horas para lograr una suspensión uniforme. Finalmente, la suspensión se filtra al vacío. Se crearon papeles en relación en peso de $d - Ti_3C_2T_x : CNF$ de 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20 y 90:10. Además, para realizar comparaciones, también se fabricaron hojas de papel $d - Ti_3C_2T_x$ y CNF puro en las mismas condiciones [93].

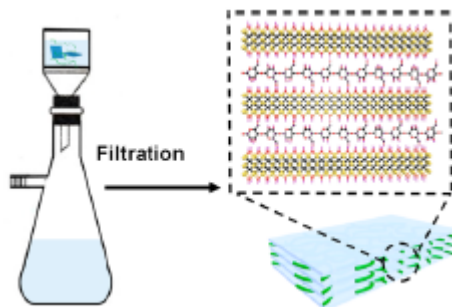


Figura 2.10: Representación esquemática de la preparación del papel compuesto $d - Ti_3C_2T_x/CNF$ mediante un método de filtración al vacío. Adaptado de [93]

El compuesto 50:50 exhibe una excelente resistencia al plegado, puesto que puede plegarse hasta 14260 veces. Mientras que el compuesto 90:10, con un espesor de $47\mu m$, presenta una conductividad de $\sim 739.4S/m$, siendo exponencialmente mayor a las otras composiciones como se demuestra en la Figura 2.11, adaptada de [93]. El principal uso de estos compuestos es en dispositivos portátiles flexibles, equipos de armas y articulaciones de robots [93].

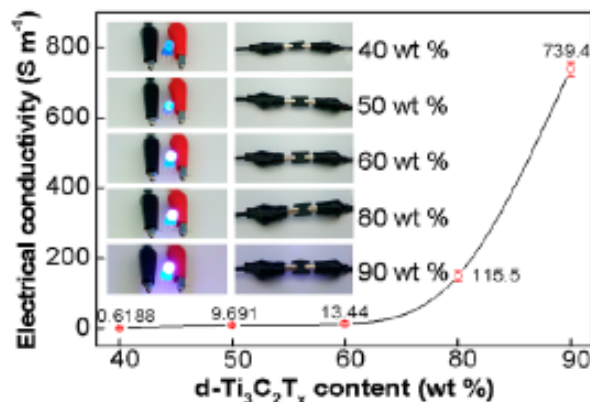


Figura 2.11: Gráfico de conductividad eléctrica con diferentes contenidos de $d - Ti_3C_2T_x$, para las hojas de papel compuesto $d - Ti_3C_2T_x/CNF$.

También se utiliza en la fabricación de textiles inteligentes, mediante recubrimiento de hilos de celulosa con MXene, y posterior tejido con maquinaria. A una dispersión de MXene en agua desionizada, se le añade una solución de cloruro de litio ($LiCl$) al 2%. Esta mezcla es agitada, lavada, centrifugada y sonificada en frío varias veces para deslaminar el MXene. Los hilos a base de celulosa (algodón, bambú y lino, Figura 2.12) se sumergen en estas dispersiones de MXene delaminado, donde las escamas se adhieren a la superficie de la fibra debido a las interacciones electrostáticas entre ellas. [94].

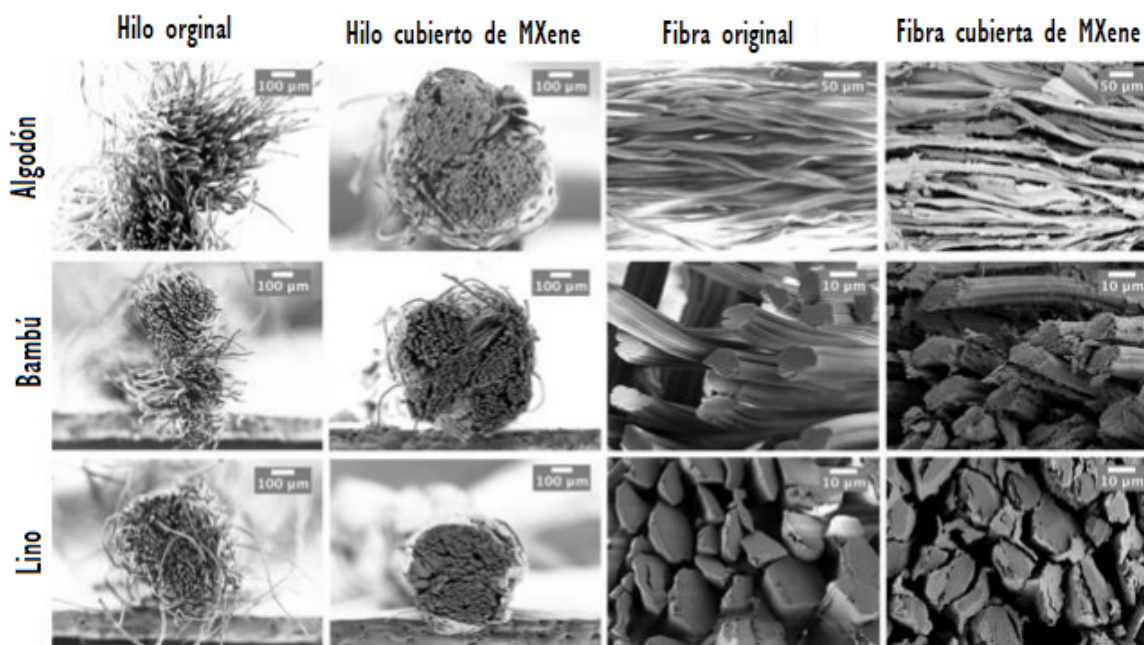


Figura 2.12: Imágenes SEM de sección transversal de hilos y fibras de algodón (arriba), bambú (medio) y lino (abajo) antes y después del recubrimiento de MXene. Adaptada de la información adicional de [94]

Un estudio reciente investiga el uso de estos materiales en forma de aerogeles biomédicos. Aquí se utilizan nano-hojas de MXene, que están formadas por un 71 % de nanoshojas monocapa, 16 % bicapa y 10 % tricapa. Las CNF tienen en promedio una longitud de $450nm$ y diámetro de $1,4nm$ [95].

Se comienza con la delaminación del MXene, con un proceso análogo al descrito en recubrimiento de hilos de celulosa. Luego se prepara una estave de CNF mediante una oxidación mediada por 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-óxilo (TEMPO) de las fibras de celulosa de biomasa, para seguir con una molienda para debilitar los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de celulosa [95].

Para preparar el aerogel, se utiliza un método de liofilización unidireccional con plantilla de hielo, esquematizado en la Figura 2.13 (adaptada de [95]). En esta síntesis, los cristales de hielo forman una estructura similar a una pirámide que excluye a las capas de MXene unidas a las superficies de CNF, formándose paredes celulares híbridas interconectadas, tal como se ven en la Figura 2.14 (adaptada de [95]), donde se aprecia el plano longitudinal y transversal de estas estructuras.

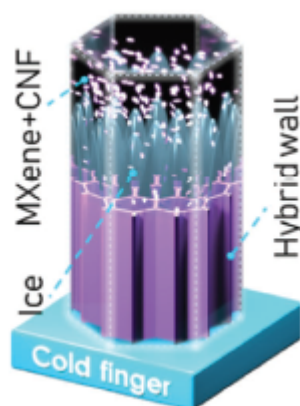


Figura 2.13: Esquema de las paredes celulares híbridas de MXene/CNF ensambladas y el proceso de congelación unidireccional de la dispersión mixta.

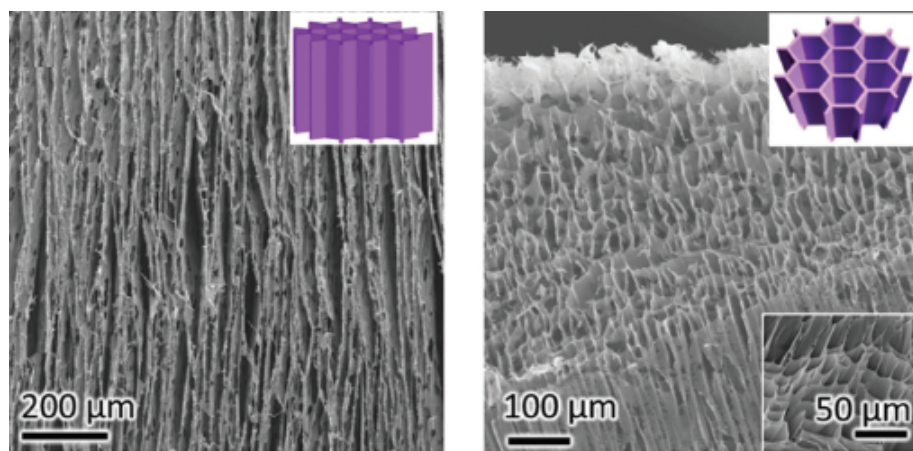


Figura 2.14: Imágenes TEM del plano longitudinal y transversal para los aerogel híbridos de MXene/CNF.

La caracterización de estas CNF, arrojan abundancia de hidrófilos negativos de superficie, tales como $-OH$ y $-COOH$. La hidrofiliidad y los grupos superficiales, favorecen la adhesión uniforme de las CNF en las nano-hojas de MXene, como se puede ver en la figura 2.15 (fuente: [95]), donde se las CNF actúan como agente director estructural en la fabricación del aerogel [95].

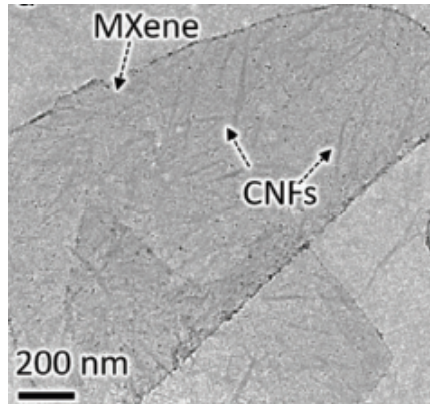


Figura 2.15: Imagen de microscopio electrónico de transmisión de la capa de MXene con CNF adjuntos.

2.5. Mecanismo de remoción de contaminantes: Adsorción

El fenómeno donde uno o varios componentes se acumulan sobre una superficie o sustancia se denomina adsorción. El sistema está formado por adsorbato (partícula que se adsorbe) y adsorbente (superficie o sustancia donde se deposita) [96].

Cuando el sistema está conformado por un gas y un sólido, las especies generalmente se distribuyen entre la superficie sólida y la fase gaseosa. Esto se debe a que por debajo de la temperatura crítica, todo gas tiende a adsorberse sólo por las interacciones de van der Waals con la superficie del sólido. Este fenómeno se denomina adsorción física o *fisisorción* [96].

Otro tipo de adsorción es la *quimisorción*, donde la energía de adsorción es similar a las energías de enlace químico. Las moléculas de adsorbato tienden a localizarse en sitios particulares del adsorbente, incluso si hay difusión superficial [96].

2.5.1. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción describen la distribución entre la fase adsorbida y la fase adsorbente. Basándose en datos experimentales [97], se han definido 5 tipos de isotermas de adsorción de acuerdo a la nomenclatura de Brunauer, Deming, Deming, y Teller (BDDT), que se muestran en la Figura 2.16 [96]. En esta figura, el eje de las abscisas corresponde a la presión relativa y el de las ordenadas a la cantidad adsorbida. La isoterma tipo I es la Isoterma de Langmuir, que asume cobertura de monocapa mientras que la Isoterma II se ocupa de la adsorción multicapa.

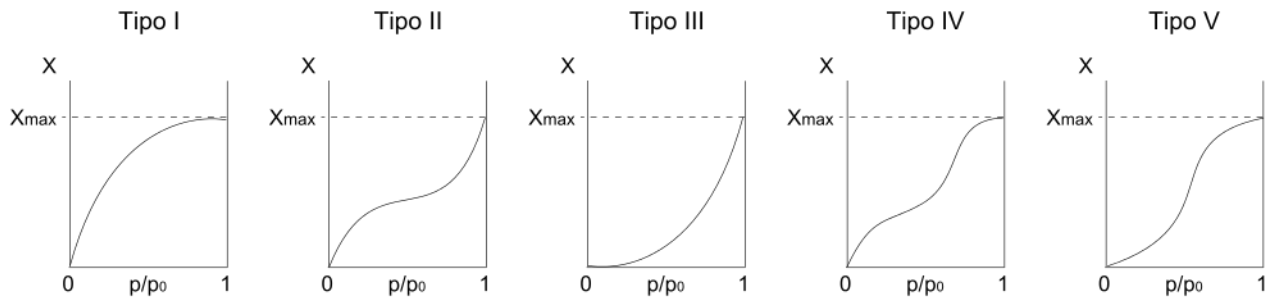


Figura 2.16: Clasificación BDDT de los cinco tipos de isothermas de adsorción. Adaptado de [96].

2.5.2. Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir fue desarrollada por primera vez por Langmuir en 1915 [98] para describir la adsorción de monocapa. Se desarrolla bajo el supuesto de que la superficie adsorbente posee un número de sitios de adsorción, S_o , y que el número de sitios desocupados es $S_1 = S_o - S_2$, donde S_2 es el número de sitios ocupados por las moléculas de adsorbato.

Si se asume que la tasa de adsorción es proporcional al número de sitios desocupados y la presión del gas (p), la ecuación de isoterma de Langmuir es:

$$q = \frac{q_m b p}{1 + b p}; \quad \text{con} \quad b = \frac{k_1}{k_2} \quad (2.10)$$

b es denominada la constante de Langmuir, que relaciona la velocidad de adsorción y desorción de la superficie. q indica los kg-moles adsorbidos por kg de adsorbente y q_m la capacidad de saturación.

2.5.3. Isotherma BET

Brunauer, Emmett y Teller derivaron una ecuación de isoterma para la adsorción múltiple de gases [99], que incluye los 5 tipos de isoterma. Asumiendo que la ecuación de Langmuir se aplica a cada capa, Brunauer, Emmett y Teller hicieron los siguientes supuestos:

- El calor de adsorción a partir de la segunda capa es igual al calor de condensación del adsorbato líquido, mientras que la primera capa tiene otro valor.
- Los fenómenos de adsorción y desorción sólo ocurren en la capa expuesta.

La ecuación de isoterma BET es:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{c x}{(1 - x)[1 + (c - 1)x]} \quad (2.11)$$

La ecuación 2.11 tiene la siguiente forma lineal:

$$\frac{x}{q(1-x)} = \frac{1}{q_m c} + \left(\frac{c-1}{q_m c} \right) x \quad (2.12)$$

Donde x es la presión relativa p/p^s , y $c \approx e^{\Delta Q/RT}$, con ΔQ igual a la diferencia entre el calor de adsorción y el calor latente de condensación. Físicamente, c es la relación entre el tiempo de adsorción de la primera capa y el tiempo de adsorción de la segunda capa y las siguientes.

La ecuación 2.11 se utiliza como método para determinar área superficial a partir de datos de adsorción.

2.5.4. Isoterma BET para líquidos

El estudio de Ebadi *et al.*[100], propone la siguiente ecuación como modelo de isoterma BET en fase líquida

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_S C_{eq}}{(1 - K_L C_{eq})(1 - K_L C_{eq} + K_S C_{eq})} \quad (2.13)$$

Si es sólo una capa de adsorción:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_s C_{eq}}{(1 + K_S C_{eq})} \quad (2.14)$$

Donde C_{eq} es la concentración de equilibrio en fase líquida de colorante [mg/L], K_L es la constante de equilibrio de adsorción multicapa [L/mg], K_S es la constante de equilibrio de adsorción monocapa [L/mg] Para llevar los datos de una adsorción en fase gas a fase líquida, el modelo estudiado propone las siguientes relaciones: Constante de equilibrio de adsorción para la primera capa:

$$K_s = \frac{a_1}{b_1} e^{E_1/RT} \quad (2.15)$$

Constante de equilibrio de adsorción para las capas superiores:

$$K_L = \frac{a_2}{b_2} e^{E_L/RT} \quad (2.16)$$

$$P^s = \frac{1}{K_L} \implies K_L = \frac{1}{P^s} \quad [L/mg] \quad (2.17)$$

$$c = \frac{K_S}{K_L} = K_S P^s \implies K_S = \frac{c}{P^s} \quad [L/mg] \quad (2.18)$$

En estas ecuaciones, E_1 es el calor de adsorción de la primera capa [J/mol], E_L es el calor de adsorción de las capas superiores [J/mol], R es la constante de los gases [$atm \cdot L/(mol \cdot K)$] o [$J/(mol \cdot K)$], T es la temperatura [K], P^s es la presión de saturación a temperatura del sistema [Pa] En este caso, el gráfico es $C_{eq} \text{ } mg/L$ vs $q \text{ } mg/g$.

2.6. Grupos funcionales

Un grupo funcional es un conjunto de átomos pertenecientes a una molécula. Las características químicas y el comportamiento de la molécula viene determinado por el grupo funcional que contiene. Las Tablas 2.3 y 2.4 contienen los grupos funcionales más comunes con sus respectivos ejemplos (Adaptado de [101]) Algunos grupos tiene dobles o triples enlace carbono-carbono, otros contienen átomos de halógenos, oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo.

La nanocelulosa presenta una amplia cantidad de funcionalidades químicas dentro de su estructura, principalmente grupos hidroxilo. Se caracteriza por tener una plataforma apta para modificaciones de superficie, con el fin de cambiar sus propiedades [102]. Por su parte, la superficie del MXene siempre están cubiertas por grupos funcionales, como se puede ver en la Figura 2.4. Estos son con terminaciones $-OH$, $-O$ y $-F$ [103]. Estos grupos funcionales se denominan nucleófilos, que son átomos ricos en electrones, por lo tanto, polarizados negativamente; pueden formar enlace al donar electrones a otro átomo polarizado positivamente [101].

Estudios han confirmado que la distribución de estos grupos funcionales en la superficie de MXenes están relacionados con parámetros experimentales, tales como el pH y la temperatura de grabado [104].

Bajo estos antecedentes, los grupos funcionales importantes en esta investigación son los alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos y aquellos que se comporten como nucleófilos [101].

Estos grupos en la superficie de las membranas aumentan la densidad electrónica, incrementando los sitios disponibles para realizar adsorción y fortaleciendo las fuerzas de dispersión. Por ejemplo, en el estudio de Coughlin *et al.* [105] sobre grupos funcionales en la superficie de carbono, determina que los grupos oxígeno se ubican en los bordes de los planos, permitiendo localizar electrones en estados de superficie.

Tabla 2.3: Estructura de algunos grupos funcionales comunes.

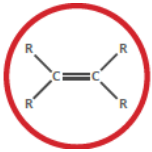
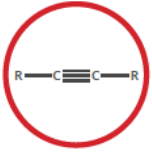
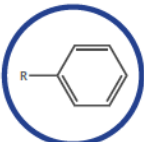

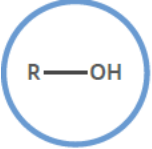
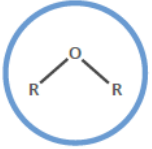
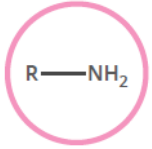


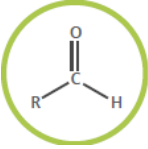
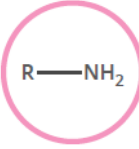
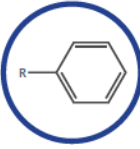
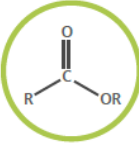
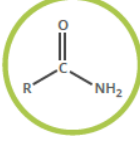
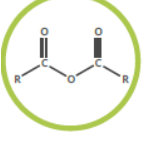
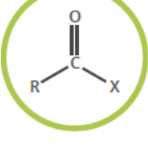
Nombre	Estructura	Terminación del nombre	Ejemplo
Alkeno		-eno	$H_2 = CH_2$ Etileno
Alkino		-ino	$HCCH$ Acetileno
Aromático		-	Benceno
Haluro		-	CH_3Cl Clorometano
Alcohol		-ol	CH_3OH Metanol
Éter		éter	CH_3OCH_3 Dimetil éter
Amina		-amina	CH_3NH_2 Metilamina
Nitrilo		-nitrilo	CH_3CN Acetonitrilo
Tiol		-tiol	CH_3SH Metanotiol

Tabla 2.4: Estructura de algunos grupos funcionales comunes, continuación.

Nombre	Estructura	Terminación del nombre	Ejemplo
Aldheido		-al	CH_3COCH_3 Acetaldehído
Cetona		-ona	CH_3COCH_3 Propanona
Acido carboxílico		ácido -oico	CH_3COOH Acido etanoico
Ester		-oato	CH_3COOCH_3 Etanoato de Metilo
Amida		-amida	CH_3CONH_2 Acetamida
Acido carboxílico anhídrido		anhídrido -oico	$CH_3COOCOCH_3$ Anhídrido etanoico
Haluro de ácido		haluro de -ilo	CH_3COCl Cloruro de acetilo

2.7. Revisión bibliográfica de casos de estudio del uso de membranas de adsorción

En esta sección se estudian diversas investigaciones de adsorción sobre membranas, que pueden ajustarse para describir y simular las condiciones del proceso de adsorción de los compósitos de Mxene/nanocelulosa.

2.7.1. Caso de estudio 1: Modelo de adsorción monocapa-multicapa:

Se estudia la adsorción en fase líquida para un sistema cerrado y discontinuo. La investigación utiliza como adsorbente bagazo de caña de azúcar (biomasa SB) y colorante azul reactivo 5G (RB5G) como adsorbato [106]. Esta investigación realiza una serie de experimentos iniciales para evaluar las condiciones operativas en la adsorción de colorante RB5G en biomasa SB. Bajo estas condiciones, estudia la cinética, equilibrio y termodinámica de adsorción. Para modelar la cinética, se realiza un análisis fenomenológico considerando adsorción multicapa bajo los siguientes supuestos:

- Proceso isotérmico e isobárico
- Propiedades físicas constantes (en fase sólida y líquida)
- Mezcla perfecta (adsorción homogénea)

Para describir la tasa de adsorción se evalúan tres pasos de transferencia de masa con el fin de identificar el paso limitante de reacción:

- i. Resistencia a la transferencia de masa externa: descrita por difusión unidimensional en una capa plana dada por la ecuación:

$$\frac{\partial q(t)}{\partial t} = \frac{k_f}{\rho_s} [C(t) - C_e(t)] \quad (2.19)$$

$C(t)$ es la concentración de colorante en solución en un tiempo t [mg/L], k_f es el coeficiente volumétrico de transferencia de masa en la película líquida externa [$1/min$], ρ_s es la densidad de las partículas adsorbentes [g/L], q o $q(t)$ es la concentración de tinte en el adsorbente en tiempo t [mg/g] [106].

- ii. Resistencia a la transferencia de masa interna: Se evalúa la difusión intraparticular del tinte en el adsorbente mediante la ley de Fick, denominado modelo de fuerza motriz lineal (LDF) propuesto por primera vez por Glueckauf y Coates [107] [108], quedando descrita por:

$$\frac{\partial q(t)}{\partial t} = k_s [q_e(t) - q(t)] \quad (2.20)$$

Donde \bar{q}_e es la concentración de tinte en el adsorbente en equilibrio [mg/g] y k_s es el coeficiente volumétrico de transferencia de masa en el adsorbente [$1/min$]

- iii. Adsorción monocapa-multicapa: Previamente Thomas [109] desarrolló un modelo de adsorción monocapa, donde la expresión de cinética se reduce a la isoterma de Langmuir. En el modelo propuesto, las ecuaciones diferenciales cinéticas monocapa y multicapa, respectivamente, son:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_s^a (q_0 - q(t)) C(t) - \frac{k_a^s}{K_s} q(t) \quad (2.21)$$

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_s^a (q_0 - q(t)) C(t) - \frac{k_a^s}{K_s} q(t) + k_a^L C(t) q(t) - \frac{k_a^L}{K_L} (q(t) - q_0) \quad (2.22)$$

Donde k_s^a es la constante de velocidad de adsorción de monocapa [$L/mg \cdot min$] y k_a^L es la constante de velocidad de adsorción multicapa [$L/mg \cdot min$].

Las ecuaciones tienen las siguientes condiciones iniciales:

$$C(0) = C_0 \quad (2.23)$$

$$q(0) = 0 \quad (2.24)$$

En los modelos (i) y (ii) se asume equilibrio termodinámico en la interfaz líquido-sólido descrito por la isoterma BET, debido al comportamiento de los datos de equilibrio multicapa.

La estructura morfológica del adsorbente fue estudiada a partir de análisis de tamaño de partícula, densidad de partícula, microscopía electrónica de barrido, superficie específica y porosidad de fisorción de nitrógeno. Además, de propiedades fisicoquímicas como análisis aproximado (humedad, lípidos, proteína, fibra, etc), punto de carga cero (pHpzc), análisis FTIR, SEM-EDX [106].

Como resultado se tiene que la biomasa mostró una mayor incidencia de tamaños de partículas entre $0,495 - 0,104 \text{ nm}$, el diámetro de Sauter ⁴ (D_p) fue de $0,482$. Su densidad de partículas fue de $1,558 \pm 0,035 \text{ g/cm}^3$ [106].

Se concluye que el tinte RB5G adsorbe en la biomasa SB mediante un proceso de adsorción monocapa-multicapa, siendo este el paso limitante de la velocidad de reacción. Además, el modelo fenomenológico propuesto puede predecir los datos experimentales de la adsorción del tinte RB5G en la biomasa fibrosa SB, en cualquier configuración, ya sea adsorción de una sola capa o una de múltiples capas. También permite obtener las constantes de equilibrio y de velocidad para los pasos monocapa - multicapa, evaluar la termodinámica de los dos fenómenos diferentes y las interacciones intermoleculares en cada situación [106].

El mecanismo de adsorción podría ser químico o físico, dependiendo de las concentraciones de contaminante en fase líquida y temperatura. Así, a partir de los grupos funcionales evidenciados en el sistema adsorbato-adsorbente, las interacciones intermoleculares que permiten la adsorción del colorante RB5G en la biomasa SB son las siguientes [106]:

a. Etapa de adsorción de monocapa:

- Interacciones electrostáticas entre los grupos carboxílicos protonados (en medios ácidos) en la superficie de la biomasa SB y los grupos sulfonato en la estructura del colorante RB5G ($RACOOH_2 + /RASO_3$).
- Enlace de hidrógeno entre los grupos carboxilo (donantes de enlaces H) de la biomasa SB y sulfonato, azo y grupos amino en el colorante RB5G.
- Interacciones intermoleculares menos intensas como las fuerzas de van der Waals.

b. Etapa de adsorción multicapa:

- Enlaces de hidrógeno menos intensos ($\Delta H_L < 11,2 \text{ kJ/mol}$) entre los grupos funcionales en las moléculas de colorante RB5G (por ejemplo, amino; sulfonato; azo) de cada capa de adsorción.
- Interacciones hidrofóbicas y fuerzas de van der Waals.

⁴ Se define como el diámetro de una esfera que tiene la misma relación volumen / área superficial que una partícula de interés

2.7.2. Caso de estudio 2: Transporte en sistemas de membranas de nanofiltración

El trabajo de Pinho *et al.* [110], propone un modelo del transporte de cloruro de sodio (NaCl) a través de membranas de nanofiltración utilizadas para desalinización de agua, bajo mecanismos de difusión y convección. Estudia factores que dificultan el proceso, como el tamaño de la membrana, concentración de soluto y presión transmembrana .

Se desarrolla un enfoque integrado que acopla las transferencias de masa de la alimentación y de las membranas, por el establecimiento de la continuidad del flujo de soluto en la interfaz fase fluida/membrana. Así, se puede determinar un rechazo intrínseco que es función de los parámetros mencionados, destacando la importancia en el transporte dentro de la membrana de la presión transmembrana.

La Figura 2.17 es un diagrama esquemático de la sección longitudinal de la celda, que está formada por dos partes desmontables; la membrana está en la parte inferior de la celda sobre una placa porosa de acero inoxidable que recoge el permeado. Entre la membrana y la placa porosa se coloca un papel de filtro *Whatman* húmedo para cuidar la superficie de la membrana. La parte superior de la celda es una cámara de alta presión, posee una abertura de entrada y una de salida con forma de V, que distribuye óptimamente el flujo de alimentación. Esta celda se instala en la configuración esquematizada en la Figura 2.18.

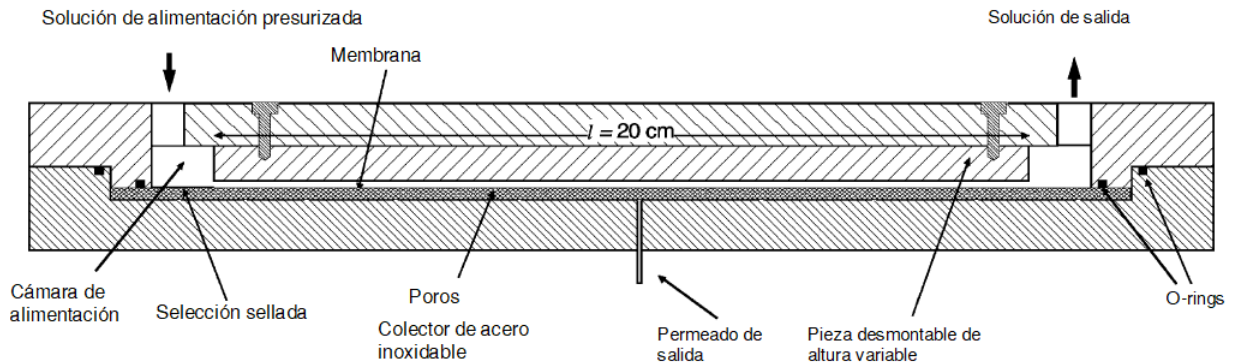


Figura 2.17: Sección longitudinal de celda NF, adaptación de [110]

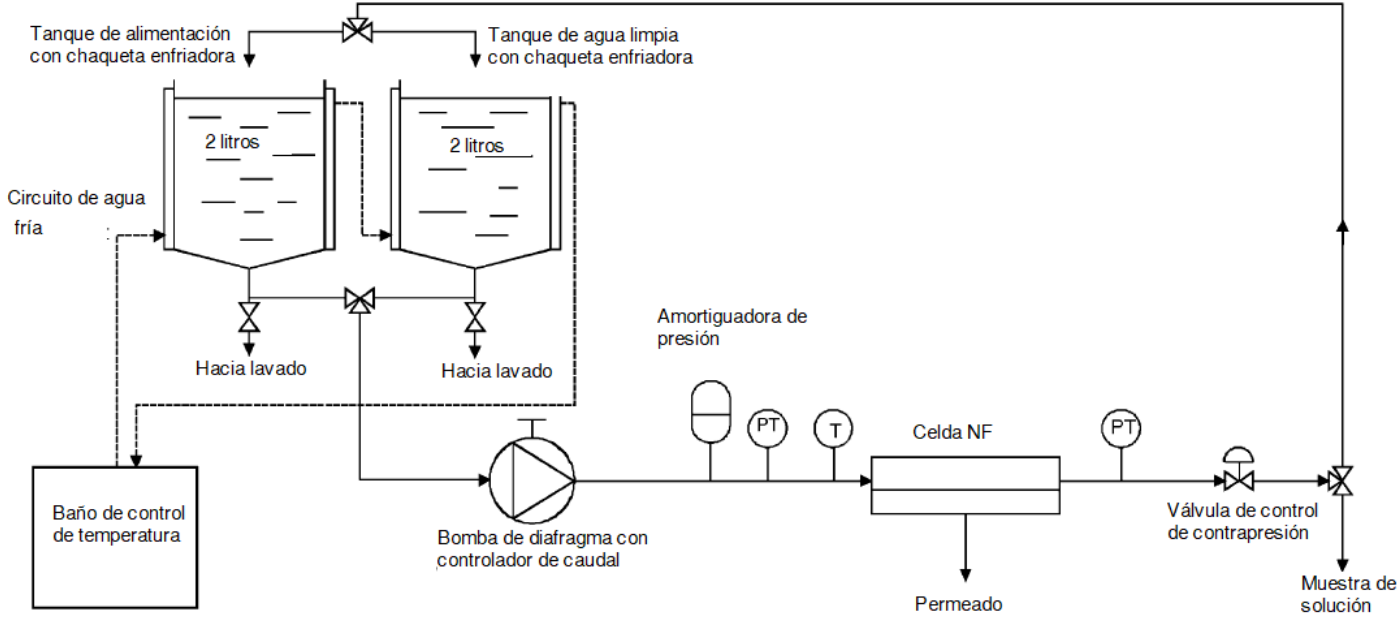


Figura 2.18: Esquema de configuración de NF. *PT*: manómetro, *T*: termómetro., adaptación de [110].

En un flujo laminar incompresible, bidimensional, en estado estacionario, las ecuaciones para el movimiento y para el transporte de solutos de una solución binaria que no reacciona en coordenadas cartesianas son las siguientes.

Conservación de masas:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} = 0 \quad (2.25)$$

Conservación del momentum en la dirección x:

$$\frac{\partial(\rho u u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v u)}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial x} + 2\frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) \right] \quad (2.26)$$

Conservación del momentum en la dirección y:

$$\frac{\partial(\rho u v)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v v)}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial y} + 2\frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) \right] \quad (2.27)$$

Conservación de masa del soluto A:

$$\frac{\partial(\rho u \omega_A)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v \omega_A)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho D_{AB} \left(\frac{\partial \omega_A}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\rho D_{AB} \left(\frac{\partial \omega_A}{\partial y} \right) \right] \quad (2.28)$$

En estas ecuaciones, u y v corresponden a la velocidad en la dirección x e y , respectivamente. ρ es la densidad del fluido, p la presión, μ la viscosidad del fluido, ω_A es a fracción de masa de las especies A, y D_{AB} es el coeficiente de difusión de masa binaria.

De esta investigación se concluye que el uso de dinámica de fluidos para modelar los procesos de transporte que ocurren en la fase fluida adyacente a una membrana de nanofil-

tración, permite evaluar la polarización de la concentración y la determinación de coeficientes de rechazo, ya que existe una excelente concordancia entre las predicciones y los resultados experimentales. Estos coeficientes de rechazo dependen de las características de la membrana, de la presión transmembrana y de la concentración de soluto en la alimentación [110].

2.7.3. Caso de estudio 3: Sistema de adsorción por membrana sumergida

Se estudia el rendimiento de un sistema híbrido de adsorción por membrana sumergida (SMAHS). La investigación utiliza como adsorbente polvo de carbón activado (PAC) y una membrana de Polietileno hidrofílico, y como contaminante, compuestos orgánicos (ácido húmico, ácido tánico, lignina, polisacáridos, entre otros). Es un sistema híbrido de microfiltración-adsorción, cerrado y continuo, donde el contaminante es previamente adsorbido por las partículas de PAC. El PAC con contaminantes adsorbidos luego es separado a través de microfiltración por membrana [111].

El objetivo de este estudio es verificar el modelo mediante experimentos detallados en condiciones de operación variables como flujo de filtración, dosis inicial de PAC, duración de preadsorción, etc. Las predicciones del modelo se basan en el equilibrio de adsorción y parámetros cinéticos determinados a partir de experimentos de isoterma y por lotes, respectivamente [111].

La Figura 2.19 es un diagrama esquemático del sistema estudiado, donde el volumen del reactor es de 6 litros. La bomba de alimentación permite el ingreso de aguas residuales sintéticas al reactor. Una bomba de succión controla el caudal de efluente. Además, el sistema incluye un sensor de nivel que mantiene constante el volumen de aguas residuales dentro del reactor, un manómetro para medir la presión transmembrana y un difusor de aire de manguera de remojo que inyecta burbujas. Este sistema de aireación cumple la función de barrer la superficie de membrana y mezclar el PAC en el SMASH [111].

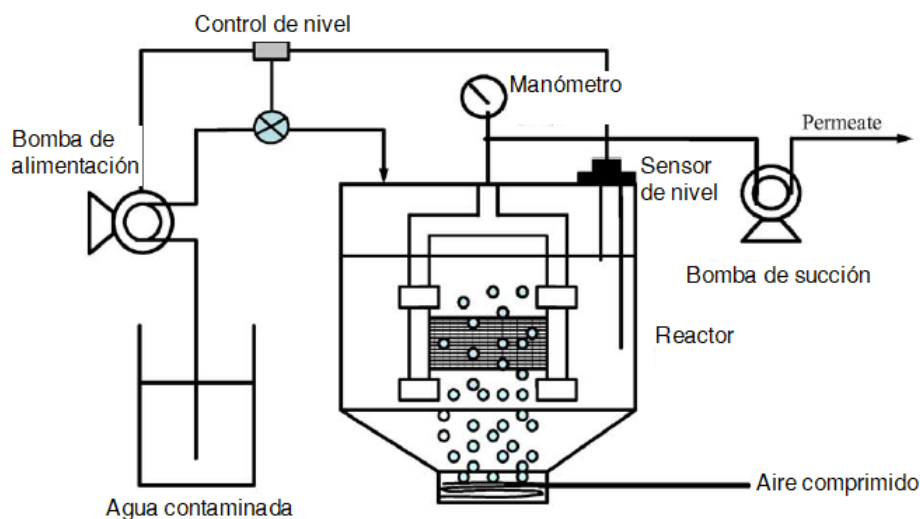


Figura 2.19: Esquema de reactor de reactor de membrana sumergida. Adaptación de [111]

Se añade una cantidad predeterminada de PAC al tanque del reactor para (pre)adsorber las sustancias orgánicas disueltas, luego la membrana sumergida adsorbe el complejo PAC-sustancias orgánicas, denominado TOC (carbono orgánico total)

Después de cada experimento, se realiza un procedimiento de limpieza química:

- i. Para eliminar las uniones de hierro, aluminio y manganeso de la membrana, se sumerge en ácido cítrico al 2 % durante 2 h
- ii. Luego se sumergen en una solución de NaOCl al 0,4 % y NaOH al 4 % durante 2 h para eliminar la sílice y la materia orgánica.

El modelo matemático del sistema híbrido de adsorción por membrana queda descrito por la ecuación 2.29, que proviene del balance de materia de la concentración de materia orgánica en el SMAHS [111]:

$$\frac{dC_b}{dt} = \frac{Q}{V}(C_o - C_b) - \frac{M}{V} \frac{dq}{dt} - \frac{A_M}{V_M} \cdot MCC \cdot C_b \quad (2.29)$$

Donde la cinética de adsorción de PAC viene dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q_t}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_t}{\partial r} \right) \quad (2.30)$$

Con las siguientes condiciones de borde

$$t = 0; \quad q_t = 0 \quad (2.31)$$

$$r = 0; \quad \frac{\partial q_t}{\partial r} = 0 \quad (2.32)$$

$$r = r_p; \quad D_S \rho_p \frac{\partial q_t}{\partial r} = K_f (C - C_s) \quad (2.33)$$

En estas ecuaciones A_M es la superficie de la membrana [m^2], C_b es la concentración del contaminante [$mg L^{-1}$], C es la concentración de la fase a granel [mg/L], C_o es la concentración de contaminante en el tanque de alimentación [$mg L^{-1}$], C_s es la concentración en la superficie externa del PAC [mg/L], D_s el coeficiente de difusión superficial [m^2/s], K_f es el coeficiente de transferencia de masa externa [m/s], M es el peso de adsorbente [g], MCC es el coeficiente de correlación de membrana, $q(t)$ es cantidad medida de materia orgánica adsorbida en una cantidad unitaria de adsorbente [mg/g], $q_t(t)$ es la tasa de cambio de la concentración superficial con tiempo (t) a cualquier distancia radial (r) desde el centro de la partícula de carbón activado durante la adsorción [mg/g], Q es el caudal [$m^3 s^{-1}$], V es el volumen de la solución [m^3], V_M es el volumen de la membrana [m^3], ρ_p es la densidad aparente del carbón activado [kg/m^3] [111].

Observaciones: $\frac{M}{V} \frac{dq}{dt}$ representa la adsorción de contaminantes en el adsorbente en suspensión, y $\frac{A_M}{V_M} MCC \cdot C_b$ describe la adsorción sobre la capa de adsorbente depositada sobre la superficie de la membrana.

MCC es un coeficiente empírico que combina la adsorción de contaminantes en la superficie de la membrana y la retención adsorbente en la membrana (asociado con los contaminantes adsorbidos en ella).

Este estudio concluye que el sistema es eficaz para eliminar materia orgánica; la pre-adsorción, la concentración de PAC, la tasa de aireación y el flujo de filtración intervienen en la eficiencia de remoción, por lo tanto, estos parámetros deben optimizarse según el tipo de agua a limpiar. Los valores óptimos de los parámetros para este tipo de aguas residuales son [111]:

- Tiempo de preadsorción: 1 hora
- Tasa de aireación : 16 L/min
- Flujo de filtración: $< 24 L/m^2$
- Dosificación inicial de PAC: 5 g/L

El modelo matemático semi-empírico describe exitosamente la adsorción de materia orgánica en el PAC y la concentración de efluente a corto plazo, para estudiar la eficiencia a largo plazo, es necesario incluir un componente biológico en la ecuación para predecir la degradación biológica de los contaminantes [111].

2.7.4. Caso de estudio 4: modelo combinado de adsorción-transporte y porosidad para el paso de cationes a través de la membrana de nanofiltración

Para modelar el comportamiento de adsorción y transporte de cationes (Fe^{2+} , Ca^{2+} y Mg^{2+}) a través de una membrana PVD (de Terphetelete de polietileno, esquematizado en la Figura 2.20 se combina la ecuación de convección-difusión en forma de estado inestable con la isoterma empírica de Freundlich, formando tres ecuaciones parciales cuasi-lineales (PDE), una para cada catión [112]:

$$(\epsilon + (1 - \epsilon) \cdot k \cdot m \cdot c^{m-1}) \frac{\partial c}{\partial t} = \epsilon D_i \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \epsilon u_s \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.34)$$

Esta ecuación representa las variaciones temporales y espaciales para cada catión a lo largo de la membrana y sus límites.

Además, existe una ecuación auxiliar que predice la reducción de la porosidad aparente durante el proceso de filtración:

$$\ln \left[\frac{1 - \bar{\epsilon}_1}{1 - \epsilon_0} \right] = \eta \cdot Q_t \quad (2.35)$$

En estas ecuaciones, ϵ es la porosidad aparente de la membrana, ϵ_0 es la porosidad aparente inicial, c es la concentración de equilibrio de cationes en la solución adyacente a la membrana, D_i es la difusividad de los cationes, u_s es la velocidad superficial de la alimentación y x indica la dirección del flujo a través de la membrana, k es constante de isoterma, m es un exponente que indica la no linealidad de los sistemas de adsorción, Q_t es la adsorción total de cationes desde el comienzo hasta el momento t y η es el coeficiente de adsorción de la membrana.

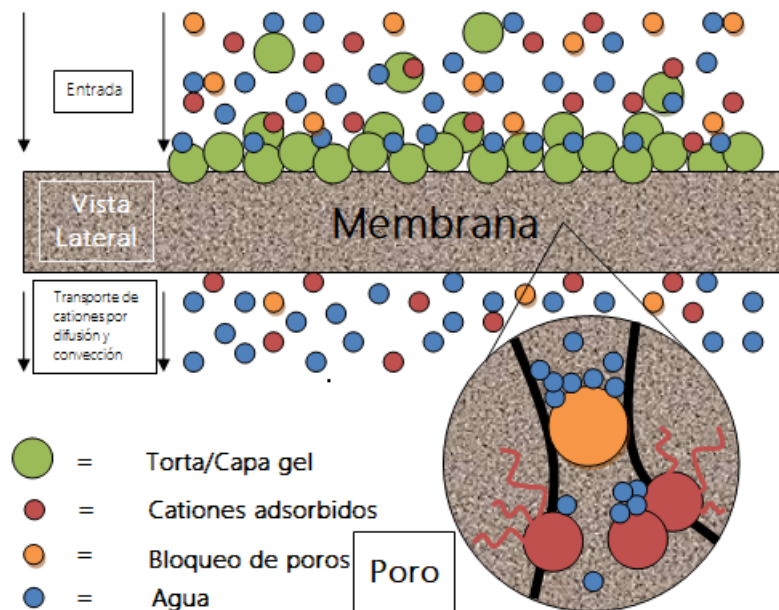


Figura 2.20: Esquema de adsorción-transporte de cationes a través de un poro de la membrana. Adaptación de [112]

El esquema experimental investigado se aprecia en la Figura 2.21. Aquí la alimentación se bombea a la celda de flujo cruzado (5) desde el el tanque (1), el flujo permeado se recoge en el tanque (7) y el flujo retenido (9) se devuelve al tanque (1), siendo éste un ciclo continuo.

El sistema posee una válvula reguladora y una válvula *by-pass* (3) que controlan la presión de la bomba. La celda es formada por dos secciones cúbicas de latón (Zn+Cu), la membrana (6) posee un área de $0,0023 \text{ m}^2$ y está conectada a dos conductos conectados por mangueras: alimentación y salida de retención.

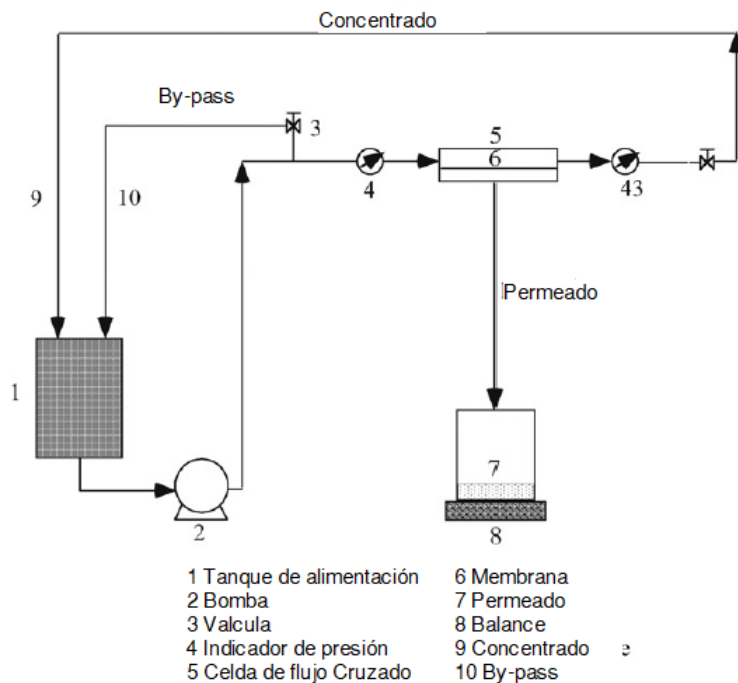


Figura 2.21: Diagrama esquemático de la configuración experimental. Adaptación de [112].

Previo a la realización de los experimentos, la membrana debe impregnarse de etanol en solución al 50% por 10 minutos para otorgar propiedades hidrofílicas a su superficie, requeridas para el paso del agua a través de la membrana. La filtración ocurre a 40°C y 8 bar por 210 minutos. Se recolectan muestras de permeado en intervalos de 30 minutos, siendo estas las bases para la evaluación de rechazo [112].

Finalmente, el permeado fue insignificante en comparación con la alimentación por lo tanto, la concentración de alimentación se puede asumir constante durante las pruebas [112].

Este estudio concluye la comparación entre la estimación del modelo y los datos de rechazo experimental indica que el modelo es una muy buena aproximación al fenómeno. Aún así, el modelo no es apropiado en presiones más altas, ya que los parámetros de la isoterma de equilibrio se desvían debido a las condiciones de adsorción desfavorables y otros efectos de dispersión debido a la desviación de los parámetros de la isoterma del equilibrio [112].

2.7.5. Selección de sistema de adsorción

Ya realizada la revisión bibliográfica, donde se preseleccionaron 4 casos de estudio desarrollados en la sección anterior, se escogen 2 para ser profundizados y aplicados a los compósitos de Mxene y nanocelulosa.

Se seleccionó el caso de estudio 1: Modelo de adsorción monocapa-multicapa de la subsección 2.7.1 como experimento *batch*, y el caso de estudio 3: Sistema de adsorción por membrana sumergida de la subsección 2.7.3 como experimento semi-continuo.

Los principales criterios que llevan a esta elección se encuentra la similitud entre los materiales de la literatura y la posible adaptación de los equipos a utilizar. En el modelo de adsorción monocapa-multicapa una biomasa de fruta, que contiene celulosa, actúa como material adsorbente y el contaminante es tinta [106]. Por su lado, el modelo de membrana sumergida es el polvo de carbón activado (PAC) quien cumple el rol de adsorbente principal. Si bien este material no tiene similitudes físicas o químicas con el MXene, la forma en que se utiliza en los experimentos es adaptable al MXene.

Capítulo 3

Metodología

Este trabajo tiene como objetivo presentar un modelo de estudio de adsorción en membranas de Mxene/nanocelulosa, acompañado de una propuesta de experimentos para determinar los parámetros que describen el fenómeno y para analizar la adsorción de tintas. Para llevar a cabo estos objetivos, el estudio se ha dividido en tres: propuesta de fabricación y caracterización de membranas, propuesta experimental para estudiar la adsorción y desarrollo de simulaciones computacionales en el programa MATLAB para ajustar parámetros.

La sección 3.1 desarrolla la metodología para fabricar las membranas y las técnicas de caracterización necesarias para estudiar su superficie. Las secciones 3.2 y 3.3 exponen las ecuaciones, los requerimientos y experimentos para llevar a cabo los procesos de adsorción monocapa-multicapa y por membrana sumergida respectivamente. Además, incluyen una caracterización teórica de los materiales utilizados en la bibliografía y del Mxene y la nanocelulosa.

Todos los procedimientos indicados en estas secciones han sido formulados en base a la estrategia empleada por las investigaciones expuestas en la revisión bibliográfica. Posterior a las recomendaciones metodológicas, se explica el funcionamiento de los códigos MATLAB y cómo analizar los resultados que entrega para cada simulación.

Es necesario aclarar que en las pruebas de adsorción, el contaminante será azul de metileno.

3.1. Fabricación de membranas

Para la fabricación se necesitan los siguientes insumos y equipos:

i. Insumos

- Agua milli-Q o desionizada
- Celulosa de eucaliptos
- MXene multicapa
- Papel filtro

ii. Equipos

- Agitador magnético
- Balanza de precisión

- Bomba de vacío
- Dispersor Turrax
- Homogeneizador de alta presión
- Horno
- Kit de filtración
- Prensa hidráulica
- Plancha secadora

Las nanofibrillas de CNF se obtendrán por HPH, a una presión de 1000 bares con 10 pasos por el homogeneizador. Según la literatura, a esa cantidad de pasos, la capacidad de hidratación y contenido de agua es óptima [113]. Para la fabricación de las membranas de nanocelulosa se utilizarán dos métodos: filtración por vacío e impregnación. Filtración por vacío es verter la mezcla de CNF en un recipiente, en conjunto con el MXene y luego se realiza la filtración. Se conecta una bomba de vacío hasta extraer la mayor cantidad de agua posible. Finalmente, esa membrana es prensada y secada. La figura ilustra de parte de este proceso de fabricación [114].

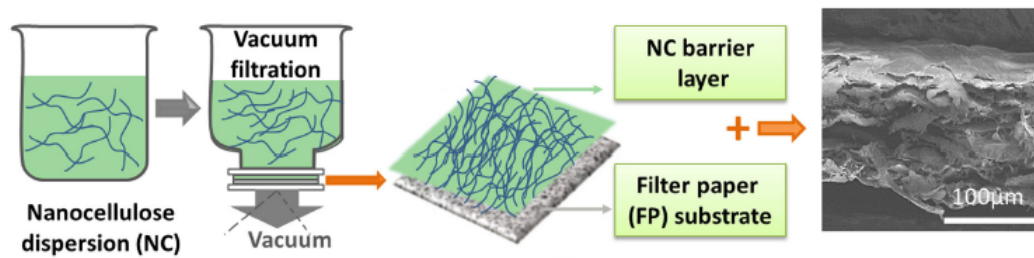


Figura 3.1: Ilustración esquemática de la filtración por vacío [114]

La impregnación es el proceso de sumergir un material poroso en una resina, polímero o cualquier compuesto de interés. Pasado un tiempo, la membrana debe ser secada en un horno. El tiempo que tome la impregnación del MXene en la membrana es parte de la investigación [115] [116].

A priori, se espera que el método de filtración por vacío arroje una mejor fabricación de compósitos, ya que se podría tener un mayor control de la concentración de Mxene que se deposite sobre la membrana de nanocelulosa.

3.1.1. Métodos de caracterización de materiales

Esta sección introduce brevemente las técnicas generalmente utilizadas para caracterizar materiales en el laboratorio.

Para la caracterización se necesitan los siguientes insumos y equipos:

- i. Insumos
- ii. Equipos
 - Equipo de espectroscopia Raman

- Equipo de microscopía electrónica de barrido SEM
- Equipo de resistencia mecánica
- Espectrofotómetro de UV-vis
- Equipo FTIR
- Equipo rayos X
- Equipo TGA

3.1.1.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica no destructiva que identifica los principales grupos funcionales y enlaces químicos. La radiación es absorbida o reflejada, y esos datos de frecuencia de onda entregan información acerca de la composición del material estudiado. Para ser analizada, se extrae un trozo de membrana y se introduce en el equipo, no necesita insumos adicionales [117].

3.1.1.2. Espectroscopia Raman

Esta espectroscopia vibracional entrega información de grupos funcionales y enlaces químicos. Esta técnica permite analizar monocapas o muestras en baja concentración. Dentro de sus ventajas se destaca su fácil análisis de datos y versatilidad, ya que se han superado muchos problemas técnicos como la fluorescencia y la poca sensibilidad de muestras [118].

Un espectroscopio Raman está formado por cuatro principales componentes: fuente láser, sonda Raman de fibra óptica, espectrógrafo de imágenes y un detector de dispositivo de carga acoplada. La muestra a estudiar, que no requiere tratamiento previo, se ilumina con un rayo láser en el rango visible o cercano al infrarrojo. La luz dispersa es recibida por un lente y analizada por un espectrofotómetro que arroja el espectro de la muestra [118].

Se debe agregar que ambas técnicas, FTIR y Espectroscopia Raman, son complementarias, debido a las transiciones permitidas en Raman pueden no ser admitidas en el infrarrojo y viceversa. Por lo general, se utilizan ambas técnicas para medir los modos de energía ya que la espectroscopia Raman es más efectiva en vibraciones simétricas de grupos no polares, mientras que la FTIR es mejor en vibraciones asimétricas de grupos polares [118].

3.1.1.3. Difracción de rayos X en polvo

Esta técnica se considera una técnica de caracterización a granel. Entrega información acerca de la fase y cristalinidad del material estudiar. El haz de rayos X del equipo se refleja en la superficie del material objetivo, o puede ingresar a la red y ser difractado por los átomos contenidos en la muestra [119]. Este equipo se encuentra en las instalaciones del departamento de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.

3.1.1.4. Microscopía electrónica de barrido

Permite caracterizar la morfología de la superficie y la composición de las membranas. El equipo emite un haz de electrones sobre la membrana, y al interactuar, éstas emiten señales que son detectadas por el emisor de imágenes [120].

Termogravimetría La termogravimetría (TGA) es una técnica donde una muestra es ambientada en una atmósfera de gases (oxígeno, nitrógeno, aire, etc) y calcinada, con un amento

controlado de la temperatura. La técnica entrega información de qué compuestos están presentes en la muestra, por comparación de datos estándar [121].

3.1.1.5. Resistencia mecánica

Las pruebas de ensayo de materiales para tracción y compresión permiten conocer la resistencia de un material ante una fuerza estática de tensión, es decir, que estira la muestra, y la capacidad de su estructura de soportar compresión o cargas que reducen su tamaño, respectivamente [49].

3.1.1.6. Espectrofotometría o espectroscopia de Uv-visible

La espectroscopia de absorción UV-vis mide la diferencia entre la emisión de un haz de luz y su atenuación al atravesar o reflejar la superficie de un material de muestras. Estas mediciones de absorción pueden recopilarse en una longitud de onda o generar un espectro. Para encontrar la concentración de interés, se mide la absorbancia (A) a una longitud de onda particular y se aplica la ley de Lambert-Beer presentada en la ecuación 3.1, donde c es la concentración de la sustancia en [mol/L], b es la longitud o ancho de la alícuota que contiene la muestra [cm], ϵ es la absortividad molar, es decir, la cantidad de radiación que absorbe según la longitud de onda [L/mol cm]

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (3.1)$$

El rango que esta caracterización abarca es entre 400 y 750 nm, abarcando el espectro visible por el ojo humano. Permite estudiar las transiciones electrónicas entre orbitales o bandas de átomos, moléculas o iones en cualquier estado de la materia, sólido, líquido y gaseoso, permitiendo caracterizar la absorción, transmisión y reflectividad de muchos materiales orgánicos, inorgánicos, metálicos, etc. [122].

3.2. Proceso *batch*: adsorción monocapa-multicapa

3.2.1. Ecuaciones

i. Resistencia a la transferencia de masa externa[106]:

$$\frac{\partial q(t)}{\partial t} = \frac{k_f}{\rho_s} [C(t) - C_e(t)] \quad (3.2)$$

Donde $C(t)$ es la concentración de colorante en solución en un tiempo t [mg/L], k_f es el coeficiente volumétrico de transferencia de masa en la película líquida externa [1/min], ρ_s es la densidad de las partículas adsorbentes [g/L], q o $q(t)$ es la concentración de tinte en el adsorbente en tiempo t [mg/g]

Se debe agregar que a partir de la ecuación 2.13 $C_e(t)$ es:

$$C_e(t) = \frac{-\left(K_s - 2K_L - \frac{q_m K_S}{q(t)}\right) - \sqrt{\left(K_s - 2K_L - \frac{q_m K_S}{q(t)}\right)^2 - 4(K_L^2 - K_L K_S)}}{2 \cdot K_L^2 - K_L K_S} \quad (3.3)$$

Donde C_{eq} es la concentración de equilibrio en fase líquida de colorante [mg/L], K_L es la constante de equilibrio de adsorción multicapa [L/mg], K_S es la constante de equilibrio de adsorción monocapa [L/mg].

ii. Resistencia a la transferencia de masa interna:

$$\frac{\partial q(t)}{\partial t} = k_s[q_e(t) - q(t)] \quad (3.4)$$

Donde \bar{q}_e es la concentración de tinte en el adsorbente en equilibrio [mg/g] y k_s es el coeficiente volumétrico de transferencia de masa en el adsorbente [$1/min$]

Además, q_e está determinado por la ecuación BET:

$$\bar{q}_e = \frac{q_m K_S C(t)}{(1 - K_L C(t))[1 + (K_S - K_L)C(t)]} \quad (3.5)$$

iii. Adsorción monocapa-multicapa:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_s^a(q_0 - q(t))C(t) - \frac{k_a^s}{K_s}q(t) \quad (3.6)$$

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_s^a(q_0 - q(t))C(t) - \frac{k_a^s}{K_s}q(t) + k_a^L C(t)q(t) - \frac{k_a^L}{K_L}(q(t) - q_0) \quad (3.7)$$

Donde k_s^a es la constante de velocidad de adsorción de monocapa [$L/mg \cdot min$] y k_a^L es la constante de velocidad de adsorción multicapa [$L/mg \cdot min$].

El sistema tiene las siguientes condiciones iniciales:

$$C(0) = C_0 \quad (3.8)$$

$$q(0) = 0 \quad (3.9)$$

3.2.2. Caracterización de la isoterma BET del adsorbente de bibliografía: bagazo de caña de azúcar.

Los parámetros que describen la isoterma BET del adsorbente son: la superficie específica S_{BET} , que indica el área de superficie por unidad de masa de sólidos o líquidos; el volumen de poro total V_p , el tamaño medio de poro d_p y la constante de isoterma c , que es la relación entre el tiempo de adsorción de la primera capa y el tiempo de adsorción de la segunda capa y las siguientes [99].

Para encontrar los valores de estos parámetros, se utiliza el método de fisisorción de nitrógeno, donde el material debe adsorber nitrógeno a 77 K [123].

Para el modelo *batch*, la tabla 3.1 contiene los parámetros de isoterma de la biomasa de caña de azúcar y la figura 3.2 la isoterma de fisisorción de N_2 .

Tabla 3.1: Parámetros de isoterma BET para biomasa de caña de azúcar [106].

Parámetro	Unidad	Valor
S_{BET}	m^2/g	7,00
V_p	cm^3/g	0,01
d_p	nm	3,05
c	-	4,44

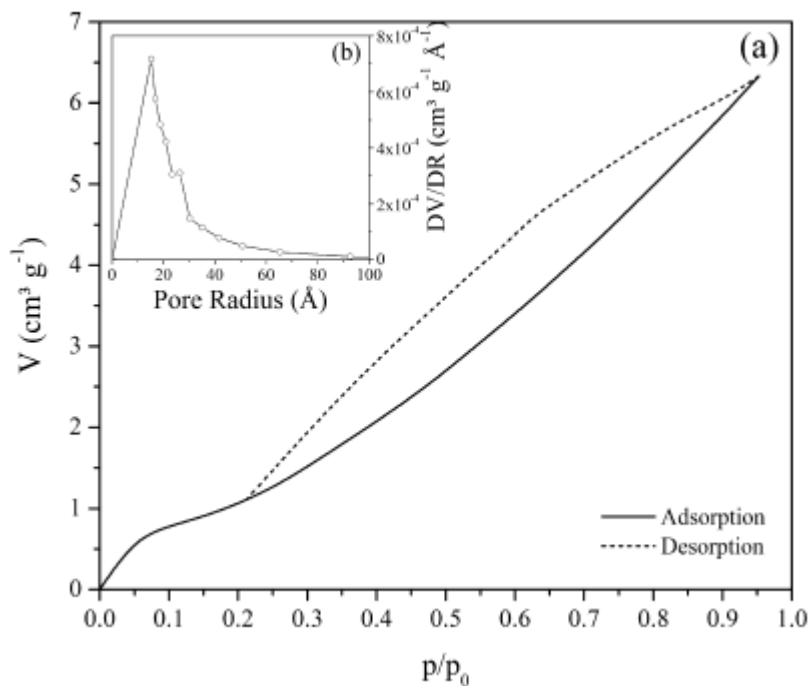


Figura 3.2: Isotherma de fisisorción de N_2 de biomasa de caña de azúcar [106]

3.2.3. Caracterización de la isoterma BET de los materiales a modelar: Mxene y nanocelulosa

El estudio realizado en la Universidad de Chile [124] tiene como resultado que la isoterma BET de Mxene pocas capas o *Few-layer* y multicapas o *Multilayer*, graficadas en las Figuras 3.3 y 3.4, cuyos valores característicos son representados en las columnas 3 y 4 de la Tabla 3.2. Por su parte, la isoterma BET de la nanocelulosa se muestra en la figura 3.5 y sus valores corresponden a la columna 5 de la Tabla 3.2.

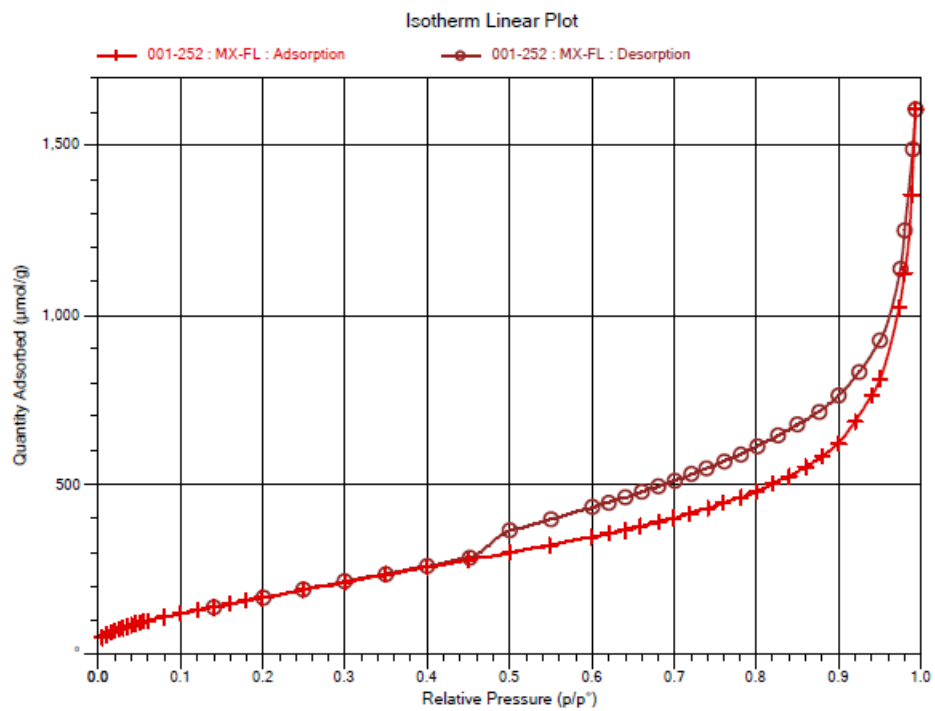


Figura 3.3: Isotherma de fisorción de N_2 de MXene pocas capas [124].

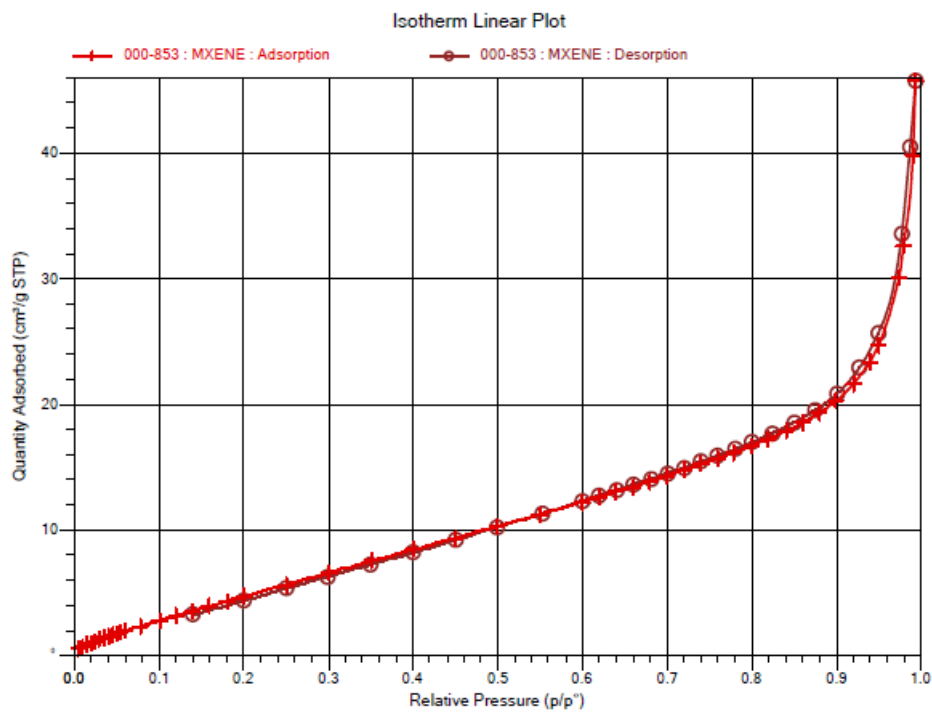


Figura 3.4: Isotherma de fisorción de N_2 de MXene multicapas [124].

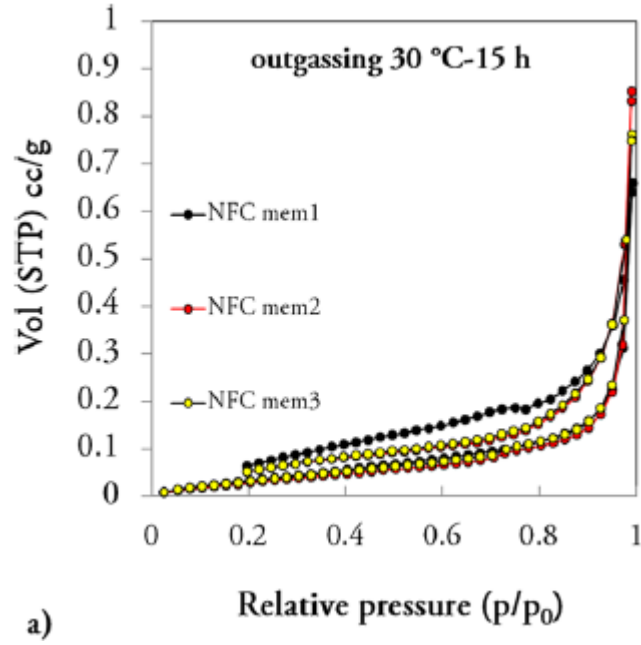


Figura 3.5: Isotherma de fisorción de N_2 de Nanocelulosa [125].

Tabla 3.2: Parámetros de isoterma BET para Mxene y nanocelulosa

Parámetro	Unidad	Mxene	Mxene	Nanocelulosa[125]
		Few-Layer[127]	Multilayer[127]	
S_{BET}	m^2/g	16,71	28,82	0,14
V_p	cm^3/g	0,05	0,07	0,04
d_p	nm	12,01	8,94	28,63
c	-	14,52	5,26	11,60

Finalmente, utilizando las ecuaciones, los supuestos expuestos en la sección 2.5.4 más los datos bibliográficos recién presentados, se obtienen los parámetros teóricos de isoterma requeridos para la investigación.

Tabla 3.3: Datos para ecuación de isoterma BET para Mxene

Variable	Unidad	MXene pocas capas	MXene multicapa	Fuente/Anexo
P_S	Pa	95848,14	96200,92	[124]
T^o	K	76,88	76,92	A
q_m	$\mu mol/g$	171,29	295,79	[124]
c	-	14,52	5,26	[124]
K_L	L/mg	$2,37 \cdot 10^{-4}$	$2,37 \cdot 10^{-4}$	A.A.1
K_S	L/mg	$3,52 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	A.A.1

Tabla 3.4: Datos para ecuación de isoterma BET para Nanocelulosa

Variable	Unidad	Nanocelulosa	Fuente/Anexo
P_S	Pa	$6,64 \cdot 10^9$	[125], A.A.2
ρ_s	g/L	1360	[125]
T°	K	303,15	[125]
q_m	$\mu\text{mol/g}$	0,14	[125], A.A.3
c	-	11,60	[125]
K_L	L/mg	$1,60 \cdot 10^{-5}$	A.A.4
K_S	L/mg	$1,86 \cdot 10^{-4}$	A.A.4

3.2.4. Metodología experimental: adsorción monocapa-multicapa

Para realizar los próximos experimentos propuestos se necesitan los siguientes insumos y equipos:

i. Insumos

- Azul de metileno
- Agua destilada
- NaOH
- HCl
- Matracas Erlenmeyer de 125 ml
- Nanocelulosa seca

ii. Equipos

- Agitador rotatorio
- Centrífuga
- Espectrofotómetro UV-vis

(a) Pruebas preliminares de adsorción

El objetivo de estas pruebas es encontrar las condiciones adecuadas para la adsorción de pH y temperatura. Para ello se propone realizar experimentos de adsorción en sistemas cerrados a diferentes pH de solución con colorante y temperaturas de secado.

Procedimiento Este procedimiento ha sido formulado en base a la estrategia ejecutada por Scheufele *et al.* [106], quienes desarrollaron el modelo monocapa-multicapa utilizado en esta investigación.

- a) Preparar soluciones de tinte (azul de metileno) en triplicado, a una concentración de 50 mg/L, 100 mg/L y 150 mg/L (en total 9 soluciones), y a un $\text{pH} \approx 5$ con HCl 0,005M.
- b) Mezclar 300 mg de nanocelulosa seca con 50 mL de cada solución de tinte en matraces Erlenmeyer de 125 mL.

- c) Mantener los matraces a 150 rpm a 25, 30 y 45 °C por 48 h en un agitador rotatorio.
- d) Separar la solución de colorante por centrifugación a 3000 rpm por 5 minutos.

La concentración del colorante en fase líquida se determina por espectrofotometría UV-vis. La cantidad de colorante adsorbido se calcula a partir de un balance de masas con la ecuación 3.10. Repetir este procedimiento a pH neutro ≈ 7 y $\text{pH} \approx 9$.

$$q = \frac{V(C_o - C(t))}{m} \quad (3.10)$$

Donde q [mg/g] es la cantidad de colorante en adsorbente, V [L] es el volumen de la solución, C_o y $C(t)$ [mg/L] con las concentraciones de colorante en solución inicial y final, respectivamente.

(b) Cinética

Los experimentos de cinética se realizan en las condiciones de pH y temperatura arrojadas por las pruebas preliminares de adsorción.

Procedimiento

- a) Preparar concentraciones de 50, 100, 200 y 300 mg/L de colorante a pH arrojado por la prueba anterior
- b) Agregar 300 mg de adsorbente seco con 50 mL de cada concentración de tinta en matraces Erlenmeyer de 125 mL.
- c) Mantener bajo agitación constante de 150 rpm en agitador rotatorio a la temperatura determinada anteriormente.

Se toman muestras de la fase líquida en intervalos de tiempo y se determina la concentración de la fase líquida del colorante por UV-vis y la fase sólida por la Ecuación 3.10.

Los intervalos de tiempo recomendados por la literatura son de 5 minutos la primera hora y luego cada 10 minutos hasta las 3 horas [130].

3.2.4.1. Ajuste

Para encontrar el coeficiente volumétrico de transferencia se minimizan las siguientes funciones objetivo:

$$OF_1 = \sum_{j=1}^N (\bar{q}_{ej}^{exp} - \bar{q}_{ej}^{mod})^2 \quad (3.11)$$

$$OF_2 = \sum_{j=1}^N \left(\frac{C_b^{exp} - C_b^{mod}}{C_B^{exp}} \right)^2 \quad (3.12)$$

Aquí, C_b^{exp} y C_b^{mod} son las concentraciones de contaminante medidas experimentalmente y las modeladas, respectivamente. Al igual que q_{ej}^{exp} y q_{ej}^{mod} , equivalentes a la concentración de material adsorbido.

Además, se debe buscar el coeficiente de correlación (R^2) entre los valores experimentales y los teóricos, mientras más cercano a 1 sea este valor, mejor es la simulación.

3.2.5. Simulación de adsorción monocapa-multicapa

Para presentar los resultados de esta investigación, se ha ejecutado cada simulación con los valores experimentales declarados en la bibliografía de cada caso de estudio. Estos resultados se manifiestan en forma de gráficos que comparan valores experimentales y modelados, además de tablas con los parámetros reales reportados en bibliografía, los entregados por el modelo y una evaluación del ajuste.

En el capítulo 4 se registran los gráficos y tablas; para el caso de la adsorción monocapa-multicapa, se evalúan tres pasos limitantes de la reacción (transferencia externa, interna o adsorción) con el fin de evaluar y validar el diseño y ejecución de los códigos para que sean empleados con los valores de los futuros experimentos con MXene y Nanocelulosa. Adicionalmente, se incluyen 3 gráficos que simulan la adsorción de la nanocelulosa, realizados con los valores teóricos declarados en la tabla 3.4.

Por su lado, la bibliografía asociada a la adsorción por membrana sumergida no cuenta con valores experimentales explícitos para esta investigación (concentración de contaminantes en el reactor), por lo tanto el resultado entregado en esta sección es sólo una simulación de prueba diseñada para evaluar que el código funciona correctamente.

En el desarrollo de los modelos se ha utilizado el programa *Matlab*TM2015 y los datos experimentales se obtienen empleando el programa *Engauge Digitizer*, que permite extraer valores numéricos a partir de una imagen.

La simulación de la adsorción monocapa-multicapa se realiza resolviendo las ecuaciones 4.1, 4.3, 4.6 por separado, evaluando cuál se ajusta más al modelo.

Para ejecutar la simulación, en un documento de extensión ".txt" deben estar los valores experimentales de tiempo [min], $C(t)$ [mg/L] y $q(t)$ [mg/g] respectivamente, separando los decimales con puntos, tal como se representan en la Tabla A.1 del Anexo A.2. Este archivo de texto debe estar en la misma carpeta que los archivos de extensión ".m", que desempeñan las siguientes funciones:

- `MAIN_n.m`: Archivo que debe ejecutarse. En él se cargan los datos experimentales, la estructura de parámetros y adivinanzas iniciales. Además, ejecuta la optimización, la evaluación del ajuste, genera una tabla resumen y los gráficos que comparan los datos experimentales y modelados. Este es el único archivo que se edita para evaluar otros sistemas de membranas.
- `Sistema_ODE_n.m`: Función auxiliar que define el sistema de EDOs; aquí se escriben las ecuaciones que modelan el fenómeno.
- `Llamar_funcion_n.m`: Función auxiliar que llama y resuelve las ecuaciones del archivo `Sistema_ODE_n.m`.
- `FuncionObjetivo_n.m`: Contiene la función a minimizar por el sistema de optimización presente en el archivo `MAIN_n.m`

Ejecutando el archivo "MAIN_n.m" correspondiente a cada paso limitante con una concentración inicial de colorante en solución de 50 [mg/L], se obtienen los resultados.

3.3. Proceso continuo: adsorción por membrana sumergida

3.3.1. Ecuaciones

Balance de masa en membrana de adsorción:

$$\frac{dC_b}{dt} = \frac{Q}{V}(C_o - C_b) - \frac{M}{V} \frac{dq}{dt} - \frac{A_M}{V_M} \cdot MCC \cdot C_b \quad (3.13)$$

Donde A_M es la superficie de la membrana [m^2], C_b es la concentración del contaminante [$mg L^{-1}$], C_o es la concentración de contaminante en el tanque de alimentación [$mg L^{-1}$], M es el peso de adsorbente [g], MCC es el coeficiente de correlación de membrana, $q(t)$ es cantidad medida de materia orgánica adsorbida en una cantidad unitaria de adsorbente [mg/g], Q es el caudal [$m^3 s^{-1}$], V es el volumen de la solución [m^3] y V_M es el volumen de la membrana [m^3].

Aquí la cinética de adsorción de PAC viene dada por la ecuación 3.14, que se basa en el modelo de difusión superficial homogénea que cuenta de tres pasos [126]

- i. El adsorbato se difunde por medio de una capa de película líquida que rodea la partícula de adsorbente.
- ii. El adsorbato se adsorbe en la fase líquida de la superficie externa de la partícula de adsorbente.
- iii. El adsorbato se difunde a lo largo de la superficie interna de las partículas de adsorbente, hasta alcanzar el sitio de adsorción correspondiente.

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q_t}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_t}{\partial r} \right) \quad (3.14)$$

Con las siguientes condiciones de borde

$$t = 0; \quad q_t = 0 \quad (3.15)$$

$$r = 0; \quad \frac{\partial q_t}{\partial r} = 0 \quad (3.16)$$

$$r = r_p; \quad D_s \rho_p \frac{\partial q_t}{\partial r} = K_f (C - C_s) \quad (3.17)$$

Donde C es la concentración de la fase a granel [mg/L], C_s es la concentración en la superficie externa del PAC [mg/L], D_s el coeficiente de difusión superficial [m^2/s], K_f es el coeficiente de transferencia de masa externa [m/s], $q_t(t)$ es la tasa de cambio de la concentración superficial con tiempo (t) a cualquier distancia radial (r) desde el centro de la partícula de carbón activado durante la adsorción [mg/g] y ρ_p es la densidad aparente del carbón activado [kg/m^3].

Al ser una ecuación diferencial parcial, para ser modelada computacionalmente se debe discretizar y transformar en una ecuación diferencial ordinaria, y así acoplarse a la ecuación

3.13. El desarrollo de esta discretización se encuentra en el anexo A.3. Se utiliza el método de líneas, obteniendo las siguientes ecuaciones:

$$i = 1; \quad \frac{dq_t^1}{dt} = D_s \left[\frac{2}{\Delta r^2} (q_t^2 - q_t^1) \right] \quad (3.18)$$

$$i = 2, \dots, (N - 1); \quad \frac{dq_t^i}{dr} = D_s \left[\left(\frac{q_t^{i+1} - 2q_t^i + q_t^{i-1}}{\Delta r^2} \right) + \frac{1}{(i-1)\Delta r} \left(\frac{q_t^{i+1} - q_t^{i-1}}{\Delta r} \right) \right] \quad (3.19)$$

$$i = N; \quad \frac{dq_t^N}{dr} = \frac{2 \cdot D_s}{\Delta r^2} (q_t^{N-1} - q_t^N) + \frac{2 \cdot K_f (C - C_s)}{\rho_p \Delta r} \left(1 + \frac{1}{N-1} \right) \quad (3.20)$$

3.3.2. Caracterización de materiales de bibliografía

Las siguientes tablas incluyen los parámetros experimentales y teóricos de la investigación de Pinho *et al.* [110], que se utilizarán en la sección 4.2 del capítulo 4.

Tabla 3.5: Parámetros experimentales y teóricos del modelo de adsorción por membrana sumergida [110].

Parámetro	Unidad	Valor
Concentración inicial de contaminante en PAC	mg/L	0
Concentración inicial de contaminante en el reactor	mg/L	3,87
D_s	m^2/s	$4,71 \cdot 10^{-15}$
K_f	m/s	$6,40 \cdot 10^{-8}$
Concentración de PAC en el reactor	g/L	5
Capacidad de adsorción del PAC	$mg(TOC)/mg(PAC)$	5,67
Radio de membrana	m	0,13
N	-	10
ρ	kg/m^3	340
A_M	m^2	0,05
C_o	mg/L	3,87
M	g	10
V	m^3	$5 \cdot 10^{-3}$
V_m	m^3	$5,07 \cdot 10^{-7}$
Q	m^3/s	$6,6 \cdot 10^{-7}$
MCC	-	$5 \cdot 10^{-8}$

3.3.3. Metodología experimental: adsorción por membrana sumergida

Para realizar los experimentos propuestos, se necesitan los siguientes insumos y equipos:

i. Insumos

- Azul de metileno
- Agua destilada
- NaOH
- HCl
- Matraces Erlenmeyer de 125 ml

ii. Equipos

- Agitador rotatorio
- Centrífuga
- Espectrofotómetro UV-vis
- Estanque de 6 litros
- Bomba de alimentación y de succión
- Termómetro
- Insuflador

(a) Cinética

La bibliografía sugiere como contaminante el azul de metileno, ya que el Mxene tiene una capacidad de adsorción de 39 mg/g . Esta unión es irreversible debido a las interacciones electrostáticas entre los cationes cargados positivamente del colorante y las superficies negativas de los MXenes en solución acuosa [128]

Para estudiar la cinética e isoterma de adsorción del tinte, se proponen los siguientes experimentos formulados a partir de la investigación de Mashtalir *et al.* [128] [129].

Procedimiento:

- a) Suspender 100 mg de Mxene en polvo en 100 ml de solución de azul de metileno a una concentración de $0,05 \text{ mg/ml}$.
- b) Agitar continuamente en un agitador magnético en la oscuridad y tomar alícuotas en intervalos de tiempo de 10 minutos por aproximadamente 8 a 10 horas, para controlar la concentración en función del tiempo [128]

(b) Isoterma

- a) Preparar 10 soluciones de Mxene a una concentración de 2 mg/ml
- b) Preparar 10 soluciones de azul de metileno a $0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,10, 0,12, 0,14, 0,16, 0,18$ y $0,20 \text{ mg/ml}$
- c) Mezclar estas soluciones y agitarlas por 20 horas en oscuridad para alcanzar el equilibrio.
- d) Medir la concentración de azul de metileno de equilibrio en solución.

(c) Sistema híbrido de adsorción por membrana sumergida.

Se propone un sistema como el representado por el esquema de la Figura 2.19. El sistema de microfiltración está sumergida en un estanque de 6 litros, donde la parte inferior cuenta con un burbujeo de aire para evitar la saturación temprana de la membrana, y en la parte superior se encuentra la alimentación que es controlada por una bomba. El sistema comienza con una preadsorción de 1 hora en el estanque principal con una tasa de aireación de $16 L/min$, añadiendo MXene a una concentración de $5 mg/L$. Luego se realiza la filtración a un flujo de $24 L/(m^2h)$. Estos parámetros se definen a partir de los valores óptimos del estudio de Guo *et al.* [111].

Para medir la concentración final de tinte en solución, se toman muestras en alícuotas de 50 ml, que deben ser centrifugadas a 3500 rpm durante 15 minutos y medir la concentración de contaminante con espectrofotometría UV-vis [128].

3.3.4. Ajuste

Para encontrar el coeficiente de correlación de membrana, MCC, se propone utilizar el error cuadrático medio entre los datos experimentales y del modelo, utilizando la siguiente ecuación:

$$E = \frac{1}{(n_{datos} - n_{parámetros})} \cdot \sum_{i=1}^{n_{datos}} \left(\frac{X_{modelo_i} - X_{datos_i}}{max(X_{datos})} \right)^2 \quad (3.21)$$

3.3.5. Simulación de adsorción por membrana sumergida

Este modelo se realiza resolviendo las ecuaciones 3.13 y 3.14. Esta última se resuelve mediante la discretización dada por las ecuaciones 3.18, 3.19 y 3.20.

La simulación de este modelo no cuenta con valores experimentales con los cuales comparar los resultados; la bibliografía no entrega con detalle las concentraciones medidas en el reactor. Por lo tanto, se crea un set de códigos de prueba, que tiene objetivo validar el buen funcionamiento de la solución del sistema de EDOs.

Para ejecutar el modelo de prueba, sólo se debe ejecutar el archivo "MAIN_4_prueba." detallado en el Anexo B.2

Por otro lado, se ha diseñado un set de códigos para realizar el ajuste de parámetros, donde deben cargarse los datos experimentales que se obtengan al realizar la metodología propuesta.

Al igual que en el modelo anterior, para ejecutar el programa debe existir un archivo de extensión ".txt" que contenga columnas con los siguientes valores experimentales: tiempo [min], $C_b(t)$ [mg/L] y $q(t)$ [mg/g] respectivamente. Los decimales deben estar separados por punto. No olvidar que este archivo debe estar en la misma carpeta que los siguientes:

- MAIN_4.m: Archivo que debe ejecutarse. En él se cargan los datos experimentales, la estructura de parámetros y adivinanzas iniciales. Además, ejecuta la optimización, la evaluación del ajuste, genera una tabla resumen y los gráficos que comparan los datos experimentales y modelados. Este es el único archivo que se edita para evaluar otros sistemas de membranas.
- Sistema_ODE_4.m: Función auxiliar que define el sistema de EDOs; aquí se escriben las ecuaciones que modelan el fenómeno.

- Lllamar_funcion_4.m: Función auxiliar que llama y resuelve las ecuaciones del archivo Sistema_ODE_4.m.
- ERRORCM_4.m: Contiene la función a minimizar por el sistema de optimización presente en el archivo MAIN_4.m

Se destaca que los parámetros de discretización y experimentales de estos modelos se obtienen de lo entregado por la bibliografía, por lo tanto, al momento de ejecutar el modelo con los valores experimentales de MXene y Nanocelulosa, se deben modificar según corresponda.

Por otra parte, los términos C y C_s de la ecuación 3.20, que corresponden a la concentración de salida del reactor y a la concentración en la fase externa del adsorbente, se han aproximado de la siguiente manera:

- $C = (1 - \text{eficiencia de remoción}) \cdot C_o$, asumiendo un 85 % de eficiencia, que es la máxima alcanzada en la bibliografía [110].
- $C_s = 15\% \text{Capacidad de adsorción} \cdot C_{PAC}$, asumiendo que sólo el 15 % de la concentración de contaminante no es adsorbida y se queda en la superficie del adsorbente

El detalle de estos códigos se encuentra en el Anexo B.3.

3.4. Análisis de DBO y DQO

Para evaluar la disminución de DBO y DQO en las aguas tratadas en los procedimientos anteriores, se realiza la medición estas variables a muestras de soluciones de azul de metileno antes y después de la aplicación de la adsorción. Para esto se requiere de los siguientes insumos y equipos:

i. Insumos:

- Agua Milli Q

ii. Equipos:

- Medidor de oxígeno disuelto.

Para medir la variación de DBO_5 , se mide la concentración de oxígeno de una muestra de agua contaminada y se cierra herméticamente por 5 días, luego se vuelve a medir. Se utilizan las ecuaciones:

$$DBO_5 [mg/L] = \frac{D_1 - D_2}{P} \quad (3.22)$$

Donde D_1 y D_2 son la concentración de oxígeno disuelto inicial y final, respectivamente. P es la fracción de la botella de DBO que corresponde a la muestra. Para más detalles, revisar la sección 2.1.1.

Se repite este procedimiento con el agua tratada por adsorción, y luego se compara el valor de la DBO_5 del agua contaminada con la del agua tratada por adsorción.

La medición de DQO por ensayo químico tiene 3 pasos [20]

- Preparación de soluciones.

- Dilución de solución digerida.
- Valoración de solución diluida.
- Análisis de la prueba en blanco

Para llevarlos a cabo, se necesitan los siguientes insumos y equipos:

i. Insumos:

- Agua destilada
- Dicromato de potasio
- Sulfato de mercurio
- Ácido sulfúrico
- Sulfato de plata
- Sulfato de amonio ferroso
- Indicador de ferroina

ii. Equipos:

- Plancha calefactora

i. Preparación de soluciones Las soluciones a preparar son:

- Dicromato de potasio $0,04\text{mol/L}$: Diluir 12,1 g de $K_2Cr_2O_7$ en 1000 ml de agua destilada.
- Sulfato de mercurio 80g/L : Diluir cuidadosamente 0,8 g de $HgSO_4$ en 5 ml de H_2SO_4 concentrado.
- Ácido sulfúrico $1,8\text{mol/L}$: Diluir 0,9 g de H_2SO_4 concentrado en 5 ml de agua destilada.
- Ácido sulfúrico $17,4\text{mol/L}$: Diluir 8,5 g de H_2SO_4 concentrado en 5 ml de agua destilada.
- Sulfato de plata 10g/L : Diluir 10 g de Ag_2SO_4 en 500 ml de H_2SO_4 concentrado y complete la solución hasta 1000 ml, agite el matraz para mezclar bien. Deje reposar la solución durante 24 horas antes de su uso.
- Sulfato de amonio ferroso $0,025\text{M}$: Disuelva 9,8 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ en una solución de 100 ml de agua destilada y 20 ml de H_2SO_4 concentrado. Enfriar la solución y completar la solución con 1000 ml de agua destilada.

ii. Prueba de demanda química de oxígeno

- a) Preparación solución A: Mezclar las soluciones de $K_2Cr_2O_7$, $HgSO_4$ y H_2SO_4 $1,80\text{mol/L}$.
- b) Preparación solución B: Mezclar las soluciones de Ag_2SO_4 y H_2SO_4 $17,4\text{mol/L}$
- c) Mezclar 10 ml de agua de muestra, con 5 ml de solución A y 15 ml de solución B. Hervir durante 2 horas.

- d) Dejar enfriar la solución anterior hasta la temperatura ambiente y añadir 75 ml de agua.
- e) Añadir 2 a 4 gotas de indicador de ferroína.
- f) Realizar la valoración de la solución diluida con la solución de sulfato de amonio ferroso.
- g) Repetir el procedimiento desde el paso 3, pero con agua desmineralizada en vez de agua contaminada.

Para encontrar el valor de la DQO, aplicar la siguiente ecuación:

$$DQO = \frac{8000 \cdot D_f \cdot M \cdot (V_B - V_S)}{\text{Volumen muestra}} \quad (3.23)$$

Donde D_f es el factor de dilución, M es la molaridad de la solución estandarizada de sulfato de amonio ferroso ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$) (idealmente 0,025M), V_B es el volumen consumido en la titulación con la preparación en blanco y V_S es el volumen consumido en la titulación con la preparación de muestra [20].

Capítulo 4

Resultados y discusiones

4.1. Adsorción monocapa-multicapa

Las simulaciones de la cinética de adsorción en este sistema *batch* considerando diferentes pasos limitantes, se ven en los gráficos de las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3. Estos se obtienen por la simulación computacional de las siguientes ecuaciones:

- i. Resistencia a la transferencia de masa externa[106]:

$$\frac{\partial q(t)}{\partial t} = \frac{k_f}{\rho_s} [C(t) - C_e(t)] \quad (4.1)$$

Donde $C(t)$ es la concentración de colorante en solución en un tiempo t [mg/L], k_f es el coeficiente volumétrico de transferencia de masa en la película líquida externa [$1/min$], ρ_s es la densidad de las partículas adsorbentes [g/L], q o $q(t)$ es la concentración de tinte en el adsorbente en tiempo t [mg/g]

Se debe agregar que a partir de la ecuación 2.13 $C_e(t)$ es:

$$C_e(t) = \frac{-\left(K_s - 2K_L - \frac{q_m K_S}{q(t)}\right) - \sqrt{\left(K_s - 2K_L - \frac{q_m K_S}{q(t)}\right)^2 - 4(K_L^2 - K_L K_S)}}{2 \cdot K_L^2 - K_L K_S} \quad (4.2)$$

Donde C_{eq} es la concentración de equilibrio en fase líquida de colorante [mg/L], K_L es la constante de equilibrio de adsorción multicapa [L/mg], K_S es la constante de equilibrio de adsorción monocapa [L/mg].

- ii. Resistencia a la transferencia de masa interna:

$$\frac{\partial q(t)}{\partial t} = k_s [q_e(t) - q(t)] \quad (4.3)$$

Donde \bar{q}_e es la concentración de tinte en el adsorbente en equilibrio [mg/g] y k_s es el coeficiente volumétrico de transferencia de masa en el adsorbente [$1/min$]

Además, q_e está determinado por la ecuación BET:

$$\bar{q}_e = \frac{q_m K_S C(t)}{(1 - K_L C(t))[1 + (K_S - K_L)C(t)]} \quad (4.4)$$

iii. Adsorción monocapa-multicapa:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_s^a (q_0 - q(t))C(t) - \frac{k_a^s}{K_s} q(t) \quad (4.5)$$

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_s^a (q_0 - q(t))C(t) - \frac{k_a^s}{K_s} q(t) + k_a^L C(t)q(t) - \frac{k_a^L}{K_L} (q(t) - q_0) \quad (4.6)$$

Donde k_s^a es la constante de velocidad de adsorción de monocapa [$L/mg \cdot min$] y k_a^L es la constante de velocidad de adsorción multicapa [$L/mg \cdot min$].

El sistema tiene las siguientes condiciones iniciales:

$$C(0) = C_0 \quad (4.7)$$

$$q(0) = 0 \quad (4.8)$$

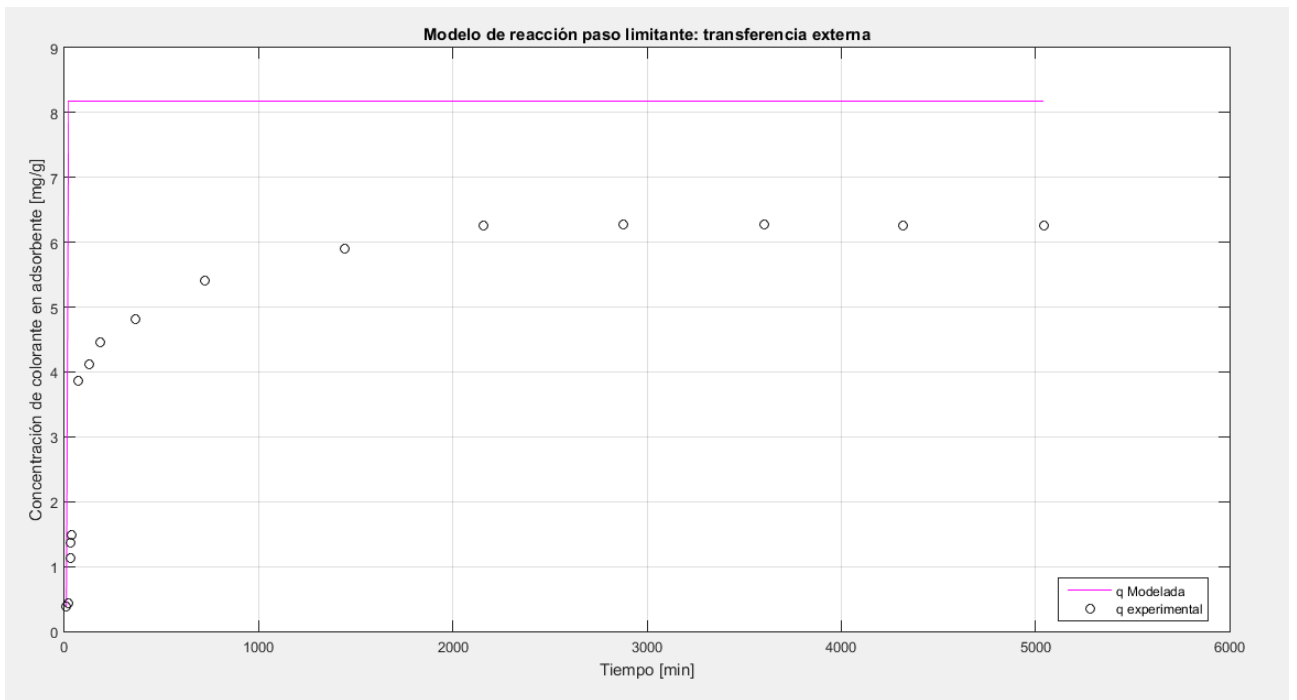


Figura 4.1: Simulación de adsorción del colorante RB5G sobre biomasa SB a una concentración inicial de colorante de 50 [mg/L], pH 2 y 30°C. Paso limitante: Transferencia externa

Tabla 4.1: Ajuste de parámetros para paso limitante: transferencia externa

Parámetro	Valor	Valor esperado
k_f	2.438	2.8
OF	23978.196	0
R^2	0.424	1

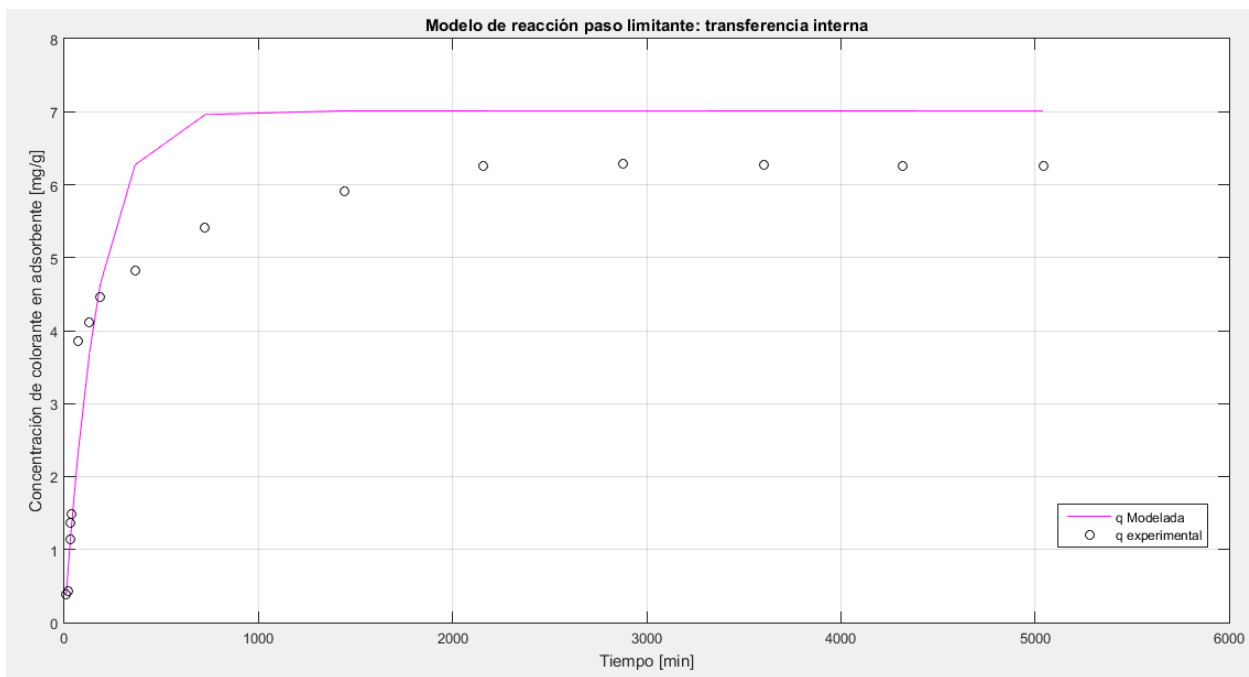


Figura 4.2: Simulación de adsorción del colorante RB5G sobre biomasa SB a una concentración inicial de colorante de 50 [mg/L], pH 2 y 30°C. Paso limitante: Transferencia interna

Tabla 4.2: Ajuste de parámetros para paso limitante: transferencia interna

Parámetro	Valor	Valor esperado
k_s	4.73e-03	1.10e-02
OF	12.849	0
R^2	0.970	1

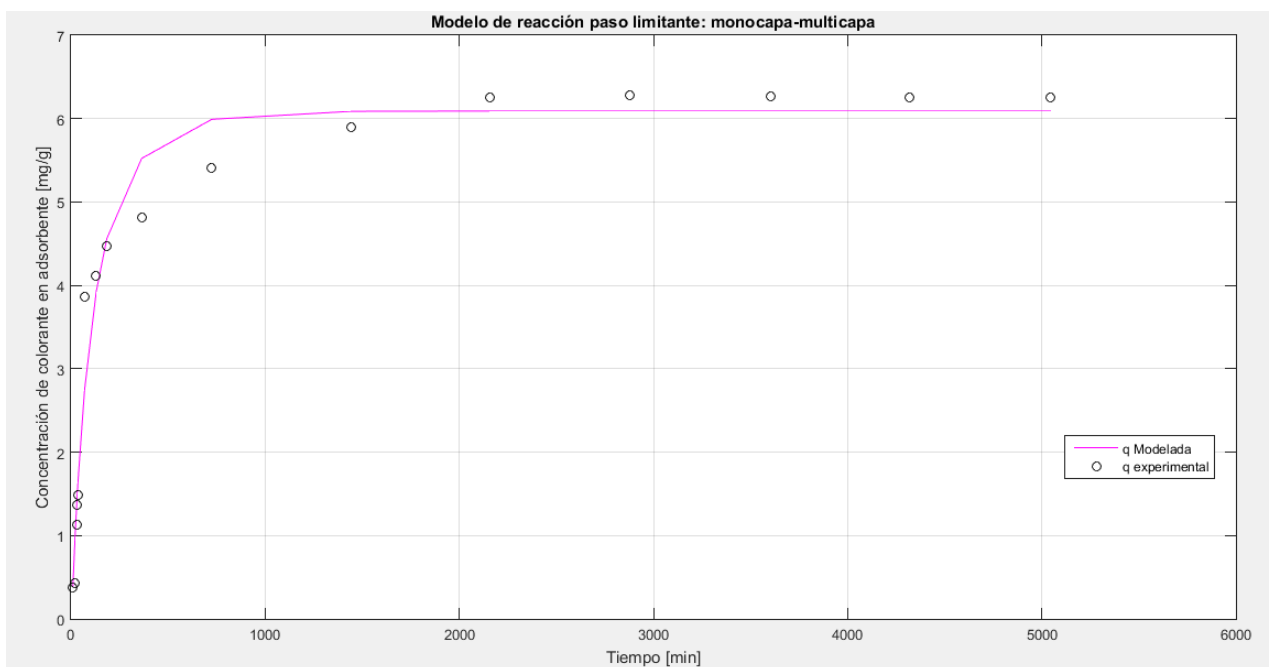


Figura 4.3: Simulación de adsorción del colorante RB5G sobre biomasa SB a una concentración inicial de colorante de 50 [mg/L], pH 2 y 30°C. Paso limitante: monocapa-multicapa

Tabla 4.3: Ajuste de parámetros para paso limitante: monocapa-multicapa

Parámetro	Valor	Valor esperado
k_a^s	1.66e-04	8.0e-05
k_a^l	8.28e-07	1.0e-6
OF	3.001	0
R^2	0.982	1

Se extrae que el modelo de predicción que mejor se ajusta a la curva experimental es el de adsorción monocapa-multicapa, ya que presenta un coeficiente de correlación muy cercano a 1 y gráficamente, la simulación posee la misma forma que los valores experimentales.

Evaluando estas simulaciones con los resultados presentados en la investigación original, (Figura A.1), se observa que las curvas del paso limitante 1 y 2 no se asemejan a las otorgadas por el material bibliográfico. Esto puede deberse a que la obtención de datos experimentales, y algunos parámetros, son estimaciones realizadas con herramientas matemáticas y digitales robustas en comparación con los datos utilizados en la investigación estudiada. Pese a esto, se llega a las mismas conclusiones, por lo que se acepta el modelo.

La caracterización de la biomasa utilizada como adsorbente en la investigación de referencia, indicó que es un material conformado por una matriz lignocelulósica, con bajos valores de área superficial y volumen de poros, donde los sitios de unión para la adsorción son los grupos carboxílicos presentes en su superficie, que podrían atraer electrostáticamente a los grupos sulfonatos presentes en el contaminante [106]. Por su parte, la nanocelulosa en forma de CNF se caracteriza por poseer alta área superficial [4] y por presentar hidroxilos en su superficie grupos hidroxilo [102], como alcoholes, grupos carboxilo y fenoles.

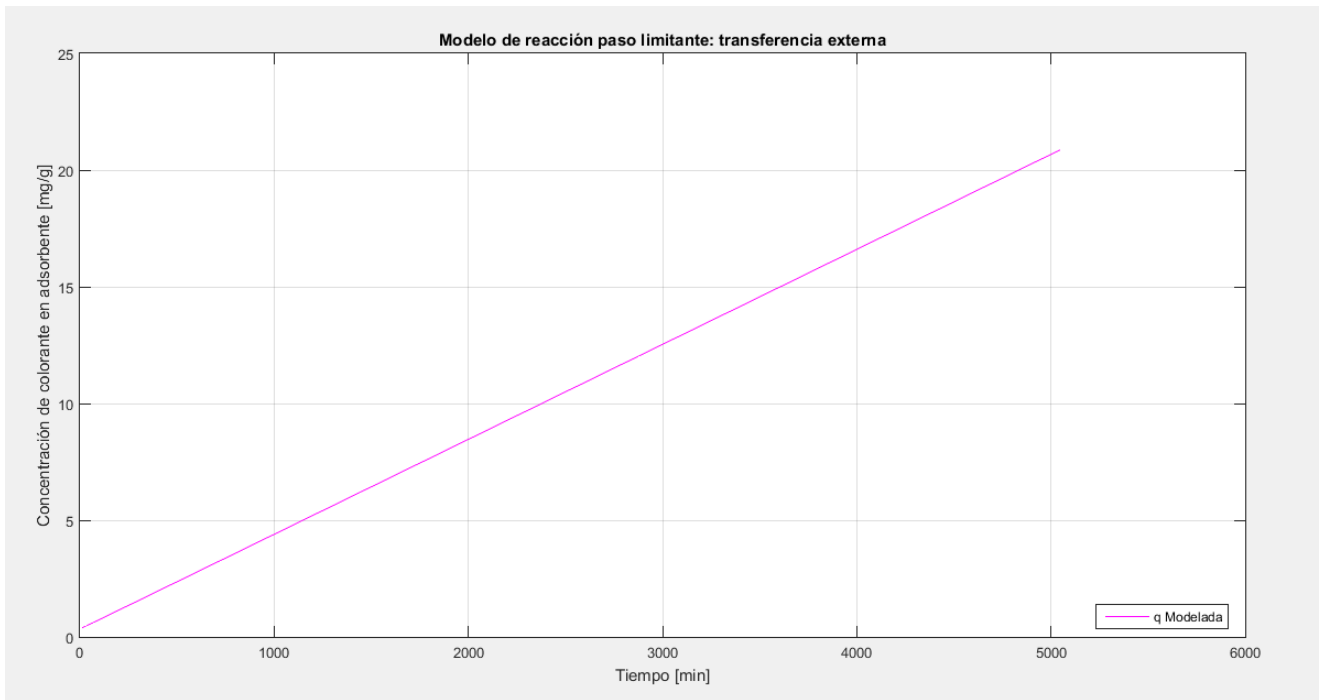


Figura 4.4: Simulación de adsorción de azul de metileno sobre nanocelulosa a una concentración inicial de colorante de 50 [mg/L], pH 2 y 30°C. Paso limitante: transferencia externa

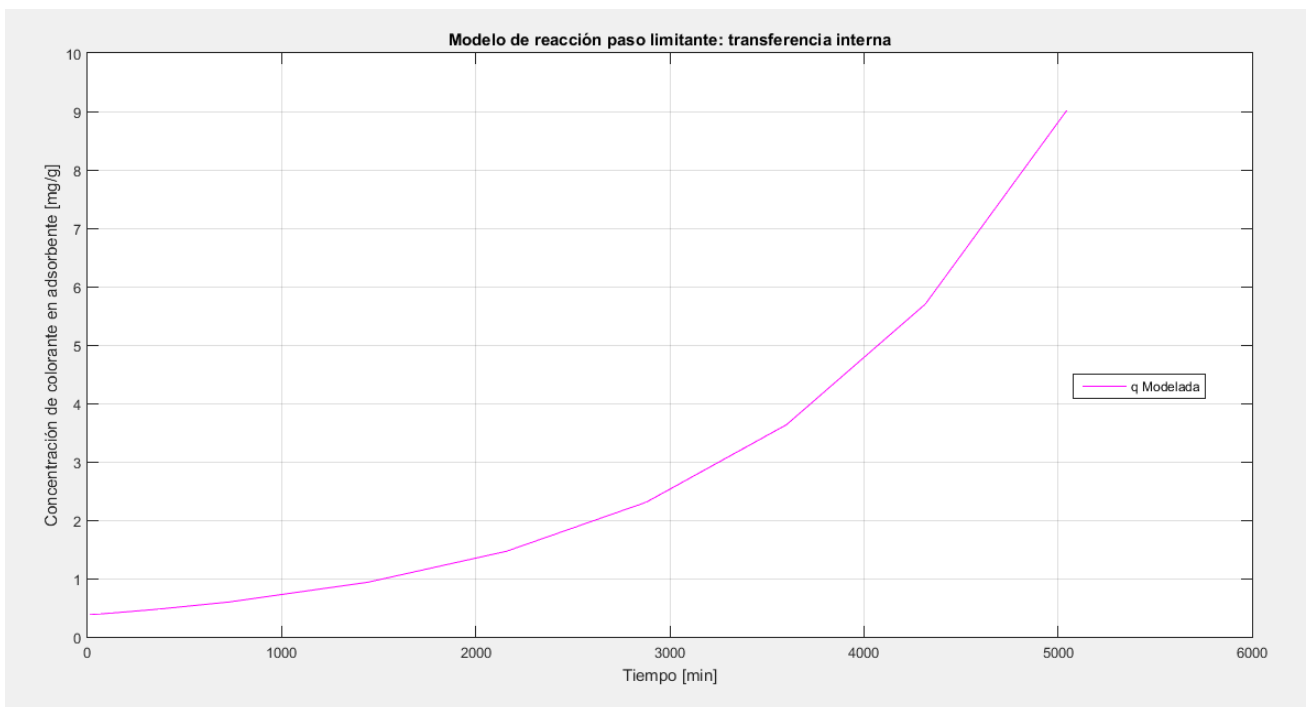


Figura 4.5: Simulación de adsorción de azul de metileno sobre nanocelulosa a una concentración inicial de colorante de 50 [mg/L], pH 2 y 30°C. Paso limitante: transferencia interna

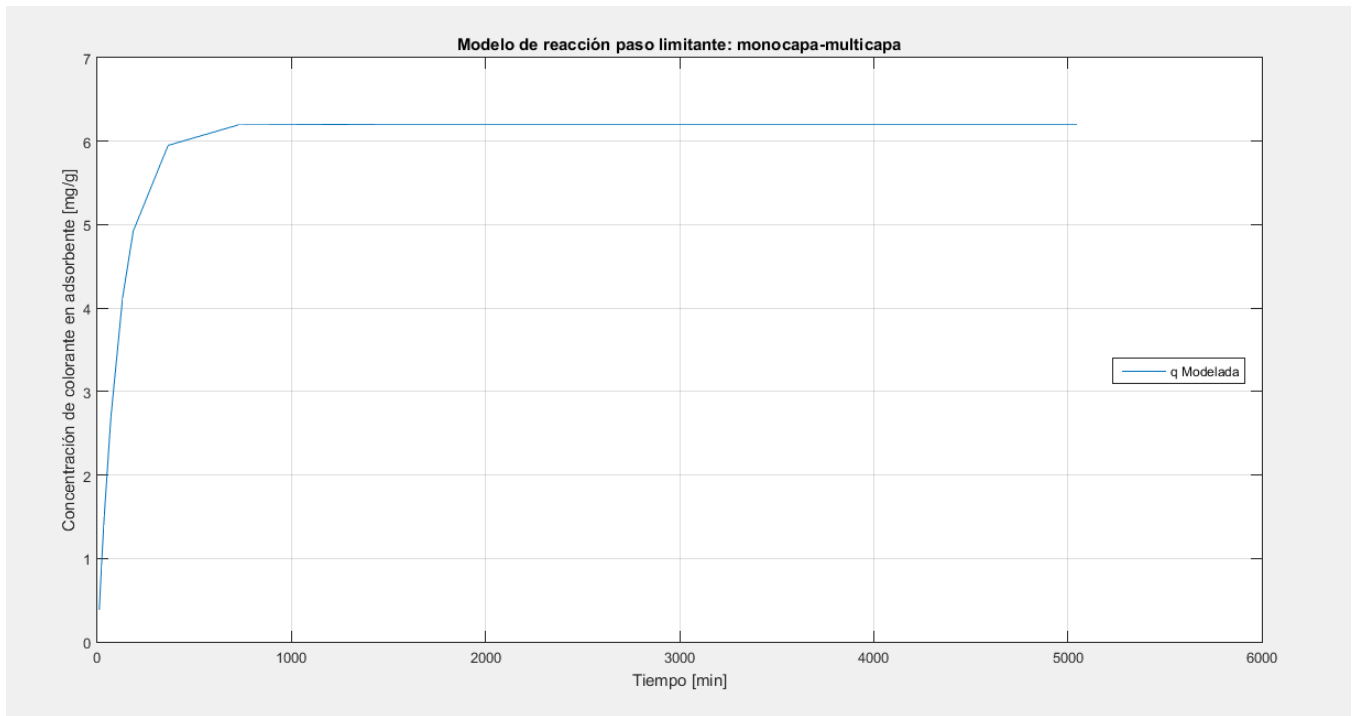


Figura 4.6: Simulación de adsorción de azul de metileno sobre nanocelulosa a una concentración inicial de colorante de 50 [mg/L] , pH 2 y 30°C . Paso limitante: monocapa-multicapa

Con estos antecedentes se puede proyectar que en la nanocelulosa, el paso limitante de la reacción será la adsorción monocapa-multicapa. Se espera que los resultados sean similares a los de este caso de estudio, incluso más favorables que los obtenidos con la biomasa de bagazo de caña, ya que la alta área superficial favorece la adsorción y potencia el enlace de los grupos funcionales en sus superficie [102].

Los Mxene, por su parte, potencian el potencial de adsorción de la nanocelulosa, ya que posee nucleófilos polarizados negativamente en su superficie, favoreciendo la formación de enlaces polares con los contaminantes que pueda haber en el medio [101].

Para determinar en los experimentos de los compósitos de Mxene/nanocelulosa, debe realizarse un ajuste de sensibilidad, es decir, repetir los experimentos propuestos en la sección 3.2.4 a diferentes concentraciones iniciales, para determinar si el paso limitante depende de ella o es sólo producto de las propiedades de los materiales.

Al momento de correr el modelo con los valores del Mxene y nanocelulosa, manifestados en las tablas 3.3 y 3.4, es posible que los resultados no se acerquen del todo a los datos experimentales, y sea necesario un ajuste de esos parámetros. La estimación se realiza bajo valores de presión y temperatura de saturación aproximados como se detalla en los Anexos A.A.4 y A.A.1, por lo tanto, pueden contener un error significativo superior al 50%.

Aún teniendo estos resultados y comparaciones como antecedentes, el paso limitante de los experimentos a realizar con Mxene y Nanocelulosa dependerá de las condiciones operativas, es decir, concentración del tinte contaminante, temperatura, montaje y condiciones del experimento, etc.

Analizando la configuración de estos experimentos, una ventaja de que sea un proceso *batch* recae en que permite realizar estudios de adsorción bajo diferentes condiciones iniciales

y de operación en paralelo, permitiendo obtener un set de datos lo suficientemente amplio para estudiar el fenómeno de adsorción. La dificultad es su aplicación como mecanismo de limpieza de aguas contaminadas con tinta. Si bien la celulosa vegetal es un material abundante y de fácil obtención, la disponibilidad de Mxene es escasa al ser un nanomaterial prácticamente nuevo. Esto da lugar a un proceso de optimización de la concentración de Mxene en los compósitos, y encontrar la configuración precisa para llevar esta tecnología a gran escala analizando factores técnicos y económicos.

Uno de los factores técnicos a evaluar son los ensayos de DBO_5 ; que disminuya el color y la concentración de carga orgánica en aguas residuales contaminadas le da facultades competitivas a este proceso, incluso se podría incluir un análisis de reducción de sólidos totales y metales pesados para estudiar profundamente las aplicaciones de los compósitos.

4.2. Resultados adsorción por membrana sumergida

Para el modelo semi-continuo no existen valores experimentales debido a que la investigación reporta resultados como función de concentración, eficiencias y coeficientes, por lo que estimarlos como se hizo en el modelo anterior arrojaría datos con un margen de error muy grande. Por este motivo se realiza un modelo de prueba, que arroja una curva decreciente no lineal del contaminante en el reactor, resultado totalmente esperado debido a la naturaleza de la ecuación modelada.

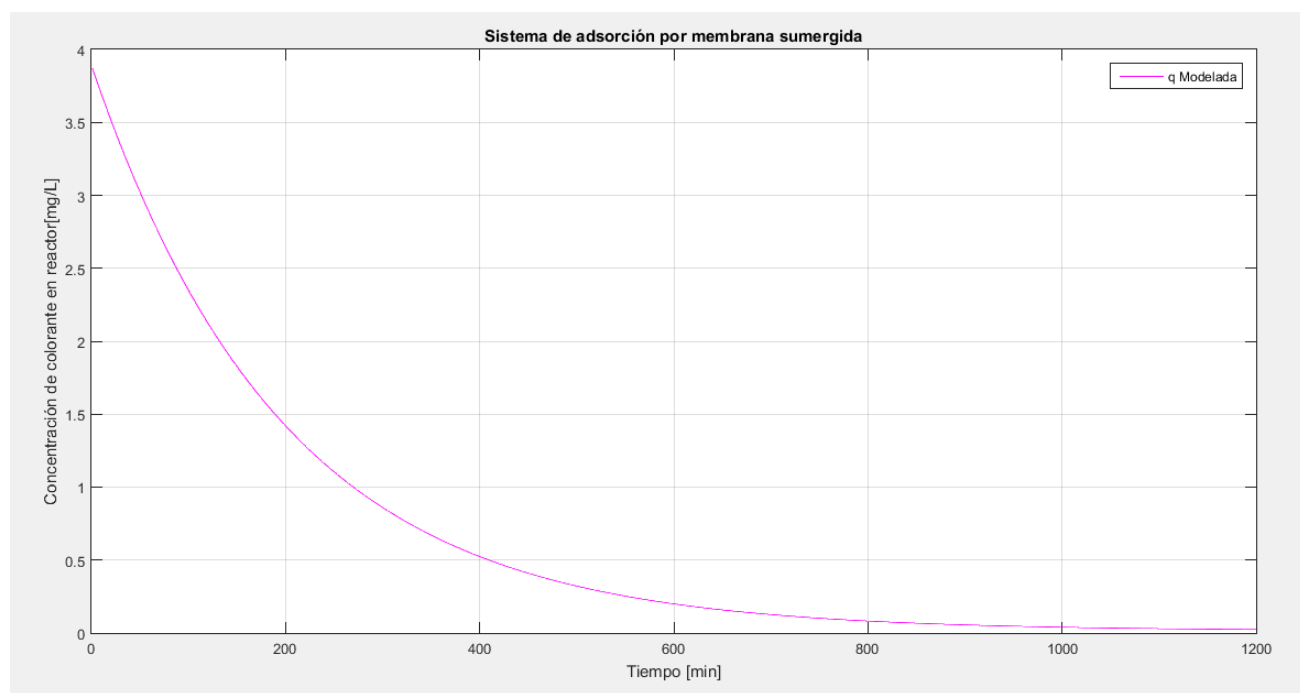


Figura 4.7: Simulación de prueba del sistema híbrido de adsorción por membrana

Para desarrollar esta simulación, se asume que las partículas son circulares y se discretiza en 10 pasos radiales desde el centro al borde exterior. Para resolver el sistema, se acoplan las ecuaciones de la cinética de adsorción de PAC al balance de masas del reactor, resolviéndose un sistema de 11 EDOs.

Todos los supuestos tomados para la simulación son fuertes, cada variable que se define a partir de ellos influye directamente en el resultado obtenido. Aún así, se destaca el considerar que la partícula completa de PAC está adsorbiendo contaminantes al mismo tiempo que la membrana, convirtiendo el término $\frac{dq}{dt}$ de la ecuación 3.14, en una sumatoria de N EDOs, dadas por las ecuaciones 3.18, 3.19, 3.20.

Por otro lado, dada la dificultad de encontrar C_s , que es la concentración en la superficie externa del PAC[mg/L], se asume que corresponde a un 15 % de la capacidad de adsorción de las partículas. Además, se considera un 85 % de remoción, similar a lo declarado en la literatura [110], por lo que C , que es la concentración de contaminante en el efluente del reactor, es 15 % la concentración inicial de contaminante C_o .

Cabe destacar que la ecuación modelada es sensible al término $(C - C_s)$, por lo que una mejora a este modelo sería ajustar el valor de C_s por ajuste de parámetros, de tal manera que la diferencia entre los valores experimentales y modelados sea mínima.

Al ser un reactor continuo, se recomienda estudiar sus variables operacionales con el fin de encontrar la configuración que minimice el uso de Mxene y permita una efectividad alta. Para ello, se debe estudiar el efecto de la preadsorción realizada por el MXene y de su concentración inicial, de la aireación o burbujeo, de la velocidad de filtrado y de la duración de la membrana antes de saturarse. Esto se lograría realizando experimentos con diferentes configuraciones:

- i. Pruebas con 3 diferentes concentraciones de Mxene inicial, manteniendo la aireación y velocidad de filtrado.
- ii. Pruebas a una concentración de Mxene inicial y tasa de aireación constantes, variando la velocidad de filtrado en 3 flujos diferentes.
- iii. Pruebas a una concentración de Mxene inicial y velocidad de filtrado constantes, variando la tasa de aireación en 3 valores diferentes.

Analizando los resultados, se espera que la concentración experimental de contaminante en el reactor, decaiga de la misma manera que la simulación. Si bien los valores de diámetro de poro, volumen y área superficial del MXene no son de la misma magnitud que los de PAC, la superficie de los Mxene es lo suficientemente reactiva a la adsorción de los contaminantes escogidos [46]. Por su parte, la nanocelulosa posee poros más pequeños que la membrana utilizada en la literatura, obteniendo ventaja en la adsorción esperada [102].

Las ventajas de esta propuesta experimental para la remoción de contaminantes de aguas residuales, cae en que al ser un reactor, el escalamiento e implementación industrial pueden ser más fáciles de obtener, siendo su mayor dificultad encontrar los parámetros operacionales óptimos para su funcionamiento.

Al igual que en el modelo anterior, la naturaleza de las superficies de los materiales a utilizar son responsables de la efectividad del sistema, por lo tanto se espera tener resultados favorables.

Capítulo 5

Conclusiones y recomendaciones

Se estudiaron procesos de adsorción, uno no continuo y otro semi-continuo. Entre ambas propuestas experimentales, el modelo monocapa-multicapa se asemeja más en término de los materiales utilizados y el montaje experimental es más sencillo, por su parte el modelo de membrana sumergida posee una aplicación industrial más aplicable, aunque los materiales no se asemejan en características físicas, sí lo hacen en términos de capacidad de adsorción.

Al estudiar el proceso *batch*, se concluye que la simulación se aproxima de mejor manera al paso limitante monocapa-multicapa. Así mismo, la aplicación de los experimentos propuestos de Mxene y nanocelulosa, el paso limitante dependerá de las condiciones operativa, siendo la más importante la concentración de contaminante. Ambos materiales presentan grupos funcionales afectos a la adsorción en su superficie y una basta literatura que respalda su uso, lo que permite realizar un pronóstico favorable al momento de ejecutar los experimentos.

La simulación del proceso de adsorción por membrana sumergida se valida al entregar una curva decreciente no lineal del contaminante en el reactor, es decir, la concentración del contaminante decae como indica la ecuación del balance de masa. Para una óptima aplicación de los experimentos y ajuste de parámetros de esta simulación, se recomienda realizar un ajuste a los valores de la concentración en la fase externa del adsorbente, C_s , ya que es una variable difícil de medir empíricamente. En esta investigación se utilizó C_s como un cociente entre la capacidad de adsorción del adsorbente y la concentración de adsorbente inicial, lo que podría estar sobredimensionado.

Sobre la disminución de DBO y DQO en las aguas contaminadas no se presentan resultados, ya que no se realizaron simulaciones de estos experimentos. Aún así, se espera una disminución debido a los grupos funcionales que poseen las superficies de los materiales de interés.

Esta investigación se plantea como la antesala a una seguidilla de experimentos que tienen como objetivo estudiar en todos sus aspectos la adsorción de contaminantes con compósitos de Mxene/nanocelulosa, cuya herramienta principal es un modelo computacional que permite ajustar parámetros experimentales y optimizar variables.

Como principal proyección de esta investigación, se tiene la aplicación de los procedimientos experimentales con otros contaminantes de interés, como metales pesados y minerales. Y de esta manera profundizar en las cualidades de los Mxene y la nanocelulosa en el tratamiento de aguas.

Bibliografía

- [1] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R.N. Muller Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications.[En línea] Chem. Rev., vol. 110, Issue 6, Junio 2008. <<https://doi.org/10.1021/cr068445e>>
- [2] J.N. Tiwari, R.N. Tiwari, K.S. Kim Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. [En línea] Prog. Mater Sci vol. 57, Issue 4, Mayo 2012 <<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.003>>
- [3] E.C. Dreaden, A.M. Alkilany, X. Huang, C.J. Murphy, M.A. El-Sayed The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. [En línea] Chem. Soc. Rev. Vol. 41, Noviembre 2012 <<https://doi.org/10.1039/C1CS15237H>>
- [4] H. Voisin, L. Bergström, P. Liu, A. P. Mathew Nanocellulose-Based Materials for Water Purification. [En línea] Nanomaterials vol.7, Issue 3, Marzo 2015 <<https://doi.org/10.3390/nano7030057>>
- [5] K. Tashiro, M. Kobayashi Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses : role of hydrogen bonds.[En línea] Polymer vol. 32, Issue 8, 1991 <[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(91\)90435-L](https://doi.org/10.1016/0032-3861(91)90435-L)>
- [6] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi 25th Anniversary Article : MXenes : A New Family of Two-Dimensional Materials. [En línea] Advanced Materials Vol 26, issue 7, Diciembre 2013 <<https://doi.org/10.1002/adma.201304138>>
- [7] Pei, G., Yu, F., 2016. Review article review on ink wastewater treatment technology. J. Sci. Eng. Res. 3, 67–70.
- [8] Application of cellulose nanofibers to remove water-based flexographic inks from wastewaters
- [9] Ding, L., Chen, Y., Fan, J., 2011. An overview of the treatment of print ink wastewaters. Environ. Chem. 3, 272–276.
- [10] CHILE. Ministerio del medio ambiente. 1997. Resolución Exenta 613: Aprueba anteproyecto de norma para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas superficiales y lo somete a consulta.
- [11] K. Rasool, R. P. Pandey, P. A. Rasheed, S. Buczek, Y. Gogotsi, y K. A. Mahmoud Water treatment and environmental remediation applications of two- dimensional metal carbides (MXenes) . [En línea] Mater. Today vol. 30, Noviembre 2019. <<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.05.017>>

- [12] EuPIA Printing Ink Market Statistics, 2012, www.eupia.org
- [13] T.Robert.Green ink in all colors—Printing ink from renewable resources. [En línea] Progress in Organic Coatings. Vol.78, Enero 2015 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.08.007>>
- [14] H. Kipphan, Handbuch der Printmedien, Springer Verlag, Heidelberg, 2000.
- [15] G. Pei, F. Yu. Review article review on ink wastewater treatment technology. [En línea] J.Sci. Eng. Res. Vol. 3, 2016 <<http://jsaer.com/download/vol-3-iss-2-2016/JSAER2016-03-02-67-70.pdf>>
- [16] J. Boguniewicz-Zabłocka. Rational application of water and wastewater management in the cardboard and paper industry according to sustainability criteria. [En línea] Econ.Environ. Stud. vol. 16, 643–653. Issue 4. 2016 <<http://hdl.handle.net/10419/178939>>
- [17] L. Ding, Y. Chen, J.Fan. An overview of the treatment of print ink wastewaters.[En línea] Environ. Chem. 3, 2011 <https://academicjournals.org/article/article1380008957_Ding%20et%20al.pdf>
- [18] V. López, M. Crespi. Gestión de los efluentes de la industria textil. Septiembre 2015.
- [19] C. Sawyer, P. McCarty PL. Chemistry For Environmental Engineering. MCGraw Hill Book Company, Singapore,5the Edition, 1988.
- [20] Alexandra M.E. Viana da Silva, Ricardo J.N. Bettencourt da Silva, M. Filomena G.F.C. Camões.Optimization of the determination of chemical oxygen demand in wastewaters.[En línea] Analytica Chimica Acta, Vol. 699, Issue 2, 2011. <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.05.026>>
- [21] CHILE. Superintendencia del Medio Ambiente Normas de emisión. <<https://portal.sma.gob.cl/index.php/portal-regulados/instructivos-y-guias/normas-de-emision/>>
- [22] CHILE.Ministerio secretaría general de la república . 2001. Decreto supremo 90:
- [23] CHILE: Ministerios de obras públicas. 1998. Decreto supremo 609: Establece norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado. [En línea] <<https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=121486>>
- [24] A. Meteš, N. Koprivanac, A. Glasnovic, Antun. Flocculation as a Treatment Method for Printing Ink Wastewater.[En línea] Water Environment Research.VOI 72,Issue 6. 2000.<<https://doi.org/10.2175/106143000X138292>>
- [25] I. Fendri, L. Khannous, A. Timoumi, N. Gharsallah, R. Gdoura. Optimization of coagulation-flocculation process for printing ink industrial wastewater treatment using response surface methodology.[En línea] African Journal of Biotechnology. Vol. 12, Issue 30. 2013. <<https://doi.org/10.5897/AJB12.1900>>
- [26] J.N. Hakizimana, B. Gourich, M. Chafi, Y. Stiriba, C. Vial, P.Drogui, J.P. Naja. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. [En línea] Desalination, vol. 404, Febrero 2017, <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>>

- [27] P. Konstantinos Papadopoulos, R. Argyriou, C.N. Economou, N. Charalampous, S. Dailianis, T. I. Tatoulis, A. G. Tekerlekopoulou, D.V. Vayenas. Treatment of printing ink wastewater using electrocoagulation. [En línea] Journal of Environmental Management, vol.237,2019, <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.080>>
- [28] A. Metes, .D Kovacević,. D Vujević,. S Papć, The role of zeolites in wastewater treatment of printing inks. [En línea] Water Research, Volume 38, Issues 14–15, 2004, <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.012>>
- [29] S.Noopui, P.Thiravetyan, W. Nakbanpote, S. Netpradit. Color removal from water-based ink wastewater by bagasse fly ash, sawdust fly ash and activated carbon.[En línea] Chemical Engineering Journal, Volume 162, Issue 2, 2010.<<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.051>>
- [30] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plan. [En línea] Bioresource Technology, vol. 99, 2008 <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.053>>
- [31] T. Vitidsant, T. Suravattanasakul, S. Darnronglen. Production of activated carbon from palm-oil shell by pyrolysis and steam activation in a fixed bed reactor. [En línea] Science Asia, vol. 1999 <<https://doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.1999.25.211>>
- [32] T. Nagaya, Y. A. Nakamura, P. L. Choyke, H. Kobayashi. Chapter 6 - Current and new fluorescent probes for fluorescence-guided surgery.[En línea] Academic Press, 2020. <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812576-2.00006-9>>
- [33] D. Ghosh, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite. [En línea] Appl. Clay Sci. vol.20, 2002. <[https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00081-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00081-3)>
- [34] S.M. Ghoreishi, R. Haghghi. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. [En línea] Chem. Eng. J. vol 95. 2003 <[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00100-1](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00100-1)>
- [35] A.K. Jain, V.K. Gupta, A. Bhatnagar, Suhas. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. [En línea] J. Hazard. Mater. 2003 <[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00146-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00146-8)>
- [36] Mohd. Rafatullah, Othman Sulaiman, Rokiah Hashim, Anees Ahmad.Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. [En línea] Journal of Hazardous Materials, vol. 177, 2010 <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>>
- [37] N. Zaghbani, A. Hafiane, M. Dhahbi. Removal of Safranin T from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration. [En línea] Desalination, vol. 222, 2008 <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.148>>
- [38] J.S. Wu, C.H. Liu, K.H. Chu, S.Y. Suen. Removal of cationic dye methyl violet 2B fromwater by cation exchange membranes.[En línea] J. Membr. Sci. vol. 309, 2008. <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.035>>
- [39] L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chen, F. Yang. Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model. [En línea] Dyes Pigments, vol. 76, 2008. <<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.09.013>>
- [40] M.X. Zhu, L. Lee, H.H. Wang, Z. Wang. Removal of an anionic dye by adsorption/pre-

- precipitation processes using alkaline white mud. [En línea] *J. Hazard. Mater.* vol. 149. 2007. <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.037>>
- [41] B.H. Hameed, F.B.M. Daud. Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: *Hevea brasiliensis* seed coat. [En línea] *Chem. Eng. J.* vol.139, 2008. <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.089>>
- [42] F.C. Wu, R.L. Tseng. High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution. [En línea] *J. Hazard. Mater.* vol. 152, 2008. <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.109>>
- [43] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. [En línea] *Environ. Int.* vol. 30, 2004. <<https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>>
- [44] H. Chen, J. He, J. Facile synthesis of monodisperse manganese oxide nano-structures and their application in water treatment.[En línea] *Journal of Physical Chemistry C*. Vol. 112, Issue 45, Octubre 2008. <<https://doi.org/10.1021/jp806160g>>
- [45] H. Sehaqui, Q Zhou, L.A. Berglund. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). [En línea] *Composites Science and Technology*, Vol. 71, Issue 13. Septiembre 2011. <<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.07.003>>
- [46] N. M. Tran, Q. T Hoai, A. Sreedhar, J-S, Noh. Ti₃C₂T_x MXene playing as a strong methylene blue adsorbent in wastewater. [En línea]. *Applied Surface Science*, Vol. 537, 2021. <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148006>>
- [47] R. Rusli y S. J. Eichhorn. Determination of the stiffness of cellulose nanowhiskers and the fiber-matrix interface in a nanocomposite using Raman spectroscopy. [En línea] *Applied Physics Letters*, vol. 93, Issue 3, julio 2008 <<https://doi.org/10.1063/1.2963491>>
- [48] P. Claro, A. Corrêa, A. Campos, V. Rodrigues, B. Ribeir, L. Silva, L. Mattoso, J. Marconcini, Curaua and eucalyptus nanofibers films by continuous casting: Mechanical and thermal properties. [En línea] *Carbohydrate Polymers*. vol. 181, noviembre 2017 <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.037>>.
- [49] L. O. Berrocal. *Resistencia de materiales*. Madrid: McGraw-Hill. 2007
- [50] Engineering ToolBox. *Polymers - Physical Properties*. [En línea] <https://www.engineeringtoolbox.com/polymer-properties-d_1222.html> [Consulta: 30 de septiembre, 2020].
- [51] C.Salas, T. Nypelö, C. Rodriguez-Abreu, C. Carrillo y O.J Rojas Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. [En línea] *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 19, Issue 5, Octubre 2014 <<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.10.003>>
- [52] M. Nasir, R. Hashim, O.Sulaiman, NA. Nordin, J. Lamaming y M. Asim Laccase, An emerging tool to fabricate green composites: a review. [En línea] *BioResources*, vol. 10, Issue 3, 2015 <<https://doi.org/10.15376/biores.10.3.Nasir>>
- [53] M. Nasir, A. Gupta, M. Beg, G. Chua y M. Asim Laccase application in medium density fibreboard to prepare a bio-composite, [En línea] *RSC Adv*, vol. 4, Enero 2014 <<https://doi.org/10.1039/C3RA40593A>>
- [54] M. Henriksson y L. Berglund Structure and properties of cellulose nanocomposite films

- containing melamine formaldehyde.[En línea] Journal of Applied Polymer Science, Vol. 106, Agosto 2007 <<https://doi.org/10.1002/app.26946>>
- [55] A. Oun, y J. Rhim Characterization of nanocelluloses isolated from Ushar (*Calotropis procera*) seed fiber: effect of isolation method.[En línea] Mater Lett, vol. 186, Issue 1, Abril 2016 <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.052>>
- [56] S. Osong, S. Norgren y P. Engstrand Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. [En línea] Cellulose, vol. 23, Issue 1, Octubre 2015 <<https://doi.org/10.1007/s10570-015-0798-5>>
- [57] M. Wang y M Sain Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix. [En línea] Polym Int, vol. 56, Julio 2006 <<https://doi.org/10.1021/bk-2006-0938.ch013>>
- [58] A. Alemdar y M. Sain Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues—wheat straw and soy hulls.[En línea] Bioresour Technol, vol.99, Issue 6, Abril 2008 <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.029>>
- [59] A. Pinkert, K. Marsh, S. Pang y M. Staiger Ionic liquids and their interaction with cellulose. [En línea] Chem Rev, vol.109, Issue 12, Septiembre 2009 <<https://doi.org/10.1021/cr9001947>>
- [60] A. Frone, D. Panaitescu, y D. Donescu Some aspects concerning the isolation of cellulose micro-and nano-fibers. [En línea] UPB Sci Bull, Series B, vol.73, Issue 2, 2011 <https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs/arhiva/rez77363.pdf>
- [61] I. Siró y D. Plackett Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. [En línea] Cellulose, vol 17, Febrero 2010 <<https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>>
- [62] A. Frone, D.Panaitescu, D. Donescu y otros Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication.[En línea] BioResources vol. 6, 2011, pp.487-512. <https://cutt.ly/9fmvfvG>.
- [63] A. Ferrer, I. Filpponen, A. Rodríguez, J. Laine J y O. Rojas Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: production of nanofibrillated cellulose and EPFBF nanopaper.[En línea] Bioresour Technol., vol. 125, Diciembre 2012,pp. 249-255 <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.108>>
- [64] S. Lee, S. Chun, I. Kang y J. Park Preparation of cellulose nanofibrils by highpressure homogenizer and cellulose-based composite films. [En línea] J Ind Eng Chem, vol.15, Enero 2015 <<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.07.008>>
- [65] L. Zhang,T. Tsuzuki y X. Wang X Preparation of cellulose nanofiber from softwood pulp by ball milling. [En línea] Cellulose, vol. 22, Febrero 2015 <<https://doi.org/10.1007/s10570-015-0582-6>>
- [66] Q. Cheng, S. Wang y T. Rials Aoly(vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication.[En línea] Composites, Part A, vol. 40, Febrero 2009 <<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.11.009>>
- [67] P. Chen,H. Yu, Y. Liu, W. Chen, X. Wang y M. Ouyang Concentration effects on the isolation and dynamic rheological behavior of cellulose nanofibers via ultrasonic processing. [En línea] Cellulose, vol. 20, Febrero 2013 <<https://doi.org/10.1007/>

s10570-012-9829-7>

- [68] A. Dufresne Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. [En línea] Mater Today, vol. 16, Issue 6, Junio 2013 <<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>>
- [69] A. Balea, M.C Monte, E. de la Fuente, E. et al. Cellulose nanofibers and chitosan to remove flexographic inks from wastewaters. [En línea] Environmental Science: Water Research & Technology. Vol.5. <<https://doi.org/10.1039/C9EW00434C>>
- [70] Y.Wang, X, Zhang, X. He, W. Zhang, X Zhang, Ca.Lu. In situ synthesis of MnO₂ coated cellulose nanofibers hybrid for effective removal of methylene blue. [En línea] Carbohydrate Polymers, Vol. 110, Issue 22, Septiembre 2014. <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.008>>
- [71] A. Balea, M.C Monte, E. de la Fuente, E. et al. Application of cellulose nanofibers to remove water-based flexographic inks from wastewaters. [En línea] Environ Sci Pollut Res. Vol 24. 2017 <<https://doi.org/10.1007/s11356-016-8257-x>>
- [72] H. Shi, W. Li, L. Zhong, C. Xu. Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution by Magnetic Cellulose/Graphene Oxide Composite: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. [En línea] End. Eng. Chem. Res. Vol 53, Issue 3. Diciembre 2013. <<https://doi.org/10.1021/ie4027154>>
- [73] Y. Zhou, S. Fu, H. Liu, S. Yang, H.Zhan. Removal of methylene blue dyes from wastewater using cellulose-based superadsorbent hydrogels. [En línea] Polymer Engineering Science, vol. 51, Issue 12. Diciembre 2011. <<https://doi.org/10.1002/pen.22020>>
- [74] W.H. Kuan, Y. C. Chan, Y. C. pH-dependent mechanisms of methylene blue reacting with tunneled manganese oxide pyrolusite. [En línea] Journal of Hazardous Materials, vol. 239-240, Noviembre 2012. <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.051>>
- [75] Y. Zhang y L. Wang, Adsorptive environmental applications of MXene nanomaterials : a review. [En línea] RSC Advances, vol. 8, Issue 36, Mayo 2018 <<https://doi.org/10.1039/C8RA03077D>>
- [76] J. Zhou, X. Zha, F. Y. Chen, Q. Ye, P. Eklund, S. Du y Q. Huang A Two-Dimensional Zirconium Carbide by Selective Etching of Al₃C₃ from Nanolaminated Zr₃Al₃C₅. [En línea] Angewandte Chemie International Edition, vol.55, Issue 16, Marzo 2016 <<https://doi.org/10.1002/anie.201510432>>
- [77] A. Shahzad, K. Rasool, W. Miran, M. Nawaz, J. Jang, K. A. Mahmoud y D. S. Lee, Two-Dimensional Ti₃C₂T_x MXene Nanosheets for Efficient Copper Removal from Water. [En línea] ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 5, Issue 12, 2017 <<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02695>>
- [78] B. Anasori, M. R. Lukatskaya y Y. Gogotsi 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. [En línea] Nat. Rev. Mater, vol. 2, Enero 2017 <<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.98>>
- [79] B. Anasori, Y. Xie, M. Beidaghi, J. Lu, B. C. Hosler, L. Hultman, P. R. Kent, Y. Gogotsi y M. W. Barsoum Two-Dimensional, Ordered, Double Transition Metals Carbides (MXenes) [En línea] ACS Nano, vol. 9, Issue 10, Julio 2015 <<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03591>>

- [80] M. Ghidui, M. R. Lukatskaya, M. Zhao, Y. Gogotsi y M. W. Barsoum Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance. [En línea] Nature, vol. 516, Noviembre 2014 <<https://doi.org/10.1038/nature13970>>
- [81] Y. Lee, S. B. Cho y Y. Chung Tunable Indirect to Direct Band Gap Transition of Monolayer Sc₂CO₂ by the Strain Effect. [En línea]. ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 6, Issue 16, Agosto 2014 <<https://doi.org/10.1021/am504233d>>
- [82] J. Zhu y colaboradores Recent advance in MXenes : A promising 2D material for catalysis , sensor and chemical adsorption. [En línea] Coord. Chem. Rev., vol. 352, Issue 1, Diciembre 2017 <<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.012>>
- [83] L. Fu, Z. Yan, Q. Zhao y H. Yang Novel 2D Nanosheets with Potential Applications in Heavy Metal Purification: A Review. [En línea] Adv. Mater. Interfaces vol. 5, Noviembre 2018 <<https://doi.org/10.1002/admi.201801094>>
- [84] A. Shahzad, K. Rasool, W. Miran, M. Nawaz, J. Jang, K. A. Mahmoud, y D. Lee Two-Dimensional Ti₃C₂T_x MXene Nanosheets for Efficient Copper Removal from Water. [En línea] ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 5, Issue 12, Octubre 2017 <<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02695>>
- [85] Q. Peng, J. Guo, Q. Zhang, J. Xiang, B. Liu, A. Zhou, R. Liu, y Y. Tian, Unique lead adsorption behavior of activated hydroxyl group in twodimensional titanium carbide. [En línea] J. Am. Chem. Soc., vol. 136, Issue 11, 2014 <<https://doi.org/10.1021/ja500506k>>
- [86] G. Zou, J. Guo, Q. Peng, A. Zhou, Q. Zhang y B. Liu, Synthesis of urchin-like rutile titania carbon nanocomposites by ironfacilitated phase transformation of MXene for environmental remediation. [En línea] J. Mater. Chem. A, vol. 4, 2016 <<https://doi.org/10.1039/C5TA07343J>>
- [87] J. Guo, Q. Peng, H. Fu, G. Zou, y Q. Zhang, Heavy-Metal Adsorption Behavior of Two-Dimensional Alkalization-Intercalated MXene by First-Principles Calculations. [En línea] J. Phys. Chem. C., vol 119, Issue 36, 2015 <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05426>>
- [88] Q. Zhang, J. Teng, G. Zou, Q. Peng, Q. Du, T. Jiao y J. Xiang, Efficient Phosphate sequestration for water purification by Unique Sandwich-like MXene/Magnetic Iron Oxide Nanocomposites. [En línea] Nanoscale, vol. 8, Issue 13, 2016 <<https://doi.org/10.1039/C5NR09303A>>
- [89] G.R. Berdiyrov, M.E Madjet y K.A. Mahmoud, Ionic sieving through $Ti_3C_2(OH)_2$ MXene: First-principles calculations. [En línea] Appl. Phys. Lett., vol, 108, Issue 11, 2016. <<https://doi.org/10.1063/1.4944393>>
- [90] C.E. Ren, K. B. Hatzell, M. Alhabeab, Z. Ling, K.A. Mahmoud, y Y. Gogotsi, Charge- and Size-Selective Ion Sieving Through $Ti_3C_2T_x$ MXene Membranes. [En línea] J. Phys. Chem. Lett., vol. 6, Issue 20, 2015 <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01895>>
- [91] S. Zhang, S. Liao, F. Qi, R. Liu, T. Xiao, J. Hu, K. Li, R. Wang, Y. Min. Direct deposition of two-dimensional MXene nanosheets on commercially available filter for fast and efficient dye removal. [En línea] Journal of Hazardous Materials, Vol. 384, 2020, <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121367>>
- [92] W. Tian y otros, Multifunctional Nanocomposites with High Strength and Capacitance Using 2D MXene and 1D Nanocellulose. [En línea] Adv. Mat., vol. 31, Issue 41, Octubre

2019 <<https://doi.org/10.1002/adma.201902977>>

- [93] W. Cao y otros., Binary Strengthening and Toughening of MXene/Cellulose Nanofiber Composite Paper with Nacre-Inspired Structure and Superior Electromagnetic Interference Shielding Properties. [En línea] ACS Nano, vol. 12, Issue 5, Abril 2018 <<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00997>>
- [94] S. Uzun y otros, Knittable and Washable Multifunctional MXene-Coated Cellulose Yarns. [En línea] Adv. Func. Mat, vol. 29, Issue 45, Noviembre 2019 <<https://doi.org/10.1002/adfm.201905015>>
- [95] Z. Zeng y otros, Nanocellulose-MXene Biomimetic Aerogels with Orientation-Tunable Electromagnetic Interference Shielding Performance. [En línea] Adv Sci. vol. 7, Issue 14, Agosto 2020 <<https://doi.org/10.1002/advs.202000979>>
- [96] Yi Hua Ma. 1996. Chapter 3: Adsorption phenomena in membrane systems. En: Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology. Elsevier Science B.V. pp.35-66.
- [97] L.S. Brunauer, W.E. Deming, E.J. Deming E.J. Teller. On a theory of the van der Waals adsorption of gases.[En línea] J. Am. Chem. Soc., vol. 62, 1940
- [98] I. Langmuir. Chemical reactions at low pressures. J. Am. Chem. Soc., VOL. 27, 1915.
- [99] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. Vol. 60, 1938.
- [100] A. Ebadi, S. Mohammadzadeh, J.S. & A. Khudiev. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?.[En línea] Adsorption, vol. 15, Febrero 2009. <<https://doi.org/10.1007/s10450-009-9151-3>>
- [101] J.McMurry. 2007. Fundamentals of Organic Chemistry, Seventh Edition. Estados Unidos, Brooks/Coole. 677p.
- [102] G. Zhu, N. Lin, 2019. Surface Chemistry of Nanocellulose En: Fundamentals to Advanced Materials, China, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA. pp.115-153.
- [103] W. Cui, Z-. Hu, R. R. Unocic, G.Van Tendeloo, X. Sang. Atomic defects, functional groups and properties in MXenes. [En línea] Chinese Chemical Letters, Vol. 32, Issue 1, 2021. <<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.04.024>>
- [104] J. Palisaitis, I. Persson, J. Halim, J. Rosen, P.O. Persson. On the Structural Stability of MXene and the Role of Transition Metal Adatoms. [En línea] Nanoscale 10, Vol 10. Issue 23. <https://doi.org/10.1039/C8NR01986J>.
- [105] R.W. Coughlin , F.S. Ezra. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon.[En línea] Environ. Sci. Tecnol., Vol. 2, Issue 4 pp. 291-298. 1968. <<https://doi.org/10.1021/es60016a002>>
- [106] F. B. Scheufele, A. N. Módenes, C. E. Borba, C. Ribeiro, F. R. Espinoza-Quiñones, R. Bergamasco, N. C. Pereira. Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. [En línea] Chemical Engineering Journal, Vol. 284, Enero 2016 <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.085>>
- [107] P. Marin, C. Borba, A. Módenes, F. Espinoza-Quiñones, S. Dias de Oliveira, A. Kroumov. Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial

- adsorbent by using mathematical models. [En línea]. Environmental Technology, Vol. 35, Issue 18, abril 2014 <<https://doi.org/10.1080/09593330.2014.904445>>
- [108] E. Glueckauf, J. I. Coates. Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. [En línea] J. Chem. Soc, 1947 <<https://doi.org/10.1039/JR9470001315>>
- [109] H. C. Thomas. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. [En línea] Journal of the American Chemical Society, vol 66, Issue 10, octubre 1944 <<https://doi.org/10.1021/ja01238a017>>
- [110] M.de Pinho. V.Semião, V.Geraldes. Integrated modeling of transport processes in fluid/nanofiltration membrane systems [En línea] Journal of Membrane Science, Vol. 206, Junio 2002 <[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00761-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00761-X)>
- [111] W.S. Guo, W.G. Shim, S. Vigneswaran, H.H. Ngo. Effect of operating parameters in a submerged membrane adsorption hybrid system: experiments and mathematical modeling. [En línea] Journal of Membrane Science, Vol 247, Noviembre 2004. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.09.009>.
- [112] S.S. Madaeni, E. Salehi. A new adsorption–transport and porosity combined model for passage of cations through nanofiltration membrane.[En línea] Journal of Membrane Science, Vol. 333, 2009. <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.02.006>>
- [113] M. Ulbrich y E. Flöter, Impact of high pressure homogenization modification of a cellulose based fiber product on water binding properties. [En línea] Food Hydrocoll., vol. 41, Diciembre 2014 <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.04.020>>
- [114] Z. Wang, W. Zhang, J. Yu, L. Zhang, y L. Liu, Preparation of nanocellulose / filter paper (NC/FP) composite membranes for high-performance filtration. [En línea] Cellulose, vol. 26, Enero 2019 <<https://doi.org/10.1007/s10570-018-2121-8>>
- [115] J. W. Gooch, Impregnation. EN: Encyclopedic Dictionary of Polymers, New York, NY: Springer New York, 2007, p. 517.
- [116] A. L. Ahmad, N. Aimie, A. Sani, S. Hussein, y S. Zein, Synthesis of a TiO_2 ceramic membrane containing $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ by the sol – gel method with a wet impregnation process for O_2 and N_2 permeation [En línea] Ceramic International, vol. 37, Issue 8, Diciembre 2011 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.036>
- [117] D. Peak, Fourier transform infrared spectroscopy. EN: D. HILLEL, Encyclopedia of Soils in the Environment, Ed. Oxford: Elsevier, 2005, pp. 80–85.
- [118] R. Krishna, T. Unsworth, y R. Edge, Raman Spectroscopy and Microscopy. EN: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering [en línea] <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03091-5>>
- [119] H. Klug y L. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition, published by Wiley, 1954, pp. 122-124,
- [120] M. A. Mutalib, M. A. Rahman, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, y J. Jaafar, Chapter 9 - Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. EN: Membrane N. HILAL, A. F. ISMAIL, T. MATSUURA, and D. OATLEYT-RADCLIFFE, Characterization, Eds. Elsevier, 2017, pp. 161–179.

- [121] W. M. Groenewoud. Chapter 2 - thermogravimetry” in Characterisation of Polymers by Thermal Analysis. EN: W. M. GROENEWOUD, Ed. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2001, pp. 61–76.
- [122] B. S. Hameed, C. S. Bhatt, B. Nagaraj, y A. K. Suresh. Chapter 19 - Chromatography as an Efficient Technique for the Separation of Diversified Nanoparticles. EN: M. HUSSAIN, Nanomaterials in Chromatography, Ed. Elsevier, 2018, pp. 503–518.
- [123] Sing, K.S.W. Physisorption of nitrogen by porous materials [En línea]. J Porous Mater, vol. 2, 1995. <<https://doi.org/10.1007/BF00486564>>
- [124] Material adicional de M. Rosales, A. Garcia, V.M. Fuenzalida, R. Espinoza-González, G. Song, B. Wang, J. Yu, F.o Gracia, A. Rosenkranz. Unprecedented arsenic photo-oxidation behavior of few- and multi-layer Ti3C2Tx nano-sheets. [En línea] Applied Materials Today, vol. 20, Septiembre 2020 <<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100769>>
- [125] P. Orsolini, B. Michen, A. Huch, P. Tingaut, W. R. Caseri, T. Zimmermann. Characterization of Pores in Dense Nanopapers and Nanofibrillated Cellulose Membranes: A Critical Assessment of Established Methods. [En línea] ACS Applied Materials and Interfaces, vol 46, issue 7, Octubre 2015 <<https://doi.org/10.1021/acsami.5b08308>>
- [126] I.N. Najm, Mathematical modeling of PAC adsorption processes. [En línea] J. AWWA, vol. 88, Issue 10, Octubre 1996 <<https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1996.tb06631.x>>
- [127] M. Rosales, A. Garcia, V.M. Fuenzalida, R. Espinoza-González, G. Song, B. Wang, J. Yu, F.o Gracia, A. Rosenkranz. Unprecedented arsenic photo-oxidation behavior of few- and multi-layer Ti3C2Tx nano-sheets. [En línea] Applied Materials Today, vol. 20, Septiembre 2020 <<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100769>>
- [128] O. Mashtalir, K. M. Cook, V. N. Mochalin, M. Crowe, M. W. Barsoum and Y. Gogotsi. Dye adsorption and decomposition on two-dimensional titanium carbide in aqueous media. [En línea]J. Mater. Chem. A, vol. 2, Issue 35, 2014 <<https://doi.org/10.1039/C4TA02638A>>
- [129] O. Mashtalir, K. M. Cook, V. N. Mochalin, M. Crowe, M. W. Barsoum and Y. Gogotsi. Electronic Supplementary Information of: Dye adsorption and decomposition on two-dimensional titanium carbide in aqueous media. [En línea]J. Mater. Chem. A, vol. 2, Issue 35, 2014 <<http://www.rsc.org/suppdata/ta/c4/c4ta02638a/c4ta02638a1.pdf>>
- [130] R. Bouhdadi, S. Benhadi, S. Molina, B. George, M. El Moussaouiti , A. Merlin. Chemical modification of cellulose by acylation: application to adsorption of methylene blue. [En línea] <<https://doi.org/10.4067/S0718-221X2011000100009>>

Anexo A

Cálculos realizados

A.1. Memoria de cálculo de modelos

A.A.1. Constantes de adsorción Nanocelulosa

Según ecuaciones 2.17 y 2.18, los términos K_L y K_S se obtienen a partir de la presión de saturación de los gases en la isoterma BET estudiada. Para el MXene, en base a lo expuesto en **A**, la presión de saturación de N_2 a la temperatura de cada experimento fue de 0,9456 atm y 0,9494 atm para pocas y multi capas respectivamente. Para llegar a las unidades correspondientes (L/mg), la presión debe expresarse en concentración. Para esto se usa la ecuación de gases ideales:

$$\frac{P}{R \cdot T} = \frac{n}{V} \quad (\text{A.1})$$

Reemplazando valores de temperatura, constante de los gases y masa molar del N_2 se tiene:

$$P^s = \frac{0,9459 \text{ atm}}{0,08206 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} K^{-1} \cdot 76,88 \text{ K}} \cdot \frac{28,01g}{\text{mol}} \quad (\text{A.2})$$

$$P^s = \frac{4199,78mg}{L} \quad (\text{A.3})$$

$$\Rightarrow K_L = \frac{1}{P^s} = \frac{1}{4199,78} = 2,37 \cdot 10^{-4} L/mg \quad (\text{A.4})$$

$$\Rightarrow K_S = \frac{c}{P^s} = \frac{14,52}{4199,78} = 3,52 \cdot 10^{-3} L/mg \quad (\text{A.5})$$

A.A.2. Presión de saturación

La presión de saturación se obtiene con la ecuación de *Clausius-Clapeyron* a la temperatura dada en **C** ($30^\circ C$), utilizando como referencia los datos de presión y temperatura de la Tabla 3.3

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{A.6})$$

$$\ln \frac{P_2}{95848 \text{ Pa}} = \frac{5,6 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} K^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{76,88} - \frac{1}{303,15} \right) = 6,54 \quad (\text{A.7})$$

$$\implies \frac{P_2}{0,096 \text{ MPa}} = e^{6,54} \quad (\text{A.8})$$

$$\implies P_2 = 0,096 \text{ MPa} \cdot e^{6,54} = 66,45 \text{ MPa} \quad (\text{A.9})$$

A.A.3. Constante BET

El termino q_m no se encuentra explícito en **C**, sino que se encuentra dentro de la ecuación de Superficie específica S_{BET} :

$$S_{BET} = \frac{q \cdot L \cdot a_m}{m} \quad (\text{A.10})$$

Reordenando y reemplazando los valores:

$$\frac{q}{m} = \frac{S_{BET}}{L \cdot a_m} = \frac{0,137 \text{ m}^2/g}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,62 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2} \quad (\text{A.11})$$

$$q_m = 1,404 \cdot 10^{-7} \text{ mol/g} = 0,14 \text{ } \mu\text{mol/g} \quad (\text{A.12})$$

A.A.4. Constantes de adsorción Mxene

El termino q_m no se encuentra explícito en **C**, sino que se encuentra dentro de la ecuación de Superficie específica S_{BET} :

$$S_{BET} = \frac{q \cdot L \cdot a_m}{m} \quad (\text{A.13})$$

Reordenando y reemplazando los valores:

$$\frac{q}{m} = \frac{S_{BET}}{L \cdot a_m} = \frac{0,137 \text{ m}^2/g}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,62 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2} \quad (\text{A.14})$$

$$q_m = 1,404 \cdot 10^{-7} \text{ mol/g} = 0,14 \text{ } \mu\text{mol/g} \quad (\text{A.15})$$

A.2. Valores experimentales

A.B.1. Modelo *batch*

Para encontrar los datos experimentales de las fuentes bibliográficas, se analiza la Figura A.1 con el programa *Engauge Digitizer*, cuyos datos se encuentran en la Tabla A.1. Como la variable $C(t)$ no aparece en los gráficos, se obtiene con la ecuación 3.10 como se muestra a continuación:

$$q(t) = \frac{V(C_o - C(t))}{m} \longrightarrow C(t) = C_o - q(t) \cdot \frac{m}{V} \quad (\text{A.16})$$

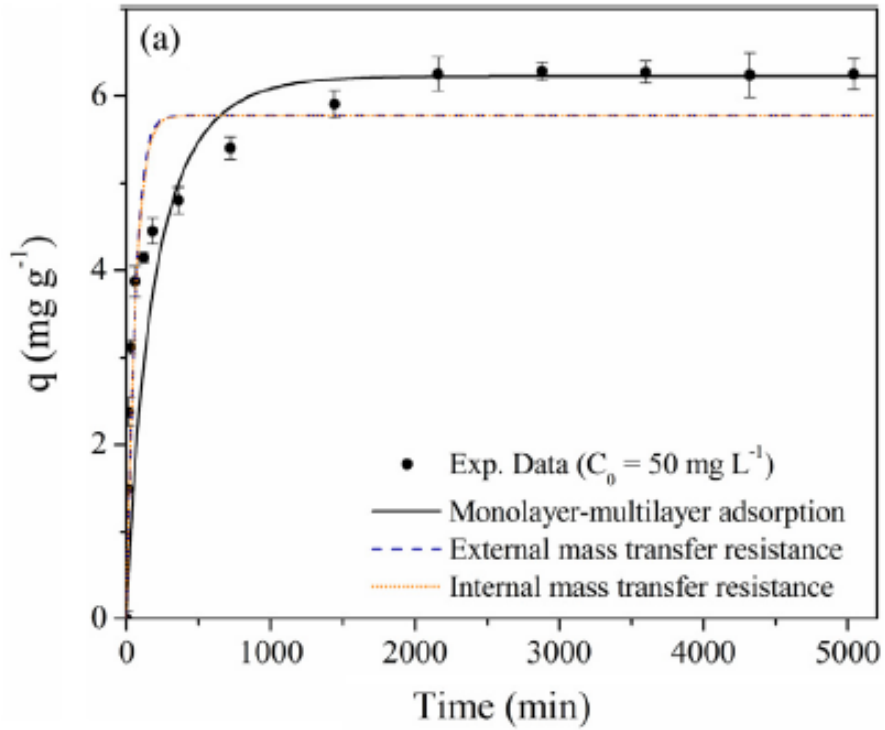


Figura A.1: Datos de adsorción cinética y modelado del colorante RB5G en biomasa SB a las concentraciones iniciales de 50 [mg/L] (Condiciones experimentales: pH inicial 2, temperatura de secado 30°C). [106]

Tabla A.1: Datos experimentales del modelo *batch* extraídos de la Figura A.1

Tiempo [min]	C(t)[mg/L]	q(t) [mg/g]
9.83	47.7182	0.3803
21.41	47.4254	0.4291
32.55	43.2014	1.1331
33.06	41.7866	1.3689
35.56	41.0780	1.4870
69.88	26.8562	3.8573
130.24	25.3142	4.1143
184.85	23.2076	4.4654
364.31	21.1022	4.8163
725.20	17.5310	5.4115
1443.66	14.5844	5.9026
2158.43	12.4466	6.2589
2879.10	12.3032	6.2828
3601.68	12.3854	6.2691
4316.71	12.5048	6.2492
5046.85	12.4928	6.2512

A.3. Discretización de Ecuación Diferencial Parcial

Se realiza una discretización de la ecuación 3.14 con diferencias finitas centrales, para una partícula circular de radio r .

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q_t}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_t}{\partial r} \right) \quad (\text{A.17})$$

Aplicando diferencias finitas centrales:

$$\frac{\partial q_t}{\partial r} = \frac{q_t^{i+1} - q_t^{i-1}}{2\Delta r} \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{\partial^2 q_t}{\partial r^2} = \frac{q_t^{i+1} - 2q_t^i + q_t^{i-1}}{\Delta r^2}; \quad r = (i-1)\Delta r \quad (\text{A.19})$$

Evaluando para $i=\{2,3,\dots,N\}$

$$\frac{\partial q_t^i}{\partial t} = D_s \left[\left(\frac{q_t^{i+1} - 2q_t^i + q_t^{i-1}}{\Delta r^2} \right) + \frac{1}{(i-1)\Delta r} \left(\frac{q_t^{i+1} - q_t^{i-1}}{\Delta r} \right) \right] \quad (\text{A.20})$$

Para encontrar la expresión en $i = 1$, se evalúa en la condiciones de borde:

$$r = 0; \quad \frac{\partial q_t}{\partial r} = 0 \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{\partial q_t^1}{\partial t} = D_s \left[\left(\frac{q_t^2 - 2q_t^1 + q_t^0}{\Delta r^2} \right) \right] \quad (\text{A.22})$$

Evaluando según indica A.21,

$$\frac{\partial q_t}{\partial r(r=0)} = \frac{q_t^2 - q_t^0}{2\Delta r} = 0 \implies q_t^0 = q_t^2 \quad (\text{A.23})$$

$$\therefore \frac{\partial q_t^1}{\partial t} = D_s \left[\frac{2}{\Delta r^2} (q_t^2 - q_t^1) \right] \quad (\text{A.24})$$

Evaluando en la condición de borde para $i = N$, se tiene:

$$\frac{\partial q_t^N}{\partial t} = D_s \left[\left(\frac{q_t^{N+1} - 2q_t^N + q_t^{N-1}}{\Delta r^2} \right) + \frac{1}{(N-1)\Delta r} \left(\frac{q_t^{N+1} - q_t^{N-1}}{\Delta r} \right) \right] \quad (\text{A.25})$$

Considerando la siguiente condición de borde:

$$D_S \rho_p \frac{\partial q_t}{\partial r} = K_f (C - C_s) \implies D_s \rho_p \left(\frac{q_t^{N+1} - q_t^{N-1}}{\Delta r} \right) = 2K_f (C - C_s) \quad (\text{A.26})$$

$$\therefore \left(\frac{q_t^{N+1} - q_t^{N-1}}{\Delta r} \right) = \frac{2K_f}{D_s \rho_p} (C - C_s) \quad (\text{A.27})$$

Reescribiendo A.25:

$$\frac{\partial q_t^N}{\partial t} = \frac{D_s}{\Delta r} \left[\left(\frac{q_t^{N+1} + q_t^{N-1} + q_t^{N-1} - q_t^{N-1} + 2q_t^N}{\Delta r^2} \right) + \frac{1}{(N-1)\Delta r} \left(\frac{q_t^{N+1} - q_t^{N-1}}{\Delta r} \right) \right] \quad (\text{A.28})$$

$$\frac{\partial q_t^N}{\partial t} = \frac{D_s}{\Delta r} \left[\left(\frac{q_t^{N+1} - q_t^{N-1}}{\Delta r} \right) + 2 \left(\frac{q_t^{N-1} - q_t^N}{\Delta r} \right) + \frac{1}{(N-1)} \left(\frac{q_t^{N+1} - q_t^{N-1}}{\Delta r} \right) \right] \quad (\text{A.29})$$

Reemplazando A.27:

$$\frac{\partial q_t^N}{\partial t} = \frac{D_s}{\Delta r} \left[\frac{2K_f}{D_s \rho_p} (C - C_s) + 2 \left(\frac{q_t^{N-1} - q_t^N}{\Delta r} \right) + \frac{1}{(N-1)} \left(\frac{2K_f}{D_s \rho_p} (C - C_s) \right) \right] \quad (\text{A.30})$$

$$\therefore \quad \frac{\partial q_t^N}{\partial t} = \frac{2K_f}{\Delta r \rho_p} (C - C_s) \left(1 \frac{1}{N-1} \right) + \frac{2D_s}{\Delta r^2} (q_t^{N-1} - q_t^N) \quad (\text{A.31})$$

Anexo B

Códigos de modelos matemáticos

B.1. Proceso *batch*: Modelo de adsorción monocapa-multicapa

I. Resistencia a la transferencia de masa externa:

```
1 Nombre del archivo: MAIN_1.m
2
3 close all
4 clear all
5 clc
6 %% Modelo de adsorción transferencia externa
7 % Vanessa Vargas Espinoza
8 % Paso limitante: transferencia externa
9
10 %% Datos experimentales
11 Datos_1 = load('Datos_1.txt'); % Se cargan los datos experimentales, deben estar en un
12 % archivo txt en la misma carpeta que los códigos.
13 t_span = Datos_1(:,1); % Tiempo de reacción [min]
14 C_exp = Datos_1(:,2); % Concentración de colorante en solución [mg/L]
15 q_exp = Datos_1(:,3); % Concentración de colorante en adsorbente [mg/g]
16 C0_exp = C_exp(1); % Concentración inicial de colorante en solución [mg/L]
17 q0_exp = q_exp(1); % Concentración inicial de colorante en adsorbente [mg/g]
18 CI = [q0_exp,C0_exp]; % Condiciones iniciales [mg/L]–[mg/g]
19 C_max = max(C_exp); % Concentración máxima de colorante en solución [mg/L]
20 q_max = max(q_exp); % Concentración máxima de colorante en adsorbente [mg/g]
21
22 %% Estructura de parámetros para constantes.
23
24 %% Parámetros teóricos
25 P.Ks = 1.063; % Constante de equilibrio de adsorción monocapa [L/mg]
26 P.KL = 1.70e-3; % Constante de equilibrio de adsorción multicapa [L/mg]
27 P.qm = 7.728; % Concentración de saturación de la monocapa [mg/g]
28 P.ps = 1.56e-3; % Densidad de partícula del adsorbente [g/L]
29 %% Parámetros experimentales
30 P.m = 0.3; % Masa del adsorbente [g]
31 P.V = 0.05; % Volumen de la solución [L]
32
33 %% Adivinanza inicial
34 kf = 2.5 ; % Adivinanza inicial coeficiente volumétrico de transferencia
```

```

35                                     % de masa en la película líquida externa [1/min]
36
37 %% Optimización: Minimiza la función objetivo para ajustar el valor de kf
38 [kf_optimo,FuncionObjetivo1] = fminsearch (@(kf) FuncionObjetivo_1(kf,P,t_span,
    ↪ @Llamar_funcion_1,CI,C_exp,q_exp),kf);
39 Condicion_inicial = Llamar_funcion_1(kf,P,t_span,CI);
40 kf_optimizado = Llamar_funcion_1(kf_optimo,P,t_span,CI);
41
42 %% Evaluación del ajuste
43 Coeficiente=corrcoef(q_exp,kf_optimizado(:,1)); %Coeficiente de correlación entre datos
    ↪ experimentales y el modelo
44 R=Coeficiente(2,1); %Extracción del valor de R2 de la matriz
45 X2= sum(((kf_optimizado(:,1)-q_exp)).^2)./q_exp; % Chi-cuadrado reducido
46 h = chi2gof(X2);
47
48 %% Tabla resumen de datos
49 display('Ajuste de parámetros')
50 fprintf('Parámetro \t Valor\n')
51 fprintf('%6s \t %3.2e\n','k_f',kf_optimo)
52 fprintf('%6s \t %6.3f\n','OF',FuncionObjetivo1)
53 fprintf('%6s \t %6.3f\n','R2',R)
54 fprintf('%6s \t %6.3f\n','X2',h)
55
56 %% Graficar modelos de concentración
57 figure
58 plot(t_span,kf_optimizado(:,1),t_span,q_exp,'bo')
59 legend('q Modelada','Location','best')
60 xlabel('Tiempo [min]')
61 ylabel('Concentración de colorante en adsorbente [mg/g]')
62 title('Modelo de reacción paso limitante: transferencia externa')
63 grid on
64 %%

```

```

1 Nombre del archivo: Sistema_ODE_1.m
2
3 %% Función que define el sistema de edos.
4 function dy = Sistema_ODE_1(~,y,D,P)
5
6 %% Nomenclatura
7 % D.kf = k_f
8
9 %% Se define Ce a partir de la ecuación de isoterma BET
10 A = P.KL^2-P.KL*P.Ks;
11 B = P.Ks-2*P.KL-P.qm*P.KL/y(1);
12 Ce = (B-(B^2-4*A)^(0.5))/(2*A);
13
14 %% Difusión unidimensional en una capa plana-ODE
15 dy(1)=(D.kf/P.ps)*(y(2)-Ce); %dq/dt se obtiene por bibliografía
16 dy(2) = -(P.m/P.V)*dy(1); %dc/dt se obtiene por balance de masa
17 dy = dy';
18 end

```

```

1 Nombre del archivo: Llamar_funcion_1.m
2

```

```

3 %% Función que resuelve sistema de edos.
4 %% INPUT:
5 % kf: Coeficiente volumétrico de transferencia en la película líquida externa
6 % P: Estructura de parámetros
7 % tspan: Vector de tiempo t
8 % CI: Condiciones iniciales de concentraciones
9 %% OUTPUT
10 % y: resolución de EDO
11 function y = Lllamar_funcion_1(kf,P,tspan,CI)
12 %%
13 D.kf = kf;      %Se define a kf como parametro.
14
15 %% Se llama y resuelve el sistema de edos.
16 [~, y] = ode23s(@(t,y) Sistema_ODE_1(t,y,D,P), tspan, CI);

```

```

1 Nombre del archivo: FuncionObjetivo_1.m
2
3 function OF= FuncionObjetivo_1(D,P,tspan,Lllamar_funcion_1,CI,q_exp,C_exp)
4
5 %% INPUT:
6 % kr: Coeficiente volumétrico de transferencia
7 % tspan: vector de tiempo t
8 % Lllamar_funcion_1: Se declara esta función para que resuelva la ODE
9 % CI: Condiciones Iniciales
10 % C_exp: Concentraciones de colorante en solución experimentales
11 % q_exp: Concentraciones de colorante en adsorbente experimentales
12 %% OUTPUT
13 % OF: Función a minimizar para el ajuste de parámetros
14
15 %%
16 y =Lllamar_funcion_1(D,P,tspan,CI);
17 %%
18 q =y(:,1); % Vector de concentraciones de colorante en adsorbente
19 C=y(:,2); % vector de concentraciones de colorante en solución
20
21 %% Funciones a minimizar
22 OF1 = sum(((q-q_exp)).^2); %Función objetivo
23 OF2 = sum(((C-C_exp)./(C_exp)).^2); %Función objetivo
24
25 %% Suma
26 OF = (OF1+OF2);

```

II. Resistencia a la transferencia de masa interna:

```

1 Nombre del archivo: MAIN_2.m
2
3 close all
4 clear all
5 clc
6 %% Modelo de adsorción transferencia interna
7 % Vanessa Vargas Espinoza
8 % Paso limitante: transferencia interna
9
10 %% Datos experimentales
11 Datos_2 = load('Datos_2.txt'); % Se cargan los datos experimentales, deben estar en un
12 % archivo txt en la misma carpeta que los códigos.
13 t_span = Datos_2(:,1); % Tiempo de reacción [min]
14 C_exp = Datos_2(:,2); % Concentración de colorante en solución [mg/L]
15 q_exp = Datos_2(:,3); % Concentración de colorante en adsorbente [mg/g]
16 C0_exp = C_exp(1); % Concentración inicial de colorante en solución [mg/L]
17 q0_exp = q_exp(1); % Concentración inicial de colorante en adsorbente [mg/g]
18 CI = [q0_exp,C0_exp]; % Condiciones iniciales [mg/L]–[mg/g]
19 C_max = max(C_exp); % Concentración máxima de colorante en solución [mg/L]
20 q_max = max(q_exp); % Concentración máxima de colorante en adsorbente [mg/g]
21
22 %% Estructura de parámetros para constantes.
23 %% Parámetros teóricos
24 P.Ks = 1.063; % Constante de equilibrio de adsorción monocapa [L/mg]
25 P.qm = 7.728; % Concentración de saturación de la monocapa [mg/g]
26 P.KL = 1.70e-3; % Constante de equilibrio de adsorción multicapa [L/mg]
27 %% Parámetros experimentales
28 P.m = 0.3; % Masa del adsorbente [g]
29 P.V = 0.05; % Volumen de la solución [L]
30 %% Adivinanza inicial
31 ks = 0.01; % Adivinanza inicial para coeficiente volumétrico de
32 % transferencia de masa en adsorbente
33
34 %% Optimización
35 [ks_optimo,FuncionObjetivo2] = fminsearch (@(ks) FuncionObjetivo_2(ks,P,t_span,
36 % ↪ @Llamar_funcion_2,CI,C_exp,q_exp),ks);
37 Condicion_inicial = Llamar_funcion_2(ks,P,t_span,CI);
38 ks_optimizado = Llamar_funcion_2(ks_optimo,P,t_span,CI);
39
40 %% Evaluación del ajuste
41 Coeficiente=corrcoef(q_exp,ks_optimizado(:,1)); %Coeficiente de correlación entre datos
42 % ↪ experimentales y el modelo
43 R=Coeficiente(2,1); %Extracción del valor de R2 de la matriz
44 X2= sum(((ks_optimizado(:,1)-q_exp)).^2)./q_exp; % Chi-cuadrado reducido
45 h = chi2gof(X2);
46
47 %% Tabla resumen de datos
48 display('Ajuste de parámetros')
49 fprintf('Parámetro \t Valor\n')
50 fprintf('%6s \t %3.2e\n','k_s',ks_optimo)
51 fprintf('%6s \t %6.3f\n','OF',FuncionObjetivo2)
52 fprintf('%6s \t %6.3f\n','R2',R)
53 fprintf('%6s \t %6.3f\n','X2',h)
54

```

```

53 %% Graficar modelos de concentración
54 figure
55 plot(t_span,ks_optimizado(:,1),t_span,q_exp,'bo')
56 legend('q Modelada','Location','best')
57 xlabel('Tiempo [min]')
58 ylabel('Concentración de colorante en adsorbente [mg/g]')
59 title('Modelo de reacción paso limitante: transferencia interna')
60 grid on
61 %%

```

```

1 Nombre del archivo: Sistema_ODE_2.m
2
3 %% Función que define el sistema de edos.
4 function dy = Sistema_ODE_2(~,y,D,P)
5
6 %% Nomenclatura
7 % D.ks= k_s
8
9 %% Función de Concentración en adsorbente en equilibrio
10 q_e = (P.qm*P.Ks*y(2))/((1-P.KL*y(2))*(1+(P.Ks-P.KL)*y(2)));
11
12 %% Difusión intraparticula-ODE
13 dy(1)=(D.ks*(q_e-y(1))); %dq/dt se obtiene por bibliografía
14 dy(2) = -(P.m/P.V)*dy(1); %dc/dt se obtiene por balance de masa
15 dy = dy';
16 end

```

```

1 Nombre del archivo: Llamar_funcion_2.m
2
3 %% Función que resuelve sistema de edos.
4
5 %% INPUT:
6 % ks: Coeficiente volumétrico de transferencia de masa en adsorbente
7 % P: Estructura de parámetros
8 % tspan: Vector de tiempo
9 % CI: Condiciones iniciales de concentraciones
10
11 %% OUTPUT
12 % y: resolución de EDO
13 function y = Llamar_funcion_2(ks,P,tspan,CI)
14
15 %%
16 D.ks = ks; %Se define a ks como parametro.
17
18 %% Se llama y resuelve el sistema de edos.
19 [~, y] = ode45(@(t,y) Sistema_ODE_2(t,y,D,P), tspan, CI);

```

```

1 Nombre del archivo: FuncionObjetivo_2.m
2
3 function OF = FuncionObjetivo_2 (D,P,tspan,Lllamar_funcion_2,CI,C_exp,q_exp)
4
5 %% INPUT:
6 % kr: Constante cinética
7 % tspan: vector de posición t
8 % Lllamar_funcion_2: Se declara esta función para que resuelva la EDO
9 % CI: Condiciones Iniciales
10 % C_exp: Concentraciones de colorante en solución experimentales
11 % q_exp: Concentraciones de colorante en adsorbente experimentales
12
13 %% OUTPUT
14 % OF: Función a minimizar para el ajuste de parámetros
15
16 %%
17 y =Lllamar_funcion_2(D,P,tspan,CI);
18 %%
19 q =y(:,1); % Vector de concentraciones de colorante en adsorbente
20 C=y(:,2); % vector de concentraciones de colorante en solución
21
22 %% Funciones a minimizar
23 OF1 = sum(((q-q_exp)).^2); %Función objetivo
24 OF2 = sum(((C-C_exp)./(C_exp)).^2); %Función objetivo
25
26 %% Suma
27 OF = (OF1+OF2);

```

III. Modelo de adsorción monocapa-multicapa

```
1 Nombre del archivo: MAIN_3.m
2
3 close all
4 clear all
5 clc
6 %% Modelo de adsorción monocapa-multicapa
7 % Vanessa Vargas Espinoza
8 % Paso limitante adsorción monocapa-multicapa
9
10 %% Datos experimentales
11 Datos_3 = load('Datos_3.txt'); % Se cargan los datos experimentales, deben estar en un
12 % archivo txt en la misma carpeta que los códigos.
13 t_span = Datos_3(:,1); % Tiempo de reacción [min]
14 C_exp = Datos_3(:,2); % Concentración de colorante en solución [mg/L]
15 q_exp = Datos_3(:,3); % Concentración de colorante en adsorbente [mg/g]
16 C0_exp = C_exp(1); % Concentración inicial de colorante en solución [mg/L]
17 q0_exp = q_exp(1); % Concentración inicial de colorante en adsorbente [mg/g]
18 CI = [q0_exp,C0_exp]; % Condiciones iniciales [mg/L]-[mg/g]
19 C_max = max(C_exp); % Concentración máxima de colorante en solución [mg/L]
20 q_max = max(q_exp); % Concentración máxima de colorante en adsorbente [mg/g]
21
22 %% Estructura de parámetros para constantes.
23 %% Parámetros teóricos
24 P.Ks = 1.063; % Constante de equilibrio de adsorción monocapa [L/mg]
25 P.Kl = 0.0017; % Constante de equilibrio de adsorción multicapa [L/mg]
26 P.q0 = q0_exp; % Concentración inicial de colorante en adsorbente [mg/g]
27 P.qm = 7.728; % Concentración de saturación de la monocapa [mg/g]
28 %% Parámetros experimentales
29 P.m = 0.3; % Masa de adsorbente [g]
30 P.V = 0.05; % Volumen de solución [L]
31
32 %% Adivinanza inicial
33 K = [9*10^-5, 1*10^-6]; % Adivinanza inicial para constantes]
34
35 %% Optimización
36 [k_optimo,FuncionObjetivo3] = fminsearch (@(k) FuncionObjetivo_3 (k,P,t_span,
37 % ↪ @Llamar_funcion_3,CI,C_exp,q_exp),K);
38 Condicion_inicial = Llamar_funcion_3(K,P,t_span,CI);
39 k_optimizado = Llamar_funcion_3(k_optimo,P,t_span,CI);
40
41 %% Evaluación del ajuste
42 Coeficiente=corrcoef(q_exp,k_optimizado(:,1)); %Coeficiente de correlación
43 R=Coeficiente(2,1); %Extracción del valor de R2 de la matriz
44 X2= sum(((k_optimizado(:,1)-q_exp)).^2)./q_exp; % Chi-cuadrado reducido
45 h = chi2gof(X2);
46
47 %% Tabla resumen de datos
48 display('Ajuste de parámetros')
49 fprintf('Parámetro \t Valor\n')
50 fprintf('%6s \t %3.2e\n','k_sa',k_optimo(1))
51 fprintf('%6s \t %3.2e\n','k_la',k_optimo(2))
52 fprintf('%6s \t %6.3f\n','OF',FuncionObjetivo3)
53 fprintf('%6s \t %6.3f\n','R2',R)
54 fprintf('%6s \t %6.3f\n','X2',h)
```



```

54
55 %% Graficar modelos de concentración
56 figure
57 plot(t_span,k_optimizado(:,1),t_span,q_exp,'bo')
58 legend('q Modelada','Location','best')
59 xlabel('Tiempo [min]')
60 ylabel('Concentración de colorante en adsorbente [mg/g]')
61 title('Modelo de reacción paso limitante: monocapa–multicapa')
62 grid on
63 %%

```

```

1 Nombre del archivo: Sistema_ODE_3.m
2
3 %% Función que define el sistema de edos.
4 function dy = Sistema_ODE_3(~,y,D,P)
5
6 %% Nomenclatura
7 % D.k(1) = k_as
8 % D.k(2) = k_al
9
10 %% Ley cinética monocapa–ODE
11 dy(1) = (D.k(1)*(P.qm-y(1))*y(2)) - ((D.k(1)/P.Ks)*y(1)) + (D.k(2)*y(2)*y(1)) - ((D.k(2)/P.Kl
    ↪ )*(y(1)-P.q0)); %dq/dt se obtiene por bibliografía
12 dy(2) = -(P.m/P.V)*dy(1); %dc/dt se obtiene por balance de masa
13 dy = dy';
14 end

```

```

1 Nombre del archivo: Llamar_funcion_3.m
2
3 %% Función que resuelve sistema de edos.
4
5 %% INPUT:
6 % k: Constante de velocidad de adsorción de monocapa–multicapa
7 % P: Estructura de parámetros
8 % tspan: Vector de tiempo
9 % CI: Condiciones iniciales de concentraciones
10
11 %% OUTPUT
12 % y: resolución de EDO
13 function y = Llamar_funcion_3(k,P,tspan,CI)
14 %%
15 D.k = k; %Se define k como parametro.
16
17 %% Se llama y resuelve el sistema de edos.
18 [~, y] = ode23s(@(t,y) Sistema_ODE_3(t,y,D,P), tspan, CI);

```

```

1 Nombre del archivo: FuncionObjetivo_3.m
2
3 function OF = FuncionObjetivo_3 (D,P,tspan,Lllamar_funcion_3,CI,C_exp,q_exp)
4
5 %% INPUT:
6 % D: Estructura del vector K
7 % tspan: vector de posición t
8 % Lllamar_funcion_3: Se declara esta función para que resuelva la EDO
9 % CI: Condiciones Iniciales
10 % C_exp: Concentraciones de colorante en solución experimentales
11 % q_exp: Concentraciones de colorante en adsorbente experimentales
12
13 %% OUTPUT
14 % OF: Función a minimizar para el ajuste de parámetros
15 %%
16 y =Lllamar_funcion_3(D,P,tspan,CI);
17 %%
18 q =y(:,1); % Vector de concentraciones de colorante en adsorbente
19 C=y(:,2); % vector de concentraciones de colorante en solución
20
21 %% Funciones a minimizar
22 OF1 = sum(((q-q_exp)).^2); %Función objetivo
23 OF2 = sum(((C-C_exp)./(C_exp)).^2); %Función objetivo
24
25 %% Suma
26 OF = (OF1+OF2);

```

B.2. Modelo continuo: Códigos de prueba

```
1 Nombre del archivo: MAIN_prueba.m
2
3 close all
4 clear all
5 clc
6 %% Modelo de adsorción transferencia externa
7 % Vanessa Vargas Espinoza
8 % Sistema de adsorción por membrana sumergida
9 %% Condiciones Iniciales
10 CI = zeros(11,1); %Vector vacío donde se incluyen las condiciones iniciales
11 CI(1:10)=0.00001; %Concentración inicial adsorbida en el PAC [mg/L]
12 CI(11)=3.87; %Concentración inicial de contaminantes en el reactor[mg/L]
13
14 %% Estructura de parámetros para constantes.
15 %% Parámetros de discretización de EDP
16 P.Ds = 4.709e-15; %Coeficiente de difusión de superficie [m^2/s]
17 P.kf= 6.399e-8; %Coeficiente de transferencia de masa externa [m/s]
18 P.C_PAC= 5; %Concentración de PAC en el reactor [g/L]
19 P.CapPAC=5.67; %Capacidad de adsorción de PAC [mg(TOC)/g(PAC)]
20 P.r = 0.1262; %Radio de la membrana[m]
21 P.N= 10; %Pasos en los que se discretiza de la EDP
22 P.ro=340; %Densidad aparente del PAC[kg/m^3]
23 %% Parámetros experimentales
24 t_span=(1:1200);
25 P.Am= 0.05; % Superficie de membrana [m^2]
26 P.Co = 3.87; % Concentración de contaminante en el tanque de alimentación [mg/L]
27 P.M = 10; % Peso de PAC [g]
28 P.V = 0.005; % Volumen de la solución [m^3]
29 P.Vm = 5.07e-07; % Volumen de membrana [m^3]
30 P.Q = 6.6e-07; % Caudal [m^3/s]
31 P.MCC = 5e-8; % Coeficiente de correlación
32 %% Resolución de EDO
33 y = Lllamar_funcion_prueba(P,t_span,CI); %Función auxiliar que resuelve el sistema de EDOS
34 %% Graficar modelos de concentración
35 figure
36 plot(t_span,y(:,11),'m')
37 legend('q Modelada')
38 xlabel('Tiempo [min]')
39 ylabel('Concentración de colorante en reactor [mg/L]')
40 title('Sistema de adsorción por membrana sumergida')
41 grid on
42 %%
```

```

1 Nombre del archivo: Sistema_ODE_NX1.m
2 %% Función que define el sistema de edos.
3 function dy = Sistema_ODE_NX1(~,y,P)
4 %%Discretización de Ecuación Diferencial parcial de la cinética de
5 %%adsorción del PAC
6 dy = zeros(11,1); %Vector donde se guardaran los valores de las ecuaciones
7 C= 0.15*P.Co; %Concentración de contaminante en la salida del reactor [mg/L]
8 %Se asume 85 % de eficiencia
9 Cs=0.15*P.CapPAC; %Concentración en la capa superior de las partículas de PAC [mg/L]
10 %Se asume que es un 15 % de la capacidad de adsorción.
11
12 Dr= P.r/(P.N-1);
13 dy(1)=P.Ds*(2/Dr^2)*(y(2)-y(1)); %dq/dt en i=1
14 dy(2)=P.Ds*(((y(3)-2*y(2)+y(1))/(Dr^2))+(y(3)-y(1))/(1*Dr^2)); %dq/dt en i=2
15 dy(3)=P.Ds*(((y(4)-2*y(3)+y(2))/(Dr^2))+(y(4)-y(2))/(2*Dr^2)); %dq/dt en i=3
16 dy(4)=P.Ds*(((y(5)-2*y(4)+y(3))/(Dr^2))+(y(5)-y(3))/(3*Dr^2)); %dq/dt en i=4
17 dy(5)=P.Ds*(((y(6)-2*y(5)+y(4))/(Dr^2))+(y(6)-y(4))/(4*Dr^2)); %dq/dt en i=5
18 dy(6)=P.Ds*(((y(7)-2*y(6)+y(5))/(Dr^2))+(y(7)-y(5))/(5*Dr^2)); %dq/dt en i=6
19 dy(7)=P.Ds*(((y(8)-2*y(7)+y(6))/(Dr^2))+(y(8)-y(6))/(6*Dr^2)); %dq/dt en i=7
20 dy(8)=P.Ds*(((y(9)-2*y(8)+y(7))/(Dr^2))+(y(9)-y(7))/(7*Dr^2)); %dq/dt en i=8
21 dy(9)=P.Ds*(((y(10)-2*y(9)+y(8))/(Dr^2))+(y(10)-y(8))/(8*Dr^2)); %dq/dt en i=9
22 dy(10)=(P.M*2*P.kf*(C-Cs)/(P.ro*Dr))*(1+1/(P.N-1))+2*P.Ds/(Dr^2)*(y(9)-y(10)); %dq/dt en i=
    ↪ N
23
24 %% Balance de masa
25 dqdt=sum(dy(1:10));
26 dy(11)=(P.Q/P.V)*(P.Co-y(11))-((P.M/P.V)*dqdt)-((P.Am/P.Vm)*P.MCC*y(11)); %dCb/dt se
    ↪ obtiene por bibliografía
27
28 end

```

```

1 Nombre del archivo: Llamar_funcion_prueba.m
2 %% Función que resuelve sistema de edos.
3 %% INPUT:
4 % P: Estructura de parámetros
5 % tspan: Vector de tiempo
6 % CI: Condiciones iniciales de concentraciones
7 %% OUTPUT
8 % y: resolución de EDO
9 function y = Llamar_funcion_prueba(P,tspan,CI)
10 %% Se llama y resuelve el sistema de edos.
11
12 [~, y] = ode23s(@(t,y) Sistema_ODE_NX1(t,y,P),tspan, CI);

```

B.3. Modelo continuo: Códigos para el ajuste de parámetros

```

1 Nombre del archivo: Main_4.m
2 close all
3 clear all
4 clc
5 %% Modelo de adsorción transferencia externa
6 % Vanessa Vargas Espinoza
7 % Sistema de adsorción por membrana sumergida
8 %% Datos experimentales
9 Datos_4 = load('Datos4.txt'); % Se cargan los datos experimentales, deben estar en un archivo txt en la
    ↪ misma carpeta que los códigos.
10 t_span = Datos_4(:,1); % Tiempo de reacción [min]
11 n_datos = length(t_span); % Numero de datos
12 Cb_exp = Datos_4(:,2); % Concentración experimental de contaminante en el reactor [mg/L]
13 q_exp = Datos_4(:,3); % Cantidad medida de contaminante adsorbida en una cantidad unitaria
    ↪ de adsorbente [mg/g]
14 Cb0_exp = Cb_exp(1); % Concentración inicial de contaminante en el reactor [mg/L]
15 q0_exp = q_exp(1); % Cantidad inicial medida de contaminante adsorbida en una cantidad
    ↪ unitaria de adsorbente [mg/g]
16 Cb_max = max(Cb_exp); % Concentración máxima de en el reactor [mg/L]
17 q_max = max(q_exp); % Concentración máxima de contaminante en adsorbente en una cantidad
    ↪ unitaria de adsorbente [mg/g]
18 %% Condiciones Iniciales
19 CI = zeros(11,1); %Se crea un vector vacío para incluir todas las CI
20 CI(1:10)=q_exp(1); %Concentración inicial adsorbida en el PAC [mg/L]
21 CI(11)=Cb_exp(1); %Concentración inicial de contaminantes en el reactor[mg/L]
22
23 %% Estructura de parámetros para constantes.
24 %% Parámetros de discretización de EDP
25 P.Ds = 4.709e-15; %Coeficiente de difusión de superficie [m2/s]
26 P.kf= 6.399e-8; %Coeficiente de transferencia de masa externa [m/s]
27 P.C_MXene= 5; %Concentración de MXene en el reactor [g/L]
28 P.CapMXene=5.67; %Capacidad de adsorción de MXene [mg/g]
29 P.r = 0.1262; %Radio de la membrana[m]
30 P.N= 10; %Pasos en los que se discretiza de la EDP
31 P.ro=340; %Densidad aparente del Mxene[kg/m3]
32 %% Parámetros experimentales
33 P.Am= 0.05; % Superficie de membrana [m2]
34 P.Co = 3.87; % Concentración de contaminante en el tanque de alimentación [mg/L]
35 P.M = 30; % Peso de MXene [g]
36 P.V = 0.005; % Volumen de la solución [m3]
37 P.Vm = 5.07e-07; % Volumen de membrana [m3]
38 P.Q = 6.6e-07; % Caudal [m3/s]
39 n_param = 12 ; % Cantidad de parámetros
40 %% Adivinanza inicial
41 MCC = 5e-8; % Adivinanza inicial para coeficiente de correlación
42
43 %% Optimizacion
44 [MCC_optimo, Error_cuadratico_medio] = fminsearch (@(MCC) ERRORCM_4(MCC,P,t_span,
    ↪ @Llamar_funcion_4,Cb_max,q_max,CI,Cb_exp,q_exp,n_datos,n_param),MCC);
45 Condicion_inicial = Llamar_funcion_4(MCC,P,t_span,CI);
46 MCC_optimizado = Llamar_funcion_4(MCC_optimo,P,t_span,CI);
47 %% Evaluación del ajuste

```

```

48 Coeficiente=corrcoef(Cb_exp,MCC_optimizado(:,11)); %Coeficiente de correlación entre datos
    ↪ experimentales y el modelo
49 R=Coeficiente(2,1); %Extracción del valor de R2 de la matriz
50
51 %% Tabla resumen de datos
52 display('Ajuste de parámetros')
53 fprintf('Parámetro \t Valor\n')
54 fprintf('%6s \t %3.2e\n','MCC',MCC_optimo)
55 fprintf('%6s \t %6.3f\n','ECM',Error_cuadratico_medio)
56 fprintf('%6s \t %6.3f\n','R2',R)
57
58 %% Graficar modelos de concentración
59 figure
60 plot(t_span,MCC_optimizado(:,11),t_span,Cb_exp,'bo')
61 legend('q Modelada','Location','best')
62 xlabel('Tiempo [min]')
63 ylabel('Concentración de colorante en adsorbente [mg/g]')
64 title('Sistema de adsorción por membrana sumergida')
65 grid on
66 %%

```

```

1 Nombre del archivo: Sistema_ODE_4.m
2 % Función que define el sistema de edos.
3 function dy = Sistema_ODE_4(~,y,D,P)
4 %%Discretización de Ecuación Diferencial parcial de la cinética de
5 %%adsorción del PAC
6 dy = zeros(11,1); %Vector donde se guardaran los valores de las ecuaciones
7 C= 0.15*P.Co; %Concentración de contaminante en la salida del reactor [mg/L]
8 %Se asume 85 % de eficiencia
9 Cs=0.15*P.CapMXene; %Concentración en la capa superior de las partículas de MXene [mg/L]
10 %Se asume que es un 15 % de la capacidad de adsorción de MXene
11
12 Dr= P.r/(P.N-1);
13 dy(1)=P.Ds*(2/Dr^2)*(y(2)-y(1)); %dq/dt en i=1
14 dy(2)=P.Ds*(((y(3)-2*y(2)+y(1))/(Dr^2)+(y(3)-y(1))/(1*Dr^2))); %dq/dt en i=2
15 dy(3)=P.Ds*(((y(4)-2*y(3)+y(2))/(Dr^2)+(y(4)-y(2))/(2*Dr^2))); %dq/dt en i=3
16 dy(4)=P.Ds*(((y(5)-2*y(4)+y(3))/(Dr^2)+(y(5)-y(3))/(3*Dr^2))); %dq/dt en i=4
17 dy(5)=P.Ds*(((y(6)-2*y(5)+y(4))/(Dr^2)+(y(6)-y(4))/(4*Dr^2))); %dq/dt en i=5
18 dy(6)=P.Ds*(((y(7)-2*y(6)+y(5))/(Dr^2)+(y(7)-y(5))/(5*Dr^2))); %dq/dt en i=6
19 dy(7)=P.Ds*(((y(8)-2*y(7)+y(6))/(Dr^2)+(y(8)-y(6))/(6*Dr^2))); %dq/dt en i=7
20 dy(8)=P.Ds*(((y(9)-2*y(8)+y(7))/(Dr^2)+(y(9)-y(7))/(7*Dr^2))); %dq/dt en i=8
21 dy(9)=P.Ds*(((y(10)-2*y(9)+y(8))/(Dr^2)+(y(10)-y(8))/(8*Dr^2))); %dq/dt en i=9
22 dy(10)=(P.M*2*P.kf*(C-Cs)/(P.ro*Dr))*(1+1/(P.N-1))+2*P.Ds/(Dr^2)*(y(9)-y(10)); %dq/dt en i=
    ↪ N
23
24
25
26 %% Balance de masa
27 dqdt=sum(dy(1:10));
28 dy(11)=((P.Q/P.V)*(P.Co-y(11))-((P.M/P.V)*dqdt)-(P.Am/P.Vm)*D.MCC*y(11)); %dCb/dt se
    ↪ obtiene por bibliografía
29
30 end

```

```

1 Nombre del archivo: Llamar_funcion_4.m
2
3 %% Función que resuelve sistema de edos.
4 %% INPUT:
5 % MCC: Coeficiente de correlación de membrana
6 % P: Estructura de parámetros
7 % tspan: Vector de tiempo
8 % CI: Condiciones iniciales de concentraciones
9 %% OUTPUT
10 % y: resolución de EDO
11 function y = Llamar_funcion_4(MCC,P,tspan,CI)
12 %%
13 D.MCC = MCC; %Se define a MCC como parametro.
14
15 %% Se llama y resuelve el sistema de edos.
16
17 [~, y] = ode23s(@Sistema_ODE_4(t,y,D,P), tspan, CI);

```

```

1 Nombre del archivo: ERRORCM_4.m
2
3 function E = ERRORCM_4(D,P,tspan,Llamar_funcion_4,q_max,Cb_max,CI,Cb_exp,q_exp,n_datos,
   ↪ n_param)
4 %% INPUT:
5 % MCC: Coeficiente de correlación de membrana
6 % tspan: vector de posición t
7 % Llamar_funcion: Se declara esta función para que resuelva la EDO
8 % C_max: Concentración máxima de colorante en solución
9 % q_max: Concentración máxima de colorante en adsorbente
10 % CI: Condiciones Iniciales
11 % C_exp: Concentraciones de colorante en solución experimentales
12 % q_exp: Concentraciones de colorante en adsorbente experimentales (X)
13 %% OUTPUT
14 % E: Suma de errores cuadráticos medios
15 %%
16 y=Llamar_funcion_4(D,P,tspan,CI);
17 %%
18 q=sum(y(1:10)); % Vector de concentraciones de colorante en adsorbente
19 Cb_max; % Concentración máxima de colorante en solución
20 q_max; % Concentración máxima de colorante en adsorbente
21 Cb=y(:,11)'; % vector de concentraciones de colorante en solución
22 n_datos; % Numero de datos
23 n_param; % Cantidad de parámetros
24 %%
25 EX =((q-q_exp)/q_max).^2;
26 EXT = (1/(n_datos-n_param))*sum(EX);
27 EP = ((Cb-Cb_exp)./(Cb_max)).^2;
28 EPT = (1/(n_datos-n_param))* sum(EP);
29 %% Error cuadrático medio
30 E = (EXT+EPT); %suma de errores cuadráticos medios

```