

UNIVERSIDAD DE CUENCA



Facultad de Ciencias Químicas
Carrera de Ingeniería Química

“Estudio de la influencia de las variables operacionales en la adsorción de fármacos sobre residuos vegetales aplicando diseño experimental multivariante”

Trabajo de titulación previo a la
obtención del Título de Ingeniero
Químico.

AUTORES:

Christian Guillermo Barros Tenecora

C.I: 0105320717

Pedro Diego Quiroz Ortiz

C.I: 0104704358

TUTORA:

Ing. María Eulalia Peñafiel Tenorio Mgt.

C.I: 0102608197

CUENCA – ECUADOR

09/04/2019



RESUMEN

El presente trabajo de titulación forma parte del proyecto de Investigación presentado a la DIUC de la Universidad de Cuenca, mismo que lleva por nombre “Evaluación de contaminantes emergentes presentes en las aguas residuales de Ucubamba y su eliminación por biosorción y fitoremediación”, aportando el estudio de la influencia de las variables operacionales en la adsorción de fármacos sobre residuos vegetales aplicando diseño experimental multivariante.

En primer lugar, se desarrolló el diseño factorial completo 2^3 , para tres variables o factores a manipularse, la concentración inicial del fármaco, temperatura y tiempo de contacto, a su vez se mantuvo fijas los factores Cantidad de biomasa (*según el fármaco*), pH 6 y velocidad de agitación a 150 rpm. El proceso matemático y la interacción de los factores se realizó en el software Minitab, para determinar una ecuación que modele el comportamiento de adsorción.

Los resultados de las pruebas de diseño experimental se reflejan en ecuaciones polinomiales de simulación de comportamiento durante un proceso de adsorción por lotes (batch) con agitación, para cada una de las biomásas siendo estas, Bagazo de Caña de azúcar y Coronta o tuza de Maíz maduro, los fármacos adsorbidos en solución acuosa fueron Sulfametoxazol, Ciprofloxacina, Paracetamol e Ibuprofeno.

Se aplicaron los modelos cinético y de equilibrio demostrando que ambas biomásas se ajustan mejor al modelo cinético de Pseudo Segundo Orden y a diferentes modelos de isotermas de equilibrio dependiendo del fármaco estudiado, para las isotermas de Langmuir y Freundlich.

Palabras clave: Adsorción. Contaminante emergente. Diseño experimental. Bagazo de Caña. Coronta de maíz. UV-Vis.



ABSTRACT

The present titration work is part of the research project presented to the DIUC of the University of Cuenca, which is entitled "Evaluation of emerging pollutants present in Ucubamba wastewater and its elimination by biosorption and phytoremediation, providing the study of the influence of operational variables in the adsorption of drugs on plant residues, applying multivariate experimental design.

In the first place, the complete factorial design was developed 2^3 , for three variables or factors to be manipulated, the initial concentration of the drug, temperature and contact time, in turn, the factors were kept fixed. Amount of biomass (according to the drug), pH 6 and Stirring speed at 150 rpm. The mathematical process and the interaction of the factors was carried out in the Minitab® 18 software, to determine an equation that models the adsorption behavior.

The results of the experimental design tests are reflected in polynomial equations of simulation of behavior during a process of batch adsorption (batch) with agitation, for each of the biomasses being these, Sugar Cane Bagasse and corn cob, the drugs adsorbed in aqueous solution were Sulfamethoxazole, Ciprofloxacin, Paracetamol and Ibuprofen.

The kinetic model and equilibrium were applied, demonstrating that both biomasses are better suited to the kinetic model of Pseudo Second Order and different models of equilibrium isotherms depending on the drug studied, for the Langmuir and Freundlich isotherms.

Keywords: Adsorption. Emerging contaminant. Experimental design. Cane bagasse. ear of corn. UV-Vis.



ÍNDICE DE CONTENIDO

<i>RESUMEN</i>	2
<i>ABSTRACT</i>	3
<i>ÍNDICE DE FIGURAS</i>	8
<i>ÍNDICE DE TABLAS</i>	10
<i>INTRODUCCIÓN</i>	19
<i>IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA</i>	20
<i>JUSTIFICACIÓN</i>	21
<i>OBJETIVOS</i>	22
1.1 Objetivo General	22
1.2 Objetivos específicos	22
<i>CAPITULO I: MARCO TEÓRICO</i>	23
1.1 Contaminante Emergente	23
1.1.1 Fármacos como contaminante Emergente	23
1.1.2 Sulfametoxazol (SMX)	24
1.1.3 Ciprofloxacina (CPX)	24
1.1.4 Paracetamol (PRT)	24
1.1.5 Ibuprofeno (IBU)	25
1.2 Técnicas de remoción	25
1.3 Adsorción	25
1.4 Biosorción y biomasas	26
1.4.1 Bagazo de caña	26
1.4.2 Coronta de maíz	27
1.5 Factores de influencia en la Adsorción	27
1.5.1 pH	27
1.5.2 Cantidad de Biomasa	27
1.5.3 Tiempo de Contacto	27
1.5.4 Concentración Inicial	28
1.5.5 Temperatura	28
1.6 Caracterización estadística	28
1.6.1 Diseño Experimental	28



1.6.2	Software Minitab® 18	29
1.6.3	Porcentaje de remoción	29
1.6.4	Cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de adsorbente	29
1.7	Estudio cinético	30
1.7.1	Modelo de Pseudo Primer Orden	30
1.7.2	Modelo de Pseudo Segundo Orden	31
1.8	Estudio equilibrio	31
1.8.1	Isoterma de Adsorción de Langmuir	31
1.8.2	Isoterma de Adsorción de Freundlich	32
<i>CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS</i>		33
2.1	Materiales, Reactivos y Equipo	33
2.2	Métodos	33
2.2.1	Preparación Biomasa Bagazo de caña	33
2.2.1.1	Desfibrado	33
2.2.1.2	Lavado	33
2.2.1.3	Secado	34
2.2.1.4	Molienda	34
2.2.1.5	Tamizaje	35
2.2.2	Preparación Biomasa Coronta de maíz	35
2.2.2.1	Molienda	35
2.2.2.2	Tamizaje	36
2.2.2.3	Lavado	36
2.2.2.4	Secado	36
2.2.3	Preparación de soluciones	36
2.2.4	Blanco	36
2.2.5	Pruebas de Diseño Factorial	37
2.2.6	Descripción de experimentación	37
2.2.7	Análisis de datos en Minitab® 18	38
2.2.8	Análisis de Varianza (ANOVA)	39
2.2.9	Prueba t-Student	40
2.2.10	Graficas de residuos	40
2.2.11	Grafica de efectos principales	40
2.2.12	Metodología de diseño experimental para la construcción de la expresión polinomial	40
<i>CAPITULO III: ANÁLISIS RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>		41



3.1	ANÁLISIS DE RESULTADOS: BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR	41
3.1.1	Experimento con Sulfametoxazol	41
3.1.1.1	Análisis de varianza (ANOVA)	42
3.1.1.2	Prueba T-Student	42
3.1.1.3	Gráficas de residuos para desviación estándar	43
3.1.1.4	Gráficas de efectos principales para desviación estándar	44
3.1.1.5	Ecuación polinómica para Sulfametoxazol	44
3.1.2	Experimento con Ciprofloxacina	45
3.1.2.1	Análisis de varianza (ANOVA)	46
3.1.2.2	Prueba T-Student	46
3.1.2.3	Gráficas de residuos para desviación estándar	46
3.1.2.4	Gráficas de efectos principales para desviación estándar	47
3.1.2.5	Ecuación polinómica para la Ciprofloxacina	48
3.1.3	Experimento con Paracetamol	49
3.1.3.1	Análisis de varianza (ANOVA)	49
3.1.3.2	Prueba T-Student	50
3.1.3.3	Gráficas de residuos para desviación estándar	50
3.1.3.4	Gráficas de efectos principales para desviación estándar	51
3.1.3.5	Ecuación polinómica para el Paracetamol	52
3.1.4	Experimento con Ibuprofeno	53
3.1.4.1	Análisis de varianza (ANOVA)	53
3.1.4.2	Prueba T-Student	54
3.1.4.3	Gráficas de residuos para desviación estándar	54
3.1.4.4	Gráficas de efectos principales para desviación estándar	55
3.1.4.5	Ecuación polinómica para el Ibuprofeno	56
3.2	ANÁLISIS DE RESULTADOS: CORONTA DE MAÍZ	57
3.2.1	Experimento con Sulfametoxazol	57
3.2.1.1	Análisis de varianza (ANOVA)	58
3.2.1.2	Prueba T-Student	58
3.2.1.3	Gráficas de residuos para desviación estándar	58
3.2.1.4	Gráficas de efectos principales para desviación estándar	60
3.2.1.5	Ecuación polinómica para el Sulfametoxazol	60
3.2.2	Experimento con Ciprofloxacina	61
3.2.2.1	Análisis de varianza (ANOVA)	62
3.2.2.2	Prueba T-Student	62
3.2.2.3	Gráficas de residuos para desviación estándar	63



3.2.2.4	Graficas de efectos principales para desviación estándar	64
3.2.2.5	Ecuación polinomial para la Ciprofloxacina	64
3.2.3	Experimento con el Paracetamol	65
3.2.3.1	Análisis de varianza (ANOVA)	66
3.2.3.2	Prueba T-Student	66
3.2.3.3	Graficas de residuos para desviación estándar	66
3.2.3.4	Graficas de efectos principales para desviación estándar	67
3.2.3.5	Ecuación polinomial para el Paracetamol	68
3.2.4	Experimento con Ibuprofeno	69
3.2.4.1	Análisis de varianza (ANOVA)	70
3.2.4.2	Prueba T-Student	70
3.2.4.3	Graficas de residuos para desviación estándar	70
3.2.4.4	Graficas de efectos principales para desviación estándar	72
3.2.4.5	Ecuación polinomial para el Ibuprofeno	72
3.3	CINÉTICA DE ADSORCIÓN	73
3.3.1	CINÉTICA DE ADSORCIÓN: BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR	73
3.3.1.1	Bagazo de caña de azúcar: Pseudo Primer Orden	73
3.3.1.2	Bagazo de caña: Pseudo Segundo Orden	74
3.3.2	CINÉTICA DE ADSORCIÓN: CORONTA DE MAÍZ	77
3.3.2.1	Coronta de maíz Pseudo Primer Orden	77
3.3.2.2	Coronta de maíz: Pseudo Segundo Orden	80
3.4	ISOTERMAS DE EQUILIBRIO	82
3.4.1	ISOTERMA DE EQUILIBRIO: BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR	82
3.4.1.1	Bagazo de caña de azúcar: Isoterma de Langmuir	82
3.4.1.2	Bagazo de caña de azúcar: Isoterma de Freundlich.	85
3.4.2	ISOTERMAS DE EQUILIBRIO CORONTA DE MAÍZ	88
3.4.2.1	Coronta de maíz: Isoterma de Langmuir	88
3.4.2.2	Coronta de Maíz: Isoterma de Freundlich	90
CONCLUSIONES		94
RECOMENDACIONES		95
BIBLIOGRAFÍA		96



ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura No. 1 Lavado del Bagazo de Caña de azúcar</i>	<i>34</i>
<i>Figura No. 2 Secado de Bagazo de Caña de azúcar</i>	<i>34</i>
<i>Figura No. 3 Proceso de molido del Bagazo de Caña de azúcar</i>	<i>34</i>
<i>Figura No. 4 Proceso de Tamizado y Clasificación de partículas de Bagazo de Caña</i>	<i>35</i>
<i>Figura No. 5 Proceso de molienda de la Coronta de maíz.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura No. 6 Proceso de lavado de la Coronta de Maíz.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura No. 7 Diagrama de Pareto de efectos del Sulfametoxazol sobre Bagazo de Caña de azúcar.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura No. 8 Graficas de residuos para Desviación Estándar para Sulfametoxazol sobre Bagazo de Caña de azúcar.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura No. 9 Grafico de efectos principales del Sulfametoxazol sobre Bagazo de Caña de azúcar.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura No. 10 Diagrama de Pareto de efectos de la Ciprofloxacina sobre Bagazo de Caña de azúcar.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura No. 11 Graficas de residuos para Desviación Estándar para la Ciprofloxacina sobre Bagazo de Caña de azúcar.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura No. 12 Grafico de efectos principales de la Ciprofloxacina sobre Bagazo de Caña de azúcar.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura No. 13 Diagrama de Pareto de efectos del Paracetamol sobre Bagazo de Caña de azúcar.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura No. 14 Graficas de residuos para Desviación Estándar para el Paracetamol sobre Bagazo de Caña de azúcar.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura No. 15 Grafico de efectos principales del Paracetamol sobre Bagazo de Caña de azúcar</i>	<i>52</i>
<i>Figura No. 16 Diagrama de Pareto de efectos del Paracetamol sobre Bagazo de Caña</i>	<i>54</i>
<i>Figura No. 17 Graficas de residuos para Desviación Estándar para el Ibuprofeno sobre Bagazo de Caña</i>	<i>55</i>
<i>Figura No. 18 Grafico de efectos principales del Ibuprofeno sobre Bagazo de Caña de azúcar.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura No. 19 Diagrama de Pareto de efectos del Sulfametoxazol sobre Coronta de Maíz.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura No. 20 Graficas de residuos para Desviación Estándar para Sulfametoxazol sobre Coronta de maíz.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura No. 21 Grafica de efectos principales para el Sulfametoxazol</i>	<i>60</i>
<i>Figura No. 22 Diagrama de Pareto de efectos de la Ciprofloxacina sobre Coronta de Maíz.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura No. 23 Graficas de residuos para Desviación Estándar para la Ciprofloxacina sobre Coronta de maíz.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura No. 24 Grafica de efectos principales para la Ciprofloxacina</i>	<i>64</i>
<i>Figura No. 25 Diagrama de Pareto de efectos del Paracetamol sobre Coronta de Maíz</i>	<i>66</i>
<i>Figura No. 26 Graficas de residuos para Desviación Estándar para el Paracetamol sobre Coronta de maíz.....</i>	<i>67</i>



<i>Figura No. 27 Grafica de efectos principales para el Paracetamol</i>	<i>68</i>
<i>Figura No. 28 Diagrama de Pareto de efectos del Ibuprofeno sobre Coronta de Maíz</i>	<i>70</i>
<i>Figura No. 29 Graficas de residuos para Desviación Estándar para el Ibuprofeno sobre Coronta de maíz.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura No. 30 Grafica de efectos principales para el Ibuprofeno</i>	<i>72</i>
<i>Figura No. 31 Modelo Pseudo Primer Orden de SMX y CPX con Bagazo de Caña de azúcar. 74</i>	
<i>Figura No. 32 Modelo Pseudo Primer Orden de PRT e IBU con Bagazo de Caña de azúcar... 74</i>	
<i>Figura No. 33 Modelo Pseudo Segundo Orden de SMX sobre Bagazo de Caña</i>	<i>75</i>
<i>Figura No. 34 Modelo Pseudo Segundo Orden de CPX sobre Bagazo de Caña</i>	<i>76</i>
<i>Figura No. 35 Modelo Pseudo Segundo Orden de PRT sobre Bagazo de Caña</i>	<i>76</i>
<i>Figura No. 36 Modelo Pseudo Segundo Orden de IBU sobre Bagazo de Caña.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura No. 37 Modelo Pseudo Primer Orden de SMX sobre Coronta de maíz.</i>	<i>78</i>
<i>Figura No. 38 Modelo Pseudo Primer Orden de CPX sobre Coronta de maíz</i>	<i>78</i>
<i>Figura No. 39 Modelo Pseudo Primer Orden de PRT sobre Coronta de maíz</i>	<i>79</i>
<i>Figura No. 40 Modelo Pseudo Primer Orden de IBU sobre Coronta de maíz.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura No. 41 Modelo Pseudo Segundo Orden de SMX sobre Coronta de maíz</i>	<i>80</i>
<i>Figura No. 42 Modelo Pseudo Segundo Orden de CPX sobre Coronta de maíz</i>	<i>81</i>
<i>Figura No. 43 Modelo Pseudo Segundo Orden de PRT sobre Coronta de maíz.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura No. 44 Modelo Pseudo Segundo Orden de IBU sobre Coronta de maíz.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura No. 45 Linealización de la ecuación de Langmuir a 20°C del SMX, CPX, PRT e IBU con Bagazo de Caña de azúcar.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura No. 46 Isoterma de Langmuir de SMX sobre Bagazo de Caña de azúcar.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura No. 47 Isoterma de Langmuir de CPX sobre Bagazo de Caña de azúcar.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura No. 48 Isoterma de Langmuir de PRT sobre Bagazo de Caña de azúcar</i>	<i>84</i>
<i>Figura No. 49 Isoterma de Langmuir de IBU sobre Bagazo de Caña de azúcar</i>	<i>85</i>
<i>Figura No. 50 Linealización de la ecuación de Freundlich a 20°C del SMX, CPX, PRT e IBU con Bagazo de Caña de azúcar.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura No. 51 Isoterma de Freundlich de SMX sobre Bagazo de Caña de azúcar.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura No. 52 Isoterma de Freundlich de CPX sobre Bagazo de Caña de azúcar</i>	<i>87</i>
<i>Figura No. 53 Isoterma de Freundlich de PRT sobre Bagazo de Caña de azúcar</i>	<i>87</i>
<i>Figura No. 54 Isoterma de Freundlich de IBU sobre Bagazo de Caña de azúcar.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura No. 55 Linealización de la ecuación de Langmuir a 20°C del SMX, CPX, PRT e IBU con Coronta de maíz.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura No. 56 Isoterma de Laungmuir de IBU sobre Coronta de maíz</i>	<i>89</i>
<i>Figura No. 57 Linealización de la ecuación de Freundlich a 20°C del SMX, CPX, PRT e IBU sobre Coronta de maíz.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura No. 58 Isoterma de Freundlich de SMX sobre Coronta de maíz.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura No. 59 Isoterma de Freundlich de CPX sobre Coronta de maíz</i>	<i>92</i>
<i>Figura No. 60 Isoterma de Freundlich de PRT sobre Coronta de maíz</i>	<i>92</i>
<i>Figura No. 61 Isoterma de Freundlich de IBU sobre Coronta de maíz.....</i>	<i>93</i>



ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1 Materiales, Reactivos y Equipos para los procesos de preparación y caracterización de las biomosas</i>	33
<i>Tabla 2 Clasificación de los tamices según el número y tamaño</i>	35
<i>Tabla 3 Factores y niveles del diseño factorial 2³</i>	37
<i>Tabla 4 Matriz de diseño experimental 2³</i>	37
<i>Tabla 5 Cantidad de biomasa empleada en cada análisis.</i>	37
<i>Tabla 6 Resultados numéricos del diseño factorial experimental de la adsorción del Sulfametoxazol sobre Bagazo de Caña de azúcar</i>	41
<i>Tabla 7 Análisis de la varianza de la adsorción del Sulfametoxazol sobre Bagazo de Caña de azúcar</i>	42
<i>Tabla 8 Resultados numéricos del diseño factorial experimental de la adsorción de la Ciprofloxacina sobre Bagazo de Caña de azúcar</i>	45
<i>Tabla 9 Análisis de la varianza de la adsorción de la Ciprofloxacina sobre Bagazo de Caña de azúcar</i>	45
<i>Tabla 10 Resultados numéricos del diseño factorial experimental de la adsorción del Paracetamol sobre Bagazo de Caña de azúcar</i>	49
<i>Tabla 11 Análisis de la varianza de la adsorción del Paracetamol sobre Bagazo de Caña de azúcar</i>	49
<i>Tabla 12 Resultados numéricos del diseño factorial experimental de la adsorción del Ibuprofeno sobre Bagazo de Caña de azúcar</i>	53
<i>Tabla 13 Análisis de la varianza de la adsorción del Ibuprofeno sobre Bagazo de Caña de azúcar</i>	53
<i>Tabla 14 Resultados numéricos del diseño factorial experimental de la adsorción del Sulfametoxazol sobre Coronta de Maíz</i>	57
<i>Tabla 15 Análisis de la varianza de la adsorción del Sulfametoxazol sobre Coronta de Maíz</i> ..	57
<i>Tabla 16 Resultados numéricos del diseño factorial experimental de la adsorción de la Ciprofloxacina sobre Coronta de Maíz</i>	61
<i>Tabla 17 Análisis de la varianza de la adsorción de la Ciprofloxacina sobre Coronta de Maíz</i> .	61
<i>Tabla 18 Resultados numéricos del diseño factorial experimental de la adsorción del Paracetamol sobre Coronta de Maíz</i>	65
<i>Tabla 19 Análisis de la varianza de la adsorción del Paracetamol sobre Coronta de Maíz</i>	65
<i>Tabla 20 Resultados numéricos del diseño factorial experimental de la adsorción del Ibuprofeno sobre Coronta de Maíz</i>	69
<i>Tabla 21 Análisis de la varianza de la adsorción del Ibuprofeno sobre Coronta de Maíz</i>	69
<i>Tabla 22 Parámetros del Modelo Cinético de Pseudo Primer Orden, aplicados a la adsorción de cada fármaco con la Biomasa de Bagazo de Caña de azúcar</i>	73
<i>Tabla 23 Parámetros del Modelo Cinético de Pseudo Segundo Orden, aplicados a la adsorción de cada fármaco con la Biomasa de Bagazo de Caña de azúcar</i>	75



<i>Tabla 24 Parámetros del Modelo Cinético de Pseudo Primer Orden, aplicados a la adsorción de cada fármaco con la Biomasa de Coronta de maíz</i>	<i>77</i>
<i>Tabla 25 Parámetros del Modelo Cinético de Pseudo Segundo Orden, aplicados a la adsorción de cada fármaco con la Biomasa de Coronta de maíz</i>	<i>80</i>
<i>Tabla 26 Parámetros de la Isoterma de Langmuir, aplicados a la adsorción de cada fármaco con la Biomasa de Bagazo de Caña de azúcar a 20°C</i>	<i>82</i>
<i>Tabla 27 Parámetros de la Isoterma de Freundlich, aplicados a la adsorción de cada fármaco con la Biomasa de Bagazo de Caña de azúcar a 20°C</i>	<i>86</i>
<i>Tabla 28 Parámetros de la Isoterma de Langmuir, aplicados a la adsorción de cada fármaco con la Biomasa de Coronta de maíz a 20°C</i>	<i>88</i>
<i>Tabla 29 Parámetros de la Isoterma de Freundlich, aplicados a la adsorción de cada fármaco con la Biomasa de Coronta de maíz a 20°C</i>	<i>90</i>



Cláusula de Propiedad Intelectual

Yo, Christian Guillermo Barros Tenecora, autor/a del trabajo de titulación "Estudio de la influencia de las variables operacionales en la adsorción de fármacos sobre residuos vegetales aplicando diseño experimental multivariante", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor/a.

Cuenca, 09 de Abril de 2019

Christian Guillermo Barros Tenecora

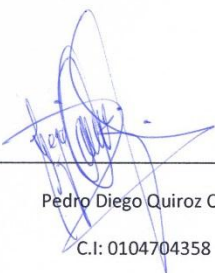
C.I: 0105320717



Cláusula de Propiedad Intelectual

Yo, Pedro Diego Quiroz Ortiz, autor/a del trabajo de titulación "Estudio de la influencia de las variables operacionales en la adsorción de fármacos sobre residuos vegetales aplicando diseño experimental multivariante", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor/a.

Cuenca, 09 de Abril de 2019



Pedro Diego Quiroz Ortiz
C.I.: 0104704358



Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio Institucional

Yo, Christian Guillermo Barros Tenecora en calidad de autor/a y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "Estudio de la influencia de las variables operacionales en la adsorción de fármacos sobre residuos vegetales aplicando diseño experimental multivariante", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 09 de Abril de 2019

Christian Guillermo Barros Tenecora

C.I: 0105320717

Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio Institucional

Yo, Pedro Diego Quiroz Ortiz, en calidad de autor/a y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "Estudio de la influencia de las variables operacionales en la adsorción de fármacos sobre residuos vegetales aplicando diseño experimental multivariante", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 09 de Abril de 2019



Pedro Diego Quiroz Ortiz
C.I: 0104704358



DEDICATORIA

El principal logro es Dios, quien es la guía en cada uno de mis pasos y el cual me guiara como ser humano y profesional.

A mis Padres, los cuales con su apoyo, confianza, paciencia me han dado fuerzas desde el principio en no solo terminar la carrera sino ser una persona de bien y condescendiente con los demás.

A mis hermanos, que sirvan de motivación y ejemplo, que a pesar de las adversidades que existan nunca abandonen sus metas personales y sueños.

A Sara y Sarahi, quienes con su amor y cariño me han demostrado que los sueños son posibles, de todo corazón GRACIAS.

Finalmente, Al apoyo de mis amigos de clase los cuales compartimos experiencias a lo largo de nuestro camino profesional.

CHRISTIAN



DEDICATORIA

El esfuerzo, tiempo y conocimientos invertidos durante este proceso de aprendizaje va dedicado a todas las personas que me han acompañado y me han brindado su ayuda.

Dedico de manera especial a mi familia este trabajo de titulación, por su comprensión y guía a lo largo de todo este periplo de aprendizaje continuo.

A mis maestros de todas las áreas y niveles educativos sin los cuales esto no hubiera sido una realidad.

Y finalmente a todos mis amigos que he ido acumulando durante todo esta senda de estudio, llena de brillantes logros y grises trayectos.

DIEGO

“El logro de un objetivo debe ser el punto de partida de otro”

Alexander Graham Bell



AGRADECIMIENTO

Mis más sinceros agradecimientos y gratitud hacia todos y cada uno de los integrantes del Centro de Estudios Ambientales de la Universidad de Cuenca por haberme abierto las puertas con amabilidad y cordialidad, además de la ayuda brindada durante el proceso de realización del proyecto de titulación.

Gracias especiales además a la Ing. María Eulalia Peñafiel Tenorio, tutora de este proyecto por su ayuda, apoyo, confianza y comprensión brindados de manera incondicional sin los cuales y sin lugar a dudas nada de esto hubiera sido posible.

Al Ing. Daniel Bermejo Campos por su gran ayuda, compañía y despliegue de capacidades resolutivas en las situaciones de incertidumbre suscitadas, además de ser un muy buen amigo.

A la Ing. Diana Brazales por su ayuda y motivación durante todo este proceso de aprendizaje múltiple.

CHRISTIAN Y DIEGO



INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes (CE), factor con el que se conocen a los elementos xenobióticos conocidos por su naturaleza residual y por pasar desapercibidos en su mayoría durante los tratamientos convencionales de aguas residuales (Gil, Soto, Usma, & Gutiérrez, 2012) resaltan por la dificultad de su remoción de los cuerpos de agua, además de que su presencia no se considera significativa en factores de concentración razón por la cual no existe normas que defina valores preestablecidos (Petrovic, Gonzales, & Barceo, 2003).

El ambiente y su equilibrio es un sistema delicado, tanto que las actividades diarias de aseo personal así como el cuidado de nuestro cuerpo en lo que a ingesta de fármacos refiere pone en riesgo este débil equilibrio, dado que así como hay fármacos que son sintetizados en su totalidad en el organismo, otros son eliminados sin generar reacción alguna, provocando bioacumulación en el medioambiente (Cartagena, n.d.). Este mismo problema se genera cuando se desecha fármacos ya sea por fecha de caducidad o por el simple desuso. A nivel mundial cada año se desechan hacia las aguas servidas millones de estos metabolitos sintetizados o sin sintetizar, producto del posterior uso humano y/o veterinario (Heberer, 2002).

Muchas técnicas hoy en día son usadas para la reducción de estos contaminantes como el uso de membranas, reactores fotocatalíticos, adsorción con carbón activado, bioadsorción. Esta última, utiliza biomateriales como adsorbente, entre los cuales están los residuos agrícolas, con o sin modificaciones químicas.



IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

Dentro del grupo de los llamados contaminantes emergentes están, entre otros, los fármacos, en especial antibióticos, analgésicos y antiinflamatorios, debido a su alta tasa de consumo, tanto en medicina como en veterinaria. Entre los antibióticos más usados cuya presencia en aguas residuales y superficiales ha sido ampliamente reportada están; Sulfametoxazol (SMX) y Ciprofloxacina (CPX): y entre los analgésicos y antiinflamatorios más vendidos están: Paracetamol (PRT), e Ibuprofeno (IBU), medicamentos muy comunes y de consumo masivo.

Todos estos fármacos en el agua generan un desequilibrio en la vida tanto vegetal como animal, si son dispuestos o vertidos en el sistema de aguas servidas y que finalmente llegan a los cuerpos de agua superficiales.

El Sulfametoxazol, por ejemplo, genera fitotoxicidad en la planta acuática Lemma Gibba, causando la inhibición del crecimiento de la planta (Brain et al., 2004).

El Ibuprofeno y la Ciprofloxacina inhiben el crecimiento de células embrionarias humanas, específicamente las células embrionarias del riñón humano 293 (Pomati et al., 2006).

Desde hace varios años se han reportado los posibles impactos hacia la salud humana y del ambiente por parte de los fármacos, tales como daños renales y hepáticos, además de cambios de sexualidad y alteraciones en tasas de mortalidad en peces de agua dulce (De Prada, 2009). Por lo tanto, el estudio de técnicas eficaces, ambientalmente amigables y de bajo costo, es prioritario para la remoción de contaminantes emergentes que presentan un problema actual para la calidad del agua.



JUSTIFICACIÓN

Dentro de un proceso de adsorción son varias las variables o factores que influyen en la capacidad de adsorber el adsorbato. Estos parámetros principalmente se estudian por separado, es decir su influencia, en el proceso de manera individual o independiente. Sin embargo, es necesario estudiar la interacción de los parámetros entre sí, y la influencia que estas interacciones tienen en el resultado final de la adsorción. Por esta razón en el presente trabajo, se estudia la influencia de varios factores en el proceso de biosorción para la eliminación de fármacos sobre residuos vegetales en un proceso de adsorción en batch con tanque agitado. Se centra en la determinación de las interacciones de los factores temperatura, tiempo y concentración inicial del fármaco y su influencia en el proceso de adsorción usando un diseño factorial, generando ecuaciones de predicción. Además, con los datos obtenidos se generan el modelamiento cinético y de equilibrio para cada fármaco.



OBJETIVOS

1.1 Objetivo General

- Establecer un diseño de experimento con el fin de analizar la influencia de los diferentes parámetros operacionales en el proceso de adsorción de fármacos sobre residuos vegetales con dos biomásas residuales.

1.2 Objetivos específicos

- Aplicar el diseño experimental sobre esas variables.
- Seleccionar las variables de mayor influencia para la adsorción.
- Obtener una ecuación que modele el comportamiento de las variables a manejarse.
- Analizar el comportamiento cinético y de equilibrio del proceso, con el fin de estudiar el comportamiento de las variables.



CAPITULO I: MARCO TEÓRICO

El agua es un recurso vital, esencial para la vida humana y la sostenibilidad ambiental que conforman el planeta. Sin embargo, el crecimiento poblacional, el desarrollo económico y el manejo inadecuado de tan esencial recurso, ha llevado en los últimos años a un deterioro alarmante.(Álvarez, Ovejero, & García, 2003). Al nivel mundial, el 80% de las aguas residuales regresan al ecosistema sin haber recibido algún tratamiento previo o reutilizadas, además se estima que 663 millones de personas carecen de agua potable y que para el 2030 aumentara en un 50% la demanda (Bokava, 2017).

1.1 Contaminante Emergente

Se conoce como contaminante emergente a los compuestos de origen y naturaleza distinta, es decir un elemento xenobiótico, del cual no es necesaria su presencia dentro de un ecosistema, existen diferentes tipos de contaminantes emergentes, los que se encuentran con mayor frecuencia en los efluentes para el tratamiento del agua son: antibióticos, antiácidos, esteroides, antidepresivos, analgésicos, antiinflamatorios, antipiréticos, tranquilizantes y estimulantes (Gil et al., 2012; Ternes, 1998).

1.1.1 Fármacos como contaminante Emergente

La incorporación de CE en los cuerpos de agua se da principalmente por la inserción de vertidos de la industria farmacéutica, residuos hospitalarios, la disposición inadecuada de fármacos caducados y principalmente por los medicamentos excretados por orina y heces que son incorporados en las aguas residuales (García Gómez, Moroyoqui, & Drogui, 2011; Gil et al., 2012).

Estos fármacos no se remueven con facilidad en las plantas de tratamiento de agua residuales, y terminan en aguas superficiales y aguas para el consumo humano (Watkinson, Murby, Kolpin, & Costanzo, 2009), exponiendo de forma crónica (a lo largo de mucho tiempo) a la especie humana y sus efectos tóxicos (Cartagena, n.d.).

Raloff, 1998 indica que en cualquier cuerpo de agua dulce se puede dar con la presencia de entre 30 o 60 productos farmacéuticos.

Dentro de este contexto de contaminante hay que entender la importancia de un fármaco sobre cualquier otro contaminante dada su naturaleza, ya que este está hecho, fabricado de tal manera que prevalezca en el tiempo, para que sea persistente, es decir, el fármaco tiene que mantener su estructura química un tiempo suficientemente prolongado como para ejercer su acción terapéutica, así que una vez que entran al medio ambiente persisten en el mismo (Quesada, Jáuregui, Wilhelm, & Delmas, 2009).



Todo esto junto con el hecho de la normativa inexistente de control de este tipo de sustancias genera un problema de tiempos modernos en el cual la ciencia y la ingeniería tanto química como ambiental, se ven inmiscuidas para lograr la eliminación efectiva de los productos farmacéuticos, junto con otros contaminantes prioritarios, de las aguas residuales antes de su descarga (Rivera, Sánchez, Ferro, Prados, & Ocampo, 2013).

1.1.2 Sulfametoxazol (SMX)

Sulfametoxazol es un fármaco (medicamento) de fórmula $C_{10}H_{11}N_3O_3S$, utilizado para tratar infecciones bacteriales, es un antibiótico, el cual inhibe enzimas secuenciales que intervienen en la síntesis del ácido fólico bacteriano, con lo cual puede ser tanto bacteriostático como bactericida (Gilman, 2007).

En torno al fármaco, éste no se elimina por completo fácilmente una vez incorporado en el agua, en especial sus residuos, así como también es difícil de hidrolizar y por lo tanto biodegradar dada su naturaleza (Rivera et al., 2013).

Es el fármaco más frecuente encontrado en los ambientes acuáticos, este produce efectos en los seres humanos como daño hepático (Tonucci, Gurgel, & Aquino, 2015).

1.1.3 Ciprofloxacina (CPX)

La Ciprofloxacina es un antibiótico, utilizado de manera global en el contexto farmacéutico, de fórmula $C_{17}H_{18}N_3FO_3$, forma parte del grupo de fluorquinolonas las cuales tienen efecto bactericida. Posee, además, un amplio espectro de acción según el nivel de actividad.

Presentan una mayor actividad ante gérmenes gramnegativos (incluida la *Pseudomonas aeruginosa*), también son activas ante algunos patógenos atípicos, poseen actividad moderada frente a traspositivos y prácticamente nula frente a anaerobios (Suárez & Vera, 2011).

1.1.4 Paracetamol (PRT)

Fármaco de fórmula $C_8H_9NO_2$ conocido también como Acetaminofén, analgésico, seguro y eficaz puede utilizarse en vez de la aspirina como agente analgésico-antipirético; sin embargo, son mucho más débiles sus efectos antiinflamatorios (Acevedo, Severiche, Jaimes, & Morales, 2017; Gilman, 2007).

Por otro lado, y una vez incorporado al medio ambiente, es un compuesto tóxico, dado que presenta toxicidad aguda y crónica además es persistente ante los procesos de los tratamientos convencionales de aguas residuales. En organismos acuáticos como la anguilla (*Anguilla anguilla*) inhibe la actividad de la acetilcolinesterasa causando



neurotoxicidad y en almejas ocasiona estrés oxidativo que deriva en necrosis y muerte celular (Hugo et al., 2016).

1.1.5 Ibuprofeno (IBU)

De fórmula $C_{13}H_{18}O_2$ forma parte de la familia de los antiinflamatorios no esteroides que se caracterizan por su actividad antiinflamatoria, antipirética y analgésica.

A diferencia del SMX el IBU posee altos valores de biodegradabilidad y sus diferentes cinéticos, ejercen un efecto inhibitor (crecimiento, movilidad) sobre determinadas funciones en vertebrados (Zambrano, 2013).

1.2 Técnicas de remoción

Los tratamientos convencionales de aguas residuales no son suficiente para la eliminación de compuestos de naturaleza persistente como los son los fármacos, los cuales se ha detectado que muchos de estos persisten sin alteración alguna aún después de aplicar dichos tratamientos (Teijon, Candela, Tamoh, Molina-Díaz, & Fernández-Alba, 2010).

El éxito de su eliminación varía mucho en función de sus propiedades particulares. Por lo tanto, existen muchos métodos de tratamiento para la eliminación dentro los cuales tenemos: ultrafiltración, oxidación, adsorción, tratamientos biológicos, tratamientos con membranas y tratamientos avanzados de nano filtración con membranas (Janet Gil, María Soto, Iván Usma, & Darío Gutiérrez, 2012).

1.3 Adsorción

La adsorción es un fenómeno fisicoquímico de gran importancia, debido a sus aplicaciones múltiples en la industria química y en el laboratorio. Durante la adsorción de un gas o de un soluto en disolución, sus partículas se acumulan sobre la superficie de otro material. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y el material sobre el que lo hace es el adsorbente (el proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción). La adsorción se distingue de la absorción, en que esta última implica la acumulación de la sustancia absorbida en todo el volumen del absorbente, no solamente en su superficie. En general se identifican dos tipos básicos de adsorción: la adsorción física, o fisisorción y la adsorción química, o quimiadsorción. La diferencia entre ellas radica en el tipo de interacciones entre el adsorbente y el adsorbato (Tubert & Talanquer, 2018).



1.4 Biosorción y biomasas

En la actualidad, existe un interés creciente en el uso de materiales alternativos no convencionales de bajo costo en lugar de los adsorbentes tradicionales. El uso de biomateriales naturales es una alternativa prometedora debido a su relativa abundancia y su bajo valor comercial. Recientemente, muchas fuentes industriales, agrícolas y forestales se utilizan como adsorbentes (Barka, Abdennouri, Boussaoud, & EL Makhfouk, 2010).

Para que la técnica de biosorción sea factible económicamente, la relación beneficio/costo debe ser alta y para ello se deben utilizar biomasas que provengan de la naturaleza y que sean de rápido crecimiento, o incluso sean un material de desecho de la misma (Muñoz Torres, 2007).

El concepto biosorción se refiere a la captación de contaminantes por medio de una biomasa viva o muerta, a través de mecanismos físicos y químicos, como la adsorción y el intercambio iónico. Cuando se utiliza biomasa viva, los diferentes procesos metabólicos indispensables para el desarrollo de cualquier organismo vivo pueden contribuir en el proceso. El proceso básico de biosorción es igual al proceso de adsorción, y utiliza los modelos matemáticos de Freundlich y Langmuir para cuantificar la remoción del contaminante (Mejía Sandoval, 2006).

1.4.1 Bagazo de caña

El bagazo de caña de azúcar es un material lignocelulósico constituido principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Se obtiene como subproducto o residuo en los ingenios azucareros después de la extracción del jugo de caña de azúcar y representa aproximadamente entre el 25 y 40 % del total de materia procesada, dependiendo del contenido de fibra de la caña y la eficiencia en la extracción del jugo (Pernalet, Piña, Suarez, Ferrer, & Aiello, 2008).

Su estructura está compuesta por sacarosa, fibra, ácido ascórbico, ácido cianhídrico y minerales. (Castro Gutierrez, 2016).

Es un residuo presente en cantidades elevadas, en especial en la provincia de Guayas donde las tierras se concentran es su mayoría en esta actividad, este bagazo genera problemas de almacenamiento y transporte ya que ocupa un gran espacio. En el Ecuador la caña de azúcar es un cultivo Agro Industrial de gran importancia por la capacidad de generar empleo, se utiliza un 20% para la fabricación de panela y el 80% en la producción de azúcar y alcohol etílico del total de la cosecha (Marmol & Livipoma, 2014).



1.4.2 Coronta de maíz

El maíz es uno de los cultivos con mayor producción en el mundo, y genera residuos agrícolas como tuza o coronta, hoja y bagazo, los cuales son incinerados en una gran proporción. Por lo tanto es un subproducto agrícola renovable, disponible y de bajo costo, para el cual se han reportado capacidades de adsorción de colorantes y metales pesados tanto para el material nativo como para el modificado, que señalan su uso alternativo como potencial adsorbente (Gupta & Suhas, 2009).

Este se presenta como el desecho luego de la extracción del grano ya sea en estado fresco o maduro, los residuos de maíz y en el caso particular de la tuza son abundantes, pues se tiene destinado a su cultivo 761224 toneladas métricas, de los cuales el 40% son residuos totales y el 20% es tuza, coronta u olote (Infante, Cuadrado, Arco, Perez, & Barrera, 2016).

1.5 Factores de influencia en la Adsorción

1.5.1 pH

El pH es un factor de influencia dentro de un sistema de adsorción ya que al fluctuar sus valores, cambia la solubilidad de la solución, teniendo entonces mayores o menores sitios de contacto por lo tanto el pH debe ser idóneo, aunque en adsorción de CE mucho tiene que ver la naturaleza del fármaco, dado que de antemano se tiene que conocer el comportamiento de este en lo referente a su solubilidad (Fallati, Ahumada, & Manzo, 1994).

1.5.2 Cantidad de Biomasa

La cantidad de adsorbente juega un papel concluyente y está muy ligado al parámetro anterior ya que a mayor cantidad mayor serán los sitios activos o superficie de contacto (Rheinheimer, 2016), pero el hecho de un aumento significativo de biomasa no conlleva una mejor adsorción, dado que se puede generar saturación y por ende disminución del rendimiento y porcentaje de remoción, además de que se debe tener un equilibrio, dado que una de las premisas es biosorción factible económicamente.

1.5.3 Tiempo de Contacto

El intervalo de tiempo entre el fármaco y la biomasa durante la adsorción a velocidad y temperatura controlada es determinante, para que se genere una buena remoción durante este lapso, dado que conforme avanza la adsorción sigue aumentando el porcentaje de fármaco removido, pero al llevarlo a cabo durante tiempos muy prolongados sin haber hecho estudios o experiencias pilotos (o en su defecto no



conocer la cinética del proceso) puede dar lugar a una desorción, superar el equilibrio, obteniendo valores porcentajes menores a lo esperado.

1.5.4 Concentración Inicial

La concentración de la solución, está ligada con el anterior parámetro dado que el tiempo que durante el cual es adsorbida por la biomasa, generara una relación de disminución de la concentración inicial aunque según Krishnan & Anirudhan, 2003 solo la cantidad de adsorbente y el pH forman los factores de importancia.

1.5.5 Temperatura

La temperatura de la solución es un factor importante para el proceso de adsorción debido a su variación puede afectar a la velocidad de muchos procesos. Las temperaturas más altas pueden facilitar la difusión para aumentar la movilidad de las moléculas o intensificar el número de sitios activos para la adsorción (Rheinheimer, 2016).

1.6 Caracterización estadística

El diseño de experimentos ha jugado un papel fundamental dentro de la investigación y a la vez ha sido empleado como una herramienta estadística en diferentes áreas del conocimiento como química, biología, ingeniería y economía (Ferré & Rius, 2017).

El objetivo de experimentar es obtener nuevos procesos o productos ya sea analítico o industrial, además de la optimización que va de la mano con la experimentación.

1.6.1 Diseño Experimental

El diseño de experimentos es la aplicación del método científico, con el fin de generar conocimiento acerca de un sistema o proceso, con la utilización de pruebas planeadas adecuadamente. Esta metodología consolida un conjunto de técnicas estadísticas y de ingeniería, que permiten entender mejor las situaciones complejas de relación causa-efecto (Douglas C. Montgomery, 2004).

Un modelo factorial considera todas las combinaciones posibles de los factores de estudio, haciéndoles variar en diferentes niveles o valores extremos. El número de experimentos crece en forma exponencial con el número de factores (Beltran Suito, 2015; Box & Wilson, 1951).

Los aspectos más influyentes para la selección de un diseño experimental, en el sentido de que cuando cambian uno de ellos por lo general nos llevan a cambiar de diseño son:



1. El objetivo del experimento.
2. El número de factores a estudiar.
3. El número de niveles que se prueban en cada factor.
4. Los efectos que interesa investigar (relación factores-respuesta).
5. El costo del experimento, tiempo y precisión deseada.

Estos 5 puntos descritos no deben ser tomados de manera independiente, dado que al cambiar uno de estos cambiara el tipo de modelo a utilizarse (Douglas C. Montgomery, 2004).

1.6.2 Software Minitab® 18

Es un programa estadístico que ofrece un conjunto de herramientas para el análisis de datos, encontrar soluciones a problemas que conlleven un factor matemático, demostrando el uso de explorar datos, realizar análisis estadísticos, control de calidad, diseños experimentales y un sin número de aplicaciones útiles en el ámbito profesional (Introducción a Minitab 18, 2017).

1.6.3 Porcentaje de remoción

$$\% = \frac{C_o - C_e}{C_e} * 100 \quad (1)$$

Donde:

C_o = Concentración inicial del adsorbato [mg/L].

C_e = Concentración del adsorbato en el tiempo t [mg/g].

1.6.4 Cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de adsorbente

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} * V \quad (2)$$

Donde:

C_o = Concentración inicial del adsorbato [mg/L].

C_e = Concentración del adsorbato en el tiempo t [mg/g].

m = Masa del adsorbente [g].



V = Volumen de la solución [L].

1.7 Estudio cinético

1.7.1 Modelo de Pseudo Primer Orden

El modelo de cinética de Pseudo Primer Orden fue desarrollada por Lagergren en 1898 siendo la primera ecuación en describir el comportamiento de la sorción para un sistema liquido sobre sólido (Ho & Mckay, 1998).

El modelo cinético de Pseudo Primer Orden para describir la cinética de adsorción está dada por la siguiente ecuación (Gómez, 2012):

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_s - q_t) \quad (3)$$

Donde:

k_1 = Constante de velocidad de adsorción de Lagergren [$1/min$].

q_e = Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio [mg/g].

q_t = Cantidad de soluto adsorbido en un tiempo t [mg/g].

Integrando la ecuación de Pseudo Primer Orden con respecto a las condiciones de:

$$q = 0; t = 0; q = q_e; t = t$$

$$q_t = q_s(1 - \exp(-K_1 * t)) \quad (4)$$

Linealizando:

$$\log(q_s - q_t) = \log(q_s) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (5)$$

En donde q_e y k_1 son parámetros que pueden ser determinados por regresión lineal, graficando t versus $\log(q_s - q_t)$, donde k_1 corresponderá a la pendiente.



1.7.2 Modelo de Pseudo Segundo Orden

El modelo cinético de Pseudo Segundo Orden está dado por la ecuación (Murillo, Giraldo, & Moreno, 2011):

$$\frac{d}{dt}(qt) = k_2 (qe - qt)^2 \quad (6)$$

Donde:

k_2 = Constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden [$g/mg \cdot min$].

qe = Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio [mg/g].

qt = Cantidad de soluto adsorbido en un tiempo t [mg/g].

Integrando la ecuación de Pseudo Segundo Orden con respecto a las condiciones de:

$$q = 0; t = 0; q = qe$$

$$qt = qe \left(1 - \frac{1}{1 + qe \cdot k_2 \cdot t} \right) \quad (7)$$

Linealizando:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 \cdot qe^2} + \frac{1}{qe} \cdot t \quad (8)$$

Donde obtiene la estructura de una recta de la forma $y = mx + b$ y los valores de $\frac{1}{qe}$ y $\frac{1}{k_2 \cdot qe^2}$ son calculados mediante la pendiente de la recta y su intercepto respectivamente.

1.8 Estudio equilibrio

1.8.1 Isoterma de Adsorción de Langmuir

La isoterma de Langmuir se puede representar mediante la siguiente fórmula:

$$qe = \frac{q_{max} \cdot k_L \cdot Ce}{1 + k_L \cdot Ce} \quad (9)$$

Donde:

qe = Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio [mg/g].

q_{max} = Capacidad máxima de adsorción de la fase sólida en monocapa [mg/g].



kL = Constante de energía relacionada con el calor de adsorción $[L/mg]$.

C_e = Concentración final en equilibrio $[mg/L]$.

Linealizando:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{kL * q_{max}} \quad (10)$$

Para obtener los parámetros de la Isoterma de Langmuir se grafican C_e versus $\frac{C_e}{q_e}$ y se tienen los valores de la pendiente y la ordenada al origen.

1.8.2 Isoterma de Adsorción de Freundlich

La isoterma de Freundlich se puede representar mediante la siguiente fórmula:

$$q_e = kF * C_e^{1/n} \quad (11)$$

Donde:

q_e = Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio $[mg/g]$.

kF = Constante de capacidad de adsorción $[L/mg]$.

C_e = Concentración final en equilibrio $[mg/L]$.

n = Constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el soluto (adimensional).

Linealizando:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log kF \quad (12)$$

Para obtener los parámetros de la Isoterma de Freundlich se grafican $\log q_e$ versus $\log C_e$, se obtienen los valores de la pendiente y la ordenada al origen, parámetros de la isoterma de Freundlich (Adane, Siraj, & Meka, 2015).



CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales, Reactivos y Equipo

En la preparación de las biomásas residuales de bagazo de caña y coronta de maíz necesarias para el presente trabajo de titulación se utilizó materiales, reactivos y equipos, especificados en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1 Materiales, Reactivos y Equipos para los procesos de preparación y caracterización de las biomásas

Materiales	Reactivos	Equipos
Erlenmeyer	Solución NaOH (0,05N)	Balanza analítica(AND HM-200)
Balones	Solución HCL (0,05N)	pH metro (Hanna Instruments HI 2221)
Probetas	Agua potable	Shaker-Tanque Agitado (Thermo Scientific MAXQ 4000)
Vasos de Precipitación	Agua destilada	Espectrómetro infrarrojo Thermo Scientific Nicolet iS5,
Papeles Filtro		Estufa 20AF Lab Oven (Quincy Lab Inc.)
Crisoles		

2.2 Métodos

2.2.1 Preparación Biomasa Bagazo de caña

El bagazo de caña de azúcar fue recolectado en el cantón Paute, provincia del Azuay en las localidades del El Cabo, Descanso y La Higuera.

El proceso de preparado de la caña de azúcar fue el siguiente:

2.2.1.1 Desfibrado

Se separó la corteza o fibra del bagazo de caña de la pulpa, descartando la que se encuentre en mal estado en función de su color y aspecto.

2.2.1.2 Lavado

Se realizó tres lavados con agua potable, en un intervalo de 30 minutos respectivamente moviendo constantemente para remover los azúcares, materiales sólidos, pigmentos y otros compuestos presentes en el bagazo. Se realizó un pre secado en contacto con el sol para eliminar la mayor cantidad de agua presente en el bagazo.

A continuación, se realizó tres lavados con agua destilada por 20 minutos para remover las sales presentes en el agua potable realizadas en el anterior lavado.



Figura No. 1 Lavado del Bagazo de Caña de azúcar

Fuente: Autores

2.2.1.3 Secado

El bagazo fue secado en una estufa de laboratorio a 60 °C por 24 horas a peso constante.



Figura No. 2 Secado de Bagazo de Caña de azúcar

Fuente: Autores

2.2.1.4 Molienda

La reducción de tamaño se efectuó en un molino de martillos marca (SK 100 standard rostfrei) para reducir su tamaño de partícula.



Figura No. 3 Proceso de molido del Bagazo de Caña de azúcar

Fuente: Autores

2.2.1.5 Tamizaje

El tamizado del bagazo se realizó con el uso de tamices marca Newark, con 3 diferentes tipos de diámetros como se indica en la Tabla 2, se obtuvieron cuatro clases de biomasa de diferente tamaño de partícula.

Tabla 2 Clasificación de los tamices según el número y tamaño

Número (Nº)	5	20	40
Tamaño (mm)	4	0,850	0,425

Las biomásas fueron almacenadas en bolsas herméticas como se ilustra en la Figura No. 4



Figura No. 4 Proceso de Tamizado y Clasificación de partículas de Bagazo de Caña

Fuente: Autores

2.2.2 Preparación Biomasa Coronta de maíz

La coronta de maíz fue proporcionada por plantaciones de la zona rural del cantón Cuenca provincia del Azuay.

La coronta de maíz debe estar seca, libre de las hojas y otros aquellos elementos que pudieran estar adheridos al mismo. El proceso de preparación de la coronta de maíz es el siguiente:

2.2.2.1 Molienda

La molienda se la realizó en dos etapas: una pre molienda en un molino de martillos de mayor capacidad como se ilustra en la Figura No. 5 y luego una molienda en el molino marca (SK 100 standard rostfrei) para reducir su tamaño de partícula.



Figura No. 5 Proceso de molienda de la Coronta de maíz

Fuente: Autores

2.2.2.2 Tamizaje

El tamizado de la Coronta de maíz se realizó con el uso de tamices marca Newark, con 3 diferentes tipos de diámetros como se indica en la Tabla 2 utilizada para el Bagazo de caña de azúcar. Las biomásas fueron almacenadas en bolsas herméticas.

2.2.2.3 Lavado

La fracción de biomasa más fina < 0,425 mm se utilizó para el lavado, se detalla el proceso del lavado:

- ✓ Colocar en un vaso de precipitación de 600 mL una cantidad de biomasa.
- ✓ Añadir agua destilada hasta cubrir la biomasa por completo.
- ✓ Agitar con la ayuda del agitador magnético a la temperatura de 60°C y 300 rpm por 20 minutos.
- ✓ Filtrar.
- ✓ Realizar 3 lavados siguiendo los pasos anteriores.



Figura No. 6 Proceso de lavado de la Coronta de Maíz

Fuente: Autores

2.2.2.4 Secado

Para el secado se colocó en bandejas de aluminio para ser llevados a la estufa por 24 horas a 60 °C.

2.2.3 Preparación de soluciones

Las soluciones de los fármacos se preparan en agua destilada con 1%v/v de metanol. Todos los fármacos son de grado analítico proporcionados por Sigma Aldrich y el metanol por Merck grado analítico HPLC.

2.2.4 Blanco

La preparación del blanco consta de una solución metanol y agua destilada al 1% v/v.



2.2.5 Pruebas de Diseño Factorial

En el presente trabajo se implementó el diseño factorial completo 2^3 para estudiar la influencia de los factores: concentración inicial del fármaco, tiempo de contacto y temperatura. Los factores y niveles del diseño factorial 2^3 se reportan en la Tabla 3.

Tabla 3 Factores y niveles del diseño factorial 2^3

Factores	Niveles		
	(-1)	(0)	(+1)
Concentración inicial del fármaco (mg/L) (A)	20	50	80
Temperatura (°C) (B)	20	30	40
Tiempo (min) (C)	2	31	60

2.2.6 Descripción de experimentación

Se realizó la matriz de diseño experimental como se indica la Tabla 4 para todos los experimentos a realizarse.

Tabla 4 Matriz de diseño experimental 2^3

A	B	C
20	20	2
80	20	2
20	40	2
80	40	2
20	20	60
80	20	60
20	40	60
80	40	60
50	30	31

Se estableció la cantidad de biomasa conforme la Tabla 5 para los respectivos experimentos.

Tabla 5 Cantidad de biomasa empleada en cada análisis.

Contaminante emergente	Pesos de Biomasa	
	Bagazo de caña	Coronta de maíz
Sulfametoxazol	1 gramo	1,5 gramos
Ciprofloxacina	0,15 gramos	0,15 gramos
Paracetamol	1,25 gramos	1,25 gramos
Ibuprofeno	1 gramo	1 gramo



Se estableció un pH=6 para cada una de las soluciones, tamaño de partícula < 0,425 mm y una velocidad de agitación de 150 rpm.

El proceso de experimentación se describe a continuación:

1. Establecer las corridas a realizarse según la matriz de diseño de experimentos.
2. Preparar las soluciones de fármaco.
3. Corregir el pH de la solución a un valor de 6 con NaOH o HCl 0,05 N.
4. Medir en el equipo UV- Visible su concentración.
5. Pesarse la cantidad de biomasa según la Tabla 4.
6. Colocar la biomasa en un Erlenmeyer de 250 mL de capacidad.
7. Añadir 50 ml de solución de fármaco.
8. Poner en marcha en el equipo Shaker Tanque Agitado con sus respectivos parámetros dependiendo de la corrida a realizarse.
9. Filtrar la solución.
10. Medir la solución filtrada en el equipo UV-Visible.
11. Reportar los datos de CF (concentración final) en una hoja de Excel para respaldo de información.
12. Exportar los datos a Minitab® 18.
13. Analizar los datos obtenidos en el software Minitab® 18.

2.2.7 Análisis de datos en Minitab® 18

De los datos del diseño completo 2^3 con punto central y su respectiva respuesta se analizaron los estadísticos descriptivos más significativos para los análisis de la varianza.

Los gráficos, los cuales nos proporciona Minitab® 18 para cada uno de los casos de contaminante emergente sobre biomasa analizarán las gráficas de Diagrama de Pareto, gráfica de residuos y gráfica de efectos principales.



2.2.8 Análisis de Varianza (ANOVA)

Se verificará el coeficiente de correlación ajustado para los datos, donde Minitab® 18 proporciona un índice de correlación establecido entre los factores y la respuesta del diseño experimental, para lo cual se acepta un coeficiente de correlación ajustado superior a 99%. (Penedo Medina, Manals Cutiño, Vendrell Calzadilla, & Salas Tort, 2015).

Los valores de la varianza obtenidos por el software Minitab® 18 analizados son los correspondientes a F (Distribución de la probabilidad continua) y p (nivel de significancia).

El valor F es la estadística de prueba usada para determinar si el factor está asociado con la respuesta. Un valor F suficientemente grande indica que el factor o el modelo es significativo.

Para establecer un valor de F contribuyente, se aplica que cuyos valores sean iguales o superiores al valor crítico se consideran que son estadísticamente aceptables. Se obtiene el valor de F crítico en función del número de niveles de los factores, los grados de libertad para el error y un nivel de significancia del 95% obteniendo de esta manera el valor 5,12 el cual se usa para los posteriores análisis en ANOVA.

Con los datos de p se establece la significancia que tiene el factor sobre cada estadístico descriptivo, los cuales pueden ser iguales o menores a 0,05 demostrando el nivel de significancia, así como su influencia directa sobre el estadístico (Dobrosz, Gómez, & Santa, 2018).

Los grados de libertad (GL) son la cantidad de información suministrada por los datos, que se pueden utilizar para estimar los valores de parámetros de población desconocidos y calcular la variabilidad de esas estimaciones. Este valor se determina según el número de observaciones de la muestra y el número de parámetros del modelo.

El **error** por lo general se refiere al grado en que las funciones, fórmulas y estadísticos no pueden explicar o modelar totalmente un valor real o teórico. En otras palabras, el error es la diferencia entre un valor real y uno pronosticado.

Las réplicas representan el "**error puro**", porque solo la variación aleatoria puede causar diferencias entre los valores de respuesta observados.

La **falta de ajuste** es un modelo de regresión, que exhibe falta de ajuste cuando no puede describir adecuadamente la relación funcional entre los factores experimentales



y la variable de respuesta. La falta de ajuste puede ocurrir si no se incluyen factores importantes del modelo, tales como factores de interacción o cuadráticos.

2.2.9 Prueba t-Student

Se estableció la prueba t-Student, para un nivel de confianza del 95%, se muestra en el Diagrama de Pareto la línea de referencia que indica cuáles son los factores más significativos estadísticamente.

La línea de referencia depende del nivel de significancia (denotado por α), para aquellos factores representados por barras que sobrepasen la línea de referencia indicaran que son los más significativos estadísticamente.

2.2.10 Graficas de residuos

En las gráficas de residuos se aprecian el ajuste de los datos para el estudio del modelo. Entre los cuales se encuentra el Histograma de residuos, Residuos vs Ajustes, Residuos vs Orden y Grafica de probabilidad normal.

2.2.11 Grafica de efectos principales

Con la ayuda de los gráficos de efectos principales se establece los factores de mayor influencia (A, B y C) sobre el factor respuesta (CF), se analizará la pendiente positiva o negativa estableciendo de esta forma si el factor de interés aporta positiva o negativamente al factor respuesta (Peñaranda & Vizhco, 2016).

2.2.12 Metodología de diseño experimental para la construcción de la expresión polinomial

Con los criterios de análisis de varianza, prueba t Student y grafica de efectos principales se aplicará la selección de aquellos factores más influyentes para la construcción de la ecuación polinómica. Como se detallada a continuación:

$$CF = b_0 + b_1A + b_2B + b_3C + b_4AA + b_5BB + b_6CC + b_7AB + b_8AC + b_9BC \quad (13)$$

Los coeficientes influyentes se reemplazarán para cada uno de los factores descritos en la ecuación polinómica y aquellos quienes sean poco o nada influyentes no formarán parte de la expresión polinómica.

Se planteó un diseño factorial completo simple para el análisis de los resultados, pero debido a que las adsorciones presentan curvaturas tipo polinómicas, se planteó un modelo de superficie de respuesta ya que este modelo se ajusta a un polinomio de primer o segundo grado, característica de la adsorción siendo factible el uso del modelo de superficie de respuesta.



CAPITULO III: ANÁLISIS RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para cada uno de los fármacos (Sulfametoxazol, Ciprofloxacina, Paracetamol e Ibuprofeno) sobre las biomásas (Bagazo de Caña y Coronta de Maíz) se establece los criterios de análisis de varianza, prueba t Student, gráfico de residuos y gráfico de efectos principales para obtener las ecuaciones que modelan el comportamiento de adsorción.

3.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS: BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR

3.1.1 Experimento con Sulfametoxazol

En la Tabla 6 se muestran los valores reales del diseño factorial completo 2^3 como los resultados obtenidos por cada factor respuesta de concentración final, por duplicado del Sulfametoxazol sobre Bagazo de Caña de azúcar.

Tabla 6 Resultados numéricos del diseño factorial experimental de la adsorción del Sulfametoxazol sobre Bagazo de Caña de azúcar

Experimento	A (mg/L)	B (°C)	C (min)	CF1	CF2
1	20	20	2	15,027	15,015
2	20	40	2	17,454	17,576
3	20	20	60	14,754	14,665
4	20	40	60	10,265	10,303
5	80	20	2	50,435	51,33
6	80	40	2	49,518	51,19
7	80	20	60	43,569	43,44
8	80	40	60	45,255	43,638
9	50	30	31	33,361	34,23

Dónde:

A= Concentración inicial de la solución del fármaco en mg/L.

B= Temperatura a la cual se llevó acabo la Adsorción.

C= tiempo durante el cual las biomásas con la solución estuvieron en contacto.

CF1= Concentración final obtenida luego una primera experiencia de adsorción.

CF2= Concentración final obtenida luego de una segunda experiencia de adsorción (replica).

Los datos de la Tabla 6 se exportaron a Minitab® 18, se obtuvo el análisis de varianza, diagrama de Pareto, gráficos de residuos, gráfico de efectos principales, como se detalla a continuación:



Tabla 7 Análisis de la varianza de la adsorción del Sulfametoxazol sobre Bagazo de Caña de azúcar

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	4475,06	639,29	302,96	0,000
Lineal	3	4442,48	1480,83	701,76	0,000
A	1	4333,46	4333,46	2053,6	0,000
B	1	0,58	0,58	0,27	0,613
C	1	108,45	108,45	51,39	0,000
Cuadrado	1	15,53	15,53	7,36	0,022
A*A	1	15,53	15,53	7,36	0,022
Interacción de 2 factores	3	17,04	5,68	2,69	0,103
A*B	1	1,37	1,37	0,65	0,438
A*C	1	8,25	8,25	3,91	0,076
B*C	1	7,42	7,42	3,52	0,0900
Error	10	21,1	2,11		
Falta de ajuste	1	17,6	17,6	45,2	0,000
Error puro	9	3,5	0,39		
Total	17	4496,16			

F=MC Ajust/MC Ajust; $R^2=99,53\%$; $R^2_{ajust}=99,20\%$

3.1.1.1 Análisis de varianza (ANOVA)

De la Tabla 7 el modelo ajustado presenta un coeficiente de correlación R^2 ajustado corresponde a 99.20% demostrando un adecuado ajuste de los datos para el modelo matemático propuesto, en contraste con la falta de ajuste, su valor es menor al criterio p , pero el elevado valor de R^2 ajustado para el modelo se acepta para continuar con los análisis de F y p.

Dado el valor de F crítico, se eliminan los factores que no cumplen con la condición establecida, para este modelo los factores son (C, A*B, A*C y B*C). A su vez para el valor de p los factores anteriormente mencionados no aportan al modelo matemático por ende no son significativos estadísticamente.

Para el Sulfametoxazol sobre Bagazo de Caña de azúcar, el análisis de la varianza como indica la Tabla 7 los factores (A, C y A*A) presentan la mayor significancia estadística.

3.1.1.2 Prueba T-Student

En el Diagrama de Pareto de la Figura No. 7 se puede observar que los factores (A, C y AA) son los que aportan un mayor efecto a diferencia de los factores (AC, BC, AB y B) que resultan ser estadísticamente poco significativas.

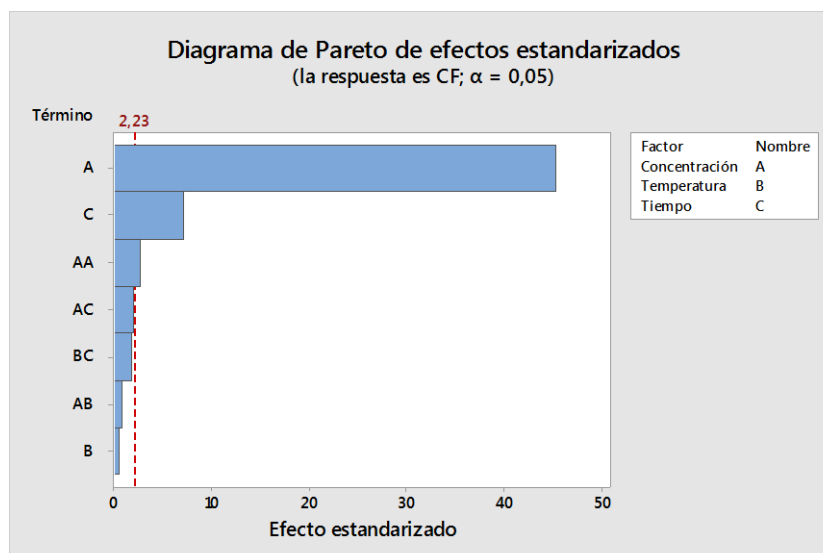


Figura No. 7 Diagrama de Pareto de efectos del Sulfametoxazol sobre Bagazo de Caña de azúcar

3.1.1.3 Gráficas de residuos para desviación estándar

Mediante el análisis de ANOVA para la desviación estándar se genera los gráficos de residuos para el Sulfametoxazol sobre Bagazo de Caña de azúcar.

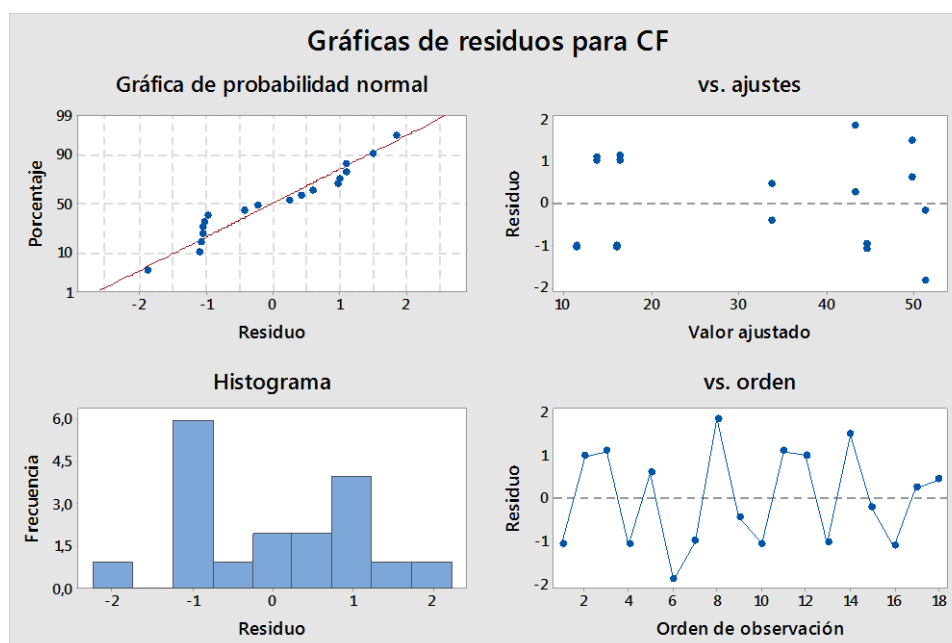


Figura No. 8 Gráficas de residuos para Desviación Estándar para Sulfametoxazol sobre Bagazo de Caña de azúcar

En la Figura No. 8, se observa la gráfica de la probabilidad normal donde los valores de residuo tienden a un ajuste lineal demostrando un comportamiento adecuado de la probabilidad normal, por ende no hay sesgo. El sesgo se define como la desviación de los resultados obtenidos con el valor verdadero.

El Histograma no se analiza para este modelo matemático debido a que se requiere de un mínimo de 20 corridas para apreciar la frecuencia sobre los residuos, por lo cual se indica que en posteriores análisis no se describe el Histograma.

En la gráfica de Valor ajustado vs residuo, se evidencia que ninguno presenta un patrón significativo como forma de embudo o cuello de botella, puesto que se encuentran dispersos alrededor de cero, explicando que existe una varianza constante, no tiene puntos atípicos ni influyentes.

En la gráfica de residuo vs orden, los datos caen aleatoriamente alrededor de la línea central debido a la aleatorización de las corridas por ende la independencia de los resultados.

3.1.1.4 Graficas de efectos principales para desviación estándar

De la Figura No. 9 se observa que el factor A consta de una pendiente positiva, mostrando una elevada influencia positiva, directamente proporcional sobre el factor de respuesta. En cambio, el factor B no influye en el comportamiento de respuesta, reflejándose como una dependencia nula y el factor C aporta negativamente al valor de esta y/o es inversamente proporcional.

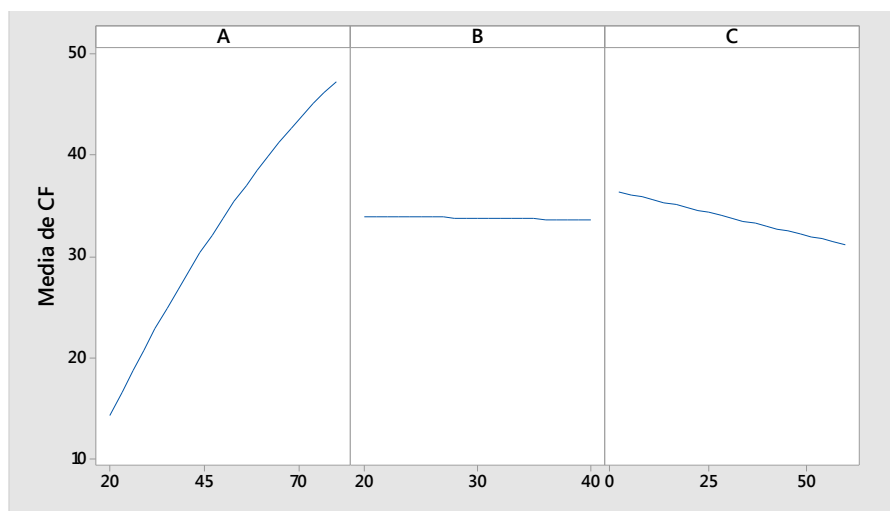


Figura No. 9 Grafico de efectos principales del Sulfametoxazol sobre Bagazo de Caña de azúcar

3.1.1.5 Ecuación polinómica para Sulfametoxazol

La ecuación que refleja el comportamiento de adsorción del Sulfametoxazol estableciendo los criterios descritos con anterioridad y usando el modelo matemático de Minitab® 18, establece la ecuación que modela el comportamiento del Sulfametoxazol sobre Bagazo de Caña de azúcar.

$$CF = 0,94 + 0,877 * A - 0,0898 * C - 0,00328 A * A \quad (14)$$



Del modelo matemático Sulfametoxazol sobre Bagazo de Caña de azúcar se definió las mejores condiciones de trabajo, dándonos, que para una concentración inicial de 20 mg/L, temperatura de 40°C y un tiempo de 60 minutos un valor del 41,1% como el valor máximo de remoción que puede alcanzar para este modelo descrito.

3.1.2 Experimento con Ciprofloxacina

En la Tabla 8 se muestran los valores del diseño factorial completo 2^3 y los resultados de concentración final, por duplicado de la Ciprofloxacina sobre Bagazo de Caña de azúcar.

Tabla 8 Resultados numéricos del diseño factorial experimental de la adsorción de la Ciprofloxacina sobre Bagazo de Caña de azúcar

Experimento	A (mg/L)	B (°C)	C (min)	CF1	CF2
1	20	20	2	5,782	5,971
2	20	40	2	6,156	6,44
3	20	20	60	4,594	4,33
4	20	40	60	5,88	5,123
5	80	20	2	37,675	36,012
6	80	40	2	38,954	39,363
7	80	20	60	31,533	32,067
8	80	40	60	35,024	35,854
9	50	30	31	20,73	20,561

Los datos de la Tabla 8 se exportaron a Minitab® 18, se obtuvo el análisis de varianza, Diagrama de Pareto, gráficos de residuos, gráfico de efectos principales como se detalla a continuación:

Tabla 9 Análisis de la varianza de la adsorción de la Ciprofloxacina sobre Bagazo de Caña de azúcar

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	3727,06	532,44	2153,96	0,000
Lineal	3	3710,34	1236,78	5003,35	0,000
A	1	3666,48	3666,48	14832,63	0,000
B	1	13,75	13,75	55,61	0,000
C	1	30,11	30,11	121,8	0,000
Cuadrado	1	0	0	0,01	0,944
A*A	1	0	0	0,01	0,944
Interacción de 2 factores	3	16,72	5,57	22,55	0,000
A*B	1	5,05	5,05	20,42	0,001
A*C	1	10,73	10,73	43,42	0,000
B*C	1	0,94	0,94	3,81	0,079



Error	10	2,47	0,25		
Falta de ajuste	1	0,12	0,12	0,48	0,507
Error puro	9	2,35	0,26		
Total	17	3729,53			

F=MC Ajust/MC Ajust; $R^2=99,93\%$; $R^2_{ajust}=99,89\%$

3.1.2.1 Analisis de varianza (ANOVA)

En la Tabla 9 el modelo ajustado presenta un coeficiente de correlación R^2 ajustado de 99,89% dandonos un adecuado ajuste de los datos para el modelo matematico propuesto. Se analiza el valor de F crítico, demostrando que los factores (A*A y B*C) son poco significativos, a su vez para el valor de p los factores anteriormente mencionados no aportan al modelo matemático, por ende no son significativos estadísticamente.

Para la Ciprofloxacina sobre Bagazo de Caña de azúcar en el análisis de la varianza según la Tabla 9 los factores (A, B, C, A*B y A*C) presentan la mayor significancia estadística.

3.1.2.2 Prueba T-Student

En el Diagrama de Pareto de la Figura No. 10, se observa que los factores (A, B, C, A*C y A*B) son los que aportan un mayor efecto a diferencia de los factores (B*C y A*A) que resultan ser estadísticamente poco significativas.

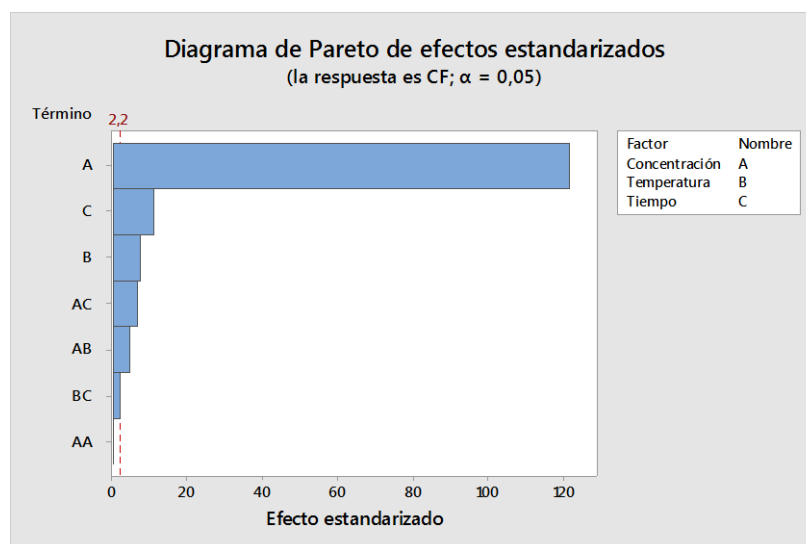


Figura No. 10 Diagrama de Pareto de efectos de la Ciprofloxacina sobre Bagazo de Caña de azúcar

3.1.2.3 Graficas de residuos para desviación estándar

Mediante el análisis de ANOVA para la desviación estándar se genera los gráficos de residuos para la Ciprofloxacina sobre Bagazo de Caña de azúcar.

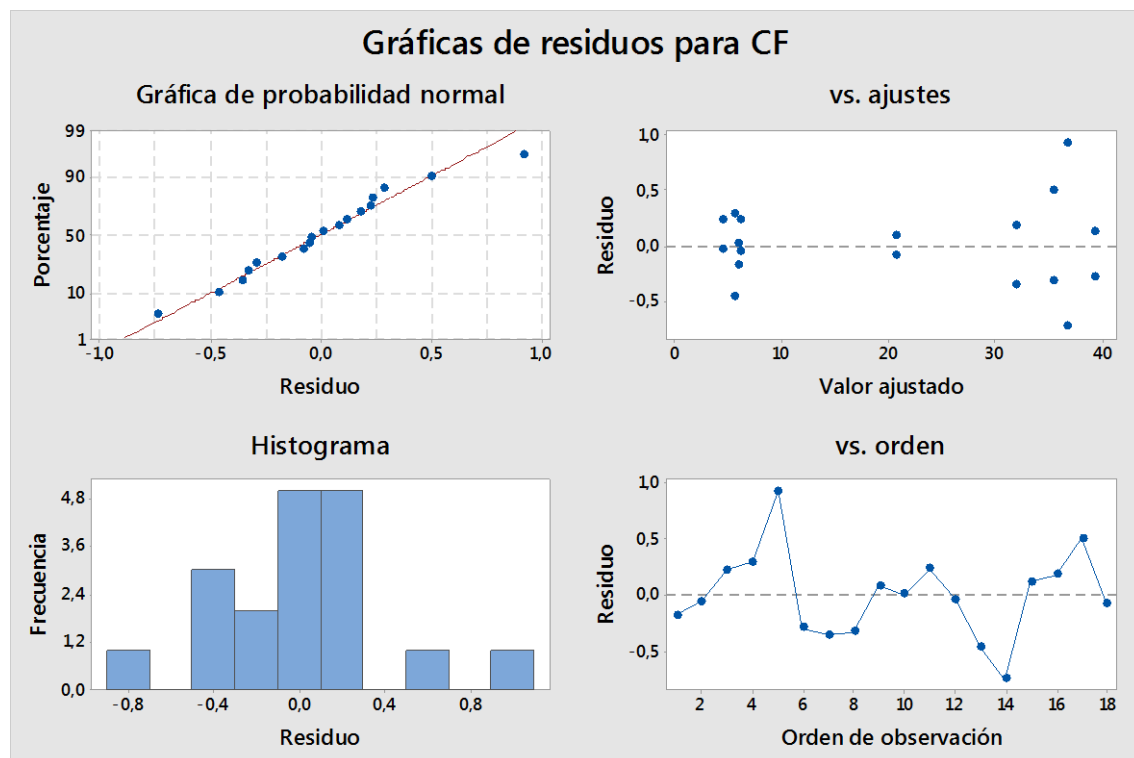


Figura No. 11 Gráficas de residuos para Desviación Estándar para la Ciprofloxacina sobre Bagazo de Caña de azúcar

En la Figura No. 11, se observa la gráfica de la probabilidad normal, de donde los valores de residuos tienen un ajuste lineal, contrastando que los resultados no presentan sesgo.

En la gráfica de Residuo vs ajuste, se evidencia que ninguno presenta un patrón significativo de embudo o cuello de botella, puesto que se encuentran dispersos alrededor de cero existiendo una varianza constante, además los puntos no son atípicos ni influyentes.

En la gráfica de Residuo vs orden, los datos caen aleatoriamente alrededor de la línea central debido a la aleatorización de las corridas por ende los resultados son independientes unos de otros.

3.1.2.4 Gráficas de efectos principales para desviación estándar

De la Figura No. 12 se observa el factor A consta de una pendiente positiva, mostrando una elevada influencia positiva sobre el factor de respuesta, el factor B aporta positivamente al factor respuesta y el factor C aporta negativamente sobre el factor respuesta.

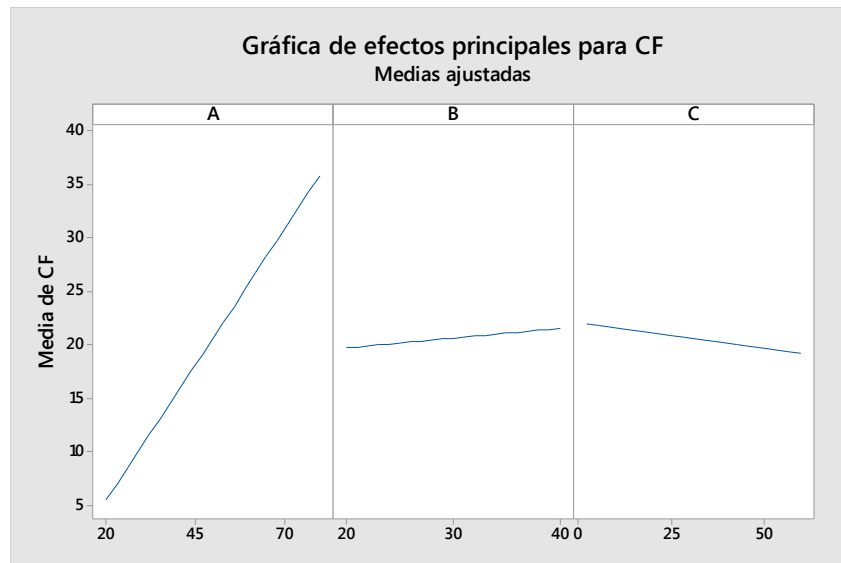


Figura No. 12 Grafico de efectos principales de la Ciprofloxacina sobre Bagazo de Caña de azúcar

3.1.2.5 Ecuación polinómica para la Ciprofloxacina

La ecuación que refleja el comportamiento de adsorción de la Ciprofloxacina sobre Bagazo de Caña de azúcar los factores que no aportan significancia estadística son (BC y A*A), usando el modelo matemático de Minitab® 18 se establece la ecuación que modela el comportamiento.

$$CF = -3,70 + 0,4746 A - 0,0269 B - 0,0253 C + 0,001872 A * B - 0,000941 A * C + 0,000837 B * C \quad (15)$$

Del modelo matemático Ciprofloxacina sobre Bagazo de Caña de azúcar se estableció las mejores condiciones de trabajo, para una concentración inicial de 20 mg/L, temperatura de 20°C y tiempo de 60 minutos, da como resultado un valor de 77% como el valor máximo de remoción que puede alcanzar para este modelo descrito.



3.1.3 Experimento con Paracetamol

En la Tabla 10 se muestran los valores del diseño factorial completo 2^3 como los resultados de concentración final por duplicado del Paracetamol sobre Bagazo de Caña de azúcar.

Tabla 10 Resultados numéricos del diseño factorial experimental de la adsorción del Paracetamol sobre Bagazo de Caña de azúcar

Experimento	A (mg/L)	B (°C)	C (min)	CF1	CF2
1	20	20	2	17,137	17,532
2	20	40	2	16,247	15,98
3	20	20	60	19,141	19,084
4	20	40	60	18,31	18,176
5	80	20	2	70,408	69,048
6	80	40	2	67,95	67,47
7	80	20	60	69,382	70,758
8	80	40	60	63,175	62,971
9	50	30	31	44,369	44,825

Los datos de la Tabla 10 se exportaron a Minitab® 18, se obtuvo el análisis de varianza, Diagrama de Pareto, gráficos de residuos y efectos, como se detalla a continuación:

Tabla 11 Análisis de la varianza de la adsorción del Paracetamol sobre Bagazo de Caña de azúcar

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	10049,4	1435,62	1537,19	0,000
Lineal	3	10008,6	3336,21	3572,24	0,000
A	1	9977,8	9977,76	10683,65	0,000
B	1	30,8	30,83	33,01	0,000
C	1	0	0,04	0,04	0,845
Cuadrado	1	6,6	6,58	7,05	0,024
A*A	1	6,6	6,58	7,05	0,024
Interacción de 2 factores	3	34,2	11,39	12,19	0,001
A*B	1	12	11,99	12,84	0,005
A*C	1	16,8	16,82	18,01	0,002
B*C	1	5,4	5,35	5,73	0,038
Error	10	9,3	0,93		
Falta de ajuste	1	7,1	7,1	28,6	0,000
Error puro	9	2,2	0,25		

F=MC Ajust /MC Ajust; $R^2=99,91\%$; $R^2_{ajust}=99,84\%$

3.1.3.1 Análisis de varianza (ANOVA)

En la Tabla 11 el modelo ajustado presenta un coeficiente de correlación R^2 ajustado de 99,84% ofreciendo un ajuste adecuado de los datos para el modelo matemático propuesto. Se demuestra que el valor de F crítico para este modelo en el factor (C) no

es significativo, a su vez este se corrobora con la condición del p factor anteriormente mencionado ($p < 0.05$), no aporta al modelo matemático por ende no es significativo estadísticamente.

Para el Paracetamol sobre Bagazo de Caña de azúcar en el análisis de la varianza de la Tabla 11 los factores (A, B, A*B, B*C y A*C) presentan la mayor significancia estadística.

3.1.3.2 Prueba T-Student

En el diagrama de Pareto Figura No. 13 se observa que los factores (A, B, A*B, A*C y B*C) son los que aportan un mayor efecto a diferencia del factor (C) el cual no aporta al modelo estadístico.

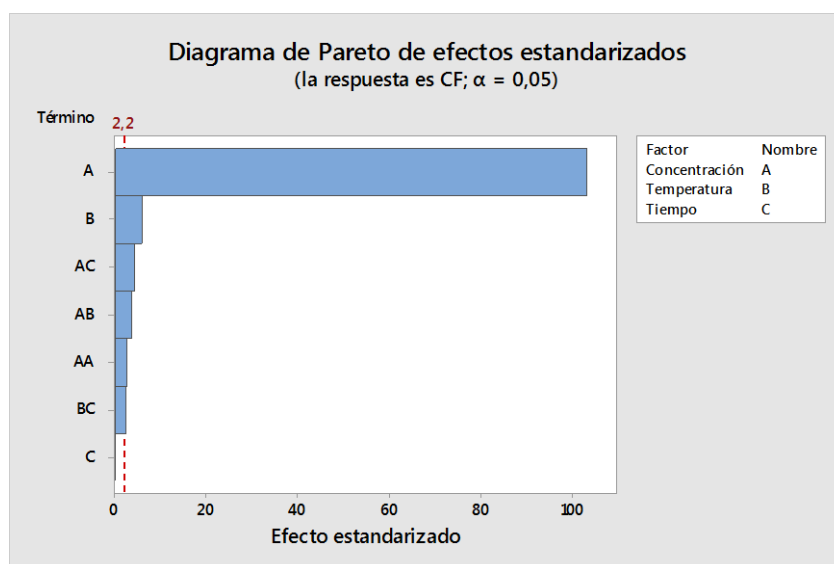


Figura No. 13 Diagrama de Pareto de efectos del Paracetamol sobre Bagazo de Caña de azúcar

3.1.3.3 Graficas de residuos para desviación estándar

Mediante el análisis de ANOVA para la desviación estándar se genera los gráficos de residuos para el Paracetamol sobre Bagazo de Caña de azúcar.

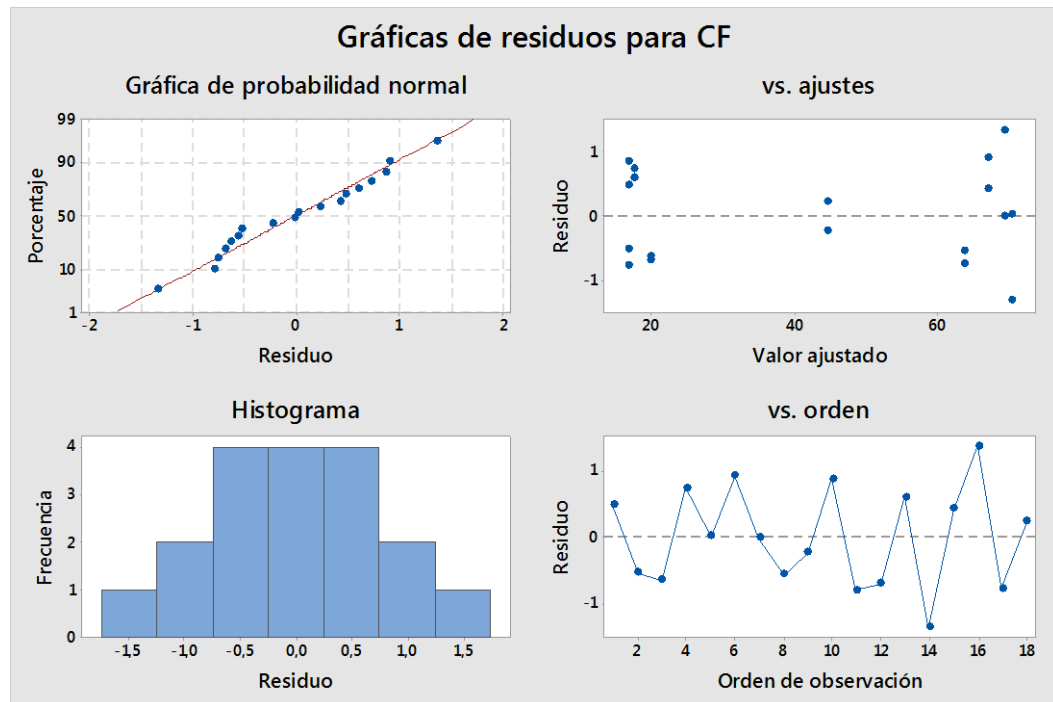


Figura No. 14 Gráficas de residuos para Desviación Estándar para el Paracetamol sobre Bagazo de Caña de azúcar

En la Figura No. 14, se observa la gráfica de la probabilidad normal, de la cual los valores de residuos tienen un ajuste lineal donde no existe sesgo entre los resultados obtenidos para el modelo estadístico.

En la gráfica de Residuo vs ajustes, se observa que los datos están dispuestos aleatoriamente, no presentan un patrón significativo de embudo o cuello de botella, se afirma la varianza constante, además, los puntos no son atípicos ni influyentes.

En la gráfica de Residuo vs orden, los datos caen aleatoriamente alrededor de la línea central debido a la aleatorización de las corridas por ende los resultados son independientes unos de otros.

3.1.3.4 Gráficas de efectos principales para desviación estándar

De la Figura No. 15 se observa que el factor A consta de una pendiente positiva, mostrando una elevada influencia positiva sobre el factor de respuesta, el factor B aporta negativamente al factor respuesta y el factor C es un factor nulo para el factor respuesta.

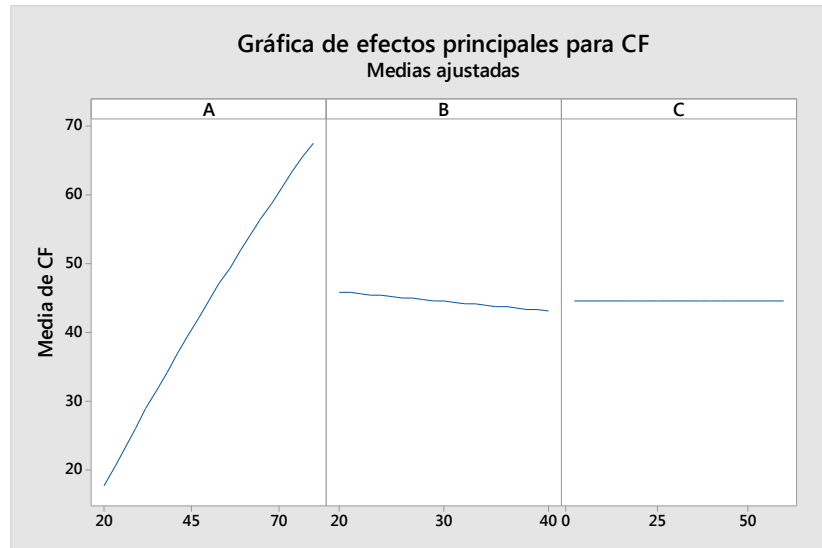


Figura No. 15 Grafico de efectos principales del Paracetamol sobre Bagazo de Caña de azúcar

3.1.3.5 Ecuación polinómica para el Paracetamol

La ecuación que refleja el comportamiento de adsorción del Paracetamol sobre Bagazo de Caña de azúcar, el termino (C) no se descartó de la ecuación debido a su característica jerárquica con los datos a analizarse. Razón por la cual se mantuvo el factor obteniéndose la siguiente ecuación que modela su comportamiento.

$$CF = -6,16 + 1,1693 A + 0,0673 B + 0,1171 C - 0,002138 A * A - 0,002885 A * B - 0,001179 A * C - 0,001995 B * C - 0,000837 B * C \quad (16)$$

Del modelo matemático Paracetamol sobre Bagazo de Caña de azúcar se estableció las mejores condiciones de trabajo, para una concentración inicial de 20 mg/L, temperatura de 40°C y un tiempo de 2 minutos, con estas condiciones se obtiene un valor de 19% como el valor máximo de remoción que puede alcanzar para este modelo descrito.



3.1.4 Experimento con Ibuprofeno

En la Tabla 12 constan los valores del diseño factorial completo 2^3 y los resultados de concentración final, por duplicado del Ibuprofeno sobre Bagazo de Caña de azúcar.

Tabla 12 Resultados numéricos del diseño factorial experimental de la adsorción del Ibuprofeno sobre Bagazo de Caña de azúcar

Experimento	A (mg/L)	B (°C)	C (min)	CF1	CF2
1	20	20	2	11,095	12,082
2	20	20	60	0,000	0,000
3	20	40	2	6,613	9,382
4	20	40	60	10,218	14,456
5	80	20	2	51,366	53,063
6	80	20	60	31,961	33,379
7	80	40	2	32,641	34,670
8	80	40	60	27,282	29,797
9	50	30	31	19,273	20,296

Los datos de la Tabla 12 se exportaron a Minitab® 18 se obtuvo el análisis de varianza, Diagrama de Pareto, gráficos de residuos y efectos como se detalla a continuación:

Tabla 13 Análisis de la varianza de la adsorción del Ibuprofeno sobre Bagazo de Caña de azúcar

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	4183,56	597,65	271,01	0,000
Lineal	3	3618,41	1206,14	546,93	0,000
A	1	3315,25	3315,25	1503,33	0,000
B	1	48,61	48,61	22,04	0,001
C	1	254,55	254,55	115,43	0,000
Cuadrado	1	11,93	11,93	5,41	0,042
A*A	1	11,93	11,93	5,41	0,042
Interacción de 2 factores	3	553,22	184,41	83,62	0,000
A*B	1	247,05	247,05	112,03	0,000
A*C	1	75,79	75,79	34,37	0,000
B*C	1	230,38	230,38	104,47	0,000
Error	10	22,05	2,21		
Falta de ajuste	1	0,56	0,56	0,24	0,639
Error puro	9	21,49	2,39		

F=MC Ajust/MC Ajust; $R^2=99,48\%$; $R^2_{ajust}=99,11\%$

3.1.4.1 Análisis de varianza (ANOVA)

En la Tabla 13 el modelo ajustado, presenta un coeficiente de correlación R^2 ajustado de 99,11 aportando un adecuado ajuste de los datos para el modelo propuesto de

superficie. Para la condición de F crítico y p valor, en el análisis de la varianza todos los factores cumplen siendo significativos estadísticamente.

Para el Ibuprofeno sobre Bagazo de Caña de azúcar en el análisis de la varianza de la Tabla 13 los factores (A, B, C, A*A, A*B, B*C y A*C) presentan la mayor significancia estadística.

3.1.4.2 Prueba T-Student

En el diagrama de Pareto Figura No. 16 todos los factores aportan al modelo estadístico.

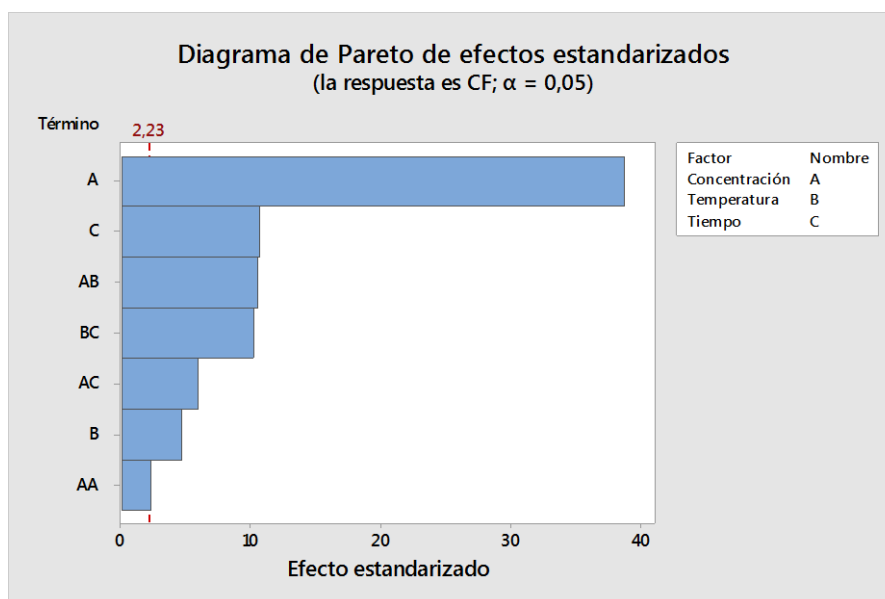


Figura No. 16 Diagrama de Pareto de efectos del Paracetamol sobre Bagazo de Caña de azúcar

3.1.4.3 Graficas de residuos para desviación estándar

Mediante el análisis de ANOVA para la desviación estándar se genera los gráficos de residuos para el Ibuprofeno sobre Bagazo de Caña de azúcar.

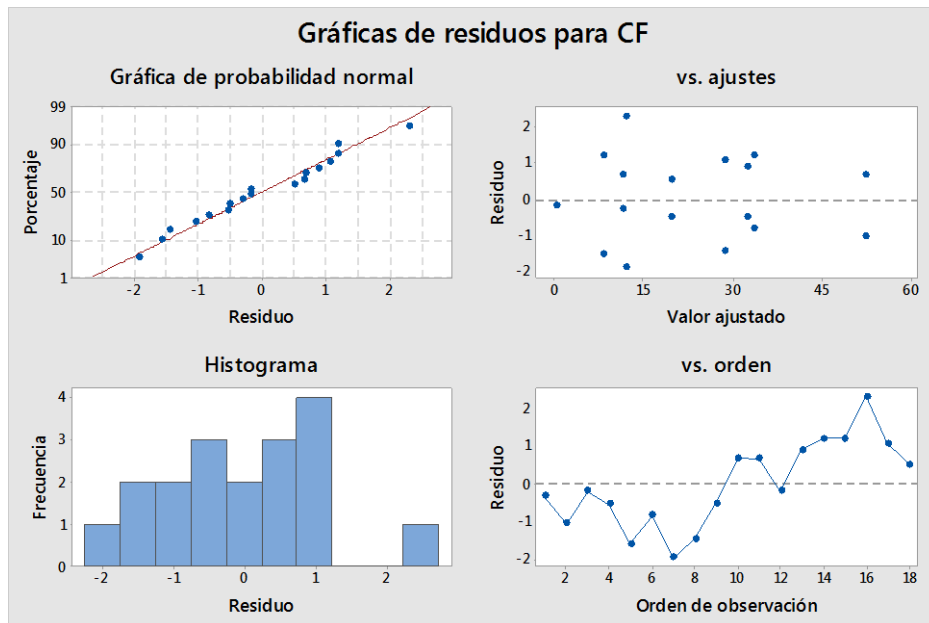


Figura No. 17 Gráficas de residuos para Desviación Estándar para el Ibuprofeno sobre Bagazo de Caña

En la Figura No. 17, se observa la gráfica de la probabilidad normal evidenciando los valores una tendencia lineal, lo cual demuestra que no hay sesgo entre los resultados obtenidos.

En la gráfica de Residuo vs ajustes, se evidencia un patrón que se observa en la parte superior e inferior de la línea central del gráfico, se concluye que la varianza no es constante al verse los datos distribuidos en forma de abanico.

En la gráfica de Residuo vs orden, los datos se disponen de forma escalonada, hace referencia que los datos son dependientes unos de otros.

3.1.4.4 Gráficas de efectos principales para desviación estándar

De la Figura No. 18 se observa que el factor A consta de una pendiente positiva, mostrando una elevada influencia positiva sobre el factor de respuesta, el factor B aporta negativamente al factor respuesta y el factor C aporta negativamente al factor respuesta.

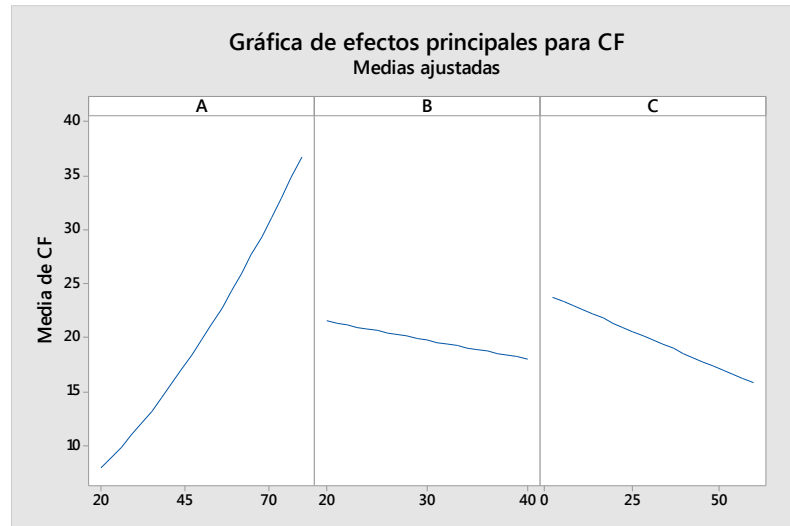


Figura No. 18 Grafico de efectos principales del Ibuprofeno sobre Bagazo de Caña de azúcar

3.1.4.5 Ecuación polinómica para el Ibuprofeno

En la ecuación que refleja el comportamiento de adsorción de Ibuprofeno sobre Bagazo de Caña de azúcar todos los factores conforman la ecuación que modela el comportamiento.

$$CF = 1,13 + 0,662 A + 0,0750 B - 0,4050 C + 0,00288 A * A - 0,01310 A * B - 0,002502 A * C + 0,01308 B * C - 0,001995 B * C \quad (17)$$

Del modelo matemático Ibuprofeno sobre Bagazo de Caña de azúcar se estableció las mejores condiciones de trabajo, para una concentración inicial de 20 mg/L, temperatura de 20°C y un tiempo de 60 minutos se obtiene un valor de 92,3% como el valor máximo de remoción que puede alcanzar para este modelo descrito.



3.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS: CORONTA DE MAÍZ

3.2.1 Experimento con Sulfametoxazol

En la Tabla 14 se muestran los valores reales del diseño factorial completo 2^3 como los resultados obtenidos por cada factor respuesta de concentración final, por duplicado del Sulfametoxazol sobre Coronta de maíz.

Tabla 14 Resultados numéricos del diseño factorial experimental de la adsorción del Sulfametoxazol sobre Coronta de Maíz

Experimento	A (mg/L)	B (°C)	C (min)	CF1	CF2
1	20	20	2	16,523	16,067
2	20	20	60	16,245	14,563
3	20	40	2	15,359	14,823
4	20	40	60	15,473	14
5	80	20	2	69,199	69,953
6	80	20	60	66,24	67,073
7	80	40	2	64,529	66,176
8	80	40	60	62,64	60,557
9	50	30	31	37,076	36,314

Los datos de la Tabla 14 se exportaron hacia Minitab® 18 para su procesamiento, con la ayuda del software se obtuvo el análisis de varianza, Diagrama de Pareto, gráficos de residuos y efectos principales.

Tabla 15 Análisis de la varianza de la adsorción del Sulfametoxazol sobre Coronta de Maíz

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	10261,2	1465,9	1912,64	0,000
Lineal	3	10213,2	3404,4	4441,92	0,000
A	1	10166,4	10166,4	13264,73	0,000
B	1	31,1	31,1	40,57	0,000
C	1	15,7	15,7	20,46	0,001
Cuadrado	1	27	27	35,17	0,000
A*A	1	27	27	35,17	0,000
Interacción de 2 factores	3	21,1	7	9,18	0,003
A*B	1	13,7	13,7	17,91	0,002
A*C	1	7,4	7,4	9,61	0,011
B*C	1	0	0	0,03	0,868
Error	10	7,7	0,8		
Falta de ajuste	1	0,5	0,5	0,59	0,463
Error puro	9	7,2	0,8		
Total	17	10268,9			

F=MC Ajust/MC Ajust; $R^2=99,93\%$; $R^2_{ajust}=99,87\%$

3.2.1.1 Analisis de varianza (ANOVA)

En la Tabla 15, el modelo ajustado presenta un coeficiente de correlación R^2 ajustado de 99,87% demostrando un adecuado ajuste de los datos para el modelo matematico.

Por consecuencia del valor F critico se eliminan los factores que no cumplen con la condición establecida para este modelo, el termino (B*C) no cumple con la condición y para el valor p el termino (B*C) es el único que no aporta estadísticamente.

Para el Sulfametoxazol sobre Coronta de maíz, el análisis de la varianza como indica la Tabla 15 a excepción del termino (B*C) todos los demás aportan sobre el estadístico.

3.2.1.2 Prueba T-Student

En el Diagrama de Pareto de la Figura No. 19 los factores (A, B, C, AB, AC y AA) son los que aportan un mayor efecto, a diferencia del factor (BC) quien no es influyente estadísticamente.

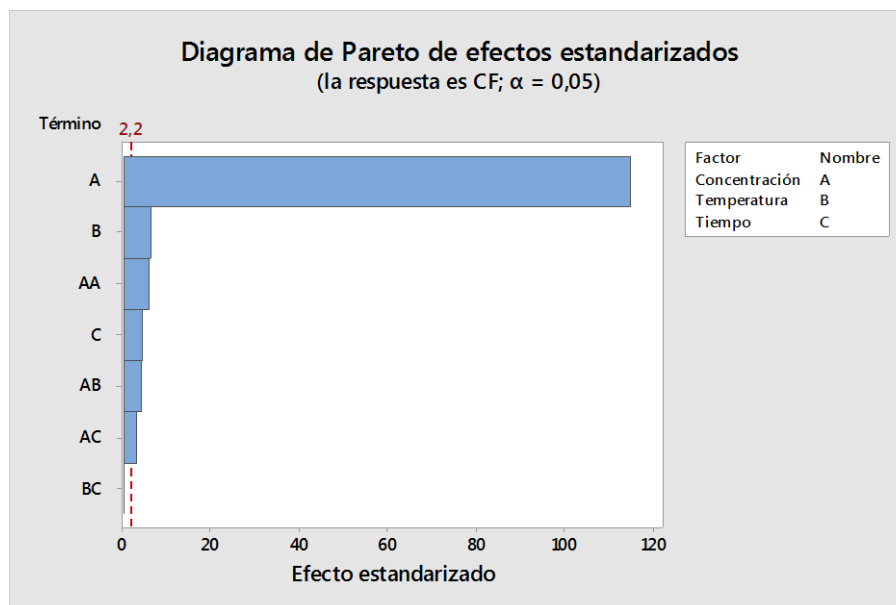


Figura No. 19 Diagrama de Pareto de efectos del Sulfametoxazol sobre Coronta de Maíz

3.2.1.3 Graficas de residuos para desviación estándar

Con el análisis de ANOVA para la desviación estándar se genera los gráficos de residuos para el Sulfametoxazol sobre Coronta de maíz.

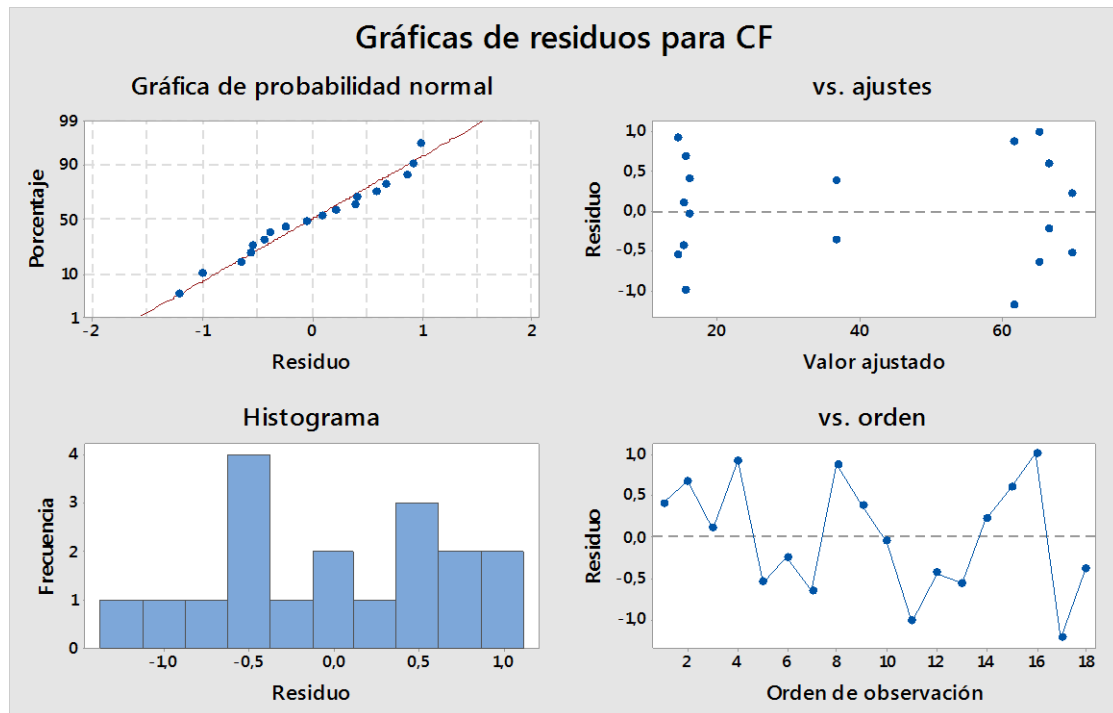


Figura No. 20 Gráficas de residuos para Desviación Estándar para Sulfametoxazol sobre Coronta de maíz

En la Figura No. 20, se observa la gráfica de la probabilidad normal, donde los valores de residuos tienen un ajuste lineal, de tal manera que los resultados no tienen sesgo.

En la gráfica de Residuo vs ajuste, se observa que los datos no presentan un patrón tipo embudo o cuello de botella, puesto que se encuentran dispersos alrededor de cero existiendo una varianza constante, determinando que dichos datos no son atípicos ni influyentes.

En la gráfica de Residuo vs orden, los residuos caen aleatoriamente alrededor de la línea central explicando que los residuos son independientes unos de otros.

3.2.1.4 Gráficas de efectos principales para desviación estándar

De la Figura No. 21 se observa que el factor A consta de una pendiente positiva, mostrando una elevada influencia positiva sobre el factor de respuesta, el factor B y C aportan negativamnete al factor respuesta.

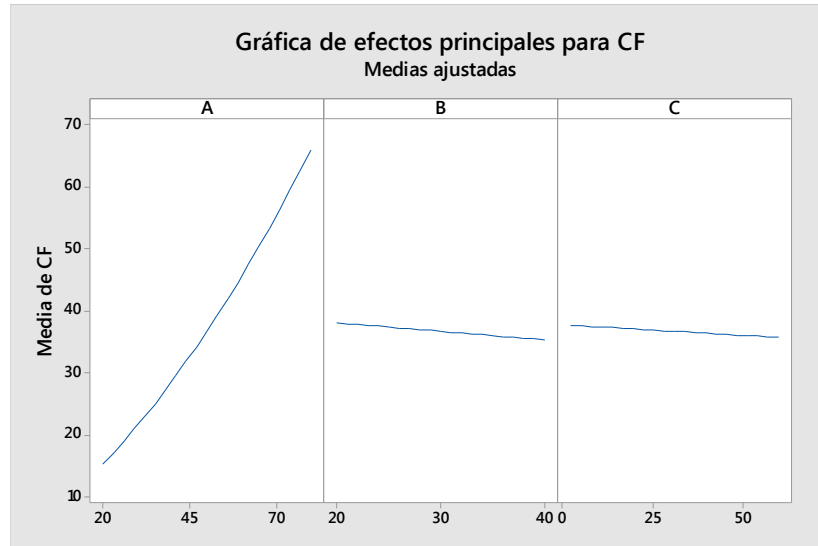


Figura No. 21 Gráfica de efectos principales para el Sulfametoxazol

3.2.1.5 Ecuación polinómica para el Sulfametoxazol

En la ecuación que refleja el comportamiento de adsorción del Sulfametoxazol, estableciendo los criterios de eliminación, solo el termino BC no consta en la ecuación que modela el comportamiento para el Sulfametoxazol sobre Coronta de maíz.

$$CF = 4,90 + 0,5244 A + 0,0150 B + 0,0049 C + 0,004326 A * A - 0,003087 A * B - 0,000780 A * C \quad (18)$$

Para el modelo matemático Sulfametoxazol sobre Coronta de Maíz se estableció las mejores condiciones de trabajo, con una concentración inicial de 20 mg/L, temperatura de 40°C y un tiempo de 60 minutos se obtiene un 27% como el valor máximo de remoción que puede alcanzar para este modelo descrito.



3.2.2 Experimento con Ciprofloxacina

En la Tabla 16 se muestran los valores del diseño factorial completo 2^3 y los resultados de concentración final, por duplicado de la Ciprofloxacina sobre Coronta de maíz.

Tabla 16 Resultados numéricos del diseño factorial experimental de la adsorción de la Ciprofloxacina sobre Coronta de Maíz

Experimento	A (mg/L)	B (°C)	C (min)	CF1	CF2
1	20	20	2	3,672	3,451
2	20	20	60	0,473	0,366
3	20	40	2	4,137	3,535
4	20	40	60	2,109	2,183
5	80	20	2	26,752	26,819
6	80	20	60	26,819	25,835
7	80	40	2	26,59	25,837
8	80	40	60	24,436	24,76
9	50	30	31	11,754	10,806

Los datos de la Tabla 16 se exportaron hacia Minitab® 18 para su procesamiento, con la ayuda del software se obtuvo el análisis de varianza, Diagrama de Pareto, gráficos de residuos y efectos principales.

Tabla 17 Análisis de la varianza de la adsorción de la Ciprofloxacina sobre Coronta de Maíz

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	2241,2	320,17	1004,45	0,000
Lineal	3	2219,11	739,7	2320,62	0,000
A	1	2207,17	2207,17	6924,4	0,000
B	1	0,02	0,02	0,07	0,796
C	1	11,92	11,92	37,41	0,000
Cuadrado	1	15,53	15,53	48,73	0,000
A*A	1	15,53	15,53	48,73	0,000
Interacción de 2 factores	3	6,55	2,18	6,85	0,009
A*B	1	4,63	4,63	14,52	0,003
A*C	1	1,9	1,9	5,97	0,035
B*C	1	0,02	0,02	0,07	0,799
Error	10	3,19	0,32		
Falta de ajuste	1	1,7	1,7	10,31	0,011
Error puro	9	1,49	0,17		
Total	17	2244,38			

F=MC Ajust/MC Ajust; $R^2=99,86\%$; $R^2_{ajust}=99,76\%$

3.2.2.1 Analisis de varianza (ANOVA)

En la Los datos de la Tabla 16 se exportaron hacia Minitab® 18 para su procesamiento, con la ayuda del software se obtuvo el análisis de varianza, Diagrama de Pareto, gráficos de residuos y efectos principales.

Tabla 17 el modelo ajustado presenta un coeficiente de correlación R^2 ajustado de 99,76% demostrando un adecuado ajuste de los datos para el modelo matematico.

Con el criterio de F critico se excluyen los factores que no cumplen con la condición establecida, para este modelo los factores (B y B*C) no cumplen con la condición.

Para la Ciprofloxacin sobre Coronta de maíz, en el análisis de la varianza como indica la Los datos de la Tabla 16 se exportaron hacia Minitab® 18 para su procesamiento, con la ayuda del software se obtuvo el análisis de varianza, Diagrama de Pareto, gráficos de residuos y efectos principales.

Tabla 17 los factores que influyen sobre el comportamiento son (A, C, A*A, A*B y A*C) siendo estos significativos estadísticamente.

3.2.2.2 Prueba T-Student

En el Diagrama de Pareto de la Figura No. 22 los factores (A, C, A*A, A*B y A*C) son los que aportan un mayor efecto a diferencia de los factores (B y B*C) no aportan estadísticamente.

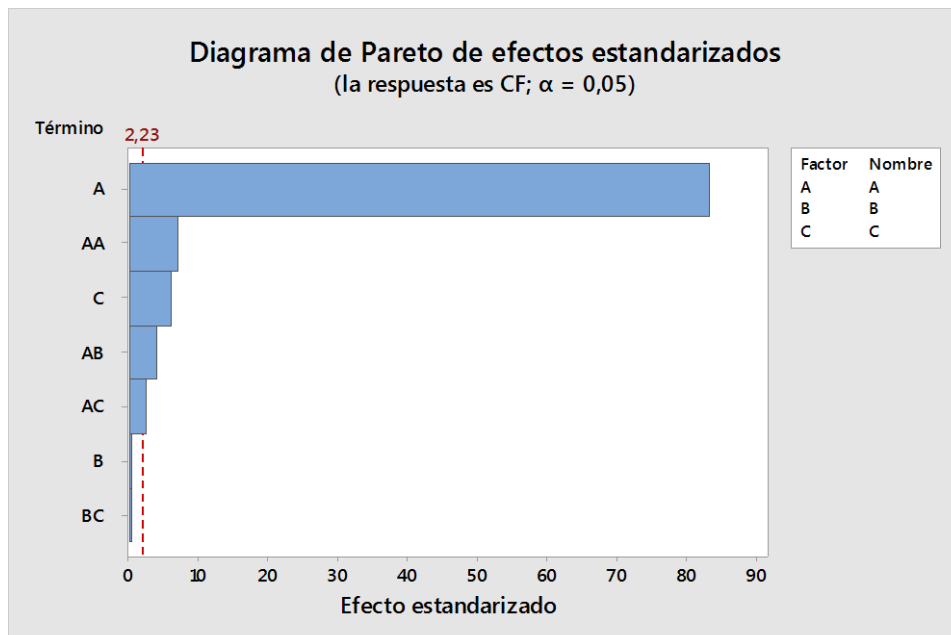


Figura No. 22 Diagrama de Pareto de efectos de la Ciprofloxacin sobre Coronta de Maíz

3.2.2.3 Gráficas de residuos para desviación estándar

Con el análisis de ANOVA para la desviación estándar se genera los gráficos de residuos para la Ciprofloxacina sobre Coronta de maíz.

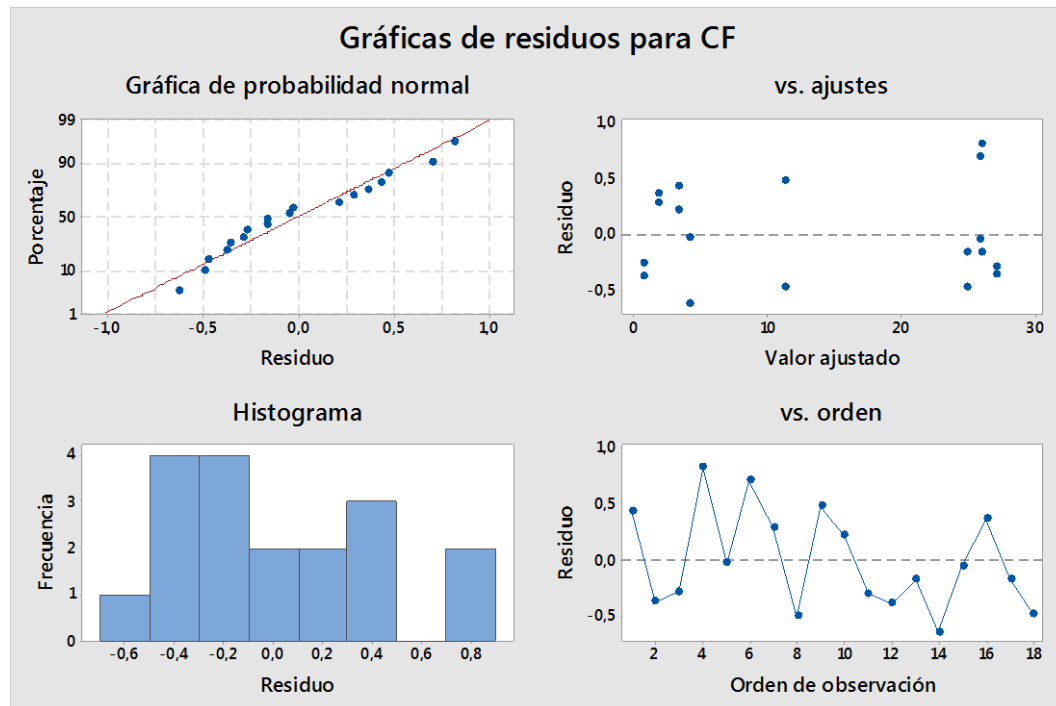


Figura No. 23 Gráficas de residuos para Desviación Estándar para la Ciprofloxacina sobre Coronta de maíz

En la Figura No. 23 , en la gráfica de la probabilidad normal los valores de residuo tienden al ajuste lineal, los resultados para el modelo matemático no cuentan con sesgo.

En la gráfica de Residuo vs ajustes, se observa que los datos están dispuestos aleatoriamente alrededor de cero, no presentan un patrón del tipo embudo o cuello de botella, se afirma la varianza constante, además los puntos no son atípicos ni influyentes.

En la gráfica de Residuo vs orden, los datos caen aleatoriamente alrededor de la línea central debido a la aleatorización de las corridas por ende los resultados son independientes unos de otros.

3.2.2.4 Gráficas de efectos principales para desviación estándar

De la Figura No. 24 se observa que el factor A consta de una pendiente positiva, mostrando una elevada influencia sobre el factor de respuesta, el factor C aporta negativamente el factor respuesta y el factor B no influye por presentar una pendiente cercana a cero.

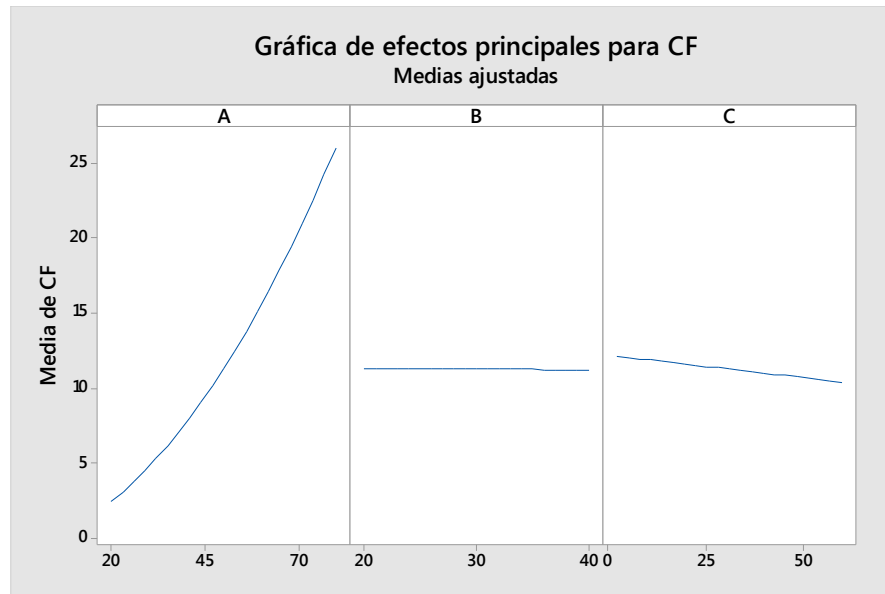


Figura No. 24 Gráfica de efectos principales para la Ciprofloxacina

3.2.2.5 Ecuación polinómica para la Ciprofloxacina

En la ecuación que refleja el comportamiento de adsorción de la Ciprofloxacina sobre Coronta de maíz se excluyó el factor (BC) por los análisis anteriores descritos, sin embargo, el termino (B) no se pudo excluir debido a su característica jerárquica por este motivo se lo incluye en la ecuación polinómica.

$$CF = -1,12 + 0,1046 A + 0,0859 B - 0,04958 C + 0,003284 A * A - 0,001793 A * B + 0,000396 A * C \quad (19)$$

Para el modelo matemático Ciprofloxacina sobre Coronta de Maíz se estableció las mejores condiciones de trabajo, con una concentración inicial de 20 mg/L, temperatura de 20°C y un tiempo de 60 minutos se obtiene un 98,1% como el valor máximo de remoción que puede alcanzar para este modelo descrito.



3.2.3 Experimento con el Paracetamol

De la Tabla 18 se muestran los valores del diseño factorial completo 2^3 como los resultados de concentración final por duplicado del Paracetamol sobre Coronta de maíz.

Tabla 18 Resultados numéricos del diseño factorial experimental de la adsorción del Paracetamol sobre Coronta de Maíz

Experimento	A (mg/L)	B (°C)	C (min)	CF1	CF2
1	20	20	2	18,532	19,219
2	20	20	60	19,628	18,182
3	20	40	2	19,145	19,98
4	20	40	60	17,759	17,771
5	80	20	2	74,123	72,263
6	80	20	60	70,579	68,122
7	80	40	2	72,624	73,208
8	80	40	60	61,646	61,451
9	50	30	31	38,912	38,741

Los datos de la Tabla 18 se exportaron hacia Minitab® 18 para su procesamiento, con la ayuda del software se obtuvo el análisis de varianza, Diagrama de Pareto, gráficos de residuos y efectos principales.

Tabla 19 Análisis de la varianza de la adsorción del Paracetamol sobre Coronta de Maíz

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	10409,6	1487,1	1012,54	0,000
Lineal	3	10280,2	3426,7	2333,2	0,000
A	1	10189,9	10189,9	6938,11	0,000
B	1	18,2	18,2	12,36	0,006
C	1	72,2	72,2	49,13	0,000
Cuadrado	1	47,9	47,9	32,6	0,000
A*A	1	47,9	47,9	32,6	0,000
Interacción de 2 factores	3	81,6	27,2	18,52	0,000
A*B	1	14,6	14,6	9,93	0,010
A*C	1	45,1	45,1	30,71	0,000
B*C	1	21,9	21,9	14,92	0,003
Error	10	14,7	1,5		
Falta de ajuste	1	8,1	8,1	11,03	0,009
Error puro	9	6,6	0,7		
Total	17	10424,3			

F=MC Ajust/MC Ajust; $R^2=99,86\%$; $R^2_{ajust}=99,76\%$

3.2.3.1 Analisis de varianza (ANOVA)

En la Los datos de la Tabla 18 se exportaron hacia Minitab® 18 para su procesamiento, con la ayuda del software se obtuvo el análisis de varianza, Diagrama de Pareto, gráficos de residuos y efectos principales.

Tabla 19 el modelo ajustado presenta un coeficiente de correlación R^2 ajustado de 99,76% demostrando un adecuado ajuste de los datos para el modelo matematico.

El valor de F y p como criterios de selección de factores influyentes para ambas condiciones todos los factores cumplen, viéndose reflejada en la ecuación polinómica.

Es decir para el Paracetamol sobre Coronta de maíz, en el análisis de la varianza como indica la Los datos de la Tabla 18 se exportaron hacia Minitab® 18 para su procesamiento, con la ayuda del software se obtuvo el análisis de varianza, Diagrama de Pareto, gráficos de residuos y efectos principales.

Tabla 19 todos los factores influyen sobre el modelo estadístico.

3.2.3.2 Prueba T-Student

En el Diagrama de Pareto de la Figura No. 25 todos los factores aportan estadísticamente al modelo matemático.

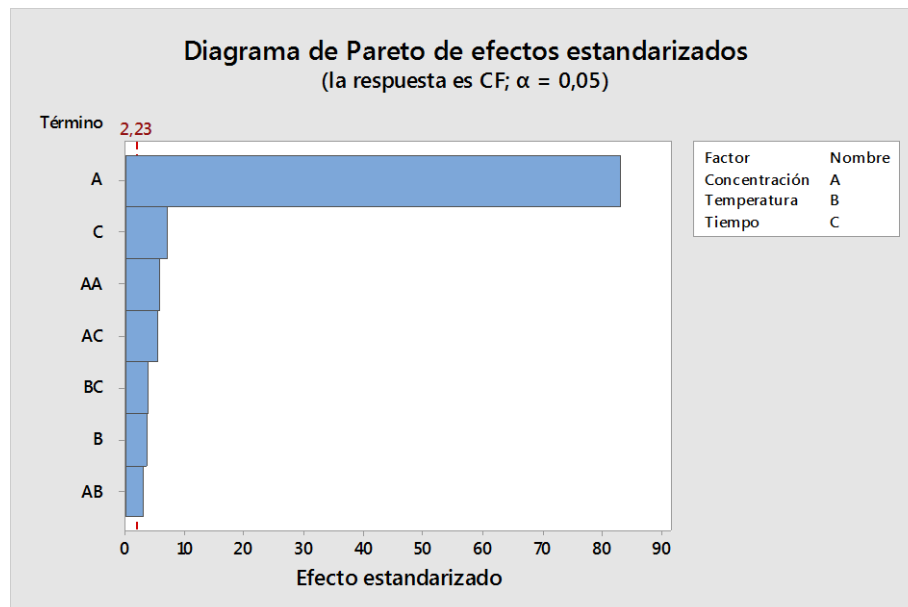


Figura No. 25 Diagrama de Pareto de efectos del Paracetamol sobre Coronta de Maíz

3.2.3.3 Graficas de residuos para desviación estándar

Con el análisis de ANOVA para la desviación estándar se genera los gráficos de residuos para el Paracetamol sobre Coronta de maíz.

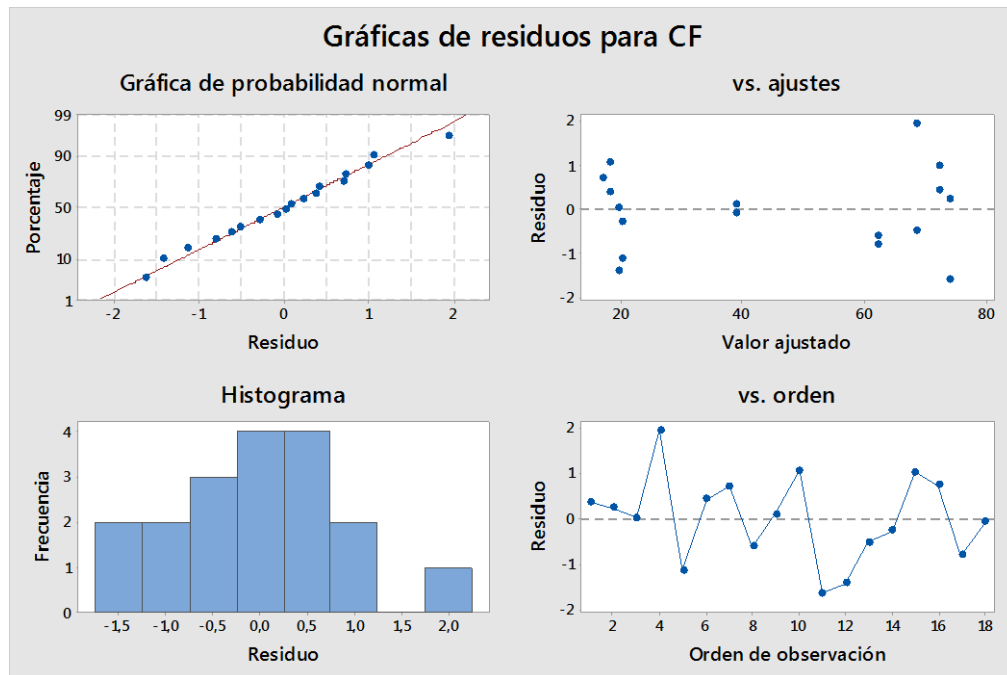


Figura No. 26 Gráficas de residuos para Desviación Estándar para el Paracetamol sobre Coronta de maíz

En la Figura No. 26, la gráfica de la probabilidad normal sus datos se ajustan a una tendencia lineal, demostrando que no existe sesgo entre los resultados.

En la gráfica de Residuo vs ajustes, se observa que los datos están dispuestos aleatoriamente, no se evidencia un patrón tipo embudo o cuello de botella, se afirma la varianza constante, además los puntos no son atípicos ni influyentes.

En la gráfica de Residuo vs orden, los datos caen aleatoriamente alrededor de la línea central debido a la aleatorización de las corridas por ende los resultados son independientes unos de otros.

3.2.3.4 Gráficas de efectos principales para desviación estándar

De la Figura No. 27 se observa que la factor A consta de una pendiente positiva, mostrando una elevada influencia directamente proporcional sobre el factor de respuesta, el factor B aporta negativamente al factor respuesta y el factor C tambien aporta negativamente al factor respuesta.

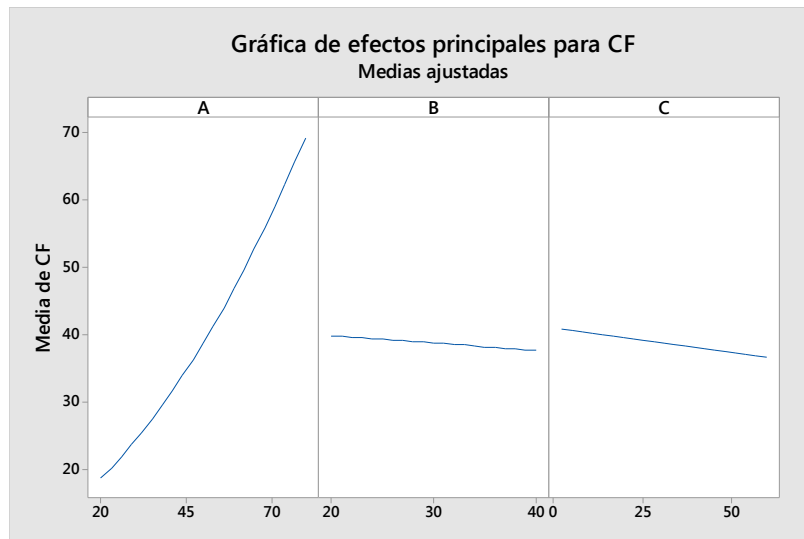


Figura No. 27 Gráfica de efectos principales para el Paracetamol

3.2.3.5 Ecuación polinómica para el Paracetamol

La ecuación del Paracetamol sobre Coronta de maíz consta de todos los factores que se analizan en los datos de la varianza y el diagrama de Pareto. A continuación, se muestra la ecuación que modela el comportamiento.

$$CF = 5,13 + 0,420 A + 0,1777 B + 0,1443 C + 0,00577 A * A - 0,00318 A * B - 0,001930 A * C - 0,00404 B * C \quad (20)$$

En el modelo matemático Paracetamol sobre Coronta de Maíz se estableció las mejores condiciones de trabajo, para una concentración inicial de 34,33 mg/L, temperatura de 40°C y un tiempo de 60 minutos se obtiene un 23,18% como el valor máximo de remoción que puede alcanzar para este modelo descrito.



3.2.4 Experimento con Ibuprofeno

En la Tabla 20 constan los valores del diseño factorial completo 2^3 y los resultados de concentración final, por duplicado del Ibuprofeno sobre Coronta de maíz.

Tabla 20 Resultados numéricos del diseño factorial experimental de la adsorción del Ibuprofeno sobre Coronta de Maíz

Experimento	A (mg/L)	B (°C)	C (min)	CF1	CF2
1	20	20	2	17,609	18,961
2	20	20	60	14,199	16,445
3	20	40	2	14,321	14,799
4	20	40	60	8,361	8,412
5	80	20	2	64,011	65,867
6	80	20	60	54,628	54,003
7	80	40	2	56,757	54,544
8	80	40	60	53,087	52,984
9	50	30	31	30,425	31,987

Los datos de la Tabla 20 se exportaron hacia Minitab® 18 para su procesamiento, con la ayuda del software se obtuvo el análisis de varianza, Diagrama de Pareto, gráficos de residuos y efectos principales.

Tabla 21 Análisis de la varianza de la adsorción del Ibuprofeno sobre Coronta de Maíz

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	7624,90	1089,27	268,23	0,000
Lineal	3	7581,20	2527,07	662,28	0,000
A	1	7343,38	7343,38	1808,28	0,000
B	1	112,67	112,67	27,74	0,000
C	1	125,16	125,16	30,82	0,000
Cuadrado	1	33,73	33,73	8,31	0,016
A*A	1	33,73	33,73	8,31	0,016
Interacción de 2 factores	3	9,96	3,32	0,82	0,513
A*B	1	0,00	0,00	0,00	0,982
A*C	1	4,21	4,21	1,04	0,333
B*C	1	5,76	5,76	1,42	0,261
Error	10	40,61	4,06		
Falta de ajuste	1	31,47	31,47	30,97	0,000
Error puro	9	9,14	1,02		
Total	17	7665,51			

F=MC Ajust/MC Ajust; $R^2=99,47\%$; $R^2_{ajust}=99,10\%$

3.2.4.1 Analisis de varianza (ANOVA)

En la Los datos de la Tabla 20 se exportaron hacia Minitab® 18 para su procesamiento, con la ayuda del software se obtuvo el análisis de varianza, Diagrama de Pareto, gráficos de residuos y efectos principales.

Tabla 21 el modelo ajustado presenta un coeficiente de correlación R^2 ajustado de 99,10 % demostrando un ajuste de los datos para el modelo matematico.

A partir de los criterios de valor F critico y p los factores (A*B, A*C y B*C) son poco siginificativos al modelo siendo descartados en la obtención de la ecuación polinómica.

Para el Ibuprofeno sobre Bagazo de Caña de azúcar en el análisis de la varianza de la Los datos de la Tabla 20 se exportaron hacia Minitab® 18 para su procesamiento, con la ayuda del software se obtuvo el análisis de varianza, Diagrama de Pareto, gráficos de residuos y efectos principales.

Tabla 21 los factores (A, B, C y A*A) presentan la mayor significancia estadística.

3.2.4.2 Prueba T-Student

En el Diagrama de Pareto de la Figura No. 28 los factores (A, B, C y A*A) son los que aportan un mayor efecto a diferencia de los factores (A*B, A*C y B*C) al ser nada influyentes sobre el modelo.

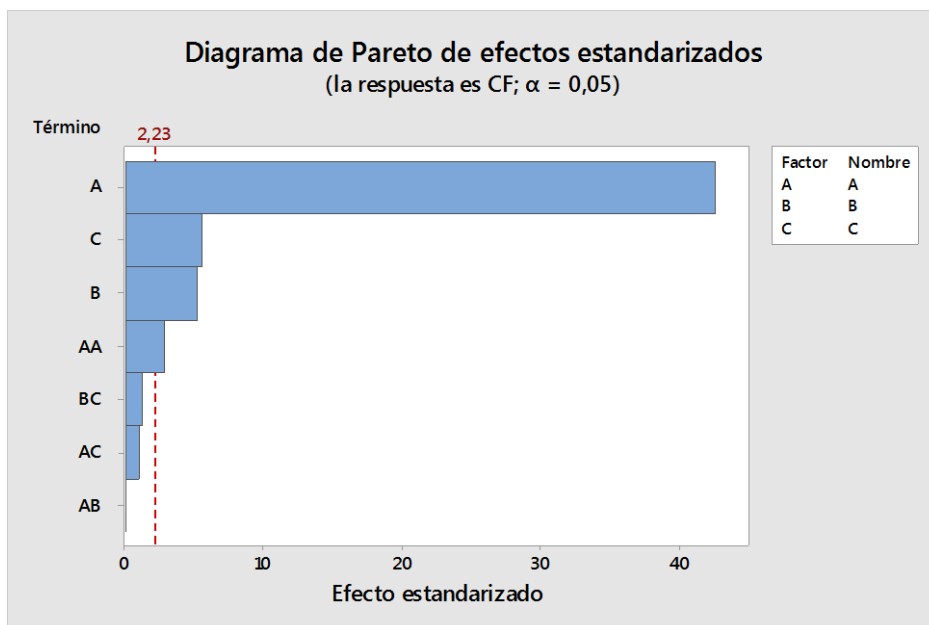


Figura No. 28 Diagrama de Pareto de efectos del Ibuprofeno sobre Coronta de Maíz

3.2.4.3 Graficas de residuos para desviación estándar

Con el análisis de ANOVA para la desviación estándar se genera los gráficos de residuos para el Paracetamol sobre Coronta de maíz.

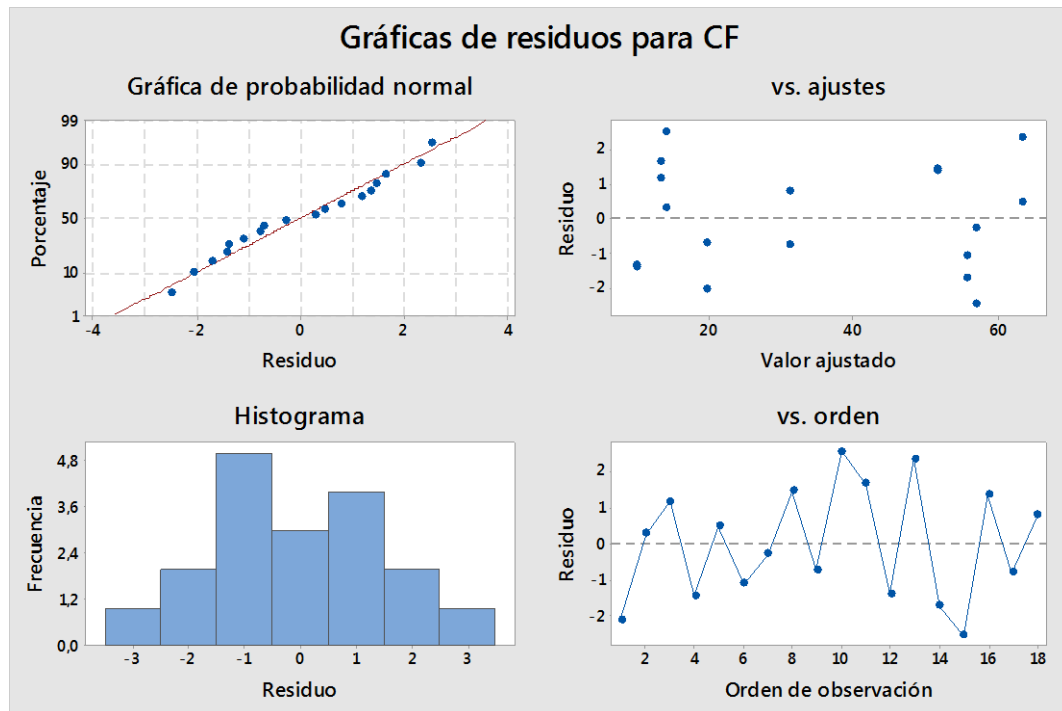


Figura No. 29 Gráficas de residuos para Desviación Estándar para el Ibuprofeno sobre Coronta de maíz

En la Figura No. 29, la gráfica de la probabilidad normal los datos se observa una tendencia lineal, debida a que los datos no presentan sesgo.

En la gráfica de Residuo vs ajustes, se observa que los datos están dispuestos aleatoriamente, no hay un patrón tipo embudo o cuello de botella, se afirma la varianza constante, además los puntos no son atípicos ni influyentes.

En la gráfica de Residuo vs orden, los datos caen aleatoriamente alrededor de la línea central debido a la aleatorización de las corridas por ende los resultados son independientes unos de otros.

3.2.4.4 Graficas de efectos principales para desviación estándar

De la Figura No. 30 se observa que el factor A consta de una pendiente positiva aportando de manera directamente proporcional al factor respuesta, mientras el factor B aporta negativamente al igual que el factor C por presentar una pendiente negativa en el gráfico de efecto principales.

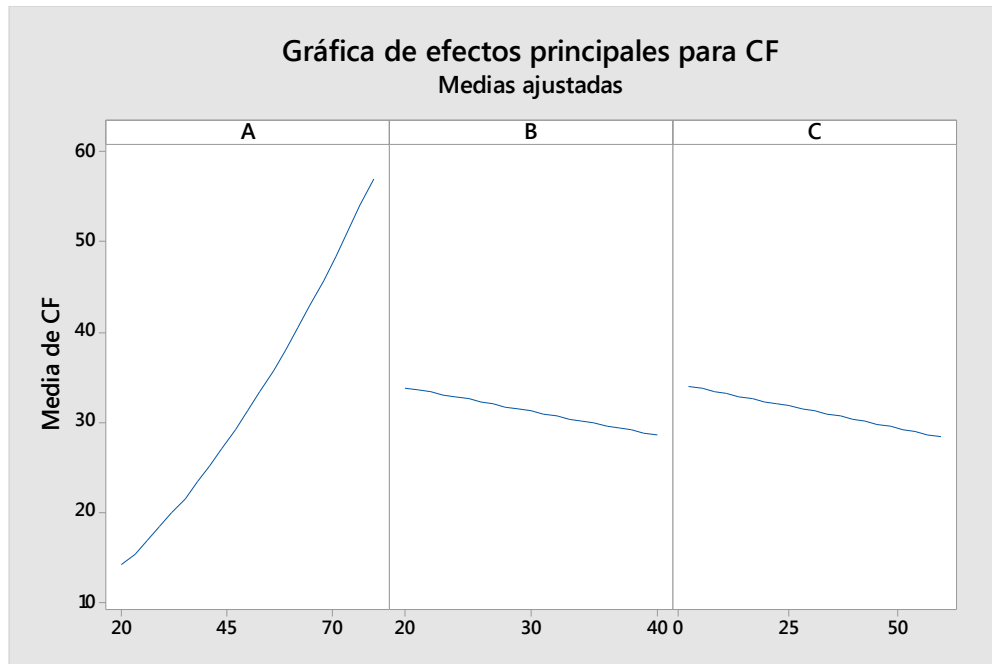


Figura No. 30 Grafica de efectos principales para el Ibuprofeno

3.2.4.5 Ecuación polinómica para el Ibuprofeno

La ecuación para el Ibuprofeno sobre Coronta de maíz presenta los factores (A, B, C y A*A) siendo influyentes para el modelo matemático que considera Minitab® 18 para este caso de estudio.

$$CF = 18,55 + 0,230 A - 0,2654 B - 0,0964 C + 0,00484 A * A \quad (21)$$

El modelo matemático Ibuprofeno sobre Coronta de Maíz estableció las mejores condiciones de trabajo, para una concentración inicial de 20 mg/L, temperatura de 40°C y un tiempo de 60 minutos obteniendo un 55% como el valor máximo de remoción que puede alcanzar para este modelo descrito.



3.3 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Para el estudio de la cinética de adsorción, los modelos se llevan a cabo con las ecuaciones polinómicas de cada fármaco, cuyos valores son reemplazados por las concentraciones finales en un rango de tiempos de 2 a 60 min, temperatura de 30°C y concentración inicial de la solución de 20 mg/L. Con los datos obtenidos se calcula el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción. La cinética del proceso se evaluó los modelos de Pseudo Primer Orden y Pseudo Segundo Orden.

3.3.1 CINÉTICA DE ADSORCIÓN: BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR

3.3.1.1 Bagazo de caña de azúcar: Pseudo Primer Orden

El ajuste de los datos experimentales al modelo de Pseudo Primer Orden se muestra en la Figura No. 31 y Figura No. 32, como se puede observar ninguno de los cuatro fármacos en estudio se ajusta a este modelo, por lo tanto, según lo que indica el modelo, la tasa de adsorción no disminuye linealmente con el aumento de la capacidad de adsorción (Divband Hafshejani et al., 2016), es decir los sitios activos ocupados no son proporcionales a los sitios activos libres.

Se puede observar en la Tabla 22 que los valores del coeficiente de correlación R^2 son bajos y que los valores de la capacidad de adsorción que difieren con los experimentales.

Tabla 22 Parámetros del Modelo Cinético de Pseudo Primer Orden, aplicados a la adsorción de cada fármaco con la Biomasa de Bagazo de Caña de azúcar

Fármaco	q_e (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2
Sulfametoxazol	0,347	0,037	0,90
Ciprofloxacina	1,768	0,045	0,67
Paracetamol	0,006	-0,053	0,87
Ibuprofeno	0,837	0,037	0,91

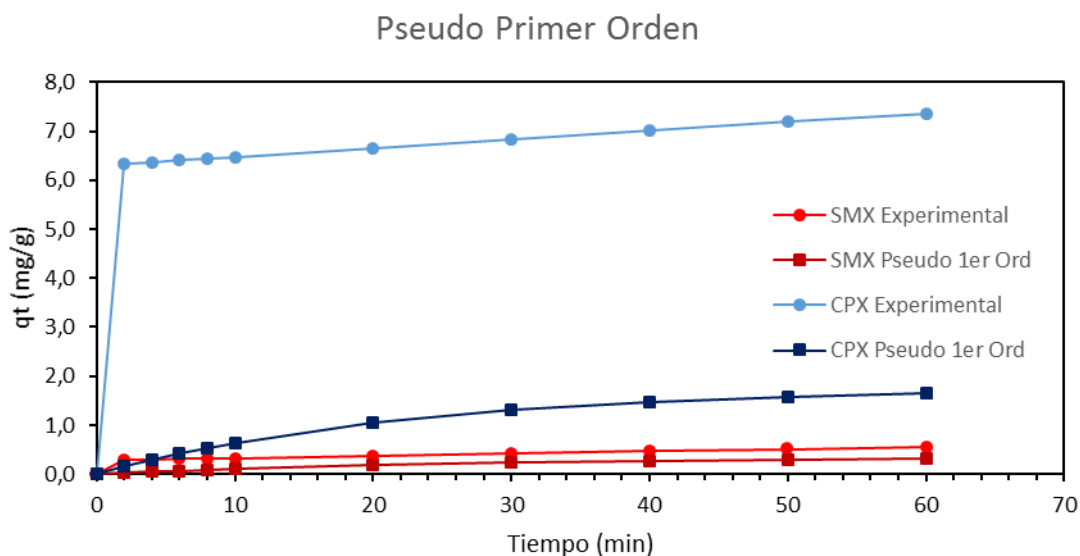


Figura No. 31 Modelo Pseudo Primer Orden de SMX y CPX con Bagazo de Caña de azúcar

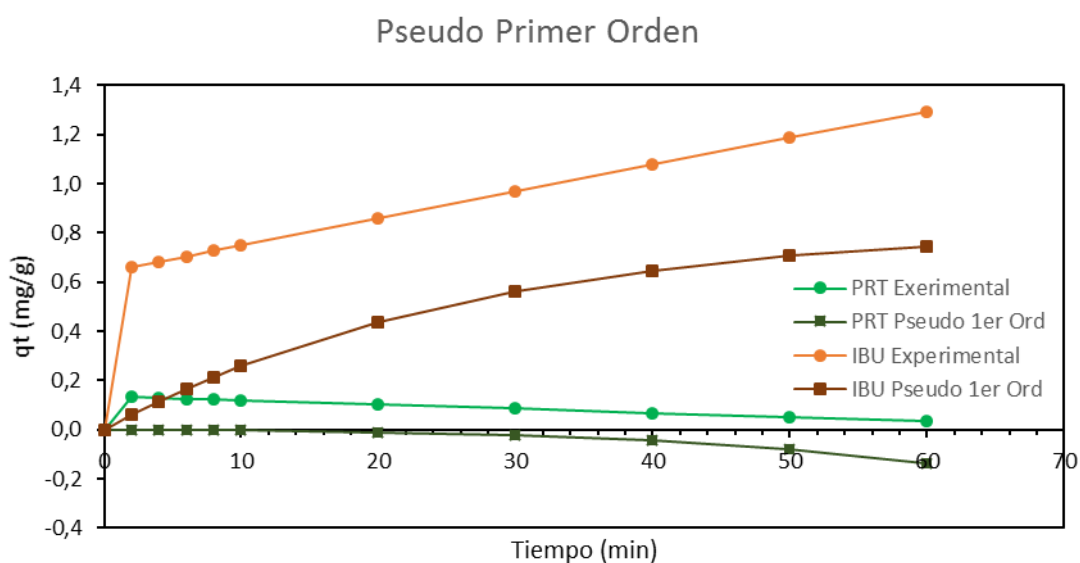


Figura No. 32 Modelo Pseudo Primer Orden de PRT e IBU con Bagazo de Caña de azúcar

3.3.1.2 Bagazo de caña: Pseudo Segundo Orden

La Tabla 23 muestra el ajuste de los datos obtenidos al modelo de Pseudo Segundo Orden, este ajuste puede sugerir un proceso físico de biosorción como lo propone (Moubarik & Grimi, 2015). En la Tabla 23 se muestra los datos de ajuste de los fármacos al modelo de Pseudo Segundo Orden.

Excepto para el Paracetamol, el proceso de adsorción es rápido, llegando al equilibrio aproximadamente a los 40 min, consistente con lo encontrado por (Divband Hafshejani

et al., 2016), usando caña de azúcar modificada. Además, el Paracetamol presenta un valor de R^2 de 0,882, que es bajo a comparación de los otros fármacos.

El proceso de adsorción sobre los residuos vegetales es más rápido que procesos realizados sobre otros materiales como fibras de óxido de grafeno que tiene un tiempo de adsorción de hasta 6 horas para remover Ciprofloxacina de concentración 9.8 mg/L (Wu, Zhao, Li, & Zhao, 2015), o 100 min para remover Ibuprofeno sobre biocarbones (Mondal, Kaustav, & Gopinath, 2016) .

Tabla 23 Parámetros del Modelo Cinético de Pseudo Segundo Orden, aplicados a la adsorción de cada fármaco con la Biomasa de Bagazo de Caña de azúcar

Fármaco	q_e (mg/g)	k_2 (1/min)	R^2
Sulfametoxazol	0,564	0,303	0,977
Ciprofloxacina	7,350	0,117	0,999
Paracetamol	0,040	3,720	0,882
Ibuprofeno	1,321	0,120	0,974

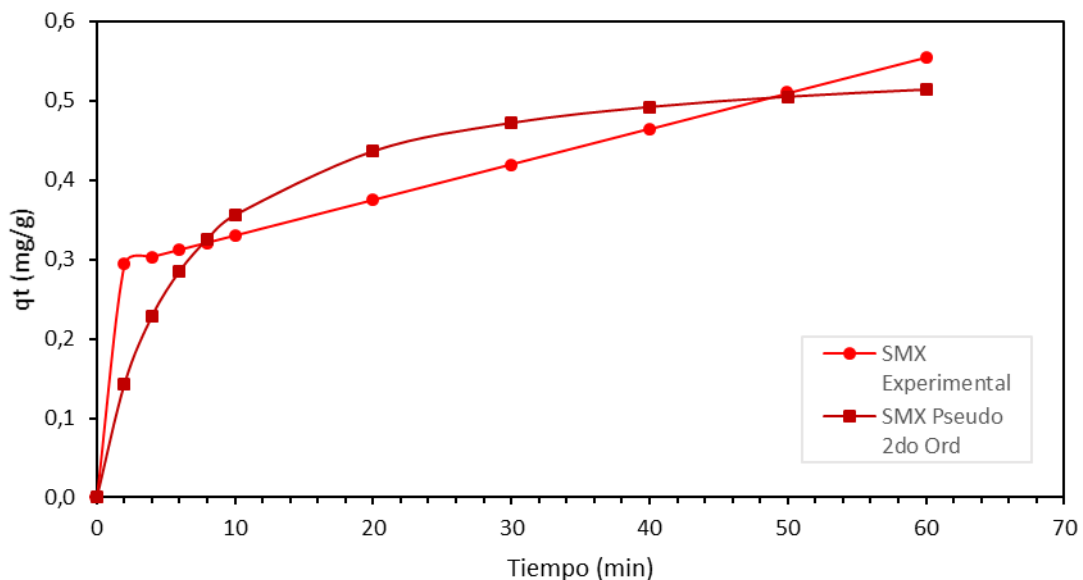


Figura No. 33 Modelo Pseudo Segundo Orden de SMX sobre Bagazo de Caña

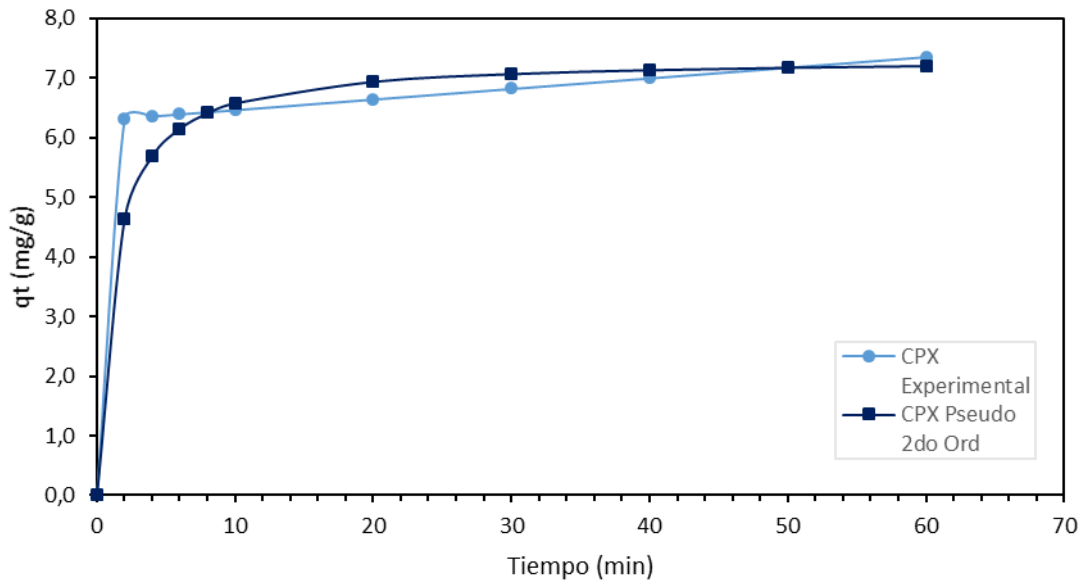


Figura No. 34 Modelo Pseudo Segundo Orden de CPX sobre Bagazo de Caña

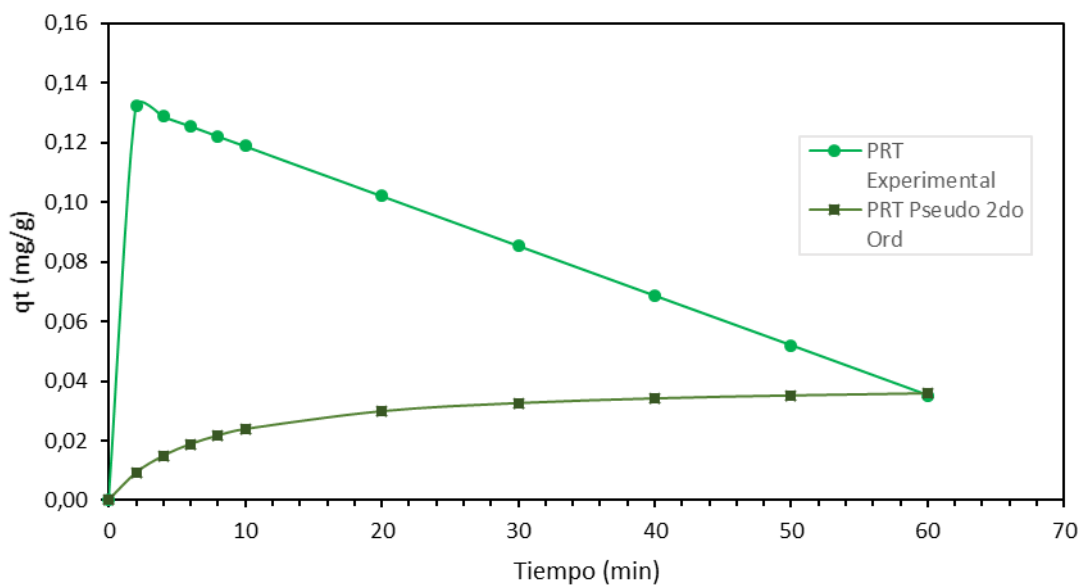


Figura No. 35 Modelo Pseudo Segundo Orden de PRT sobre Bagazo de Caña

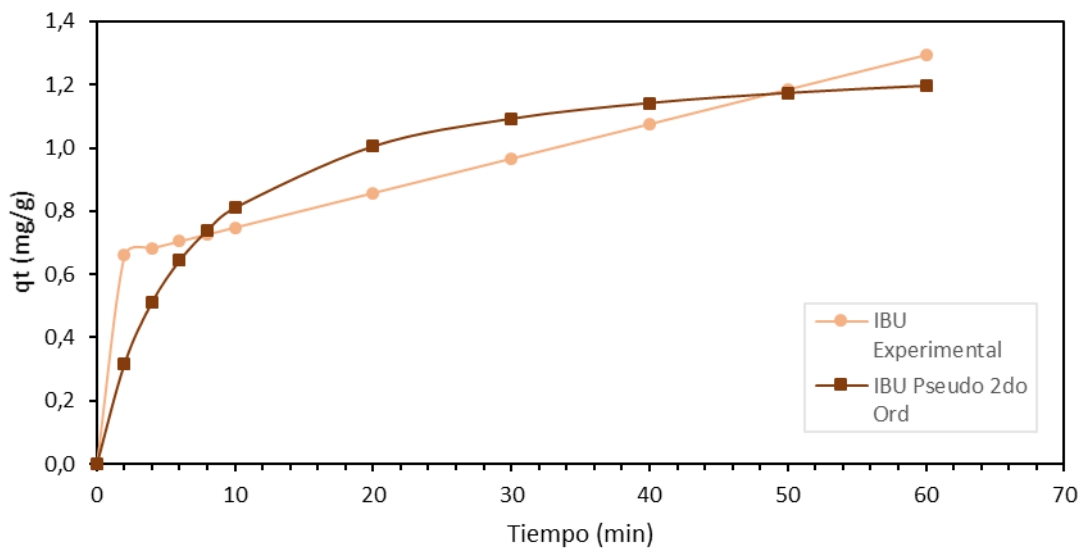


Figura No. 36 Modelo Pseudo Segundo Orden de IBU sobre Bagazo de Caña

3.3.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN: CORONTA DE MAÍZ

3.3.2.1 Coronta de maíz Pseudo Primer Orden

Al igual que el bagazo de caña de azúcar, los datos obtenidos no se ajustan al modelo de Pseudo Primer Orden tal como se aprecia en la Figura No. 37, Figura No. 38, Figura No. 39 y Figura No. 40

La Tabla 24 presenta los valores de las constantes de Pseudo Primer Orden y el valor del coeficiente de correlación.

Tabla 24 Parámetros del Modelo Cinético de Pseudo Primer Orden, aplicados a la adsorción de cada fármaco con la Biomasa de Coronta de maíz

Fármaco	qe (mg/g)	k1 (1/min)	R ²
Sulfametoxazol	0,062	0,045	0,6588
Ciprofloxacina	1,392	0,048	0,5862
Paracetamol	0,001	-0,056	0,8583
Ibuprofeno	0,340	0,035	0,9514

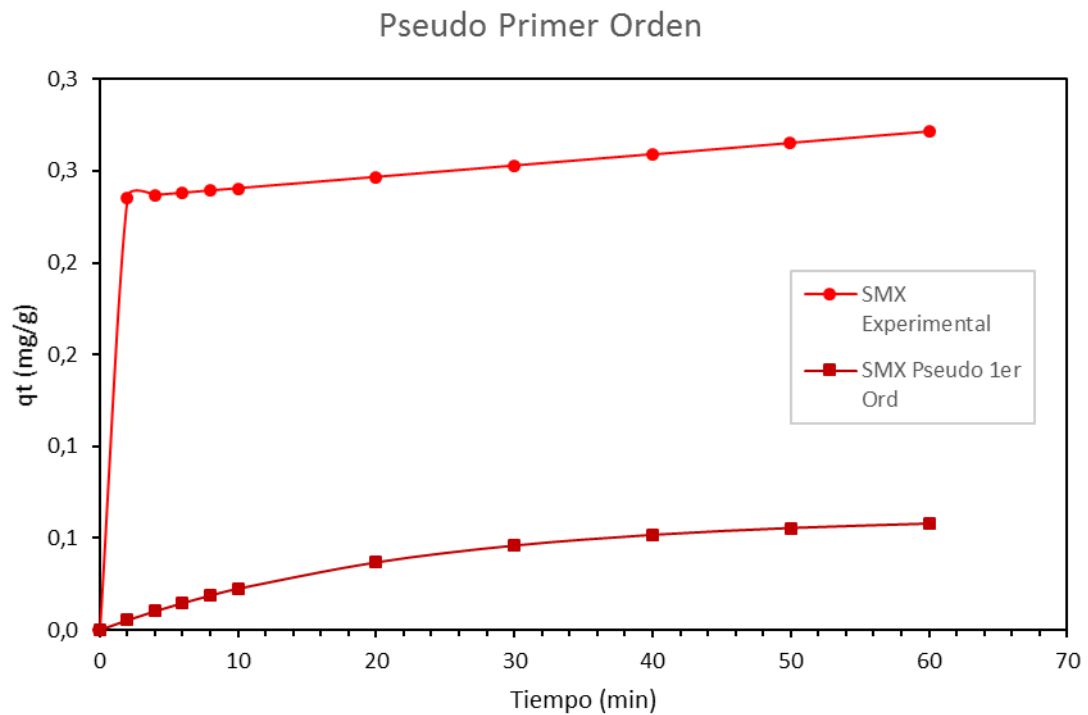


Figura No. 37 Modelo Pseudo Primer Orden de SMX sobre Coronta de maíz.

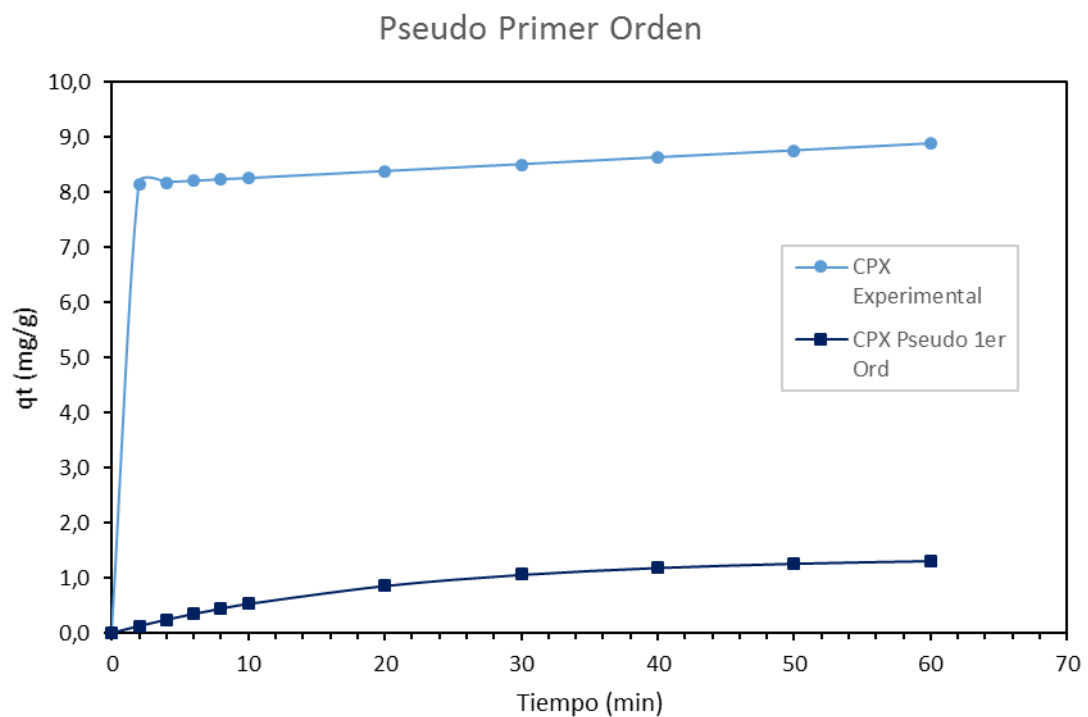


Figura No. 38 Modelo Pseudo Primer Orden de CPX sobre Coronta de maíz

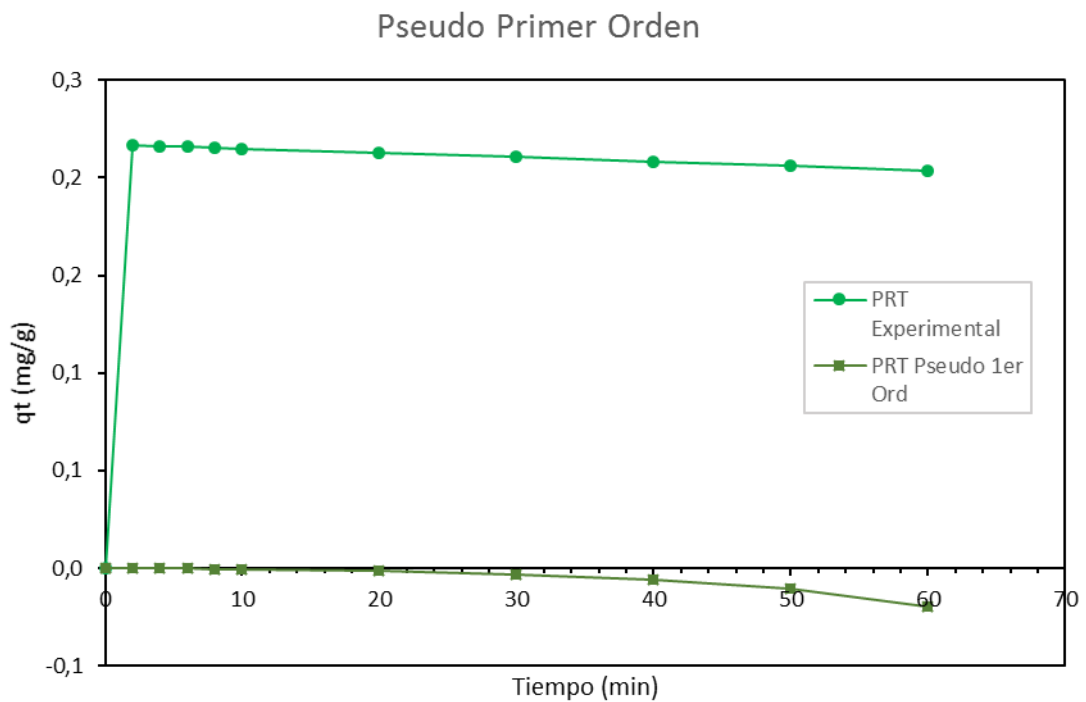


Figura No. 39 Modelo Pseudo Primer Orden de PRT sobre Coronta de maíz

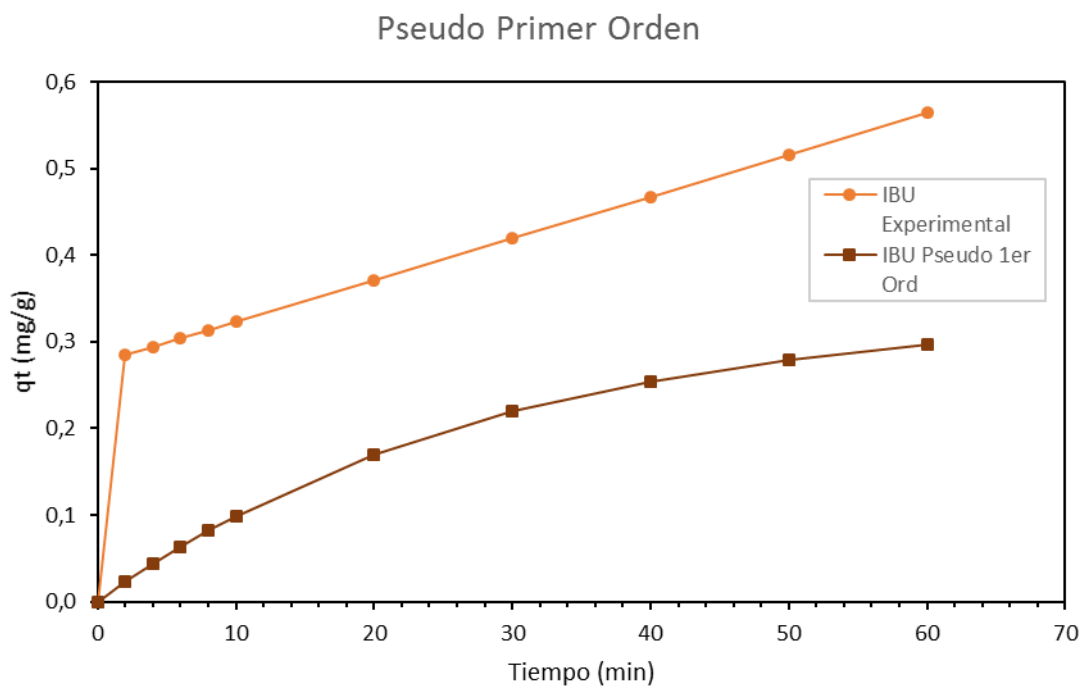


Figura No. 40 Modelo Pseudo Primer Orden de IBU sobre Coronta de maíz

3.3.2.2 Coronta de maíz: Pseudo Segundo Orden

El Pseudo Segundo Orden se ajusta a los datos obtenidos por la ecuación de cada fármaco. Las constantes obtenidas y valores de correlación se muestran en la Tabla 25, donde se observa que los valores del coeficiente de correlación son altos.

El fármaco que más tiempo se toma en llegar al equilibrio es el SMX dado que alcanza el equilibrio alrededor de los 45 minutos, mientras que la CPX alcanza su equilibrio a los cerca de 30 minutos.

Tabla 25 Parámetros del Modelo Cinético de Pseudo Segundo Orden, aplicados a la adsorción de cada fármaco con la Biomasa de Coronta de maíz

Fármaco	qe (mg/g)	k2 (1/min)	R ²
Sulfametoxazol	0,271	3,416	0,9988
Ciprofloxacina	8,865	0,176	0,9995
Paracetamol	0,204	-11,11	0,9998
Ibuprofeno	0,576	0,269	0.9733

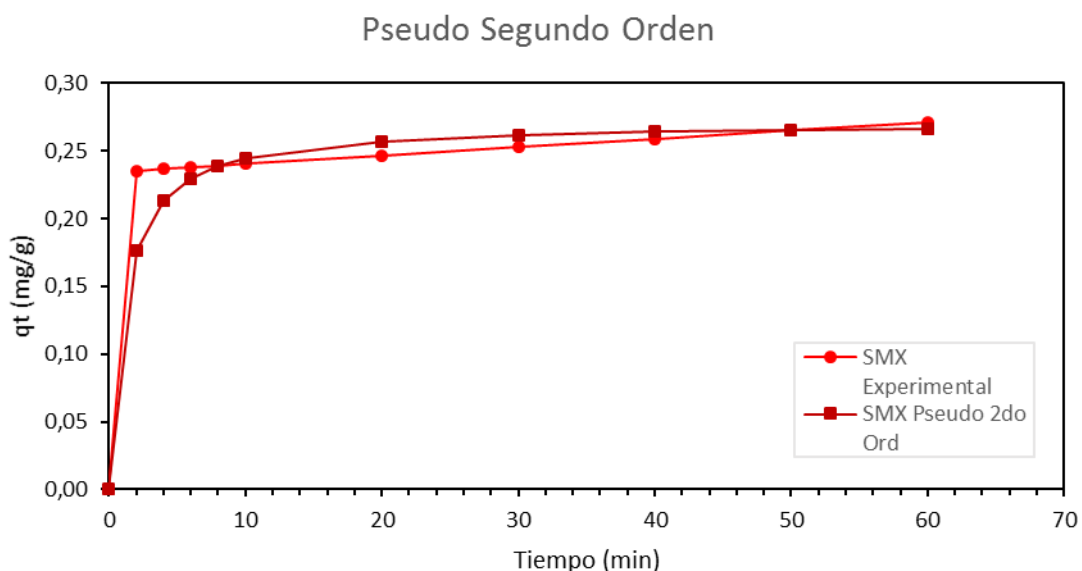


Figura No. 41 Modelo Pseudo Segundo Orden de SMX sobre Coronta de maíz

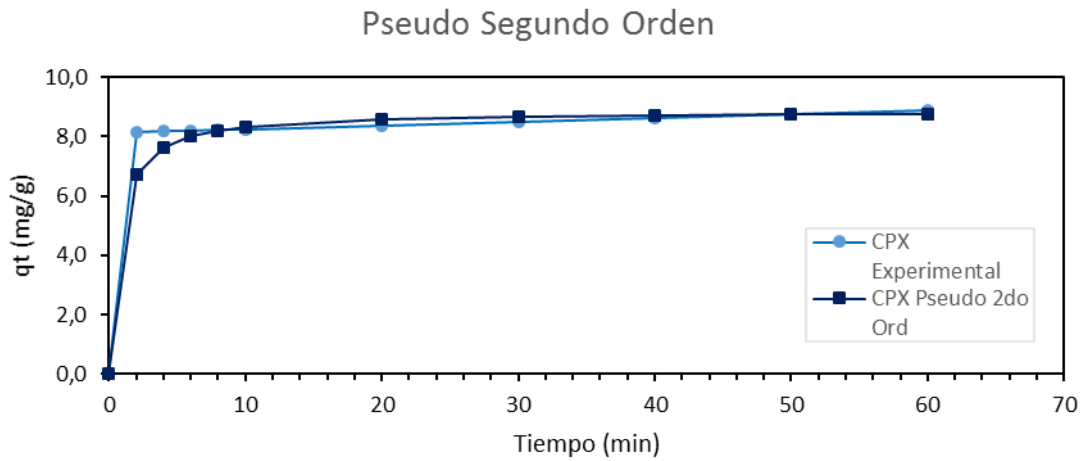


Figura No. 42 Modelo Pseudo Segundo Orden de CPX sobre Coronta de maíz

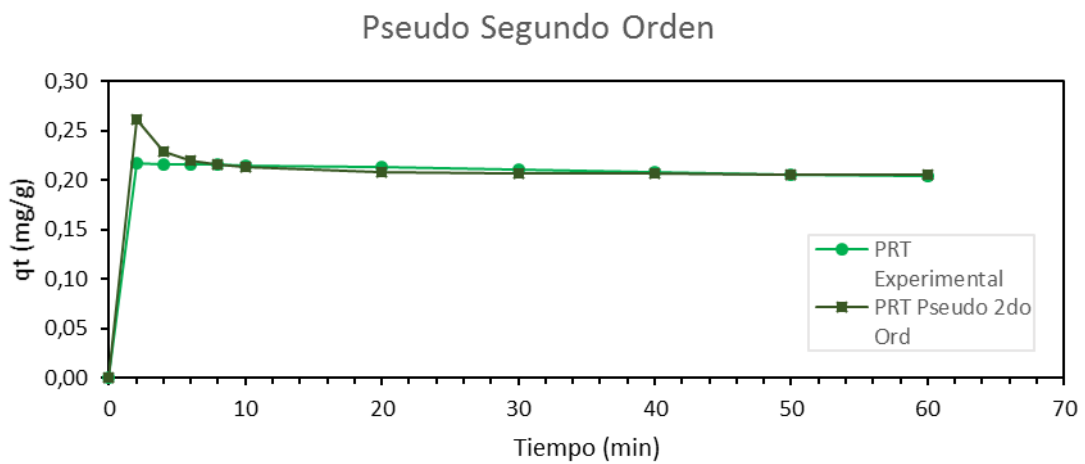


Figura No. 43 Modelo Pseudo Segundo Orden de PRT sobre Coronta de maíz

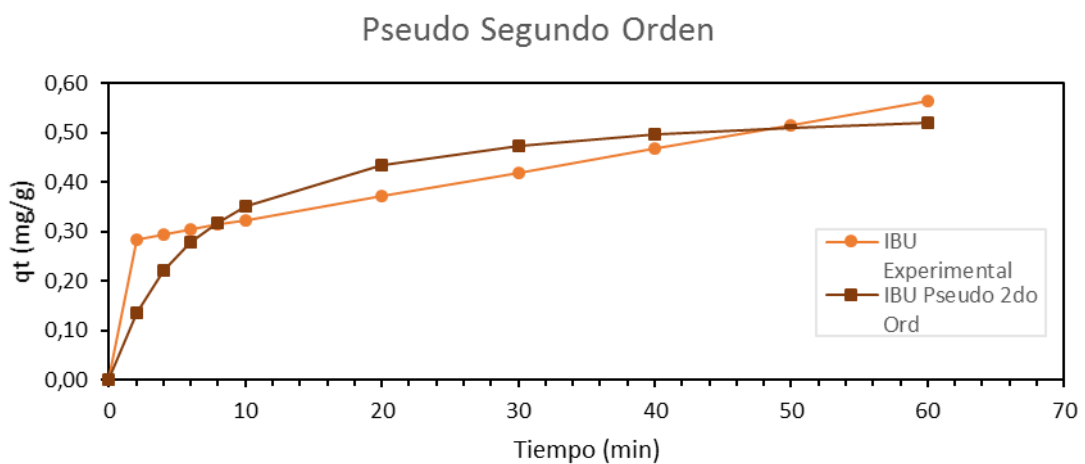


Figura No. 44 Modelo Pseudo Segundo Orden de IBU sobre Coronta de maíz



3.4 ISOTERMAS DE EQUILIBRIO

3.4.1 ISOTERMA DE EQUILIBRIO: BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR

El equilibrio del proceso de adsorción se estudia través del tipo de curva obtenido y de los modelos de equilibrio de Langmuir y Freundlich. Los datos fueron obtenidos mediante las ecuaciones polinomiales generadas de cada fármaco. El rango de estudio de la concentración inicial del fármaco es de 10 a 80 mg/L.

3.4.1.1 Bagazo de caña de azúcar: Isoterma de Langmuir

El valor obtenido en el proceso de adsorción de cada fármaco con el Bagazo de caña se observa en la Tabla 26, a excepción del paracetamol que evidencia valores negativos de q_{max} y k_L , los cuales son propios de isothermas tipo III según la IUPAC, los demás valores son positivos y se ajustan mejor al modelo de Langmuir y muestran isothermas Tipo I y II según la clasificación de IUPAC, según la Figura No. 46. Estos resultados, se pueden apreciar en la Figura No. 45 en donde muestra la mayor pendiente del paracetamol en relación con los demás fármacos, lo que implica es menos afín con la biomasa. Las isothermas obtenidas muestran que el SMX presenta una isoterma de Tipo II al igual que la CPX que son isothermas favorables para la adsorción, mientras que el Paracetamol muestra una isoterma tipo III, conocida como isoterma desfavorable.

Tabla 26 Parámetros de la Isoterma de Langmuir, aplicados a la adsorción de cada fármaco con la Biomasa de Bagazo de Caña de azúcar a 20°C

Fármaco	Temperatura (°C)	q_{max} (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2
Sulfametoxazol	20	19,65	0,0017	0,9598
Ciprofloxacina	20	20,366	0,0554	0,9635
Paracetamol	20	-0,092	-0,0119	0,977
Ibuprofeno	20	2,46	0,254	0,9429

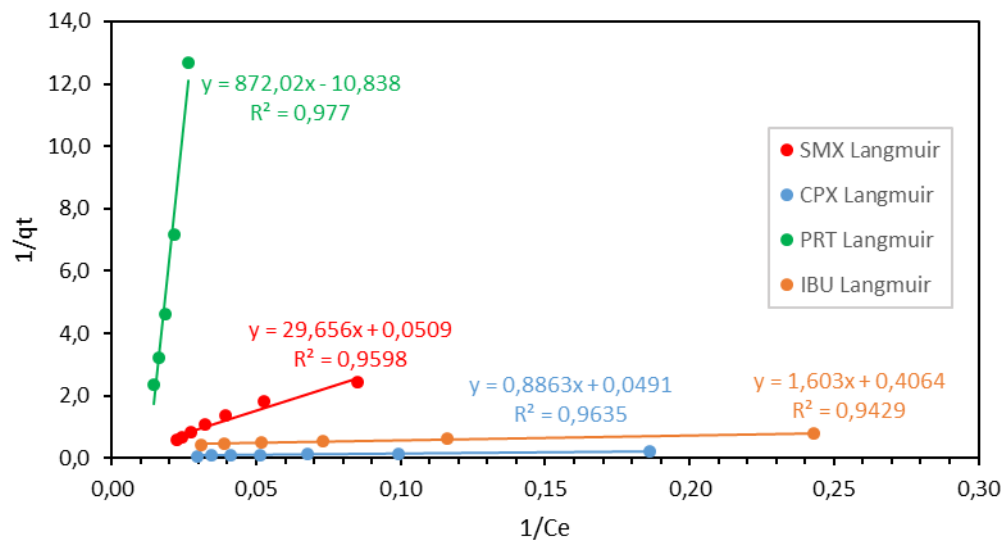


Figura No. 45 Linealización de la ecuación de Langmuir a 20°C del SMX, CPX, PRT e IBU con Bagazo de Caña de azúcar

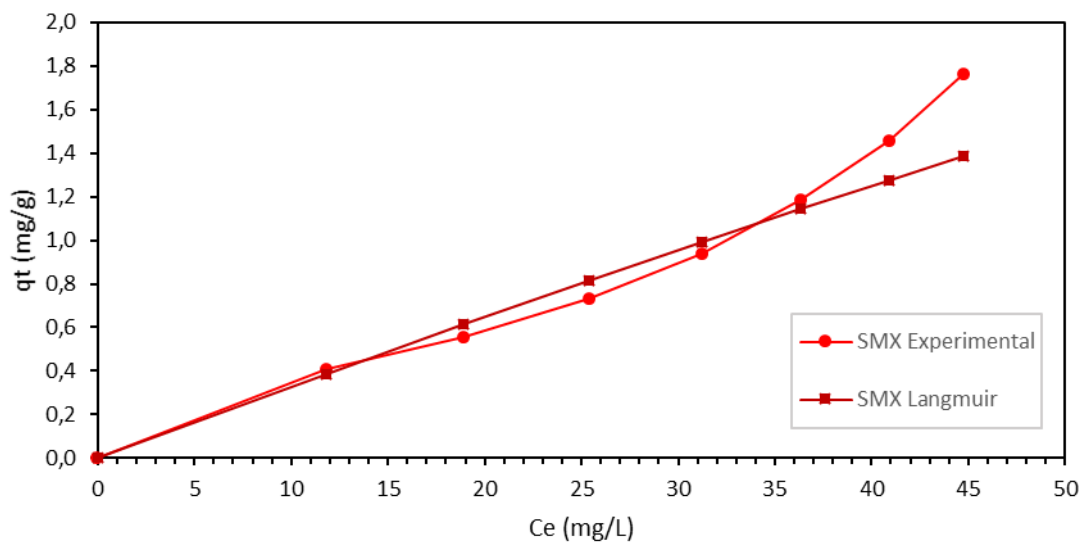


Figura No. 46 Isotherma de Langmuir de SMX sobre Bagazo de Caña de azúcar

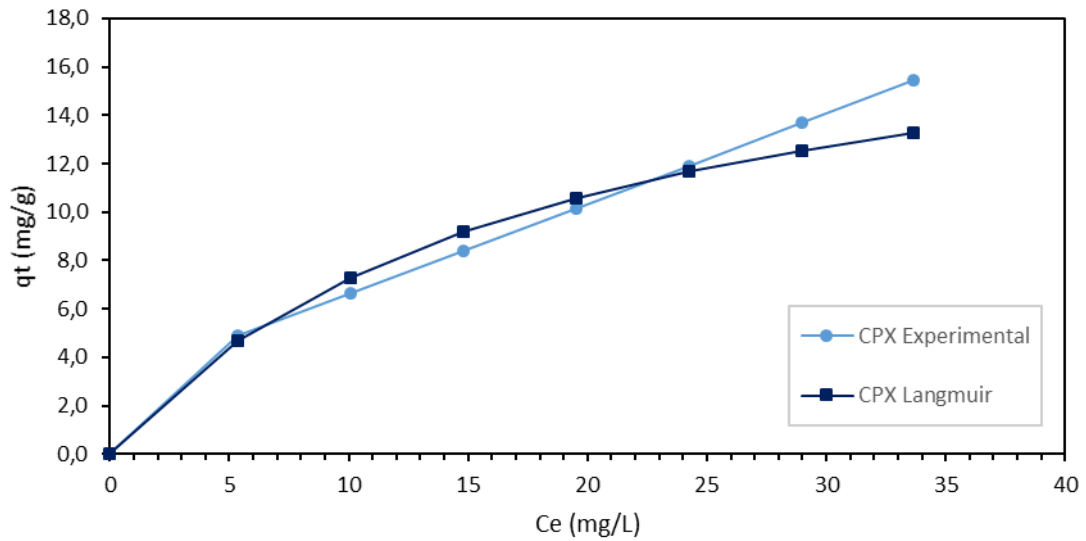


Figura No. 47 Isoterma de Langmuir de CPX sobre Bagazo de Caña de azúcar

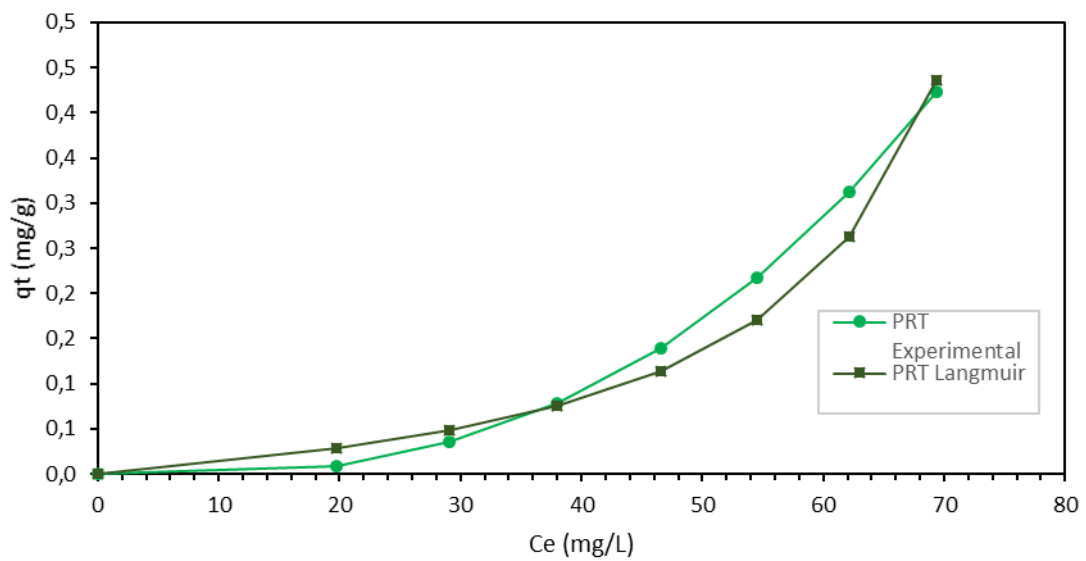


Figura No. 48 Isoterma de Langmuir de PRT sobre Bagazo de Caña de azúcar

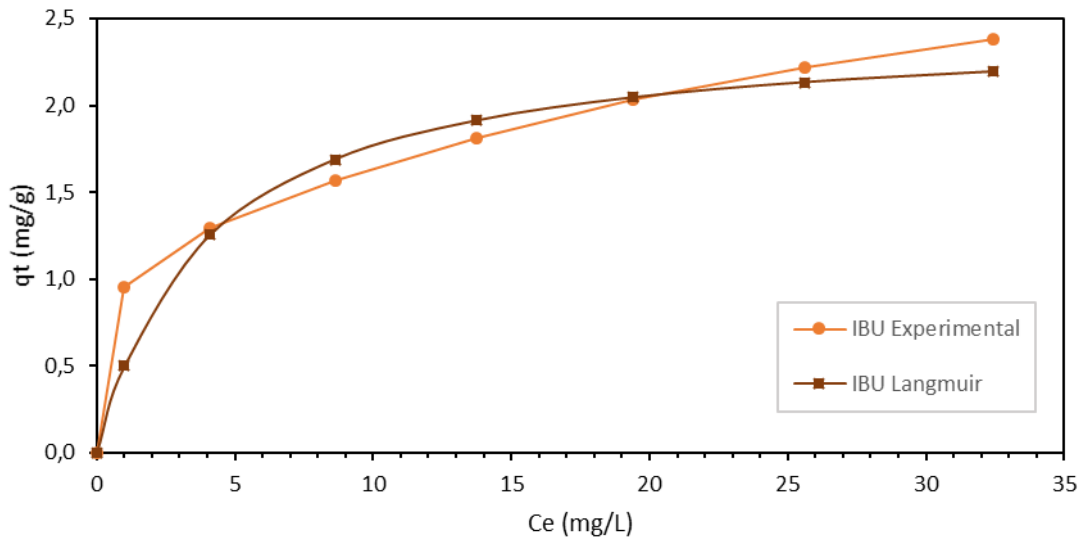


Figura No. 49 Isoterma de Langmuir de IBU sobre Bagazo de Caña de azúcar

3.4.1.2 Bagazo de caña de azúcar: Isoterma de Freundlich.

El ajuste de los datos calculados al modelo de Freundlich se muestra en la Tabla 27. Todos los fármacos presentan un mejor ajuste hacia el modelo de Freundlich con unos coeficientes R^2 bastante alto expresados en la Tabla 27. Un valor de la constante n igual o mayor a 1 indica un proceso favorable, esto se logra con todos los fármacos, excepto con el paracetamol que presenta un valor muy inferior 1, lo que indica un proceso poco favorable que se refleja en el tipo de isoterma que se obtiene con este fármaco.

El SMX presenta una isoterma favorable tipo II, presentada en la Figura No. 51 que indica también una adsorción en multicapas.

La CPX presenta un valor de n 1,58, lo que se refleja en la concavidad de la isoterma de tipo I, como se muestra en la Figura No. 52.

El paracetamol muestra una isoterma de tipo III y se demuestra por el valor de n inferior a 1, además los datos de q_t (Cantidad de fármaco adsorbido por unidad de masa de adsorbente), en la isoterma de Freundlich no corresponden a los experimentales debido a su escala de valor de q difieren entre los dos según la Figura No. 53

El IBU, con un valor de n de 3,35 se presenta como el más favorable para el proceso de biosorción que todos los demás fármacos, lo que se demuestra al ser el fármaco con mayor porcentaje de remoción según la Figura No. 54

Tabla 27 Parámetros de la Isoterma de Freundlich, aplicados a la adsorción de cada fármaco con la Biomasa de Bagazo de Caña de azúcar a 20°C

Fármaco	Temperatura (°C)	n	kF (L/mg))	R ²
Sulfametoxazol	20	0,92	0,025	0,9561
Ciprofloxacina	20	1,58	0,1657	0,9907
Paracetamol	20	0,33	0,0025	0,9967
Ibuprofeno	20	3,35	0,9259	0,9979

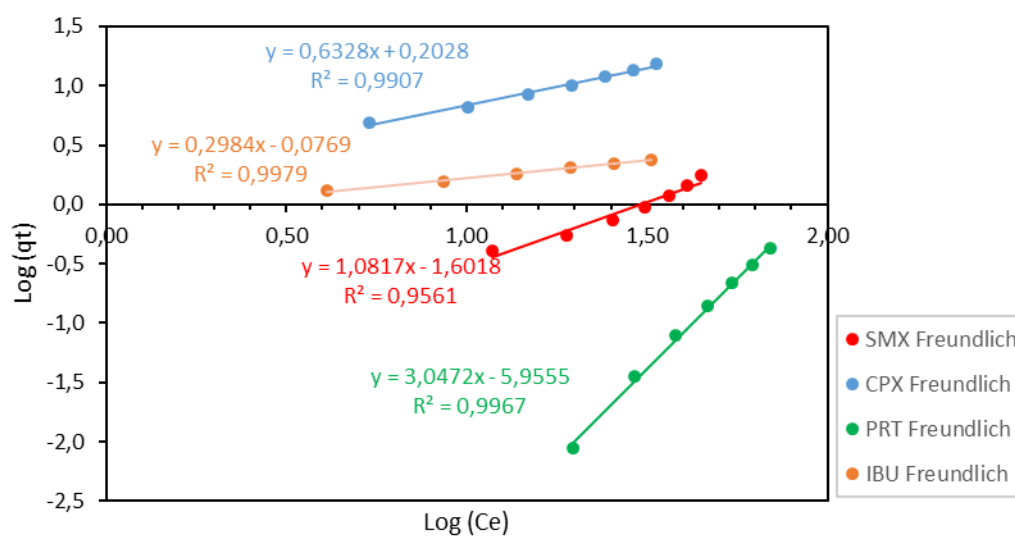


Figura No. 50 Linealización de la ecuación de Freundlich a 20°C del SMX, CPX, PRT e IBU con Bagazo de Caña de azúcar

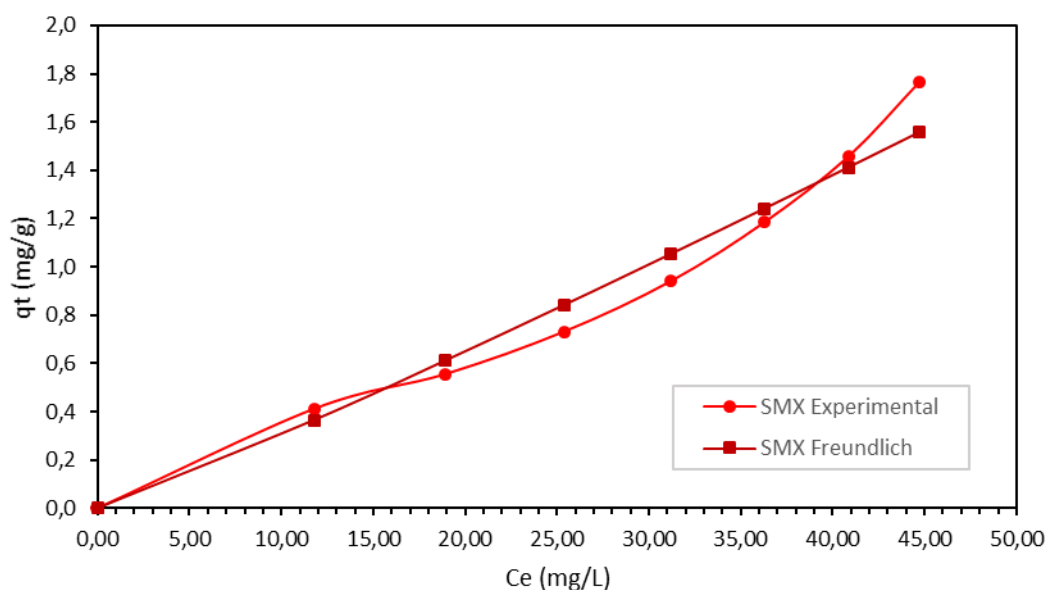


Figura No. 51 Isoterma de Freundlich de SMX sobre Bagazo de Caña de azúcar

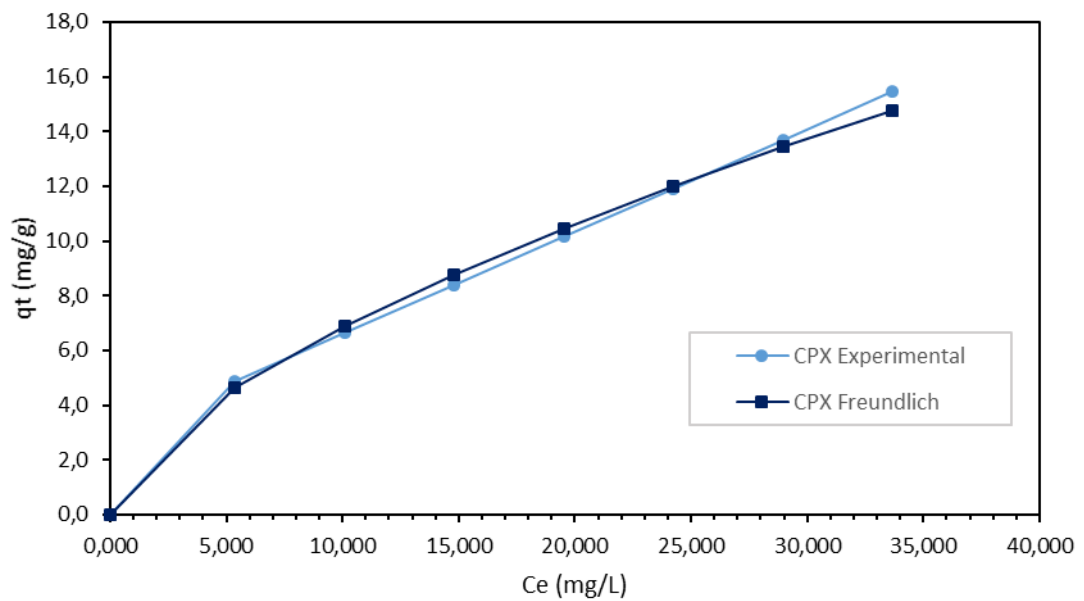


Figura No. 52 Isoterma de Freundlich de CPX sobre Bagazo de Caña de azúcar

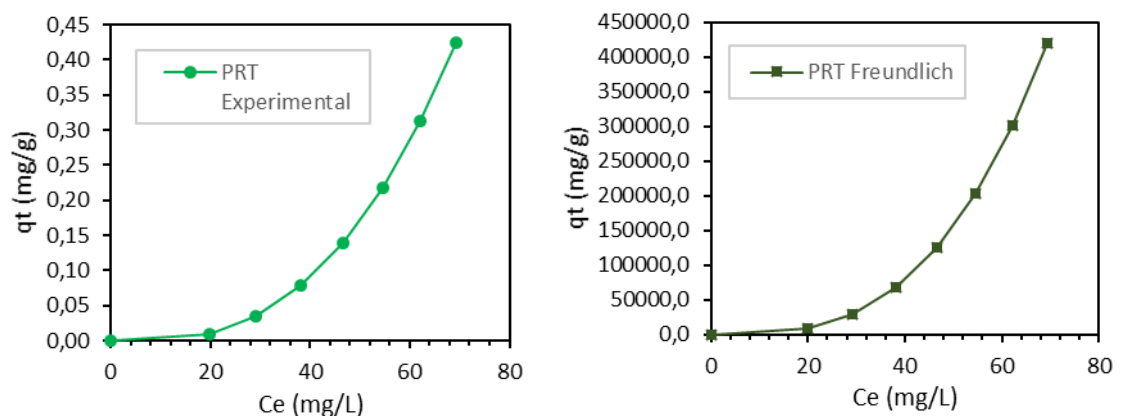


Figura No. 53 Isoterma de Freundlich de PRT sobre Bagazo de Caña de azúcar

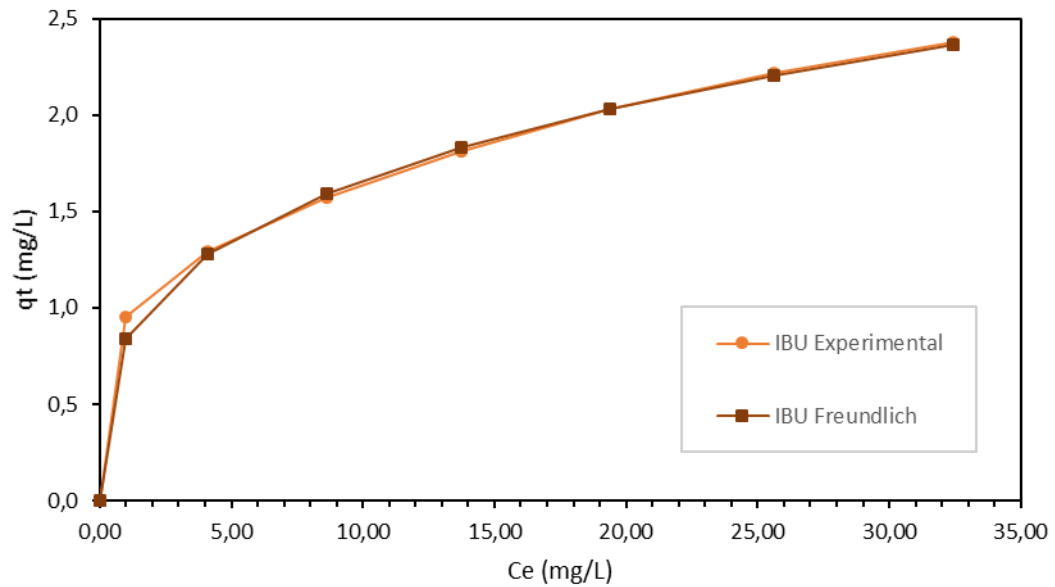


Figura No. 54 Isoterma de Freundlich de IBU sobre Bagazo de Caña de azúcar

3.4.2 ISOTERMAS DE EQUILIBRIO CORONTA DE MAÍZ

3.4.2.1 Coronta de maíz: Isoterma de Langmuir

Utilizando coronta de maíz como adsorbente, se refleja que de los cuatro fármacos solo uno se ajusta al modelo de Langmuir, los coeficientes generados obtenidos no sobrepasan el 0,88 para R^2 a excepción del Ibuprofeno el cual consta de un R^2 de 0,9454

Tabla 28 Parámetros de la Isoterma de Langmuir, aplicados a la adsorción de cada fármaco con la Biomasa de Coronta de maíz a 20°C

Fármaco	Temperatura (°C)	qmax (mg/g)	kL (L/mg)	R ²
Sulfametoxazol	20	6,57	0,0025	0,8898
Ciprofloxacina	20	14,99	0,889	0,8566
Paracetamol	20	0,741	0,0319	0,6644
Ibuprofeno	20	3,082	0,0128	0,9454

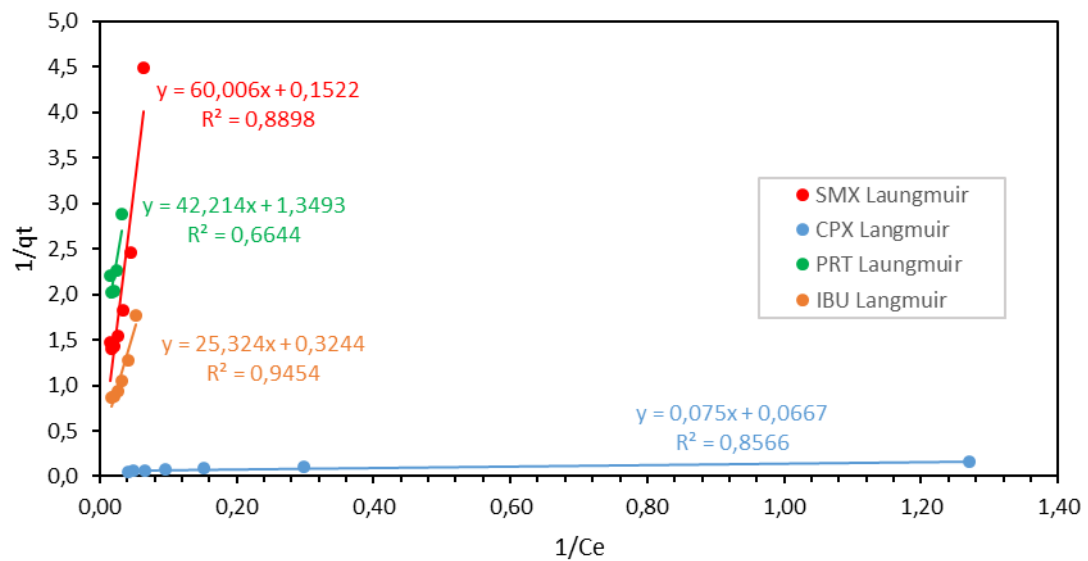


Figura No. 55 Linealización de la ecuación de Langmuir a 20°C del SMX, CPX, PRT e IBU con Coronta de maíz

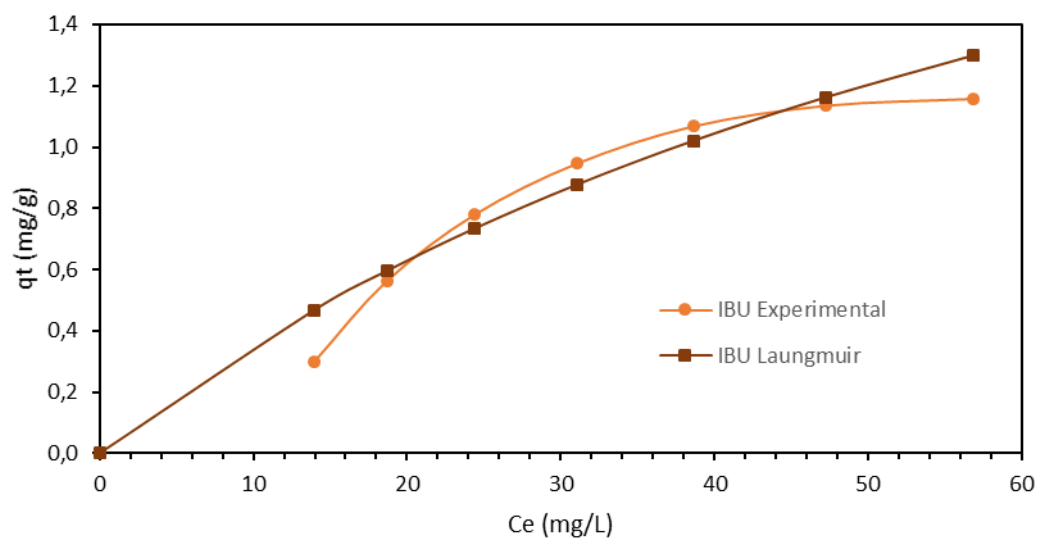


Figura No. 56 Isotherma de Laungmuir de IBU sobre Coronta de maíz



3.4.2.2 Coronta de Maíz: Isoterma de Freundlich

Diferencia del Bagazo en esta ocasión, el comportamiento de los fármacos no está de acuerdo al modelo de Freundlich, exceptuando CPX el cual refleja un índice de correlación R^2 de 0,98 como se ve en la Tabla 29 siendo el único comportamiento acorde al este modelo.

CPX revela su ajuste hacia el modelo de Freundlich, siendo este el único fármaco con ajuste aceptable, que indica una adsorción heterogénea en multicapa, que no tiene en cuenta la saturación de la superficie (Tonucci et al., 2015). El proceso es favorable con n mayor a 1.

SMX presenta también un coeficiente n mayor a la unidad, siendo también un proceso favorable, aunque no esté sujeto al modelo de Langmuir, presenta una similitud hacia la isoterma de tipo I según la IUPAC, teniendo entonces una adsorción en monocapa, bastante obvio ya que esta es característica del modelo de Langmuir y con SMX se tenía el coeficiente más alto.

PRT presenta un modelo semejante al tipo V de isoterma según IUPAC en el cual se forman multicapas, pero el adsorbente y adsorbato interactúan débilmente.

Tabla 29 Parámetros de la Isoterma de Freundlich, aplicados a la adsorción de cada fármaco con la Biomasa de Coronta de maíz a 20°C

Fármaco	Temperatura (°C)	n	kF (L/mg))	R^2
Sulfametoxazol	20	1,35	0,0376	0,8243
Ciprofloxacina	20	3,23	6,5027	0,9827
Paracetamol	20	0,46	0,00009	0,6105
Ibuprofeno	20	1,567	0,097	0,9083

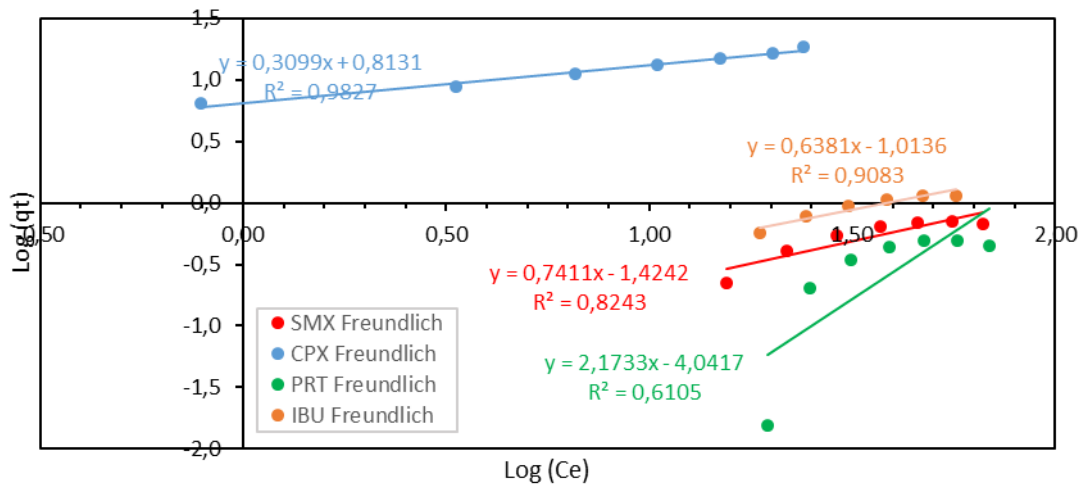


Figura No. 57 Linealización de la ecuación de Freundlich a 20°C del SMX, CPX, PRT e IBU sobre Coronta de maíz

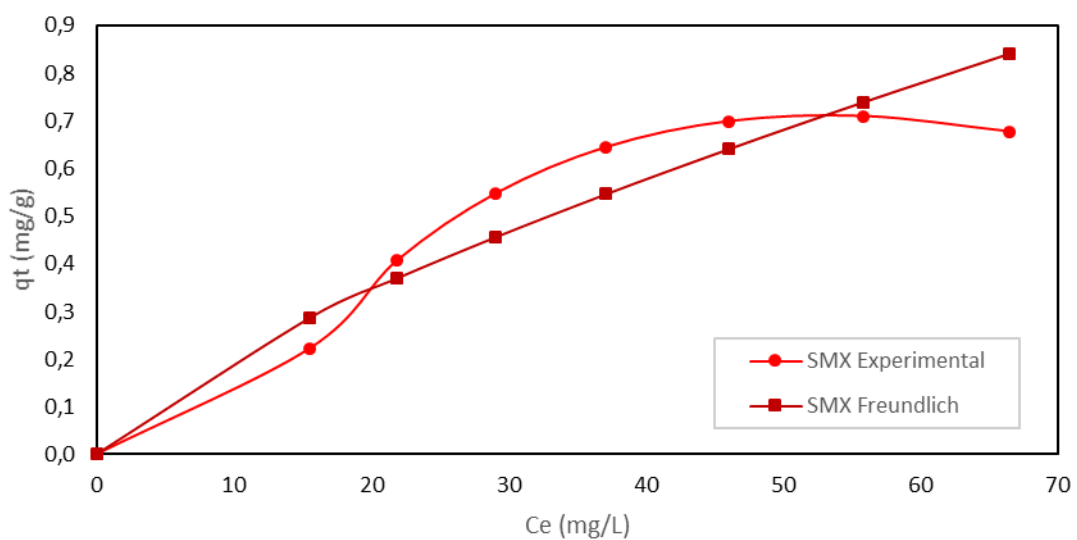


Figura No. 58 Isotherma de Freundlich de SMX sobre Coronta de maíz

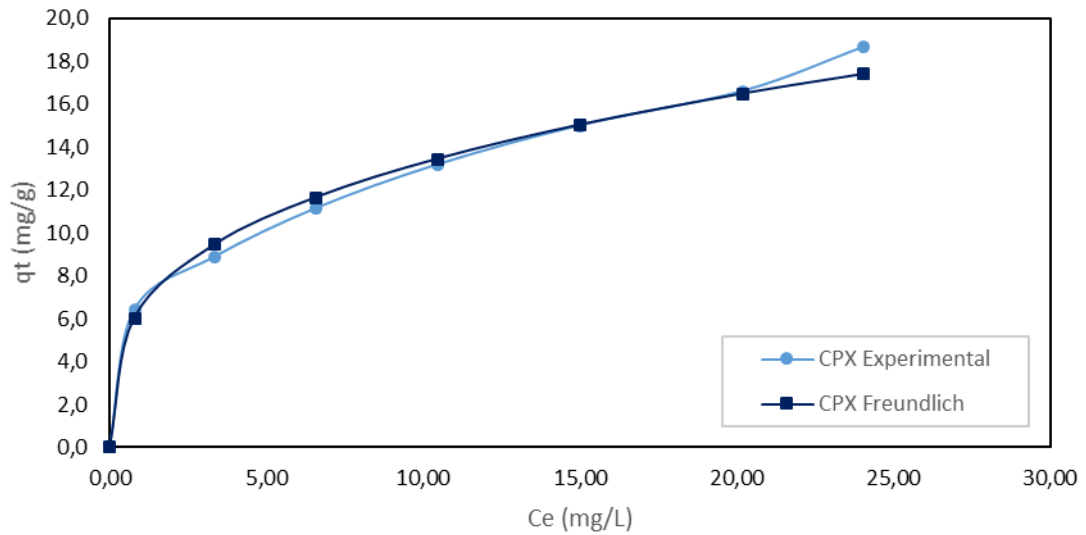


Figura No. 59 Isotherma de Freundlich de CPX sobre Coronta de maíz

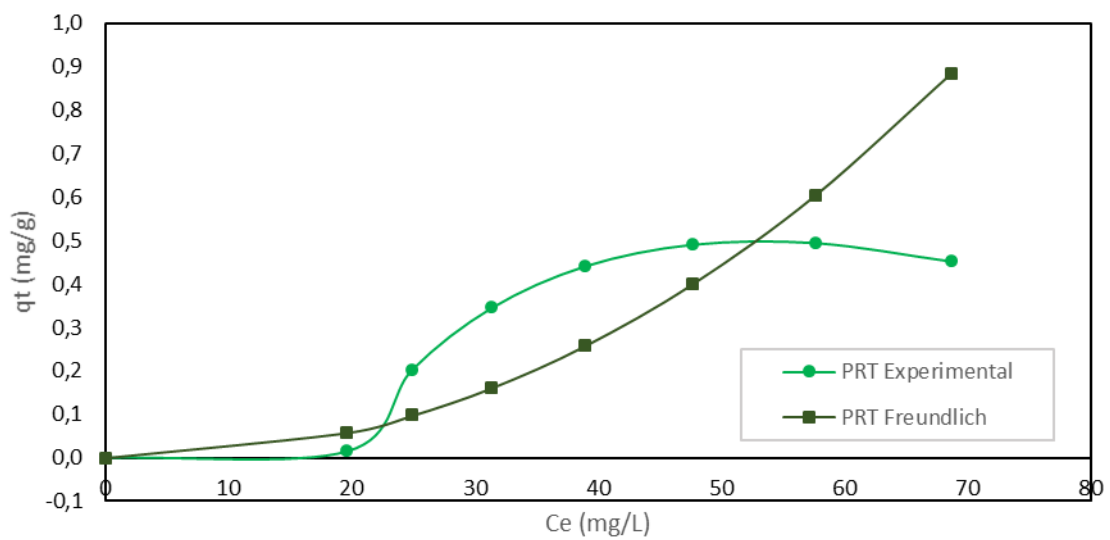


Figura No. 60 Isotherma de Freundlich de PRT sobre Coronta de maíz

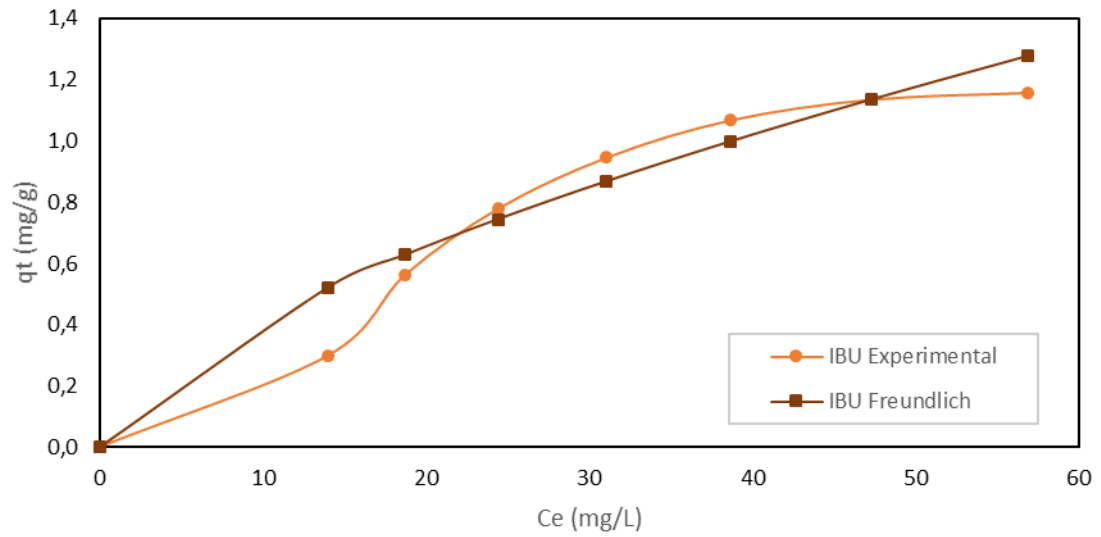


Figura No. 61 Isotherma de Freundlich de IBU sobre Coronta de maíz



CONCLUSIONES

- ✓ El diseño experimental estableció ecuaciones que reproducen los datos experimentales satisfactoriamente, para el bagazo de caña de azúcar y el maíz, con los fármacos de estudio.
- ✓ Las variables de mayor influencia son la concentración inicial y el tiempo de contacto y sus interacciones varían en dependencia de la biomasa utilizada, para SMX, CPX sobre CM la interacción concentración-temperatura rige el proceso, con el mismo comportamiento en PRT e IBU para BGZ, pero SMX y CPX sobre BGZ la interacción concentración-Tiempo es la de mayor influencia igual resultado en PRT e IBU sobre CM.
- ✓ En general la concentración inicial de la solución tiene un efecto directamente proporcional de mayor influencia en la adsorción a mayor concentración mayor valor de la variable concentración final. La temperatura es un efecto inversamente proporcional, es decir una mejor adsorción se da temperaturas bajas, lo que indica que los procesos de adsorción son físicos. En el caso del tiempo, este parámetro es importante al inicio de la adsorción, teniendo luego una influencia casi nula; es decir al aumentar el tiempo disminuimos el factor respuesta, en este caso la concentración final
- ✓ El estudio cinético y de equilibrio realizado a partir de los datos obtenidos de las ecuaciones polinómicas, mostraron que se reproducen los resultados obtenidos en el estudio sin usar el diseño experimental. Todos los fármacos se ajustaron al modelo de Pseudo Segundo Orden, y reprodujeron los tipos de isoterma de cada fármaco.
- ✓ De igual manera se reprodujo el estudio de equilibrio, con el ajuste al modelo de Freundlich indicando una adsorción heterogénea en multicapas.
- ✓ Con la Coronta de maíz los resultados fueron más diversos, debido principalmente a la menor afinidad que tienen los fármacos con esta biomasa que puede deberse a su baja superficie específica.
- ✓ El estudio confirmó que el Paracetamol es un fármaco que no se adsorbe fácilmente en las biomásas estudiadas, dando isotermas desfavorables.



RECOMEDACIONES

- Ampliar el estudio con otros fármacos y con otros adsorbentes a través del diseño experimental, pues este, permitirá la reducción del número de experimentos a realizar.



BIBLIOGRAFÍA

- Acevedo, R. L., Severiche, C. A., Jaimes, J. D. C., & Morales, J. D. C. J. (2017). Efectos tóxicos del paracetamol en la salud humana y el ambiente. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 8(1), 139–149. <https://doi.org/10.22490/21456453.1845>
- Adane, B., Siraj, K., & Meka, N. (2015). Kinetic, equilibrium and thermodynamic study of 2-chlorophenol adsorption onto Ricinus communis pericarp activated carbon from aqueous solutions. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 8(3–4), 1–12. <https://doi.org/10.1080/17518253.2015.1065348>
- Álvarez, S., Ovejero, G., & García, R. (2003). *Eliminación de contaminantes emergente de las aguas residuales. Proceedings of the National Academy of Sciences* (Vol. 26).
- Barka, N., Abdennouri, M., Boussaoud, A., & EL Makhfouk, M. (2010). Biosorption characteristics of Cadmium(II) onto Scolymus hispanicus L. as low-cost natural biosorbent. *Desalination*, 258(1–3), 66–71. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2010.03.046>
- Beltran Suito, R. (2015). *APLICACIÓN DE UN DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL EN EL ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE FENOL Y NITROFENOLES CON NANOFIBRAS DE CARBONO*.
- Bokava, I. (2017). Día Mundial del Agua 2017 | Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura. Retrieved February 19, 2019, from <http://www.unesco.org/new/es/unesco/events/prizes-and-celebrations/celebrations/international-days/world-water-day-2017/>
- Box, G. E. P., & Wilson, K. B. (1951). On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, 13, 1–45. <https://doi.org/10.2307/2983966>
- Brain, R. A., Johnson, D. J., Richards, S. M., Sanderson, H., Sibley, P. K., & Solomon, K. R. (2004). EFFECTS OF 25 PHARMACEUTICAL COMPOUNDS TO LEMNA GIBBA USING A SEVEN-DAY STATIC-RENEWAL TEST. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(2), 371. <https://doi.org/10.1897/02-576>
- Cartagena, C. J. (n.d.). *Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmaceuticos* (Vol. 8).
- Castro Gutierrez, S. V. (2016). *CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS, RAQUIS DE PALMA AFRICANA Y BAGAZO DE CAÑA, PARA VISUALIZAR SU POTENCIAL EN LA PRODUCCIÓN DE ETANOL DE SEGUNDA GENERACIÓN*. UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS.
- De Prada, C. (2009). Contaminación por fármacos.
- Divband Hafshejani, L., Hooshmand, A., Naseri, A. A., Mohammadi, A. S., Abbasi, F., &



- Bhatnagar, A. (2016). Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecological Engineering*, 95, 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.06.035>
- Dobrosz, I., Gómez, M. Á., & Santa, C. (2018). Optimization of the Cr(VI) Adsorption Process on Bituminous Activated Carbon. *Información Tecnológica*, 29(6), 43–56. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642018000600043>
- Douglas C. Montgomery. (2004). *Diseño y análisis de Experimentos*. (LIMUSA WILEY, Ed.) (Segunda). Mexico, D.F.
- Fallati, C. S., Ahumada, A., & Manzo, R. H. (1994). El perfil de solubilidad de la Ciprofloxacina en función del pH. *Acta Farmacéutica Bonaerense*, 13, n.
- Ferré, J., & Rius, F. X. (2017). *INTRODUCCIÓN AL DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS*.
- García Gómez, C., Moroyoqui, G., & Drogui, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Química Viva*, 10(2), 96–105.
- Gil, M., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012, May 7). Emerging contaminants in waters: effects and posible treatments. *Producción + Limpia*. Retrieved from <http://repository.lasallista.edu.co:8080/ojs/index.php/pl/article/view/265/126>
- Gilman, G. &. (2007). *Las bases farmacologicas de la Terapeutica* (11va ed.). Mexico, D.F.: MC Graw Hill.
- Gómez, A. (Universidad de D. C. (2012). REDUCCIÓN DE MICROCONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES EN AGUAS. ELIMINACIÓN DE ATRAZINA POR ADSORCIÓN Y FOTODEGRADACIÓN, 2–7. Retrieved from https://www.researchgate.net/profile/Moises_Canle_Lopez/publication/235916651_Fotodegradacion_de_microcontaminantes_organicos_persistentes_en_disolucion_acuosa/links/54482a110cf2f14fb81420aa/Fotodegradacion-de-microcontaminantes-organicos-persistentes-en-
- Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313–2342. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2008.11.017>
- Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131(1–2), 5–17. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00041-3)
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). *THE SORPTION OF LEAD(II) IONS ON PEAT*. Retrieved from <http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/Publications/PDF/Wat Res33, 578.pdf>
- Hugo, V., Zacarías, R., Alicia, M., Machuca, V., Luis, J., Soto, M., ... González, J. V. (2016).



- HIDROQUÍMICA Y CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES URBANO INDUSTRIALES DE MORELIA, MICHOACÁN, MÉXICO. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.02.04>
- Infante, C., Cuadrado, B., Arco, D. De, Perez, K., & Barrera, E. (2016). Evaluación De Tusa Y Cáscara De Maíz Como Sustratos Para El, 32(1), 31–46.
- Introducción a Minitab 18*. (2017). Retrieved from www.minitab.com.
- Janet Gil, M., María Soto, A., Iván Usma, J., & Darío Gutiérrez, O. (2012). *Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments* (Vol. 7).
- Krishnan, K. A., & Anirudhan, T. . (2003). Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. *Water SA*, 29(2), 147–156. <https://doi.org/10.4314/wsa.v29i2.4849>
- Marmol, J. M., & Livipoma, R. H. (2014). *Proyecto asociativo para la creación de una empresa dedicada a la fabricación de papel bond en base del bagazo de la caña de azúcar, ubicada en el valle del chota, parroquia Ambuqui, provincia de Imbabura y su distribución den la ciudad de Quito*. UPS Sede Quito.
- Mejía Sandoval, G. (2006). Theoretical approximation to the biosorptionof heavy metals using microorganisms. *Revista CES Medicina Veterinaria y Zootecnia*, 1(1).
- Mondal, S., Kaustav, A., & Gopinath, H. (2016). *Biosorptive uptake of ibuprofen by chemically modified Parthenium hysterophorus derived biochar: equilibrium, kinetics, thermodynamics and modeling*. *Ecological Engineering* (Vol. 92). Elsevier Science. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.022>
- Moubarik, A., & Grimi, N. (2015). Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Research International*, 73, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.07.050>
- Muñoz Torres, M. C. (2007). *REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS RESIDUALES UTILIZANDO UNA MACRÓFITA ACÚATICA (ELEOCHARIS ACICULARIS) MUERTA*. Universidad Autónoma de Querétaro .
- Murillo, Y., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2011). DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE 2,4-DINITROFENOL EN CARBONIZADO DE HUESO BOVINO POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS. In *Revista Colombiana de Química* (Vol. 40, pp. 91–104). Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química. Retrieved from <https://revistas.unal.edu.co/index.php/rcolquim/article/view/23151>
- Peñaranda, C., & Vizhco, C. (2016). Aplicación del diseño experimental para el análisis de la estanqueidad del conjunto cilindro-pistón de un motor Hyundai Accent 1.5L mediante el análisis de la señal del sensor MAP.



- Penedo Medina, M., Manals Cutiño, E. M., Vendrell Calzadilla, F., & Salas Tort, D. (2015). *Nickel and cobalt adsorption on activated coal of coconut shell. Tecnología Química* (Vol. 35). [publisher not identified]. Retrieved from http://scielo.sld.cu/scielo.php?pid=S2224-61852015000100010&script=sci_arttext&lng=en
- Pernalete, Z., Piña, F., Suarez, M., Ferrer, A., & Aiello, C. (2008). Fraccionamiento del bagazo de caña de azúcar mediante tratamiento amoniacal: efecto de la humedad del bagazo y la carga de amoníaco. *Bioagro*, 20(1), 3–10.
- Petrovic, M., Gonzales, S., & Barceo, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 685–696. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01105-1](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01105-1)
- Pomati, F., Castiglioni, S., Zuccato, E., Fanelli, R., Vigetti, D., Rossetti, C., & Calamari, D. (2006). Effects of a Complex Mixture of Therapeutic Drugs at Environmental Levels on Human Embryonic Cells. *Environmental Science & Technology*, 40(7), 2442–2447. <https://doi.org/10.1021/es051715a>
- Quesada, I., Jáuregui, U. J., Wilhelm, A. M., & Delmas, H. (2009). Contaminación de las aguas con productos farmaceuticos. Estrategias para enfrentar la problemática. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas*, 40(3), 173–179.
- Raloff, J. (1998). Drugged Waters. *Science News*, 153(12), 187. <https://doi.org/10.2307/4010314>
- Rheinheimer, M. O. W. (2016). Remoção de paracetamol por adsorção em carvão ativado : processo em batelada e coluna de leito fixo.
- Rivera, J., Sánchez, M., Ferro, M. Á., Prados, G., & Ocampo, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268–1287. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.07.059>
- Suárez, A., & Vera, V. (2011). *Medisan. MEDISAN* (Vol. 15). Centro Provincial de Información de Ciencias Médicas. Retrieved from http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1029-30192011000300018
- Teijon, G., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A., & Fernández-Alba, A. R. (2010). Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Science of The Total Environment*, 408(17), 3584–3595. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2010.04.041>
- Ternes, T. A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32(11), 3245–3260. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00099-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00099-2)
- Tonucci, M. C., Gurgel, L. V. A., & Aquino, S. F. de. (2015). Activated carbons from agricultural



- byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies. *Industrial Crops and Products*, 74, 111–121.
<https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2015.05.003>
- Tubert, I., & Talanquer, V. (2018). Sobre adsorción. *Educación Química*, 8(4), 186.
<https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.1997.4.66595>
- Watkinson, A. J., Murby, E. J., Kolpin, D. W., & Costanzo, S. D. (2009). The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. *Science of The Total Environment*, 407(8), 2711–2723.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2008.11.059>
- Wu, S., Zhao, X., Li, Y., & Zhao, C. (2015). Adsorción de ciprofloxacina sobre fibras biocompuestas de óxido de grafeno / alginato de calcio. *Chemical Engineering Journal*. Retrieved from <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201500097029>
- Zambrano, J. V. (2013). *ESTUDIO DE ECOTOXICIDAD Y BIODEGRADABILIDAD DE IBUPROFENO EN UN REACTOR AEROBIO DE LODOS ACTIVOS DE MEZCLA COMPLETA*. UNIVERSIDAD DE VALLADOLID.