

# Comparación del ajuste de modelos matemáticos en la mineralización de paracetamol comercial en un reactor fotocatalítico solar tipo CPC a escala piloto

Moisés Altamar Licona, Rafael Merlano Castilla, & José Ángel Colina Márquez  
Universidad de Cartagena, Colombia.



**Para citaciones:** M. Altamar-Licona, R. Merlano-Castilla, J. Colina-Márquez, "Comparación del ajuste de modelos matemáticos en la mineralización de paracetamol comercial en un reactor fotocatalítico solar tipo CPC a escala piloto", *Ing-NOVA*, vol. 1, no. 2, pp. 152-167, Jul. 2022. <https://doi.org/10.32997/rin-2022-3999>

**Recibido:** 25 de octubre de 2021

**Revisado:** 19 de abril de 2022

**Aprobado:** 20 de abril de 2022

**Autor de correspondencia:**

Moisés Altamar Licona

[maltamarl@unicartagena.edu.co](mailto:maltamarl@unicartagena.edu.co)

**Editor:** Miguel Ángel Mueses. Universidad de Cartagena-Colombia.

**Copyright:** © 2022. Altamar Licona, M., Merlano Castilla, R., & Colina Márquez, K. Este es un artículo de acceso abierto, distribuido bajo los términos de la licencia <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> la cual permite el uso sin restricciones, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre y cuando que el original, el autor y la fuente sean acreditados.



## RESUMEN

Se plantea este estudio para determinar un modelo matemático que describa la cinética de degradación del paracetamol para su aplicación en reactores fotocatalíticos a gran escala, teniendo en cuenta, aspectos de diseño, estudio de emisión, y de cinética de reacción. A partir de un análisis de literatura de los modelos Generalizado, Zalazar, Ballari y Langmuir-Hinshelwood modificado, para elegir los más adecuados en función de su desempeño con otras sustancias, su error calculado, y parámetros ajustables; se estableció que los modelos adecuados para simular fueron L-H modificado y Generalizado. El valor de la tasa volumétrica global de absorción de fotones (OVRPA) para dar inicio a la simulación fue estimada con gráficos de la tasa volumétrica de absorción de fotones (VRPA) [3]. Se usó el módulo de simulación y evaluación de reactores fotocatalíticos computacional Photoreac V1.0 [2], con base a datos experimentales [1] para analizar la viabilidad de los modelos usando diferentes concentraciones (41,64; 87,6; 149,8 ppm). Se emplearon dos criterios de selección: análisis de dispersión de parámetros, y de residuales en una fórmula ponderada a: 70% para dispersión de parámetros y un 30% para análisis de residuales; resultando el modelo L-H modificado como el mejor.

**Palabras clave:** Paracetamol; TiO<sub>2</sub>-P25; Reactor CPC; Modelado matemático; Cinética.

## Comparison of the adjustment of mathematical models in the mineralization of commercial paracetamol in a solar photocatalytic reactor type CPC at pilot scale

### ABSTRACT

This study is proposed to determine a mathematical model that describes the degradation kinetics of paracetamol for its application in large-scale photocatalytic reactors, taking into account aspects of design, emission study, and reaction kinetics. From a literature analysis of the Generalized, Zalazar, Ballari, and Langmuir-Hinshelwood models, to choose the most suitable ones based on their performance with other substances, their calculated error, and adjustable parameters; it was established that the suitable models to simulate were the modified L-H, and the Generalized. The value of the overall volumetric rate of photon absorption (OVRPA) to start the simulation was estimated with graphs of the volumetric rate of photon absorption (VRPA) [3] The computational photocatalytic reactor simulation and

evaluation module Photoreac V1.0 was used [2], based on experimental data [1] to analyze the viability of the models using different concentrations (41.64; 87.6; 149.8 ppm). The two selection criteria were used: analysis of dispersion of parameters, and of residuals in a weighted formula: 70% for dispersion of parameters and 30% for analysis of residuals; resulting in the modified L-H model as the best.

**Keywords:** Paracetamol; TiO<sub>2</sub>-25; CPC reactor; Mathematical modeling; Kinetic.

## 1. INTRODUCCIÓN

La comparación de los modelos cinéticos mediante análisis y herramientas de simulación es necesaria para cualquier enfoque racional de degradación fotocatalítica que intente minimizar los esfuerzos, en tiempo, o dinero cuando se realizan montajes para los experimentos a escala piloto. El modelado y la simulación por computadora de reactores solares es imprescindible para el diseño, mejora y escalado de fotorreactores; lo cual tiene lugar a partir de la determinación de parámetros cinéticos para unas condiciones operativas establecidas, y así conseguir emplear el menor número de experimentos. Los modelos matemáticos en la fotocatalisis heterogénea permiten describir el rendimiento y las limitaciones del reactor fotocatalítico para este contaminante emergente, que a su vez son un punto de partida para el escalamiento y diseño del reactor. El estudio cinético parte de datos experimentales [1], los cuales se simularán por medio de modelos cinéticos tomados de la literatura; Generalizado [4], L-H modificado [5], Ballari [6], Zalazar [7], para luego ser comparados. Los modelos matemáticos permitieron describir la reducción de carbono orgánico total de paracetamol comercial en un reactor fotocatalítico solar tipo CPC a escala piloto. En primer lugar, el valor de la tasa volumétrica global de absorción de fotones (OVRPA) [4] necesaria para desarrollar las simulaciones de degradación de paracetamol de los modelos del estudio se tomó de Colina [3] para un albedo  $\omega=0,85$  carga de catalizador de 0,6 g/L y longitud del reactor de 12m, obteniendo un valor OVRPA de 4,87397186 W/m<sup>3</sup>. Luego, se empleó la OVRPA obtenida para simular la degradación de paracetamol de los datos experimentales con los modelos cinéticos mediante el módulo Photoreac V1.0. Se reportaron los parámetros cinéticos para cada uno de los modelos de estudio para realizar un análisis de desviación estándar como medida de dispersión, que determinó el grado de homogeneidad de los parámetros. Por otro lado, se llevó a cabo un análisis de residuales para determinar las desviaciones de cada modelo. Finalmente, se empleó un criterio cuantitativo para seleccionar el mejor de los modelos, tomando los promedios de desviaciones estándar y el promedio del análisis residual para cada modelo.

## 2. Materiales y Métodos

Se realizó una revisión literaria que culminó con la selección de un estudio en el cual mediante un proceso de fotocatalisis heterogénea se degradó paracetamol en un reactor CPC y se empleó modelado matemático para evaluar el rendimiento de la degradación a escala piloto, los autores de dicho trabajo suministraron los resultados experimentales de su estudio, de igual forma se seleccionó el software Photoreact V1.0 [2] que permite hacer una completa simulación de degradación de paracetamol empleando cuatro modelos cinéticos.

Se hizo una discusión sobre los modelos cinéticos incluidos en el software para identificar los aspectos que influyen en el ajuste satisfactorio de los mismos y la viabilidad de su implementación en el estudio de la degradación de paracetamol, es decir, el número de componentes con que ha sido probado, el tipo de reactor, el número de parámetros que emplea el modelo, los errores relativos, y la escala de la experimentación; con esto se seleccionaron el modelo de L-H modificado [5] y el modelo generalizado [4], posteriormente se utilizó el software Photoreact V1.0 [2] para desarrollar las simulaciones de degradación de paracetamol con los modelos cinéticos seleccionados que fueron adaptados a las condiciones en que fueron obtenidos los datos experimentales reportados por [1], es decir, la utilización de radiación solar, un reactor CPC semi-batch, régimen turbulento y empleando el catalizador en suspensión.

Se compararon los errores relativos de cada modelo para determinar cuáles exhiben los menores errores relativos. Además, se realizó un análisis de la desviación estándar y coeficiente de variación de los parámetros cinéticos de los modelos en cada simulación, con el objeto de estudiar la dispersión de dichos parámetros en función de la concentración inicial de contaminante.

Por último, se hizo un análisis de residuales para evaluar el ajuste real y la exactitud de cada modelo y se estimaron el error relativo y el coeficiente de variación de los parámetros para seleccionar el modelo de mejor ajuste. La Figura 1 resume la metodología implementada.

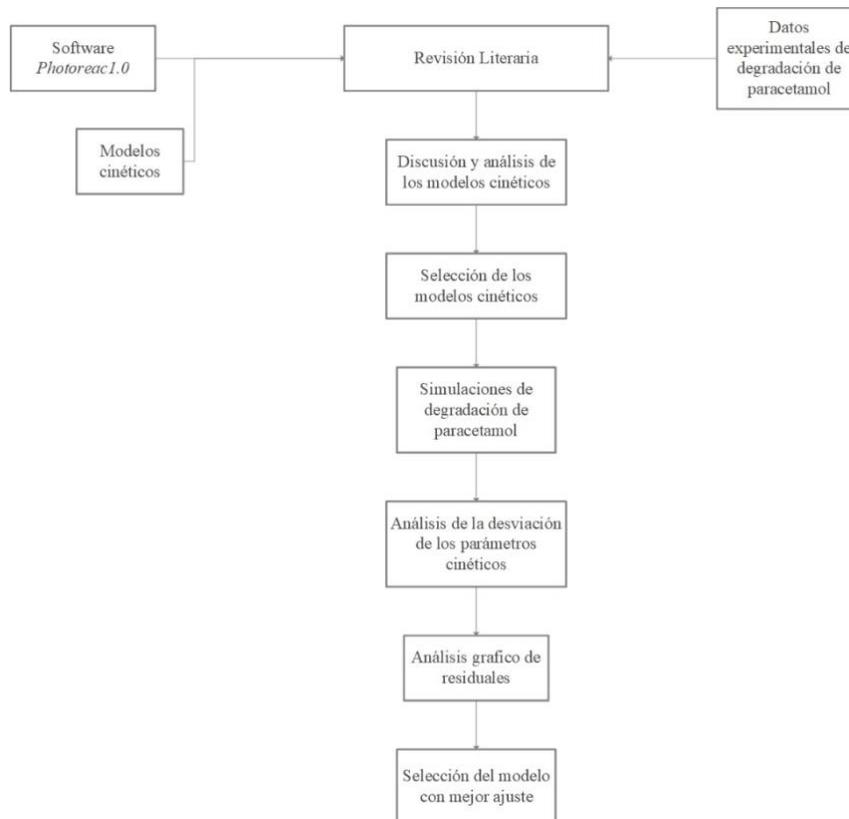


Figura 1. Resumen gráfico del método.

## 2.1. Comparación de resultados

Se compararon los ajustes de los modelos cinéticos estudiados con respecto a los resultados experimentales. A partir de estos resultados, se analizaron: la desviación estándar, el coeficiente de variación, promedio, límites, y la varianza de los parámetros cinéticos de los modelos en cada simulación. Esto se hizo con el objeto de estudiar la variación de dichos parámetros en función de la concentración inicial de contaminante. Además, se realizó un análisis de residuales para evaluar el ajuste real y la exactitud de cada modelo.

Para el análisis de variación de los parámetros en función de la concentración inicial se utilizaron las ecuaciones de varianza y desviación estándar.

$$\sigma^2 = \frac{\sum_1^N (x_i - \bar{X})^2}{N} \quad (1)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_1^N (x_i - \bar{X})^2}{N}} \quad (2)$$

Donde  $x$  es la variable sobre la que se busca calcular la varianza,  $x_i$  es la observación número  $i$  de la variable  $x$ ,  $N$  es el número de observaciones y  $\bar{X}$  es la media de la variable  $x$ .

Para el cálculo del coeficiente de variación se empleó la siguiente ecuación:

$$CV = \frac{\sigma_x}{|\bar{X}|} \quad (3)$$

Donde  $\sigma_x$  es la desviación típica de la variable  $x$  y  $|\bar{X}|$  es la medida de la variable  $x$  en valor absoluto con  $|\bar{X}| \neq 0$ .

Para realizar el análisis de residuales, inicialmente se llevó a cabo el cálculo de los residuos entre los datos experimentales y los calculados a partir de los modelos matemáticos en cada simulación, para lo cual se empleó la siguiente ecuación:

$$e_i = Y_i - \hat{Y}_i \quad (4)$$

Donde:  $e_i$  es el residuo,  $Y_i$  es el valor de la concentración experimental y  $\hat{Y}_i$  es el correspondiente valor de la concentración dada por el modelo y ajustado con la ecuación de regresión lineal. Por otro lado, el cálculo de los residuos estandarizados (ZRes) y los valores calculados estandarizados (ZPred) para verificar el supuesto de homocedasticidad en los residuos se realizó con las siguientes ecuaciones:

$$ZRes = \left| \frac{Y_i - \hat{Y}_i}{\sigma} \right| \quad (5)$$

$$ZPred = \frac{\hat{Y}_i}{\sigma} \quad (6)$$

Donde  $\sigma$  es la desviación estándar de la regresión en cada caso.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n}} \quad (7)$$

y  $n$  es el número de residuos.

El criterio de selección para el mejor modelo de ajuste fue determinado, a partir una ponderación al valor cuantitativo de los análisis residuales y paramétricos. Expresado por medio la siguiente ecuación:

$$\xi_{Modelo} = [(\bar{X}_{AnálisisResidual} \times 0,3) + (\bar{X}_{AnálisisParamétrico} \times 0,7)] \quad (8)$$

Donde  $\bar{X}$  en el primer término representa el valor medio del promedio de degradación en el análisis de residuales por modelo en cada caso de estudio, y para el segundo término  $\bar{X}$  representa el valor medio de las desviaciones estándar en el análisis paramétrico, y  $\xi_{Modelo}$  representa el criterio final de selección, que es el resultado de la ecuación para el modelo cinético correspondiente en el subíndice. Se optó por asignar un valor de referencia a los datos de valores medios, dando una mayor relevancia para el análisis paramétrico en orden del 70%, y en consecuencia una menor relevancia al análisis residual, de 30%. Esto debido a que, el análisis residual es una confirmación de la desviación de los rendimientos de la mineralización, donde se estima la variabilidad de las variables en función de axiomas estadísticos, que son 3 para este caso, de obligatorio cumplimiento. Estos axiomas se comprueban a partir de los datos obtenidos previamente de las iteraciones predictivas de los modelos para cada concentración. Aunque las gráficas de regresión sean ampliamente usadas en la literatura para determinar el comportamiento de la degradación catalítica, aplicar un análisis de residuos permite confirmar la desviación de estos datos de manera más concluyente [8]. Por lo general en los estudios foto catalíticos de degradación, es suficiente hallar el coeficiente de correlación para concluir la variabilidad entre variables para evaluar la exactitud. El ajuste de los parámetros es fundamental para lograr una representación predictiva fidedigna con respecto al desempeño de la reacción. Se establece pertinente considerar el análisis residual con un valor menor al del análisis de parámetros, porque este último expresa consideraciones esenciales e intrínsecas [4] que difieren entre cada modelo, por lo que una prematura indicación de desviación o no, es inequívoca y determinante; por tanto, la prioridad se otorga al análisis correspondiente a las características del modelo.

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1. Discusión del ajuste de los modelos

Los cuatro modelos cinéticos disponibles en el software Photoreac V1.0 y presentados en la Tabla 1 cuentan con evidencia de obtener buenos resultados en la predicción de la degradación de contaminantes emergentes.

Tabla 1. Modelos cinéticos

Modelos	Métodos Numéricos	Parámetros ajustables	Sustancia	% Error
Zalazar [10]	Método de ordenada discretas y Levenberg-Marquardt	$\phi^{eff}_g$ (mol/Einstein) $K_{kini}$ (mol · g <sup>2</sup> /cm <sup>9</sup> )	DCA [7]	13
Generalizado [9]	Método de Newton-Raphson optimizado con el método de Broyden	$\alpha_1$ (mol/m <sup>2</sup> · s) $K^{L-H}$ (m <sup>3</sup> /mol) $\phi^{eff}_g$ (mol/Einstein)	4-CP [4]	3,04
			Fenol [4]	2,7
			DCA [4]	1,25
			4-CP [4]	1,5
Ballari[2]	Método de ordenadas discretas y Levenberg-Marquardt	$\alpha_1$ ( $\frac{cm}{s}$ ) $\alpha_2$ (mols/Einstein · s)	DCA [6]	6,07
L-H modificado [3]		$K^{L-H}$ (L/mol) $K_{kini}$ (mol/L·s)	2,4	
			D+Diuron+Ametrina [5]	3,03
			Cipermetrina [9]	2,78
			Estradiol [10]	5
			Paracetamol [1]	3,15

Todas estas expresiones tienen sus propias características y limitaciones desde un punto de vista fenomenológico y numérico. Los modelos cinéticos basados en mecanismos de reacción utilizan dos constantes cinéticas específicas. El modelo de Zalazar y colaboradores [7] emplea la constante de velocidad cinética observable ( $K_{kini}$ ) que representa la dependencia de la velocidad de reacción con las concentraciones de oxígeno, contaminante y catalizador y el rendimiento cuántico primario ( $\phi^{eff}_g$ ), obtenido mediante estimación de parámetros y que corresponde exclusivamente a los procesos iniciales de la generación de pares electrón-hueco en la superficie del catalizador. El modelo de Ballari y colaboradores [6] emplea las constantes  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  que relacionan la concentración de los sitios activos, las constantes cinéticas de las reacciones de mineralización primaria e intermedias y el campo cuántico efectivo primario. Estos modelos no han sido evaluados en reactores tipo CPC o para la degradación de paracetamol en general, sino principalmente han sido empleados a escala laboratorio.

Por otro lado, el modelo de Langmuir-Hinshelwood modificado [3] utiliza una constante asociada a la adsorción de los contaminantes en la superficie del catalizador ( $K^{L-H}$ ) y una constante de velocidad cinética ( $K_{kini}$ ), ambas son independientes a la absorción de energía, este modelo utiliza el mecanismo común de absorción física de Langmuir que señala que los contaminantes generan únicamente una capa de espesor mono-molecular sobre la superficie del catalizador, y asume implícitamente que el equilibrio de adsorción/desorción se mantiene tanto en condiciones de oscuridad como de irradiación.

El modelo generalizado [4] es el único de los cuatro modelos integrados en el software que emplea tres parámetros:  $\alpha_1$ ,  $K^{L-H}$  y  $\phi^{eff}_g$  que representan respectivamente la constante cinética de reacción, la constante de absorción del modelo L-H y el campo cuántico efectivo, todas independientes del flujo luminoso y estrechamente relacionadas a una matriz de agua específica, el modelo utiliza el mecanismo generalizado basado en el ataque de radicales hidroxilos y es por tanto uno de los modelos cinéticos

más avanzados para la degradación de contaminantes en aplicaciones solares, además puede ser simplificado según se requiera como un modelo de pseudo primer orden en el que sus constantes sean dependientes del flujo lumínico y también para acoplar la expresión de LVRPA, esto permite que pueda adaptarse a diversas condiciones de operación y multitud de sustancias, y explica por tanto el ajuste satisfactorio entre los datos predichos por el modelo y los datos experimentales de mineralización presentados en varios estudios.

La selección de los modelos se realizó en base al número de sustancias con que han sido probados, el tipo de reactor en que se han adelantado las pruebas experimentales, el número de parámetros, los errores relativos reportados y la escala de la experimentación. De esta forma se seleccionaron el modelo generalizado [4] y el modelo de L-H modificado [5] para realizar su comparación en la degradación de paracetamol comercial. Descartando los modelos propuestos por Zalazar y colaboradores [7], y Ballari y colaboradores [6] al no haber literatura reportada de estos modelos originalmente desarrollados en escala laboratorio, para escala piloto empleando reactores CPC o radiación solar, a esto se suma el limitado número de sustancias con que se han probado y los mayores errores en los estudios publicados.

### 3.2. Evaluación del ajuste de los modelos

#### 3.2.1. Modelo de emisión y absorción de fotones

El valor de la tasa volumétrica global de absorción de fotones (OVRPA) necesaria para desarrollar las simulaciones de degradación de paracetamol empleando los modelos cinéticos bajo estudio fue estimada de los gráficos de la tasa volumétrica de absorción de fotones (VRPA) [3], para un albedo  $\omega = 0,85$  carga de catalizador de 0,6 g/L y longitud del reactor de 12 m el valor de la OVRPA es 4,87397186 W/m<sup>3</sup>.

#### 3.2.2. Ajuste de los modelos cinéticos

##### 3.2.2.1 Desempeño de los modelos cinéticos en la degradación TOC de paracetamol comercial a 41.64 ppm de concentración inicial (Primer caso de estudio)

Esta simulación fue hecha con 41,64 ppm de concentración inicial de paracetamol comercial, caudal de 30,66 L/min, carga de catalizador de 0,6 g/L, radiación incidente de 30 W/m<sup>2</sup>, radio y longitud del reactor de 0,0165 y 12 m respectivamente, volumen del reactor de 0,01026358 m<sup>3</sup> y volumen total de 0,02 m<sup>3</sup>.

**Tabla 2.** R<sup>2</sup> y parámetros de los modelos en la degradación de Paracetamol comercial con 41.64 ppm de C<sub>0</sub>.

Modelo cinético	Parámetros	R <sup>2</sup>	%Error	
L-H modificado [3]	$K_{Kin}$	$7.4967 \times 10^{-6}$	0.86154	
	$K_{LH}$	0.069884		19.22
Generalizado [9]	$\alpha_1$	0.00023738	0.91243	
	$K_{LH}$	0.13494		19.80
	$\Phi_g$	0.00026866		

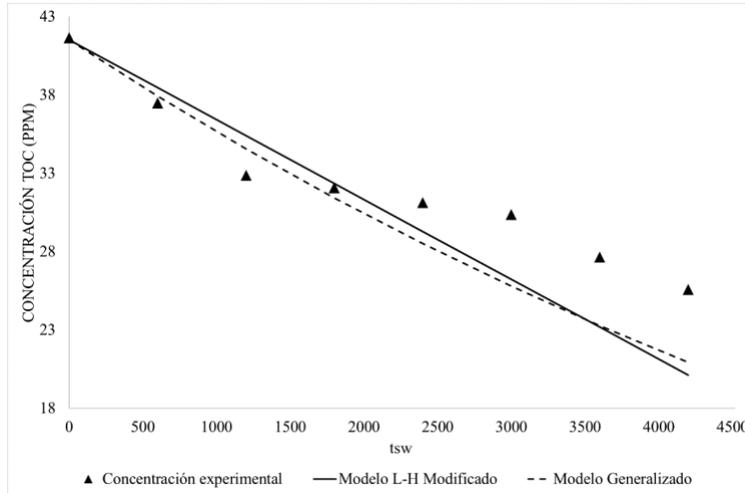


Figura 2. Desempeño de la degradación TOC de paracetamol comercial 41.64 ppm (Experimental Vs modelos).

### 3.2.2.2 Desempeño de los modelos cinéticos en la degradación TOC de paracetamol comercial a 87.6 ppm de concentración inicial (Segundo caso de estudio)

Esta simulación fue hecha con 87,6 ppm de concentración inicial de paracetamol comercial, caudal de 30,66 L/min, carga de catalizador de 0,6 g/L, radiación incidente de 30 W/m<sup>2</sup>, radio y longitud del reactor de 0,0165 y 12 m respectivamente, volumen del reactor de 0,01026358 m<sup>3</sup> y volumen total de 0,02 m<sup>3</sup>.

Tabla 3. R<sup>2</sup> y parámetros de los modelos en la degradación de Paracetamol comercial con 87.6 ppm de CO.

Modelo cinético	Parámetros	R <sup>2</sup>	%Error
L-H modificado [3]	$K_{Kin}$	$8.8461 \times 10^{-6}$	0.94782
	$K_{LH}$	0.082755	
Generalizado [9]	$\alpha_1$	$1.7903 \times 10^{-7}$	0.94345
	$K_{LH}$	1.6123	
	$\Phi_g$	0.00024255	

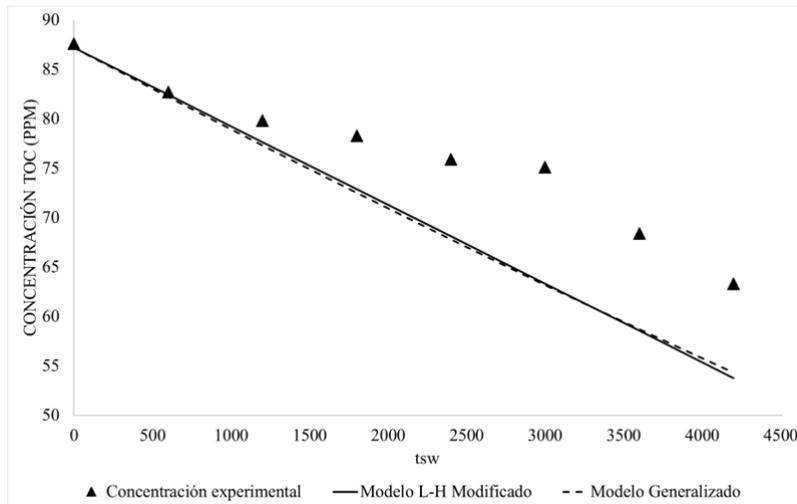


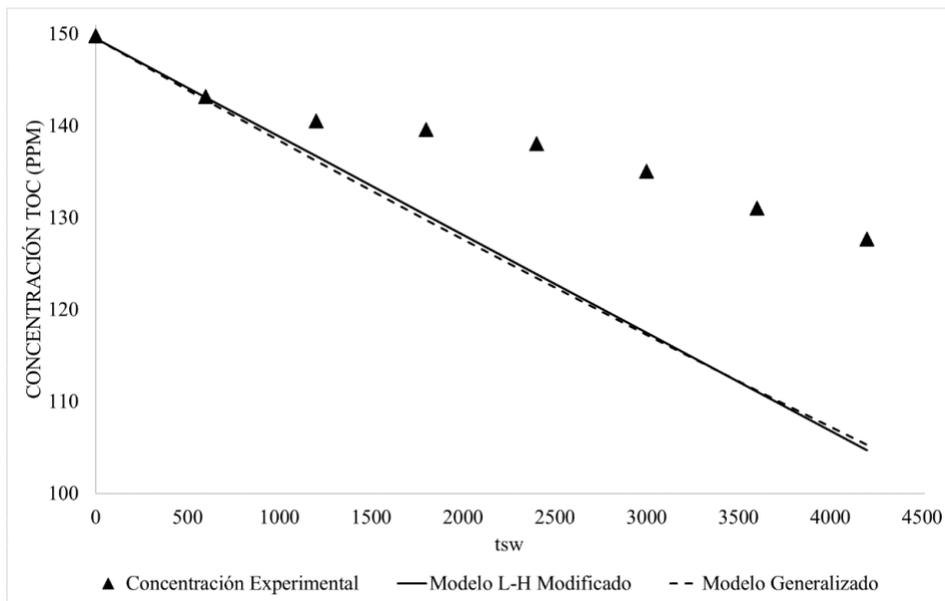
Figura 3. Desempeño de la degradación TOC de paracetamol comercial 87.6 ppm (Experimental Vs modelos).

### 3.2.2.3 Desempeño de los modelos cinéticos en la degradación TOC de paracetamol comercial a 149.8 ppm de concentración inicial (Tercer caso de estudio)

Esta simulación fue hecha con 149,8 ppm de concentración inicial de paracetamol comercial, caudal de 30,66 L/min, carga de catalizador de 0,6 g/L, radiación incidente de 30 W/m<sup>2</sup>, radio y longitud del reactor de 0,0165 y 12 m respectivamente, volumen del reactor de 0,01026358 m<sup>3</sup> y volumen total de 0,02 m<sup>3</sup>.

**Tabla 4.** R<sup>2</sup> y parámetros de los modelos en la degradación de Paracetamol comercial con 149.8 ppm de C<sub>0</sub>.

Modelo cinético	Parámetros	R <sup>2</sup>	%Error
L-H modificado [3]	$K_{kin}$	$9.6597 \times 10^{-6}$	0.93262
	$K_{LH}$	0.090197	
Generalizado [9]	$\alpha_1$	$4.83 \times 10^{-5}$	0.93835
	$K_{LH}$	0.076289	
	$\Phi_g$	0.0002334	



**Figura 4.** Desempeño de la degradación TOC de paracetamol comercial 149.8 ppm (Experimental Vs modelos).

### 3.3. Análisis de parámetros cinéticos

**Tabla 5.** Parámetros cinéticos de los modelos durante el primer, segundo y tercer caso de estudio.

Modelos	Parámetros cinéticos	1º Caso de estudio	2º Caso de estudio	3º Caso de estudio
Generalizado [9]	$\phi_g^{eff}$	0,00026866	0,00024255	0,0002334
	$K^{L-H}$	0,13494	1,6123	0,076289
	$\alpha_1$	0,00023738	$1,7903 \times 10^{-7}$	0,0000483
L-H modificado [3]	$K_{kini}$	0,069884	0,082755	0,090197
	$K^{L-H}$	$7,4967 \times 10^{-6}$	$8,8461 \times 10^{-6}$	$9,6597 \times 10^{-6}$

**Tabla 6.** Desviación estándar, coeficiente de variación, promedio, límites, y varianza de los parámetros cinéticos de cada modelo durante los tres casos de estudio.

Modelos cinéticos	Parámetros cinéticos	Límite superior	Límite inferior	Promedio	Varianza	Desviación estándar	Coeficiente de variación
Generalizado [9]	$\phi^{eff}_g$	2,6866x10 <sup>-4</sup>	2,334x10 <sup>-4</sup>	2,48203x10 <sup>-4</sup>	2,231914x10 <sup>-10</sup>	1,49396x10 <sup>-5</sup>	0,060190933
	$K^{L-H}$	1,6123	0,076289	0,607843	0,5050403	0,710661843	1,169153619
	$\alpha_1$	2,3738x10 <sup>-4</sup>	1,7903x10 <sup>-7</sup>	9,52863 x10 <sup>-5</sup>	1,048124x10 <sup>-8</sup>	1,02378x10 <sup>-4</sup>	1,07442401
L-H modificado [3]	$K_{kini}$	0,090197	0,069884	0,08094533	7,040711 x10 <sup>-5</sup>	8,390894x10 <sup>-5</sup>	0,103661249
	$K^{L-H}$	9,6597x10 <sup>-6</sup>	7,4967x10 <sup>-6</sup>	8,6675x10 <sup>-6</sup>	7,9571x10 <sup>-13</sup>	8,92026x10 <sup>-7</sup>	0,102916187

Los parámetros cinéticos que reportaron mayor desviación fueron los del modelo generalizado,  $K^{L-H}$ , y  $\alpha_1$  los cuales obtuvieron coeficientes de desviación de 117%, 107% respectivamente (Tabla 6) guardando distancias significativas entre los límites superior e inferior, es decir entre el primer y último caso de estudio. Esto indica que no hubo un buen ajuste usando los mencionados modelos respecto a los datos experimentales, evidentemente hubo bastante distancia entre los límites superiores e inferiores de los parámetros reportados por simulación. Los dos parámetros del modelo L-H modificado obtuvieron simultáneamente coeficientes de variación de 10%, en consecuencia, es el modelo que mejor ajusto los parámetros cinéticos al tener la menor desviación entre los tres casos de estudio.

A pesar de la gran desviación en dos de sus parámetros, el modelo generalizado reporta un buen resultado respecto a su parámetro especial, el rendimiento cuántico efectivo  $\phi^{eff}_g$  con un error del 6%. Además del enfoque hidrodinámico, que ambos modelos comparten para su estructuración, emplean la ecuación Langmuir-Hinshelwood devenida en parámetro para ambos modelos que para este caso no convergen en resultados de poca desviación.

### 3.4. Análisis gráfico de residuales

A continuación, se presentan los gráficos de dispersión de residuales de concentración de los modelos cinéticos estudiados.

#### 3.4.1. Gráficos de residuales

Residuales de concentración en la degradación TOC de paracetamol comercial a 41.64 ppm de C0.

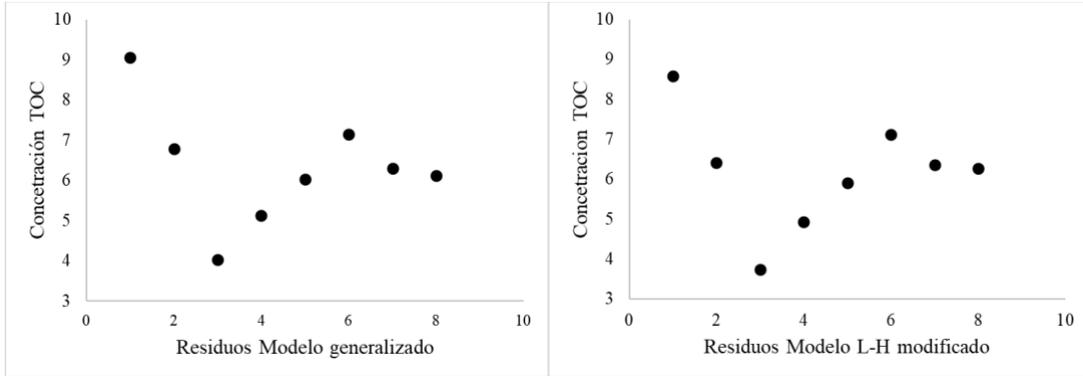


Figura 5. Gráficos de dispersión residual de la concentración.

Residuales de concentración en la degradación TOC de paracetamol comercial a 87.6 ppm de C0.

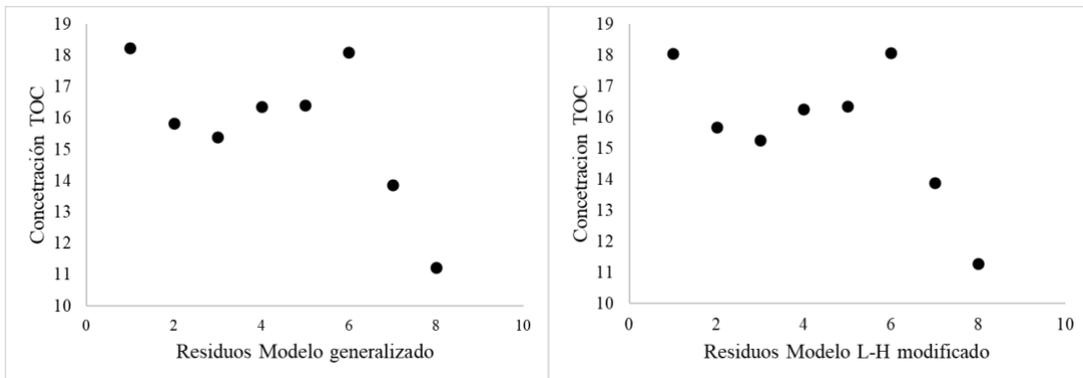


Figura 6. Gráficos de dispersión residual de la concentración.

Residuales de concentración en la degradación TOC de paracetamol comercial a 149.8 ppm de C0.

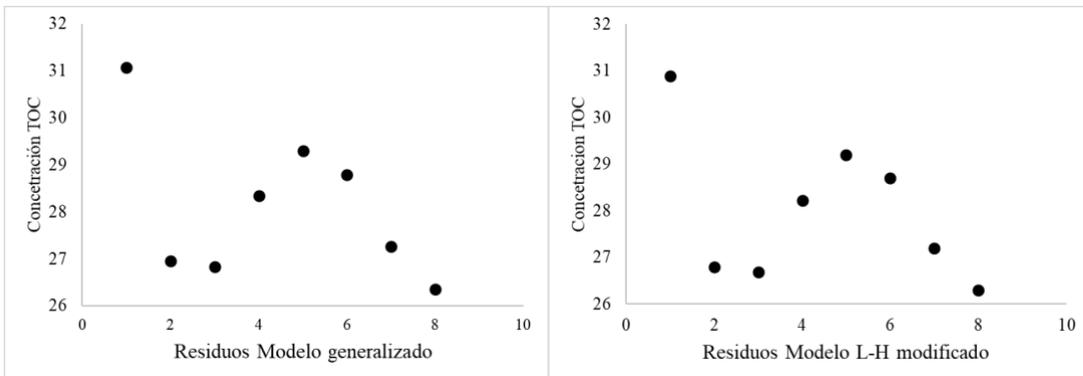


Figura 7. Gráficos de dispersión residual de la concentración.

A continuación, se presenta el gráfico de dispersión de residuales en línea recta en función de la energía acumulada de la degradación de Paracetamol comercial con concentraciones iniciales de 41.64, 87.6 y 149.8 ppm.

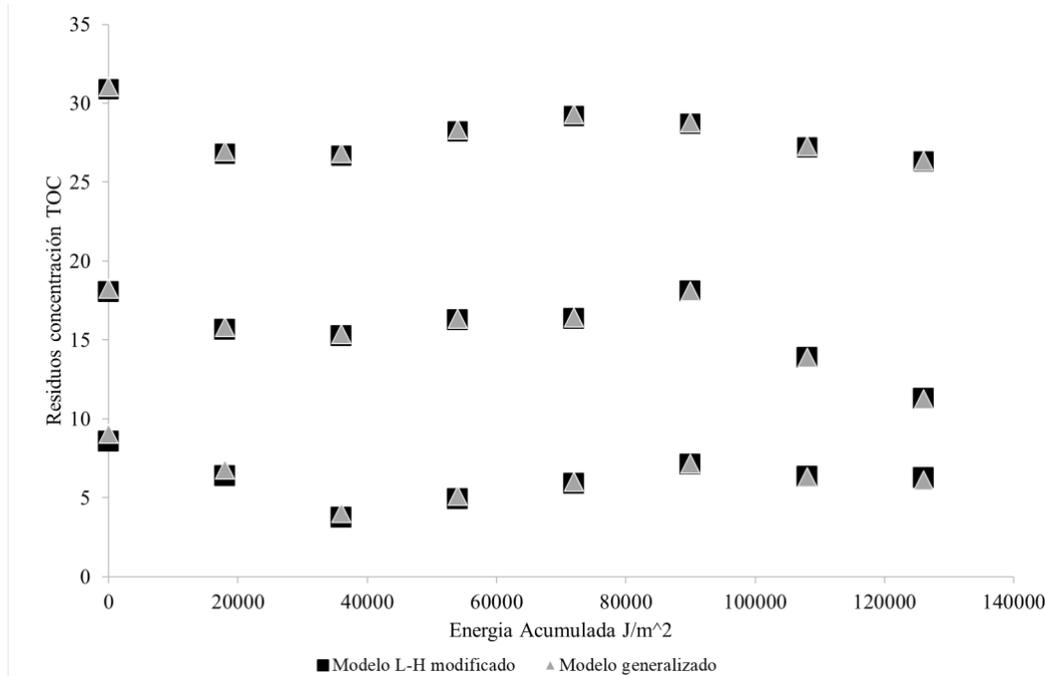


Figura 8. Gráficos de dispersión de residuos en línea recta.

Los anteriores gráficos de dispersión de residuos de concentración de los modelos cinéticos estudiados en cada caso de estudio, no muestran variaciones significativas ni discrepancias mayores que posibiliten diferenciarlos en análisis individuales, esto puede ser observado con mayor claridad en la Figura 8. Dicho esto, es evidente que las conclusiones y deducciones para un modelo cinético en un caso de estudio determinado pueden aplicarse sin mayores consecuencias al otro modelo cinético en el mismo.

Ahora bien, para decir que los modelos matemáticos se ajustan satisfactoriamente a los datos experimentales, los residuos deben cumplir con tres supuestos: tener una distribución aproximadamente normal, es decir, con una media de cero, tener una varianza constante u homocedasticidad, y ser independientes unos de otros a lo largo del tiempo, la evaluación de estos supuestos mediante técnicas gráficas y estadísticas es fundamentalmente el propósito de este análisis.

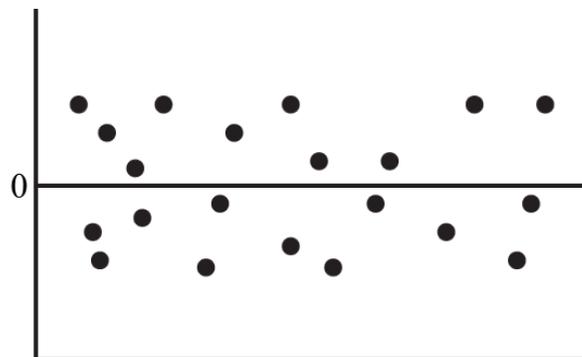


Figura 9. Comportamiento ideal de los residuos, en la imagen no se aprecian valores atípicos, tendencias ni ningún patrón obvio, por el contrario, enseña una distribución de los residuos aleatoria alrededor de la línea central de 0, este patrón es el indicativo de que un modelo proporciona un ajuste decente a los datos experimentales.

El primer supuesto que se debe evaluar es que los residuos presenten una distribución normal, si esto sucede los residuos deben aparecer como una nube de puntos con distribución aleatoria alrededor de la línea central de cero y tener una media de 0 o un valor muy cercano, en la Figura 8. se puede observar de manera clara que la totalidad de los residuos de concentración de los modelos cinéticos se sitúan por encima del 0 y que ninguno toma valores negativos, por tanto, es imposible que la media de los residuos de los modelos estudiados en la totalidad de casos de estudio se acerque al valor 0, de acuerdo con el método de la teoría del análisis residual, los puntos dispersos en los diagramas residuales estándar de todos los modelos de regresión lineal tienen tendencias parabólicas, lo que indica que todos los modelos de regresión lineal no pueden ajustarse completamente a los datos experimentales [11], con esto se tiene la plena certeza de que los residuos en ningún caso presentan una distribución normal.

Para verificar el supuesto de homocedasticidad en los residuos se procedió a realizar el diagrama de dispersión de los residuos estandarizados (ZRes) vs los valores calculados estandarizados (ZPred) de cada modelo cinético en los tres casos de estudio, si la varianza es constante la nube de puntos resultante en cada caso no debe revelar ningún patrón específico.

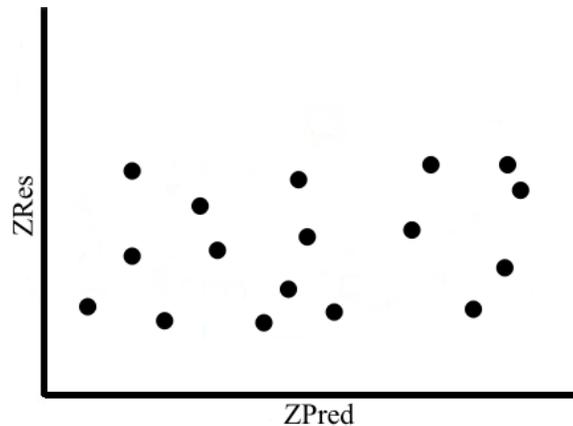


Figura 10. Comportamiento ideal de la nube de puntos en el gráfico de dispersión ZRes vs ZPred.

A continuación, se presentan los gráficos de dispersión ZRes vs ZPred de los modelos cinéticos en los tres casos de estudio.

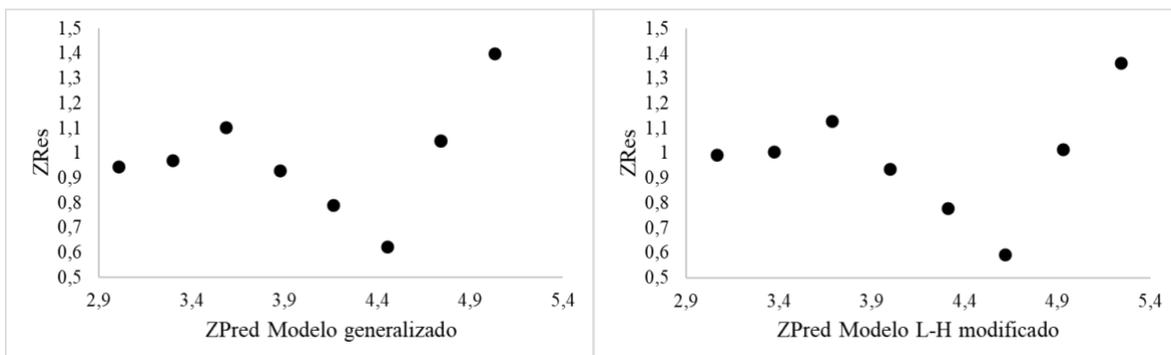
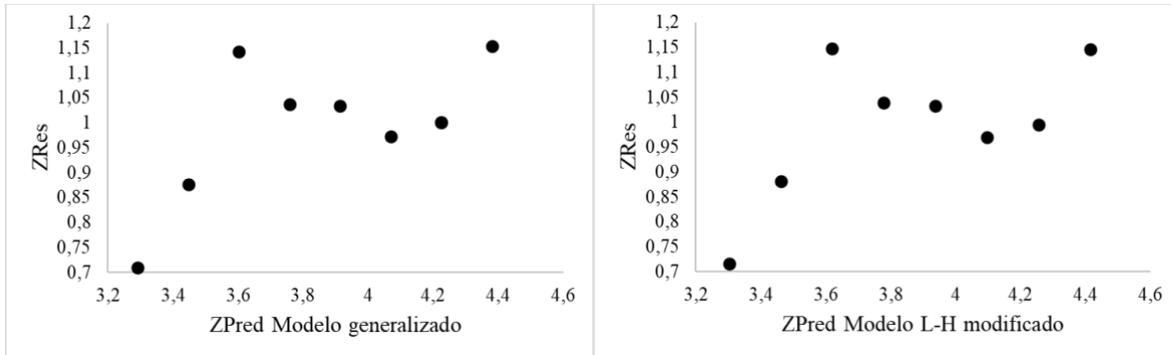
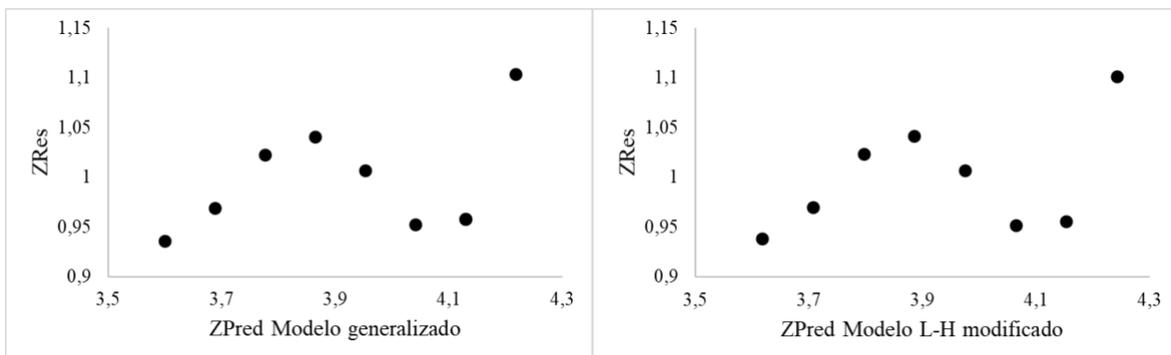


Figura 11. Gráficos de dispersión ZRes vs ZPred de los modelos en la degradación de paracetamol comercial con 41.64 ppm de CO.



**Figura 12.** Gráficos de dispersión ZRes vs ZPred de los modelos en la segunda degradación de paracetamol comercial con 87.6 ppm de C0.



**Figura 13.** Gráficos de dispersión ZRes vs ZPred de los modelos en la degradación de paracetamol comercial con 149.8 ppm de C0.

En los gráficos es evidente que la nube de puntos en todos los casos presenta un patrón muy específico, por tanto, la varianza de los residuos de concentración dada por los modelos cinéticos bajo estudio no es constante. Por otro lado, debido a que las observaciones experimentales están ordenadas en el tiempo y son independientes por la propia naturaleza de la toma de datos, los residuos exhiben ser independientes unos de otros a lo largo del tiempo.

Todo lo anterior demuestra que se incumple con dos de los supuestos y en consecuencia, no existe un ajuste adecuado entre los modelos cinéticos y los datos experimentales, además los gráficos de dispersión presentados muestran que los residuos se separan del 0 de forma sistemática conforme aumenta la concentración inicial de contaminante y que en todos los casos se da una contracción o dispersión de la nube de puntos en lo que constituye una tendencia, por tanto, los modelos en los 3 casos de estudio reflejan problemas de tendencia, además en ningún caso se exhibe una dispersión de residuos aleatoria alrededor de la línea central del 0, de lo anterior se puede concluir que en ningún caso se presenta un comportamiento correcto en la dispersión de residuos y que todos sugieren un sesgo entre los valores de los modelos y los datos experimentales.

Los problemas de tendencia en la totalidad de los modelos utilizados en la predicción de la degradación de paracetamol comercial, sugieren que la relación de las variables estudiadas no es la indicada, que es necesario el empleo de parámetros de mayor orden, la adición de nuevas variables o incluir términos de

interacción entre las mismas, esto debería describir mejor la degradación de paracetamol por parte los modelos.

#### 4. Conclusiones

Para comparar el ajuste de los modelos matemáticos en la degradación de paracetamol comercial se analizaron las condiciones y los parámetros que influyen en el ajuste satisfactorio de los modelos incluidos en Photoreac V1.0, con ello se seleccionaron dos modelos cinéticos: El modelo generalizado y el modelo L-H modificado [3] para realizar las simulaciones de degradación en el software.

De acuerdo con los resultados obtenidos de las simulaciones y los gráficos de dispersión de residuales, es correcto afirmar que no existe una diferencia significativa entre los resultados de degradación arrojados por cada modelo en cada caso de estudio.

Se estructuró un criterio estandarizado para formular un análisis gráfico de residuales aplicado a fotocatalisis heterogénea, que permite analizar las distribuciones residuales y evaluar el ajuste y la validez de los modelos cinéticos. Con este análisis se estableció que no hubo ningún modelo en los tres casos de estudio que presentara un correcto comportamiento en la dispersión de los residuales, en consecuencia, los modelos estudiados presentaron un ajuste inadecuado frente a los datos experimentales. Que no existiera una diferencia evidente entre los resultados de la simulación de degradación de los dos modelos y mucho más el hecho de que no se ajustaran satisfactoriamente a los datos experimentales constituyen resultados inesperados para esta investigación.

Finalmente se estableció una medida ponderada de la "desviación" del modelo respecto a los datos experimentales mediante una relación entre el error relativo y el coeficiente de variación, asignando para los dos: Un valor de 30% y 70%, respectivamente. A partir de estas relaciones se encontró que el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el modelo L-H modificado, ya que obtuvo el menor número de la comparación entre las relaciones, lo cual a su vez es también indicador de una mayor cercanía cuantitativa a los datos experimentales  $\xi_{L-H\text{modificado}} = 5,049574691 < \xi_{\text{Generalizado}} = 5,549972229$ . estudiados presentaron un ajuste inadecuado frente a los datos.

#### Referencias

- [1] D. R. Castilla-Caballero, F. Machuca-Martínez, C. Bustillo-Lecompte, and J. Colina-Márquez, "Photocatalytic Degradation of Commercial Acetaminophen: Evaluation, Modeling, and Scaling-Up of Photoreactors," *Catalysts*, vol. 8, 2018, doi: 10.3390/catal8050179
- [2] R. Acosta-Herazo, B. Cañaveral-Velásquez, K. Pérez-Giraldo, M. A. Mueses, M. H. Pinzón-Cárdenas, and F. Machuca-Martínez, "A MATLAB-Based Application for Modeling and Simulation of Solar Slurry Photocatalytic Reactors for Environmental Applications," *Water*, vol. 12, no. 8, 2020, doi: 10.3390/w12082196
- [3] J. Colina-Márquez, F. Machuca-Martínez, and G. L. Puma, "Radiation Absorption and Optimization of Solar Photocatalytic Reactors for Environmental Applications," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 13, pp. 5112–5120,

Jul. 2010, doi: 10.1021/es100130h

- [4] M. A. Mueses, F. Machuca-Martínez, and G. Li Puma, "Effective quantum yield and reaction rate model for evaluation of photocatalytic degradation of water contaminants in heterogeneous pilot-scale solar photoreactors," *Chem. Eng. J.*, vol. 215–216, pp. 937–947, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.076>
- [5] J. Colina-Márquez, F. Machuca-Martínez, and G. Puma, "Photocatalytic Mineralization of Commercial Herbicides in a Pilot-Scale Solar CPC Reactor: Photoreactor Modeling and Reaction Kinetics Constants Independent of Radiation Field," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, pp. 8953–8960, 2009, doi: 10.1021/es902004b
- [6] M. de los Milagros Ballari, O. O. Alfano, and A. E. Cassano, "Photocatalytic Degradation of Dichloroacetic Acid. A Kinetic Study with a Mechanistically Based Reaction Model," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 4, pp. 1847–1858, Feb. 2009, doi: 10.1021/ie801194f
- [7] C. S. Zalazar, R. L. Romero, C. A. Martín, and A. E. Cassano, "Photocatalytic intrinsic reaction kinetics I: Mineralization of dichloroacetic acid," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, no. 19, pp. 5240–5254, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.04.050>
- [8] M. Feilizadeh, M. Rahimi, S. M. Zakeri, N. Mahinpey, M. Vossoughi, and M. Qanbarzadeh, "Individual and interaction effects of operating parameters on the photocatalytic degradation under visible light illumination: Response surface methodological approach," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 95, Feb. 2017, doi: 10.1002/cjce.22808
- [9] J. Colina-Márquez and J. Marrugo-Negrete, "Degradación fotocatalítica solar de cipermetrina comercial usada en el baño de ganado," *Ciencias e Ing. al Día*, vol. 7, pp. 41–542357, Jan. 2012.
- [10] J. Colina-Márquez, G. Puma, and F. Machuca-Martínez, "Modeling the Photocatalytic Mineralization in Water of Commercial Formulation of Estrogens 17- $\beta$  Estradiol (E2) and Nomegestrol Acetate in Contraceptive Pills in a Solar Powered Compound Parabolic Collector," *Molecules*, vol. 20, p. 13354, 2015, doi: 10.3390/molecules200713354
- [11] S. Li, B. Mo, K. Wang, G. Xiao, and P. Zhang, "Nonlinear prediction modeling of surface quality during laser powder bed fusion of mixed powder of diamond and Ni-Cr alloy based on residual analysis," *Opt. Laser Technol.*, vol. 151, p. 107980, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.107980>