



## **Universidad de Cuenca**

Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Química

**Uso y modificación química de residuos agrícolas para la remoción de Paracetamol, Diclofenaco y Cafeína utilizando columnas de lecho fijo.**

Trabajo de titulación previo a la obtención  
del título de Ingeniero Químico


### **Autores:**

Michael Alexander León Segovia

Isaac Ulpiano Sánchez Rodríguez

### **Director:**

María Eulalia Peñafiel Tenorio

ORCID:  0000-0002-5807-5553

**Cuenca, Ecuador**

2024-05-23

## Resumen

En el presente trabajo se realizó el estudio del proceso de adsorción de cafeína, diclofenaco y paracetamol en solución acuosa, utilizando como adsorbente cáscara de cacao y zuro maíz. El estudio se realizó a escala de laboratorio mediante columnas de lecho fijo, se construyó curvas de ruptura para cada ensayo, lo que permitió estudiar cómo los efectos de la variación de la dosis de adsorbente, caudal de entrada y concentración inicial del fármaco influyen en el tiempo de funcionamiento de la columna y de saturación, fracción de cama utilizada (FBU), zona de transferencia de masa (MTZ) y capacidad de adsorción. Las curvas de ruptura se ajustaron a los modelos matemáticos de Yoon-Nelson, Thomas y Dosis-Respuesta, obteniendo resultados que permitieron describir la cinética en cada caso. El tratamiento de la cáscara de cacao y zuro de maíz fue un proceso químico ácido usando ácido cítrico 2N. Los adsorbentes fueron caracterizados con y sin tratamiento mediante espectroscopía FTIR y análisis BET, identificando los grupos funcionales en la superficie, área superficial de la partícula, radio y volumen de poros. A su vez la capacidad de adsorción en el punto de ruptura, la cáscara de cacao con tratamiento químico ácido presentó para la CNF, PRT y DCF valores de 0.30, 0.30 y 0.71 mg/g respectivamente. Para el zuro de maíz, el tratamiento ácido contribuyó a mejorar la adsorción, alcanzando valores de 0.71 mg/g para el DCF, 0.13 mg/g para la CNF y 0.05 mg/g para el PRT.

*Palabras clave del autor:* adsorción, contaminante emergente, tratamiento químico, eficiencia de remoción, modelado matemático



El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Cuenca ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por la propiedad intelectual y los derechos de autor.

Repositorio Institucional: <https://dspace.ucuenca.edu.ec/>

### Abstract

In the present work, the adsorption process of caffeine, diclofenac, and paracetamol in aqueous solution was investigated using cocoa shell and maize cob as adsorbents. The work was conducted at the laboratory scale using fixed-bed columns, and breakthrough curves were constructed for each experiment. This allowed the examination of how variations in adsorbent dosage, inlet flow rate, and initial drug concentration influence column operation time, saturation time, bed utilization fraction (BUF), mass transfer zone (MTZ), and adsorption capacity. Breakthrough curves were fitted to the mathematical models of Yoon-Nelson, Thomas, and Dose-Response, yielding results that described the kinetics in each case. The treatment of cocoa shell and maize cob involved an acidic chemical process using 2N citric acid. The adsorbents were characterized with and without treatment using FTIR spectroscopy and BET analysis, identifying functional groups on the surface, particle surface area, and pore volume and radius. Furthermore, at the breakthrough point, the cocoa shell treated with acidic chemical treatment showed values of 0.30 mg/g for CNF, 0.30 mg/g for PRT, and 0.71 mg/g for DCF. For maize cob, the acidic treatment improved adsorption, reaching values of 0.71 mg/g for DCF, 0.13 mg/g for CNF, and 0.05 mg/g for PRT.

*Keywords:* adsorption, emergent pollutant, chemical treatment, removal efficiency, mathematical modeling



The content of this work corresponds to the right of expression of the authors and does not compromise the institutional thinking of the University of Cuenca, nor does it release its responsibility before third parties. The authors assume responsibility for the intellectual property and copyrights.

Institutional Repository: <https://dspace.ucuenca.edu.ec/>

**Índice de contenido**

|  |    |
|--|----|
| Índice de figuras.....                           | 7  |
| Índice de tablas.....                            | 10 |
| Agradecimientos .....                            | 13 |
| Agradecimientos .....                            | 14 |
| Lista de abreviaturas.....                       | 15 |
| Introducción .....                               | 16 |
| Identificación del problema y justificación..... | 17 |
| Objetivos.....                                   | 18 |
| Objetivo general: .....                          | 18 |
| Objetivos específicos:.....                      | 18 |
| Capítulo 1 .....                                 | 19 |
| 1. Marco Teórico.....                            | 19 |
| 1.1. Química Verde.....                          | 19 |
| 1.1.1. Principios de la Química verde .....      | 19 |
| 1.2. Objetivos de Desarrollo Sostenible .....    | 20 |
| 1.3. Adsorción.....                              | 21 |
| 1.3.1. Tipos de adsorción .....                  | 21 |
| 1.3.1.1. Adsorción Física (Fisisorción).....     | 21 |
| 1.3.1.2. Adsorción Química (Quimisorción).....   | 22 |
| 1.4. Proceso de adsorción. ....                  | 22 |
| 1.4.1. Tanque agitado.....                       | 22 |
| 1.4.2. Columnas de lecho fijo.....               | 23 |
| 1.4.3. Cinética de adsorción .....               | 23 |
| 1.5. Transferencia de masa .....                 | 24 |
| 1.6. Modelos de curvas de ruptura.....           | 25 |
| 1.6.1. Modelo de Thomas .....                    | 26 |
| 1.6.2. Modelo de Yoon-Nelson .....               | 27 |
| 1.6.3. Modelo de Bohart-Adams .....              | 27 |
| 1.6.4. Modelo Dosis-Respuesta.....               | 28 |
| 1.7. Materiales adsorbentes.....                 | 28 |
| 1.7.1. Adsorbentes .....                         | 28 |
| 1.7.1.1. Cáscara de Cacao .....                  | 29 |

|  |    |
|--|----|
| 1.7.1.2. Zuro de Maíz .....  | 29 |
| 1.8. Tratamientos físico-químicos para los adsorbentes .....           | 30 |
| 1.9. Contaminantes emergentes .....                                    | 30 |
| 1.9.1. Paracetamol .....   | 31 |
| 1.9.2. Diclofenaco .....   | 32 |
| 1.9.3. Cafeína .....   | 33 |
| 1.10. Efectos de los contaminantes emergentes en la salud humana ..... | 33 |
| 1.11. Técnicas para la eliminación de contaminantes emergentes .....   | 34 |
| Capítulo 2 .....   | 35 |
| 2. Materiales y Métodos .....  | 35 |
| 2.1. Metodología .....   | 35 |
| 2.1.1. Origen .....  | 35 |
| 2.1.1.1. Cáscara de cacao .....  | 35 |
| 2.1.1.2. Zuro de Maíz .....  | 35 |
| 2.2. Caracterización del material .....                                | 38 |
| 2.2.1. Método BET .....  | 38 |
| 2.2.2. FTIR .....  | 39 |
| 2.2.3. Punto de carga cero (PCC) .....                                 | 40 |
| 2.3. Preparación de soluciones .....                                   | 41 |
| 2.3.1. Descripción del método analítico .....                          | 42 |
| 2.4. Ensayos de adsorción .....  | 42 |
| 2.5. Parámetros de funcionamiento de la columna .....                  | 47 |
| 2.6. Análisis estadístico de los resultados .....                      | 50 |
| 2.6.1. Validación de resultados .....                                  | 50 |
| 2.6.2. Desviación estándar .....                                       | 50 |
| 2.6.3. Media .....   | 50 |
| 2.7. Aplicación de modelos estadísticos .....                          | 51 |
| 2.7.1. Coeficiente de determinación ( $R^2$ ) .....                    | 51 |
| 2.7.2. Error de la media N medidas .....                               | 51 |
| 2.8. Modelos matemáticos en continuo .....                             | 51 |
| Capítulo 3 .....   | 53 |
| 3. Análisis de resultados y discusión .....                            | 53 |
| 3.1. Caracterización de los adsorbentes .....                          | 53 |

|          |  |    |
|----------|--|----|
| 3.1.1.   | Espectros infrarrojos FTIR .....   | 53 |
| 3.1.1.1. | Cáscara de cacao.....  | 53 |
| 3.1.1.2. | Zuro de maíz .....   | 56 |
| 3.1.2.   | Punto de carga cero.....   | 57 |
| 3.1.3.   | Superficie específica BET .....  | 59 |
| 3.2.     | Estudio de variables influyentes.....  | 61 |
| 3.2.1.   | Altura del lecho .....   | 63 |
|          | .....  | 64 |
| 3.2.2.   | Variación de la concentración inicial del contaminante .....                   | 66 |
| 3.2.3.   | Variación de caudales.....   | 68 |
| 3.2.4.   | Zuro de maíz con tratamiento ácido vs zuro de maíz sin tratamiento ácido ..... | 71 |
| 3.3.     | Modelado matemático.....   | 75 |
| 3.3.1.   | Modelo de Yoon Nelson.....   | 75 |
| 3.3.2.   | Modelo de Thomas .....   | 79 |
| 3.3.3.   | Modelo de Dosis Respuesta .....  | 82 |
| 3.4.     | Eficiencia de los adsorbentes .....  | 86 |
| 3.4.1.   | Cafeína.....   | 88 |
| 3.4.1.1. | Cáscara de cacao con tratamiento ácido .....                                   | 88 |
| 3.4.1.2. | Zuro de maíz con y sin tratamiento ácido.....                                  | 89 |
| 3.4.2.   | Paracetamol .....  | 89 |
| 3.4.2.3. | Cáscara de cacao con tratamiento ácido .....                                   | 89 |
| 3.4.2.4. | Zuro de maíz con y sin tratamiento ácido.....                                  | 90 |
| 3.4.3.   | Diclofenaco.....   | 90 |
| 3.4.3.3. | Cáscara de cacao con tratamiento ácido .....                                   | 91 |
| 3.4.3.4. | Zuro de maíz con y sin tratamiento ácido.....                                  | 91 |
| 4.       | Conclusiones .....   | 92 |
| 5.       | Recomendaciones .....  | 94 |
|          | Referencias.....   | 95 |

### Índice de figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1: Proceso de adsorción .....   | 21 |
| Figura 2: Representación del proceso de adsorción en tanque agitado .....  | 23 |
| Figura 3: Representación del proceso de adsorción en columna de lecho fijo. ....   | 24 |
| Figura 4: Proceso de la transferencia de masa en una columna de lecho fijo. ....   | 25 |
| Figura 5: Curva de ruptura genérica de un carbón activado .....  | 26 |
| Figura 6: Estructura química del Paracetamol: Modelo 3D (a), Modelo 2D (b). ....   | 32 |
| Figura 7: Estructura química del Diclofenaco: Modelo 3D (a), Modelo 2D (b). ....   | 32 |
| Figura 8: Estructura química de la Cafeína .....   | 33 |
| Figura 9: Cacao proveniente de la provincia de Morona Santiago.....  | 35 |
| Figura 10: Zuro de maíz maduro proveniente de la provincia del Azuay. ....   | 36 |
| Figura 11: Cáscara de cacao y zuro de maíz al finalizar el tratamiento físico.....   | 37 |
| Figura 12: Proceso de agitación para el tratamiento ácido de la cáscara de cacao y zuro de maíz.<br>.....                            | 37 |
| Figura 13: Equipo BET utilizado en los análisis.....   | 39 |
| Figura 14: Equipo FTIR utilizado en los análisis.....  | 40 |
| Figura 15: pH metro utilizado. ....  | 41 |
| Figura 16: Columna de adsorción. ....  | 43 |
| Figura 17: Espectro FTIR de la cáscara de cacao sin tratamiento químico. ....  | 53 |
| Figura 18: Espectro FTIR de la cáscara de cacao con tratamiento químico. ....  | 54 |
| Figura 19: Espectro FTIR del zuro de maíz sin tratamiento químico. ....  | 56 |
| Figura 20: Espectro FTIR del zuro de maíz con tratamiento químico. ....  | 56 |
| Figura 21: Punto de carga cero de la cáscara de cacao con tratamiento ácido. ....  | 58 |
| Figura 22: Punto de carga cero del zuro de maíz con tratamiento ácido. ....  | 59 |
| Figura 23: Punto de carga cero del zuro de maíz.....   | 59 |
| Figura 24: Isoterma de adsorción de N <sub>2</sub> para: cáscara de cacao (a), zuro de maíz (b).....                                 | 60 |
| Figura 25: Curvas de ruptura de cafeína sobre cáscara de cacao a diferentes alturas de lecho<br>adsorbente.....                      | 63 |
| Figura 26: Curvas de ruptura de cafeína sobre zuro de maíz a diferentes alturas de lecho<br>adsorbente.....                          | 64 |
| Figura 27: Curvas de ruptura de paracetamol sobre cáscara de cacao a diferentes alturas de<br>lecho adsorbente .....                 | 64 |
| Figura 28: Curvas de ruptura de cafeína sobre zuro de maíz sin tratamiento químico a diferentes<br>alturas de lecho adsorbente ..... | 65 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 29: Curvas de ruptura de diclofenaco sobre cáscara de cacao a diferentes alturas de lecho adsorbente.....                                    | 65 |
| Figura 30: Curvas de ruptura de cafeína sobre cáscara de cacao a diferentes concentraciones de entrada.....   | 66 |
| Figura 31: Curvas de ruptura de paracetamol sobre cáscara de cacao a diferentes concentraciones de entrada.....                                     | 67 |
| Figura 32: Curvas de ruptura de diclofenaco sobre cáscara de cacao a diferentes concentraciones de entrada.....                                     | 67 |
| Figura 33: Curvas de ruptura de cafeína sobre cáscara de cacao a diferentes caudales de entrada.....  | 69 |
| Figura 34: Curvas de ruptura de cafeína sobre zuro de maíz a diferentes caudales de entrada.....  | 69 |
| Figura 35: Curvas de ruptura de paracetamol sobre cáscara de cacao a diferentes caudales de entrada.....  | 70 |
| Figura 36: Curvas de ruptura de diclofenaco sobre cáscara de cacao a diferentes caudales de entrada.....  | 70 |
| Figura 37: Curvas de ruptura de diclofenaco sobre zuro de maíz con tratamiento químico diferentes caudales de entrada.....                          | 71 |
| Figura 38: Curvas de ruptura de cafeína sobre zuro de maíz con y sin tratamiento químico. ....  | 72 |
| Figura 39: Curvas de ruptura para el paracetamol sobre zuro de maíz con y sin tratamiento químicos. ....  | 73 |
| Figura 40: Curvas de ruptura de diclofenaco sobre zuro de maíz sin tratamiento vs zuro de maíz con tratamiento.....                                 | 73 |
| Figura 41: Modelado matemático del proceso de adsorción de cafeína sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para Yoon-Nelson. ....            | 75 |
| Figura 42: Modelado matemático del proceso de adsorción de cafeína sobre zuro de maíz con tratamiento químico para Yoon-Nelson. ....                | 76 |
| Figura 43: Modelado matemático del proceso de adsorción de paracetamol sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para Yoon-Nelson. ....        | 76 |
| Figura 44: Modelado matemático del proceso de adsorción de diclofenaco sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para Yoon-Nelson. ....        | 77 |
| Figura 45: Modelado matemático del proceso de adsorción de diclofenaco sobre zuro de maíz con tratamiento químico para Yoon-Nelson. ....            | 77 |
| Figura 46: Modelado matemático del proceso de adsorción de cafeína sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para el modelo de Thomas.....     | 79 |
| Figura 47: Modelado matemático del proceso de adsorción de cafeína sobre zuro de maíz con tratamiento químico para el modelo de Thomas.....         | 79 |
| Figura 48: Modelado matemático del proceso de adsorción de paracetamol sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para el modelo de Thomas..... | 80 |



|  |    |
|--|----|
| Figura 49: Modelado matemático del proceso de adsorción de diclofenaco sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para el modelo de Thomas.....          | 80 |
| Figura 50: Modelado matemático del proceso de adsorción de diclofenaco sobre zuro de maíz con tratamiento químico para el modelo de Thomas. ....             | 81 |
| Figura 51: Modelado matemático del proceso de adsorción de cafeína sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para el modelo de Dosis Respuesta. ....    | 83 |
| Figura 52: Modelado matemático del proceso de adsorción de cafeína sobre zuro de maíz con tratamiento químico para el modelo de Dosis Respuesta.....         | 83 |
| Figura 53: Modelado matemático del proceso de adsorción de paracetamol sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para el modelo de Dosis Respuesta..... | 84 |
| Figura 54: Modelado matemático del proceso de adsorción de diclofenaco sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para el modelo de Dosis Respuesta..... | 84 |
| Figura 55: Modelado matemático del proceso de adsorción de diclofenaco sobre zuro de maíz con tratamiento químico para el modelo de Dosis Respuesta. ....    | 85 |
| Figura 56: Eficiencia de eliminación de la cafeína a través de tres diferentes adsorbentes en diferentes condiciones de operación. ....                      | 88 |
| Figura 57: Eficiencia de eliminación del paracetamol a través de tres diferentes adsorbentes en diferentes condiciones de operación. ....                    | 89 |
| Figura 58: Eficiencia de la eliminación del diclofenaco a través de tres diferentes adsorbentes en diferentes condiciones de operación. ....                 | 90 |

**Índice de tablas**

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1: Fármacos utilizados en el proceso de adsorción. ....  | 41 |
| Tabla 2: Longitud de onda utilizada para el análisis de cada fármaco en espectrofotometría UV. ....  | 42 |
| Tabla 3: Densidad de los diferentes adsorbentes utilizados. ....   | 44 |
| Tabla 4: Parámetros experimentales para el estudio de la influencia de la altura del lecho en la adsorción de cafeína, paracetamol y diclofenaco sobre zuro de maíz y cáscara de cacao. ....           | 44 |
| Tabla 5: Parámetros experimentales para el estudio de la influencia del caudal de entrada en el proceso de adsorción de cafeína, paracetamol y diclofenaco sobre cáscara de cacao y zuro de maíz. .... | 45 |
| Tabla 6: Parámetros experimentales para el estudio de la influencia de la concentración inicial en la adsorción de cafeína, paracetamol y diclofenaco sobre cáscara de cacao y zuro de maíz. ....      | 46 |
| Tabla 7: Parámetros experimentales para el estudio en la adsorción de cafeína, paracetamol y diclofenaco sobre zuro de maíz con tratamiento químico y sin tratamiento químico. ....                    | 47 |
| Tabla 8: Ecuaciones linealizadas correspondientes a los modelos utilizados en el modelado de curva de ruptura. ....  | 52 |
| Tabla 9: Frecuencia de los grupos funcionales de la cáscara de cacao con y sin tratamiento químico. ....   | 55 |
| Tabla 10: frecuencia de los grupos funcionales del zuro de maíz con y sin tratamiento químico. ....  | 57 |
| Tabla 11: PCC para la cáscara de cacao con tratamiento químico. ....   | 58 |
| Tabla 12: Resultados obtenidos experimentalmente del PCC para el maíz con tratamiento químico. ....  | 58 |
| Tabla 13: Resultados obtenidos experimentalmente del PCC para el zuro de maíz con tratamiento químico. ....  | 60 |
| Tabla 14: Resultados obtenidos a través de la variación de 3 diferentes variables: altura, concentración y caudal. ....  | 62 |
| Tabla 15: Resultados de la comparación en el proceso de adsorción de zuro de maíz sin tratamiento químico contra zuro de maíz con tratamiento químico. ....  |    |
| Tabla 16: Parámetros y constantes obtenidas a través de la aplicación del modelo de Yoon-Nelson para dos diferentes adsorbente. ....   | 78 |
| Tabla 17: Parámetros y constantes obtenidas a través de la aplicación del modelo de Thomas para dos diferentes adsorbente. ....  | 82 |
| Tabla 18: Parámetros y constantes obtenidas a través de la aplicación del modelo de Dosis Respuesta para dos diferentes adsorbente. ....   | 86 |
| Tabla 19: Valores correspondiente a la eficacia de la eliminación de los diferentes contaminantes sobre dos diferentes adsorbentes. ....   | 87 |

### **Dedicatoria**

Dedico el presente trabajo de titulación a mis padres Vicente y Carmen quienes me brindaron su incondicional apoyo a lo largo de este camino de formación académica y crecimiento personal, que este proyecto sea un testimonio y tributo de mi profundo agradecimiento por todo su amor y sacrificio a lo largo de los años.

A mis hermanas Lilibeth y Daniela por ofrecerme su amor incondicional y complicidad. Ustedes dos han sido mis pilares fundamentales para alcanzar mis sueños académicos y logros personales a lo largo de mi vida. Su constante apoyo, motivación y fortaleza han sido mi mayor fuente de inspiración en esta aventura académica.

Asimismo, quiero extender mi dedicatoria a todos mis amigos y docentes que me han brindado toda su confianza y cariño.

Michael León

## **Dedicatoria**

A mis padres, por todo el apoyo que me han brindado a lo largo de este camino, por su sacrificio y por todo el amor que me han podido dar.

A la Universidad de Cuenca, por abrirme sus puertas y poder pasar una de las mejores etapas de mi vida.

Isaac Sánchez

## Agradecimientos

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos y gratitud a:

La Universidad de Cuenca por brindarnos una excelente calidad educativa y por ofrecernos la oportunidad de formarnos académicamente junto a grandes amigos y docentes.

A nuestra tutora la Ing. María Eulalia Peñafiel quien gracias a su experiencia nos guio y compartió sus conocimientos a lo largo de nuestro trabajo de investigación.

Finalmente, a todos lo que conforma el IRCMA del Departamento de Biociencias por brindarnos su apoyo al proporcionarnos acceso a sus laboratorios y equipos para la ejecución del presente proyecto.

Michael León

### Agradecimientos

Agradezco a mis padres, Pio y Alexandra, por apoyarme y aconsejarme todo el tiempo, y principalmente por darme la posibilidad y oportunidad de estudiar.

A mi tía Enith y mi prima Nela, quienes siempre me dieron una mano cuando más lo necesitaba y me aconsejaron a lo largo de mi vida personal y académica.

A mi hermano Fernando, quien me acompañó la mayor parte de mi vida universitaria ayudándome y apoyándome en los momentos que más lo necesitaba, y a mi hermana Paula, quien de una u otra forma siempre trato de darme su apoyo.

A mis primos Roberto y Samael, quienes me ayudaron a conseguir la materia prima para la elaboración de esta tesis y siempre me dieron palabras de aliento para poder seguir adelante.

A los grandes amigos que hice en la universidad, los de liga, los de aso escuela, los de los clubes deportivos, gracias por todas las salidas, las malas noches estudiando, los partidos que jugamos, y por enseñarme que la universidad no es solo estudio, si no también deporte, amistad y muchas cosas más. A Germa, quien siempre me brindo su apoyo y amor en este corto tiempo, con quien siempre estaré muy agradecido

Gracias a la Dra. María Eulalia Peñafiel Tenorio, por darme la posibilidad de realizar este trabajo de titulación, compartir su experiencia y conocimiento conmigo.

Y gracias a ti que estás leyendo esta tesis.

Isaac Sánchez

**Lista de abreviaturas**

|            |   |
|------------|---|
| <b>C1</b>  | Cáscara de cacao sin tratamiento químico ácido. |
| <b>C2</b>  | Cáscara de Cacao con tratamiento químico ácido. |
| <b>MZ1</b> | Zuro de maíz sin tratamiento químico ácido.     |
| <b>MZ2</b> | Zuro de maíz con tratamiento químico ácido.     |
| <b>DCF</b> | Diclofenaco.                                    |
| <b>PRT</b> | Paracetamol.                                    |
| <b>CFN</b> | Cafeína.  |
| <b>Co</b>  | Concentración inicial.                          |
| <b>C</b>   | Concentración del soluto en la disolución.      |
| <b>Q</b>   | Caudal volumétrico.                             |
| <b>PCC</b> | Punto de carga cero.                            |
| <b>MTZ</b> | Zona de transferencia de masa.                  |
| <b>FBU</b> | Fracción de la cama utilizada.                  |
| <b>CE</b>  | Contaminantes emergentes.                       |

### Introducción

La adsorción es una de las operaciones unitarias más usadas para la remoción de contaminantes; esta se basa en la transferencia de materia, donde el soluto contenido en una solución se transfiere a la superficie de una fase sólida llamada adsorbente.

Si bien los materiales adsorbentes son muy variados, en la actualidad la adsorción de los llamados contaminantes emergentes (CEs), utilizando biomasa vegetal tiene un enfoque innovador y prometedor en la búsqueda de soluciones sostenibles para la remoción de estos contaminantes químicos que se encuentran a bajas concentraciones en el agua y que no pueden ser eliminados por tratamientos convencionales (Khan et al., 2023). El uso de estos materiales se alinea con los principios y fundamentos de la química verde, una filosofía científica que busca desarrollar tecnologías y procesos sostenibles económicamente y amigables con el medio ambiente ayudando a la optimización de recursos energéticos y ambientales (Zhou et al., 2015).

Dentro del mismo contexto, el desarrollo de tecnologías capaces de eliminar los CE también se conecta directamente con dos de los objetivos de desarrollo sostenible (ODS) planteados por la ONU en 2015, el ODS número seis (agua limpia y saneamiento) y el ODS número doce (producción y consumo responsable). Por tales motivos, la necesidad de encontrar tecnologías de remoción que permitan aprovechar recursos naturales y renovables de gran disponibilidad como los residuos agrícolas del cacao y del maíz, reducirían la dependencia de compuestos químicos sintéticos de alto grado de toxicidad (Chong et al., 2023). En los últimos años se ha realizado el estudio de diversos residuos agrícolas como adsorbentes de fármacos y otros contaminantes, así lo demuestran diversas investigaciones como las de Juela et al. (2022), Vera et al. (2021) y Peñafiel et al. (2021).

Dentro de los procesos de eliminación de contaminantes en agua, las columnas empacadas son ampliamente usadas para procesos de adsorción en el tratamiento de aguas residuales a escala de laboratorio y a gran escala, debido a su configuración simple, bajo uso de energía y materiales, baja generación de residuos y su facilidad de escalado, por lo que este proceso presenta potencial aplicación a nivel industrial (Popovic et al., 2021). El estudio de la operación unitaria de adsorción es básico para lograr el diseño de procesos de eliminación de contaminantes de aguas residuales. Por lo tanto, en el presente trabajo se estudia y valora el proceso de adsorción de fármacos como el paracetamol y el diclofenaco, además, de la cafeína considerada uno de los principales contaminantes emergentes por su uso masivo. El estudio se realiza en columnas de lecho fijo utilizando como materiales adsorbentes la cáscara del cacao y el zuro de maíz



expuestos a un tratamiento químico previo para eliminar impurezas propias del material y mejorar sus propiedades de adsorción; permitiendo de esta manera evaluar la eficiencia entre el material adsorbente con tratamiento y sin tratamiento químico respectivamente.

### **Identificación del problema y justificación**

El término contaminantes emergentes es utilizado para hablar de compuestos químicos cuya presencia en el medio ambiente ha pasado desapercibida debido a que se encuentran presentes en bajas concentraciones. Recientemente han comenzado a tomar relevancia debido al impacto que pueden generar en el medio ambiente y a su vez en la salud humana (Yanan et al., 2023; Žur et al., 2018). Su presencia se debe principalmente a que los tratamientos de aguas residuales convencionales no han sido eficientes para su remoción. Dentro de los contaminantes emergentes se encuentran productos de aseo personal, fármacos, hormonas, entre otros. Debido al alto y continuo consumo de estos contaminantes, (especialmente los fármacos y cafeína) son considerados contaminantes crónicos y su presencia puede atribuirse a la actividad antrópica.

Aunque estos contaminantes aún no están regulados, la Unión Europea ha incluido algunos medicamentos como el diclofenaco, la ciprofloxacina y el sulfametoxazol, dentro de la lista de productos de observación de su comportamiento en el ambiente y su toxicidad para los seres humanos y los ecosistemas. Los posibles riesgos para la vida y el ambiente han llamado la atención de los investigadores, buscando técnicas y materiales que permitan removerlos del ambiente, principalmente de los cuerpos de agua (Chen et al., 2015, Streit et al., 2021, Wu et al., 2020).

Dentro de las técnicas más usadas se encuentra la adsorción, por su fácil aplicación, bajo costo, versatilidad de trabajo y uso de materiales. Los materiales adsorbentes pueden ser muy variados y de distinta naturaleza, sin embargo, la búsqueda de procesos se centra en materiales de bajo costo, abundantes, fáciles de conseguir y tratar. En este contexto, la producción de adsorbentes a partir de materias primas de residuos vegetales es un importante avance en la química verde, cuyos principios, entre otros, son: desarrollar procesos y productos más sostenibles, el uso de materias primas de fuentes renovables teniendo en consideración su biodegradabilidad y la reducción de residuos. El uso de residuos agrícolas como adsorbentes de contaminantes emergentes presentes en el agua, se debe a la amplia disponibilidad y estructura porosa de la materia vegetal. Residuos como la cáscara de cacao y el zuro de maíz son abundantes en

nuestro país y han sido probados como adsorbentes de varios contaminantes, como metales pesados y contaminantes emergentes (Babarinde et al., 2013, de Luna et al., 2017).

Por otra parte, las columnas de lecho fijo o columnas empacadas son ampliamente usadas para el proceso de adsorción a escala de laboratorio y sobre todo a escala industrial. A nivel de laboratorio permite el estudio de la cinética del proceso, la capacidad de transferencia de masa y el modelado de los datos que permitan finalmente un escalado para llevar el proceso a nivel industrial. En este trabajo se usó los residuos agrícolas de la producción de cacao y maíz como material adsorbente para la remoción de diclofenaco, paracetamol y cafeína, usando columnas de lecho fijo. El objetivo principal fue usar los residuos de forma natural y modificados químicamente para encontrar la mejor capacidad de adsorción en el proceso de eliminación de estos compuestos. Para ello se evaluó la adsorción en columnas mediante modelos matemáticos descritos en la literatura, que permitan demostrar la capacidad de trabajo de estos materiales. Se realizó también la caracterización de los materiales para determinar la influencia de ciertos parámetros en el proceso.

## Objetivos

### Objetivo general:

- Remover de una solución acuosa paracetamol, diclofenaco y cafeína usando residuos agrícolas de maíz y cacao previamente tratados, mediante columnas de lecho fijo.

### Objetivos específicos:

- Tratar y caracterizar los residuos agrícolas.
- Estudiar la adsorción del paracetamol, diclofenaco y cafeína usando columnas de lecho fijo.
- Aplicar los modelos matemáticos para evaluar el proceso de adsorción que se presenta en cada caso.
- Comparar la eficiencia de los residuos agrícolas sin tratamiento y con tratamiento previo, en la remoción de los fármacos en solución acuosa presentes en el agua.

## Capítulo 1

### 1. Marco Teórico

#### 1.1. Química Verde

La química verde es una filosofía que se basa en el diseño de procesos y productos químicos que permitan reducir y eliminar la generación y el uso de sustancias químicas peligrosas para el medio ambiente y que maximicen la utilidad de recursos materiales y energéticos (Nieto, 2011). Actualmente, en el ámbito industrial, se hace uso de la química sostenible para la generación de productos químicos y procesos beneficiosos para la salud humana y el medio ambiente maximizando la utilización de recursos.

##### 1.1.1. Principios de la Química verde

La química verde surgió en respuesta a los desafíos derivados del uso de productos químicos tóxicos y la creciente preocupación por la contaminación ambiental. Esta disciplina se centra en el desarrollo de materiales que sean respetuosos con el medio ambiente, con el objetivo de minimizar la contaminación global y reducir el empleo de sustancias químicas peligrosas (Takale., 2019). Por lo cual se crearon 12 principios que forman un pilar fundamental de la química actual (Dehghani et al., 2024):

1. Prevenir la creación de residuos.
2. Maximizar la economía atómica; donde los métodos sintéticos deben maximizar la incorporación de cada material utilizado en el proceso.
3. Realizar síntesis química menos peligrosa; mediante la elaboración de procesos que generen la mínima toxicidad e impacto ambiental.
4. Diseñar productos y compuestos menos peligrosos.
5. Utilizar disolventes y condiciones seguras de reacción.
6. Diseñar para la eficiencia energética; se debe minimizar los requerimientos energéticos para los procesos químicos, los cuales serán evaluados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndolos al máximo, intentando llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.
7. Utilizar materias primas renovables; los materiales de partida utilizados deben proceder de fuentes renovables, en la medida en que sea económica y técnicamente factible.

8. Evitar derivados químicos; la síntesis debe diseñarse con el uso mínimo de grupos protectores para evitar pasos extras y reducir los desechos.
9. Utilizar catalizadores; se debe emplear catalizadores lo más selectivos y reutilizables posibles.
10. Diseñar productos fácilmente degradables al final de su vida útil; los productos químicos han de ser diseñados de tal manera que al culminar su función no persistan en el ambiente y puedan degradarse a derivados inertes o biodegradables.
11. Monitorear los procesos químicos en tiempo real para evitar la contaminación; deben crearse sistemas de control y monitorización continuos para prevenir la producción de sustancias peligrosas durante los procesos.
12. Prevenir accidentes; diseñar los procesos químicos, utilizando métodos y sustancias que reduzcan los accidentes (emisiones, explosiones, incendios, entre otros), y minimizar los daños cuando se produzca un accidente.

En la actualidad, la química verde juega un papel fundamental para el desarrollo de nuevas tecnologías. Una de ellas, la remoción de contaminantes emergentes mediante el uso de materiales adsorbentes de bajo costo, abundantes, que requieren poco tratamiento y fácilmente degradables como lo son los residuos agrícolas. Por lo tanto, en el proceso de remoción de CE, en el que se centra el presente trabajo, se aplican los principios de la química verde mediante la utilización de residuos, diseño de productos menos peligrosos, utilización de materias primas renovables, entre otros.

## 1.2. Objetivos de Desarrollo Sostenible

Las Naciones Unidas (ONU) aprobó en el año 2015 una serie de 17 objetivos para el desarrollo sostenible (ODS) enfocado a todos los sectores de la sociedad tanto a nivel mundial, local y personal con el fin de establecer estrategias que frenen la pobreza, garanticen la igualdad social y afronten los problemas medioambientales.

Por tal motivo, los objetivos de desarrollo sostenible (ODS) constituyen un plan estratégico que busca promover un futuro mejor y más sostenible. Dentro de este marco, la presente tesis se centra en dos de los ODS:

- **ODS número seis:** aborda el acceso al agua limpia y al saneamiento. El objetivo es garantizar que toda la población mundial tenga acceso a agua potable y libre de

contaminantes; produciendo investigación y desarrollo de nuevas técnicas para la eliminación de contaminantes del agua.

- **ODS número doce:** producción y consumo responsable, garantizando modalidades de consumo y producción.

### 1.3. Adsorción

La adsorción es un proceso de separación en el cual los átomos, iones o moléculas de gases, líquidos o sólidos se adhieren a la superficie de un sólido poroso; donde la sustancia que se deposita en la interfase se conoce como adsorbato mientras que la sustancia en cuya superficie se realiza la adsorción se llama adsorbente, como se muestra en la Figura 1, este proceso tiene lugar principalmente sobre las paredes porosas o en sitios específicos del adsorbente, por ende, la mayoría de adsorbentes son materiales muy porosos cuya área superficial interna por lo general es de gran magnitud y pueden alcanzar valores de 500 a 1000 m<sup>2</sup>/g (McCabe & Smith, 1991).

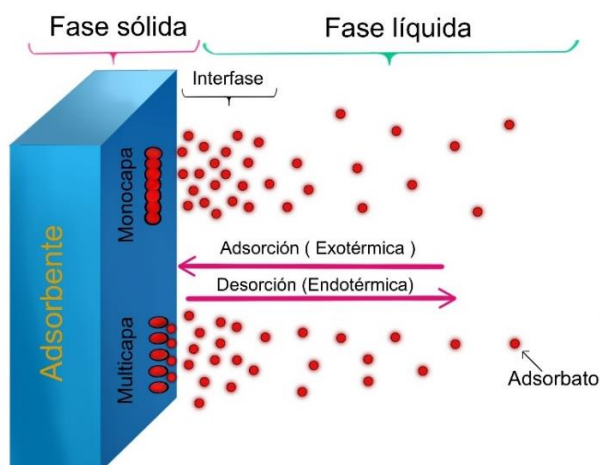


Figura 1: Proceso de adsorción (Correa, 2010).

#### 1.3.1. Tipos de adsorción

En general se puede identificar dos tipos de adsorción: fisisorción o adsorción física y la quimisorción o adsorción química.

##### 1.3.1.1. Adsorción Física (Fisisorción)

La fisisorción es un proceso de interacción física en el cual el adsorbato se adhiere a la superficie del adsorbente sin enlaces químicos a través de las fuerzas de naturaleza física conocidas como

fuerzas de Van Der Waals y electrostáticas, donde la adsorción es relativamente débil. Durante la fisisorción, tanto la especie adsorbida como el adsorbente mantienen su composición química intacta, donde el calor que se desprende cuando un mol de gas experimenta fisisorción es generalmente menos de 20 kJ/mol (Tubert & Talanquer, 1997).

#### **1.3.1.2. Adsorción Química (Quimisorción)**

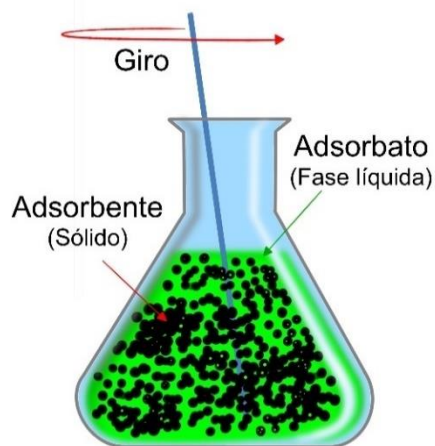
Es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida, donde, las moléculas adsorbidas se unen a la superficie del adsorbente mediante fuerzas covalentes del mismo tipo, dando lugar a la formación de enlaces químicos. La especie adsorbida va acompañada de un cambio químico en el adsorbente que durante este proceso suele tener una mayor selectividad y una mayor energía de activación que depende esencialmente de la naturaleza de las sustancias involucradas (Tubert & Talanquer, 1997).

### **1.4. Proceso de adsorción.**

Los procesos de adsorción pueden ser realizados mediante diversas metodologías, entre las más utilizadas se encuentran la adsorción en tanque agitado y columnas de lecho fijo.

#### **1.4.1. Tanque agitado**

Un tanque agitado como el que se observa en la Figura 2 es un recipiente que almacena sustancias líquidas y permite la agitación en un ambiente controlado, donde es posible generar procesos químicos o biológicos en condiciones específicas. El proceso consiste en poner en contacto el adsorbente (sólido) y el adsorbato (en fase líquida) dentro de un recipiente mediante agitación para aumentar el contacto entre el adsorbente y la solución, lo que permite que las moléculas de la sustancia que se desea eliminar se adhieran a la superficie del adsorbente gracias a la atracción física o química entre el adsorbente y el adsorbato (Babarinde et al., 2013).



*Figura 2: Representación del proceso de adsorción en tanque agitado (Ago, 2018)*

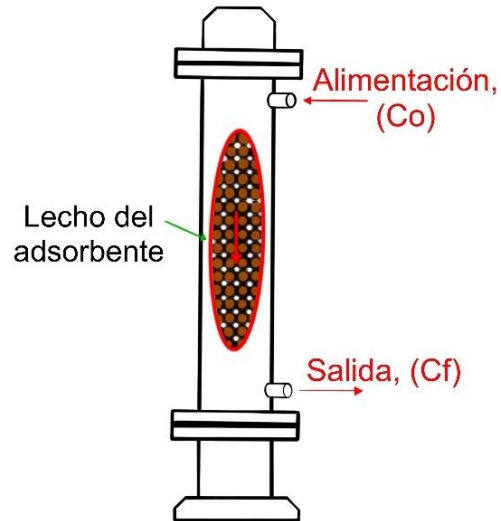
#### **1.4.2. Columnas de lecho fijo**

La adsorción en columnas de lecho fijo consiste en hacer fluir una solución con adsorbato a través de un lecho que contiene el adsorbente, a una velocidad constante, donde las partículas sólidas del adsorbente presentes en el lecho retienen el adsorbato o el contaminante que se desea separar. Como se observa en la Figura 3, un sistema de lecho fijo se compone de una columna que en su interior posee un adsorbente a través del cual el fluido pasa de manera descendente. En la parte superior de la columna, la solución ingresa con una concentración inicial ( $C_0$ ) y atraviesa el lecho hasta alcanzar la salida en la parte inferior, donde se obtiene una concentración final ( $C_f$ ) (Amalina te al.,2022).

A diferencia de la adsorción en tanque agitado, la adsorción en columnas de lecho fijo no funciona en condiciones de equilibrio gracias a que en este proceso la columna es alimentada de forma constante por una solución que contiene el adsorbato, generando así un proceso constante de transferencia de masa entre la fase líquida del adsorbato y la fase sólida del adsorbente (Popovic et al., 2021).

#### **1.4.3. Cinética de adsorción**

Autores como Valencia et al. (2013) y Nix (2021), explican que, al diseñar un sistema de adsorción, la cinética es un parámetro fundamental para considerar, ya que este determina la velocidad a la que ocurre la adsorción. La cinética de adsorción está influenciada por diversos factores como el tiempo de contacto, la concentración del soluto y la naturaleza de la superficie del adsorbente.



*Figura 3: Representación del proceso de adsorción en columna de lecho fijo (Ago, 2018).*

En una columna de lecho fijo, la cinética de adsorción hace referencia a la velocidad de adsorción en el lecho de adsorbente. Dentro del lecho del adsorbente, se forma la zona de transferencia de masa, donde la adsorción y desorción se equilibran (Popovic et al., 2021).

### 1.5. Transferencia de masa

La transferencia de masa permite la separación de componentes de mezcla desde una fase homogénea a otra mediante una fuerza impulsora, que es una diferencia de concentración. En la adsorción, durante el proceso de transferencia de masa el adsorbato se adhiere a la superficie del adsorbente por afinidad, esta interacción establece un gradiente de concentración entre la fase líquida y sólida, lo que facilita la adhesión y captura de las especies en la superficie del adsorbente (Xiong et al., 2023) .



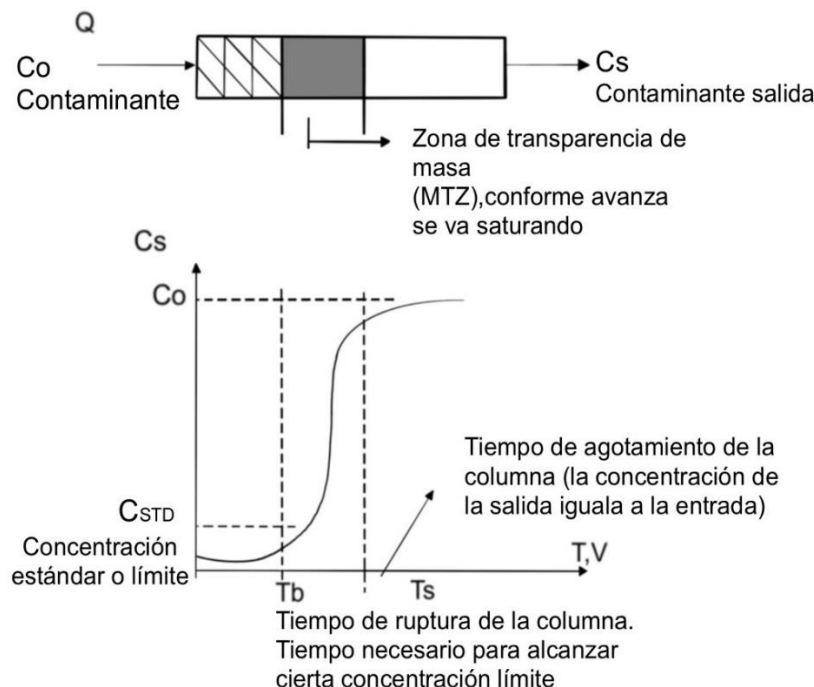


Figura 4: Proceso de la transferencia de masa en una columna de lecho fijo (Ríos et al., 2013).

En la Figura número 4 las concentraciones en la fase fluida y la fase sólida varían en función del tiempo y la posición en el lecho, la mayor parte de la transferencia de masa tiene lugar cerca de la entrada del lecho donde el fluido entra en contacto con el adsorbente; al comienzo de la operación cuando el sólido no tiene adsorbato, la concentración en el fluido disminuye exponencialmente hasta valores cercanos a cero antes de alcanzar el extremo final del lecho. Transcurrido unos pocos minutos, el sólido próximo a la entrada se encuentra prácticamente saturado y la mayor parte de la zona de transferencia de materia se desplaza lejos de la entrada; por tal motivo el gradiente de concentración adquiere la forma de “S”, como se observa en la Figura 5. La llamada zona de transferencia de masa (TzM) es la región donde ocurre la mayor parte del cambio de concentración y sus límites frecuentemente corresponde a valores de  $C/C_o$  que oscilan de 0.95 a 0.05 (McCabe et al., 1991).

### 1.6. Modelos de curvas de ruptura

Los modelos de curvas de ruptura permiten predecir la dinámica de la adsorción al emplear parámetros que incorporan al tiempo de servicio de la columna y las concentraciones iniciales y finales de los contaminantes, aspectos de vital importancia en la elaboración de modelos de curvas de ruptura (Tejada-Tovar et al., 2017).

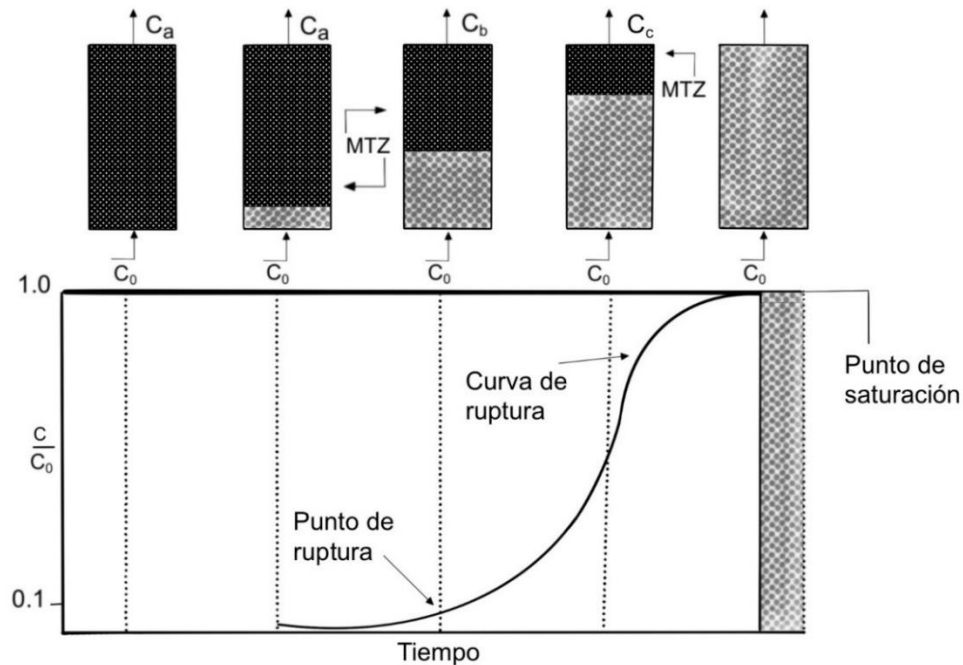


Figura 5: Curva de ruptura genérica de un carbón activado (Ríos et al., 2013).

### 1.6.1. Modelo de Thomas

Este modelo se encuentra representado por la ecuación 1, el cual considera que la adsorción es controlada sólo mediante la transferencia de masa en la interfase, considerando que la dispersión axial es despreciable en el lecho adsorbente debido a que la fuerza impulsora se rige por una cinética de segundo orden con reacción reversible (Lara et al., 2016):

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp \left[ \frac{K_{TH}}{Q} (q_o m_b - C_o V_{ef}) \right]}$$

Ecuación 1: Ecuación no linealizada del modelo de Thomas.

$C_o$  = Concentración inicial del efluente AB (mg/L).

$C$  = Concentración del efluente (mg/L).

$K_{TH}$  = Constante de Thomas (mg/(min. mg)).

$q_o$  = Captación de adsorbato por gramo de adsorbente (mg/g).

$m_b$  = Cantidad de adsorbente en la columna (g).

$V_{ef}$ = Volumen del efluente tratado (mL).

$Q$ = Caudal del efluente (mL/min).

### 1.6.2. Modelo de Yoon-Nelson

Este modelo se representa a través de la ecuación 2, el cual asume que la capacidad de adsorción es proporcional a la velocidad con la que disminuye la adsorción para cada molécula de adsorbato, por tal motivo este modelo proporciona información de la tasa de avance en la columna de lecho fijo relacionando parámetros adimensionales del cociente de concentración final e inicial, concentración, altura del lecho y tiempo de operación mediante la constante cinética y el tiempo necesario para poder retener el 50% del adsorbato inicial (Lara et al., 2016).

$$\frac{C}{C_o} = \frac{\exp(K_{YN}t - \tau K_{YN})}{1 + \exp(K_{YN}t - \tau K_{YN})}$$

Ecuación 2: Ecuación no linealizada del modelo de Yoon Nelson.

$K_{YN}$ = Constante de proporcionalidad de Yoon Nelson (L/min).

$\tau$ = Tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato inicial (min).

### 1.6.3. Modelo de Bohart-Adams

El modelo representado en la ecuación 3, se basa en la ecuación de Langmuir, el cual asume que la velocidad de adsorción es proporcional a la diferencia que hay entre la concentración del soluto en la fase líquida y la concentración de la saturación. Este modelo se puede ser utilizado para predecir la concentración del soluto a lo largo del tiempo en una columna de lecho fijo y para la descripción inicial de la curva de ruptura por encima del punto de ruptura, es decir para  $C/C_o=0,5$  (Hormaza et al., 2014).

$$\frac{C}{C_o} - 1 = \frac{K_{AB}N_oH}{v} - K_{AB}C_o t$$

Ecuación 3: Ecuación no linealizada del modelo de Bohart-Adams.

$K_{AB}$ = Constante cinética de Bohart-Adams (L/min).

$N_o$ = Capacidad de sorción volumétrica (mg/L).

$v$ = Velocidad de flujo lineal (cm/min).

#### 1.6.4. Modelo Dosis-Respuesta

Este modelo matemático se emplea principalmente en la farmacología para la descripción de diversos procesos, pero también resulta útil en el análisis de columnas de adsorción, dicho modelo se encuentra representado por la ecuación 4. Una de las ventajas que presenta radica en su capacidad para poder describir de manera muy precisa una curva de ruptura, lo que permite minimizar los errores asociados al modelo de Thomas, sobre todo cuando se presentan tiempos de remoción muy altos o bajos (Lara et al., 2016).

$$\frac{C}{C_o} = 1 - \frac{1}{1 + \left( \frac{C_o V_{ef}}{q_o m_B} \right)^a}$$

Ecuación 4: Ecuación no linealizada del modelo de Dosis-Respuesta.

$a$ = Constante del modelo (L/min).

$q_o$ = Concentración máxima del soluto en la fase sólida (mg/g).

$m_B$ = Cantidad del adsorbente presente en la columna (g).

### 1.7. Materiales adsorbentes

Citando a Fernández (2014), los adsorbentes son materiales sólidos porosos de alta superficie específica y volumen de poros, lo que les confiere que tengan una alta capacidad de adsorción. Los materiales adsorbentes se pueden clasificar en dos categorías en función de su naturaleza siendo estos de carácter orgánico e inorgánico.

Los adsorbentes no convencionales (generalmente residuos agrícolas), han llamado la atención en los últimos años, pese a contar con una baja superficie específica presentan un alto porcentaje de eficiencia en el proceso de adsorción los encuentran ampliamente disponibles, son de bajo coste económico y amigables con el medio ambiente (Chong et al., 2023).

Dentro de los materiales adsorbentes más utilizados están los carbones activos, los cuales son materiales porosos que se producen a partir de fuentes ricas en carbono y se activan mediante diversos métodos físicos y químicos

#### 1.7.1. Adsorbentes

Los adsorbentes provenientes de materia vegetal, son materiales de origen orgánico derivados de microorganismos, algas, madera, polímeros naturales, entre otros, que poseen la capacidad

de retener contaminantes en la superficie del sólido orgánico gracias a que presentan diversos grupos funcionales en su superficie y a su porosidad (Duany-Timosthe et al., 2022).

Los adsorbentes que se usaron en este trabajo son:

#### **1.7.1.1. Cáscara de Cacao**

La producción mundial de cacao alcanzó los 4.7 millones de toneladas entre los años 2019 y 2020, de las cuales 0.32 millones de toneladas corresponden a Ecuador, ocupando el tercer lugar en producción, entre los principales productores de cacao a nivel mundial se encuentran Costa de Marfil y Ghana, que ocupan el primer puesto. En el país existen aproximadamente 120.000 productores de cacao, siendo el 96% pequeños agricultores (García-Briones et al., 2021); (Organización de las Naciones Unidas y la Agricultura: Experiencia de Cacao Climáticamente Inteligente en Ecuador presentó en la COP26 / FAO en Ecuador / Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2021).

La producción de cacao genera aproximadamente por cada tonelada de grano 10 toneladas de cáscaras húmedas, las cuales normalmente son utilizadas como abono en cultivos de cacao. La descomposición de estas puede propagar enfermedades como la podredumbre negra de la vaina, por lo que, el uso adecuado de estos residuos podría generar beneficios económicos y reducir su impacto en el ambiente (Mansur et al., 2014).

La cáscara de cacao puede utilizarse como adsorbente de contaminantes emergentes sin necesidad de ser convertida en carbón activado. En estudios recientes se ha demostrado que la cáscara de cacao puede absorber eficientemente algunos contaminantes emergentes como los medicamentos antiinflamatorios no esteroideos (AINEs), antibióticos (Barazarte et al., 2008), metales pesados, colorantes, entre otros (Lanza et al., 2016).

#### **1.7.1.2. Zuro de Maíz.**

El maíz en nuestro país es uno de los principales cultivos transitorios, en el año 2021 se cultivaron alrededor de 355 mil hectáreas, con una producción estimada de 1.38 millones de toneladas. Dependiendo de la región donde se encuentre, se siembran diferentes variedades de maíz, siendo la región sierra la que presenta un maíz de libre polinización, de grano suave, el cual ofrece un rendimiento de alrededor de 0.82 toneladas por hectárea. La gran producción de maíz en el país también genera una gran cantidad de residuos lignocelulósicos como es el zuro de maíz, que, aunque se usa para distintos fines, una gran parte son residuos que también quedan

en los campos (Zambrano-Mendoza & Caviedes, 2022).

El zuro de maíz es rico en celulosa, hemicelulosa y lignina, lo que le confiere propiedades adsorbentes naturales. Se han realizado estudios en los que se ha utilizado la tusa de maíz como adsorbente de diversos contaminantes emergentes, como fármacos y compuestos orgánicos con resultados prometedores (Arai et al., 2019, Peñafiel et al., 2020).

### **1.8. Tratamientos físico-químicos para los adsorbentes**

Los adsorbentes pueden ser sometidos a diversos procesos con la finalidad de mejorar su capacidad de adsorción, ya sea mediante procesos físicos, químicos u otros métodos. Los procesos físicos, como el corte, la molienda, el secado térmico y la carbonización, pueden alterar el tamaño de las partículas y el área superficial del adsorbente (Afroze & Sen, 2018). Según se menciona en (Aruna et al., 2021), se pueden incrementar el área superficial del bagazo de caña al someterlo a un molino de bolas, resultando en una mayor eficiencia para la eliminación de ciertos contaminantes presentes en el agua, aumentando la adsorción de 5.6% a 96.6%.

La modificación química puede ser realizada con diversos agentes químicos que nos permiten cambiar varias características de la superficie del material adsorbente. Las soluciones ácidas, alcalinas y neutras son algunos de los agentes químicos que se pueden utilizar para mejorar las características de los adsorbentes. El uso de agentes químicos como ácidos permite la eliminación de grasas naturales, ceras y compuestos de lignina de bajo peso molecular que se encuentran presentes en la superficie de residuos agrícolas, revelando así grupos funcionales más reactivos en la superficie del adsorbente, a la vez aumentando el área superficial y volumen de poros (Afroze & Sen, 2018). En concordancia con la investigación realizada por Zhao et al. (2017), el uso de ácido nítrico como agente químico en la modificación de cáscara de ajo como adsorbente mejora su capacidad de adsorción de los antibióticos quinolonas.

### **1.9. Contaminantes emergentes**

El incremento de la población y la aparición de nuevas enfermedades han llevado a un aumento en el consumo de fármacos, especialmente de antiinflamatorios, ampliamente utilizados para tratar dolencias musculares e inflamación, sobre todo debido a su disponibilidad sin necesidad de prescripción médica. Sin embargo, estos compuestos no son adecuadamente degradados ni eliminados por los tratamientos de agua convencionales, los cuales no están diseñados específicamente para remover este tipo de contaminantes. Como resultado, la presencia de estos

compuestos en las aguas residuales ha generado preocupación en la población mundial (Yanan et al., 2023). Acorde con Cipriani-Avila et al. (2023) y Ramirez-Cando et al. (2019), muchos de estos compuestos ya se encuentran presentes en cuerpos de agua y aunque se encuentren en pequeñas concentraciones, su baja biodegradabilidad y capacidad de acumulación pueden tener efectos adversos a largo plazo en los organismos vivos. Además, se debe considerar que la absorción y excreción de fármacos por el cuerpo humano puede variar, lo que influye en la cantidad de residuos farmacéuticos que ingresan en el medio ambiente.

La presencia de fármacos en el agua se ha convertido en un gran problema medioambiental, ya que estos llegan a las aguas superficiales y subterráneas a través de la excreción humana y animal. Este problema se vio agravado durante la pandemia de la COVID 19. El estudio realizado por Cappelli et al., (2022), reportó elevadas concentraciones de ciertos fármacos que fueron utilizados durante la primera oleada de la COVID-19, como el paracetamol, azitromicina y ciprofloxacina, entre otros.

#### **1.9.1. Paracetamol**

El paracetamol, también conocido como 4-acetaminofén, cuya estructura química se puede observar en la Figura 6, es un fármaco analgésico y antipirético ampliamente utilizado, aunque no es un antiinflamatorio en sí mismo, a menudo se clasifica como un antiinflamatorio no esteroide. Debido a su fácil acceso y uso generalizado, el paracetamol se encuentra comúnmente en el medio ambiente, incluyendo aguas subterráneas y agua potable. Aunque las concentraciones de paracetamol en el agua son generalmente muy bajas (en el rango de ng/L y ug/L), dichas concentraciones pueden tener efectos negativos en organismos y microorganismos presentes en los medios acuáticos (Žur et al., 2018). Durante la pandemia por la COVID-19 se observó un aumento en el consumo de este tipo de analgésicos, lo cual incrementó la presencia del PRT de forma significativa en cuerpos de agua, lo que plantea preocupaciones adicionales sobre su impacto en los ecosistemas acuáticos (Cappelli et al., 2022; Wojcieszynska et al., 2022).

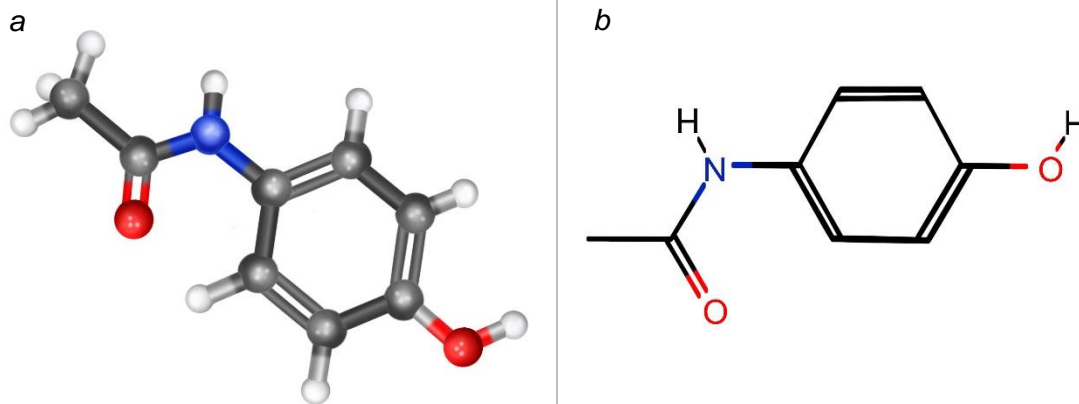


Figura 6: Estructura química del Paracetamol: Modelo 3D (a), Modelo 2D (b).

Fuente: Wolframalpha

### 1.9.2. Diclofenaco

El diclofenaco es un fármaco analgésico no esteroideo y antiinflamatorio ampliamente utilizado, en la Figura 7 podemos observar su estructura, con una producción anual de aproximadamente 940 toneladas (de Luna et al., 2017). Por su extenso uso y sus impactos perjudiciales en el medio ambiente, se ha categorizado al diclofenaco como un compuesto ecotóxico; por lo que fue incluido en la lista de contaminantes prioritarios de la Unión Europea, por lo que, el DCF muestra toxicidad incluso en concentraciones menores a 100 ppm y se ha detectado su presencia en afluentes de agua potable, ríos y residuos hospitalarios, entre otros entornos (Díaz-Angulo et al., 2020).

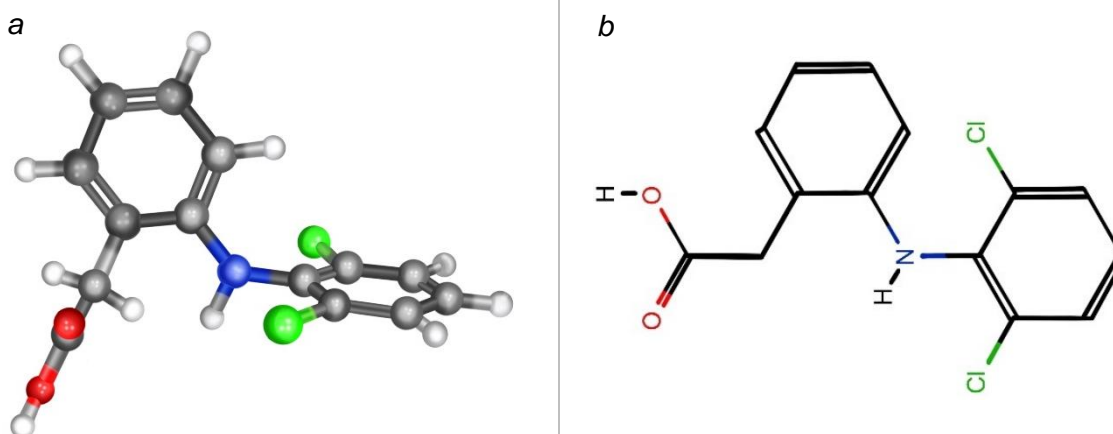


Figura 7: Estructura química del Diclofenaco: Modelo 3D (a), Modelo 2D (b).

Fuente: Wolframalpha



### 1.9.3. Cafeína

La cafeína, cuya estructura se muestra en la Figura 8 (1,9,7-trimetilxantina), se encuentra presente de forma natural en hojas de té, café y semillas de cacao, y de forma artificial en medicamentos para el resfriado, gripe y pérdida de peso. La principal fuente de cafeína es el café donde se encuentra presente entre el 50 y 70 % (Abbas-Hashemi et al., 2023). Es una sustancia ampliamente consumida a nivel mundial y se ha detectado en altas concentraciones en los ecosistemas acuáticos, ingresa a los cuerpos de agua a través de vertidos de aguas residuales domésticas e industriales. Sin embargo, su presencia en el agua puede tener efectos perjudiciales en los organismos acuáticos, especialmente en aquellos que habitan en agua dulce, afectando su comportamiento, reproducción, crecimiento y supervivencia (Pashaei et al., 2023).

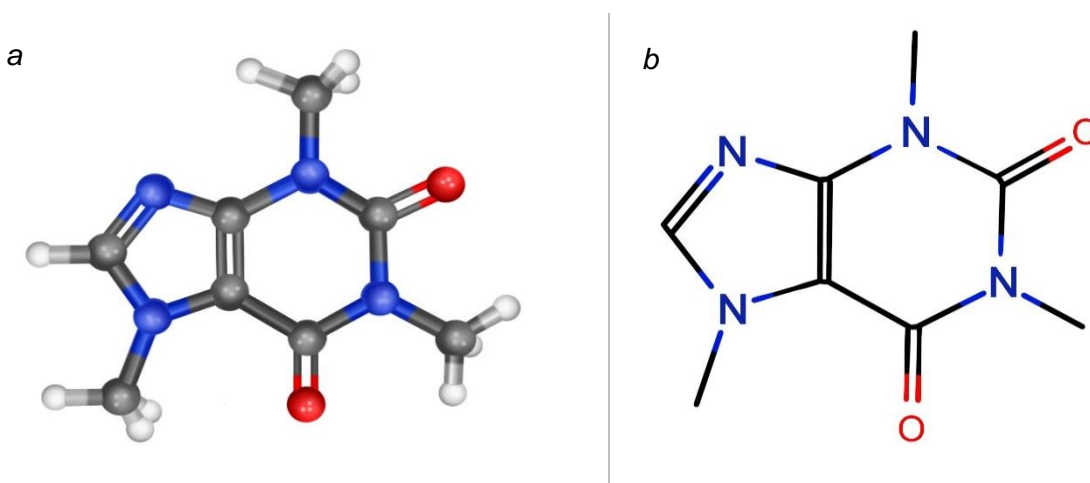


Figura 8: Estructura química de la Cafeína: Modelo 3D (a), Modelo 2D (b).

Fuente: Wolframalpha

### 1.10. Efectos de los contaminantes emergentes en la salud humana

En los últimos años, la presencia de residuos farmacéuticos ha sido motivo de preocupación debido a los diversos factores que pueden afectar la salud humana, incluyendo su concentración, tipos, distribución y farmacocinética individual. Estudios publicados han demostrado que estos compuestos se encuentran presentes en prácticamente todo el mundo, aunque aún no se ha demostrado un efecto directo en la salud humana. No obstante, la falta de datos empíricos no descarta la posibilidad de efectos adversos a largo plazo por la interacción prolongada con estos compuestos en el agua (Samal et al., 2022).

### 1.11. Técnicas para la eliminación de contaminantes emergentes

Como se mencionó anteriormente, la presencia de contaminantes emergentes en cuerpos de agua puede generar importantes vulnerabilidades ecológicas y debido a que las técnicas convencionales en tratamientos del agua no han sido totalmente eficientes para erradicar los CE del agua, en las últimas décadas se han investigado diferentes métodos con el fin de eliminarlos del agua. Entre los principales métodos están: métodos físicos, químicos y biológicos, y la mezclas de dos o más técnicas.

- Tecnologías de tratamiento biológico.
- Tratamiento físico químico.
- Coagulación-floculación.
- Adsorción de carbón activado.
- Procesos convencionales de oxidación.
- Tratamientos avanzados e híbridos.

## Capítulo 2

### 2. Materiales y Métodos

#### 2.1. Metodología

Para la obtención de ambos adsorbentes a partir de la biomasa de zuro del maíz y la cáscara de cacao se siguió el método descrito a continuación:

##### 2.1.1. Origen

La obtención de las dos materias se realizó de la siguiente manera:

##### 2.1.1.1. Cáscara de cacao

En la Figura 9 observamos la cáscara de cacao que fue recolectada en el cantón Méndez ubicado en la provincia de Morona Santiago, en las plantaciones de cacao fino de aroma pertenecientes a pequeños productores de la zona y que están a una altura de 650 m.s.n.m aproximadamente.



*Figura 9: Cacao proveniente de la provincia de Morona Santiago.*

Fuente: Elaboración propia.

##### 2.1.1.2. Zuro de Maíz

El zuro de maíz observado en la Figura 10 fue adquirido a través de pequeños productores de la parroquia Checa perteneciente al cantón Cuenca de la provincia del Azuay, ubicado a una altura promedio de 2500 m.s.n.m.



*Figura 10: Zuro de maíz maduro proveniente de la provincia del Azuay.*

Fuente: Elaboración propia.

### **2.1.2. Tratamientos físico-químicos para los residuos agrícolas**

#### **Tratamiento físico**

La selección de las materias primas, tanto de la cáscara de cacao como del zuro de maíz fue realizada en función de su estado de preservación. En el caso del zuro de maíz cabe recalcar que fueron seleccionadas solo los del maíz maduro o seco. La cáscara de cacao fue dividida en pequeños pedazos homogéneos de aproximadamente 2 cm, lo que permitió manipular con mayor facilidad la misma.

Se realizó un lavado para la eliminación de azúcares, resinas, pigmentos o cualquier tipo de impurezas propios de la biomasa, con abundante agua a temperatura ambiente. El secado se realizó en un horno a temperatura constante, el cacao fue secado por un periodo de 24 horas a una temperatura de 105 °C; en el caso del zuro de maíz se efectuó a una temperatura de 45 °C durante 48 horas. Una vez que el material se secó completamente se procedió a realizar una reducción de tamaño en un molino de martillos; en el caso del zuro de maíz se efectuó primero en un molino de mandíbulas y posteriormente en el molino de martillo.

Se realizó un tamizado de la muestra de cacao en mallas Taylor número 35 (0.45 mm); para el zuro de maíz se realizó un tamizado en malla Taylor número 40 (0.40 mm). En las Figura 11 se pueden observar los resultados obtenidos, la selección del número de mallas se realizó en este tamaño para evitar que se generen estancamientos durante el proceso de adsorción en la columna conservando una amplia superficie de adsorción.

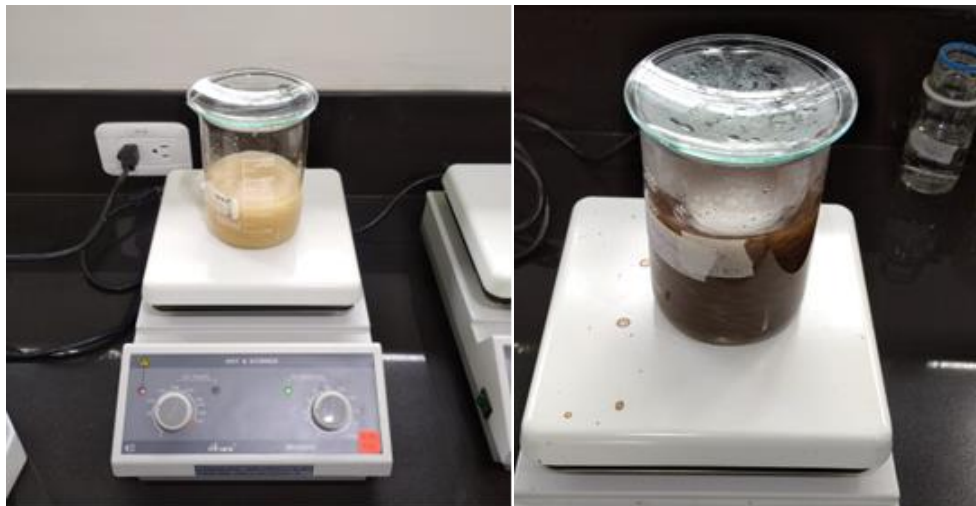


*Figura 11: Cáscara de cacao y zuro de maíz al finalizar el tratamiento físico.*

Fuente: Elaboración propia.

### **Tratamiento químico ácido**

Para llevar a cabo el tratamiento químico ácido se debe preparar una solución utilizando ácido cítrico 2 N, para lo cual se requieren 24 ml de ácido cítrico por cada gramo de zuro de maíz, mientras que para la cáscara de cacao se utilizaron 15 ml de ácido cítrico por cada gramo. La solución fue agitada a una temperatura de 80 °C y 50 rpm por un periodo de dos horas, como se observa en la Figura 12.



**Figura 12: Proceso de agitación para el tratamiento ácido de la cáscara de cacao y zuro de maíz.**

Fuente: Elaboración propia.

Posteriormente se procede a lavar la muestra de 4 a 5 veces con agua destilada durante el proceso de filtración con ayuda de una bomba de vacío. Los materiales ya tratados y previamente lavados son colocados en lunas de vidrio y llevados a una estufa para ser secados a una temperatura de 45 grados °C, por tiempo de 48 horas con el fin de eliminar la humedad restante y obtener peso constante. Una vez se haya eliminado la humedad de las muestras, se procede a dar una ligera trituration con el mortero para evitar la formación de grumos y no tener variaciones entre la granulometría final e inicial.

## **2.2. Caracterización del material**

La caracterización de la biomasa se realizó al zuro de maíz y cáscara de cacao con y sin modificación química, para lo cual se empleó un tamaño de partícula de 0.40 mm y 0.45 mm respectivamente.

### **2.2.1. Método BET**

Para realizar la determinación del área superficial del residuo agrícola, tanto el que conlleva modificación como el que no, se empleó el método de Brunauer y Teller, más conocido como método  $S_{BET}$ , el mismo que se detalla a continuación.

Previo al análisis de muestras, estas deben ser sometidas a un proceso de trituration y desgasificación a temperatura de 300 °C, especialmente si se tratan de muestras orgánicas. El proceso de desgasificación debe realizarse durante un lapso de 24 horas al interior del equipo BET (Equipo Quantachrome Nova 2200E) que se observa en la Figura 13, el objetivo de este procedimiento es eliminar cualquier impureza que pudiesen contener las muestras previo a la obtención de las isothermas de adsorción con nitrógeno (N<sub>2</sub>).

Cabe destacar que es necesario pesar las muestras antes y después del proceso de desgasificación con el fin de conocer la cantidad de impurezas eliminadas durante el mismo. Las muestras deben colocarse por triplicado dentro de la cámara BET para conseguir las isothermas de adsorción, dichas isothermas son registradas mediante el software “Quantachrome”.





*Figura 13: Equipo BET utilizado en los análisis.*

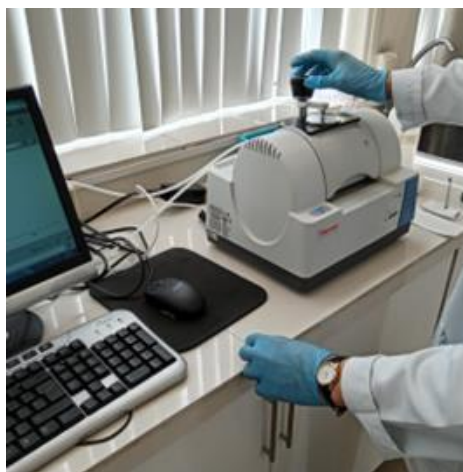
Fuente: Elaboración propia.

### **2.2.2. FTIR**

Para el análisis del cacao y el zuro de maíz tanto tratado como sin tratar, se realizó de la siguiente manera:

Se coloca una pequeña muestra del material a analizar en el lector infrarrojo del espectrómetro NICOLET IS5 FTIR, de manera uniforme para evitar cualquier interferencia durante el análisis. El material es irradiado con un haz de luz infrarroja, provocando vibraciones, las cuales resultan en la absorción de energía a diferentes longitudes de onda correspondientes a los grupos funcionales presentes en el material en cuestión.

Las señales emitidas por el material son detectadas por el espectrofotómetro y registradas utilizando el software Scientific™ OMNIC™. Esto permite obtener el espectro infrarrojo del material, que posteriormente es analizado para obtener información sobre los grupos funcionales presentes en su superficie.



*Figura 14: Equipo FTIR utilizado en los análisis.*

Fuente: Elaboración propia.

### **2.2.3. Punto de carga cero (PCC)**

El punto de carga cero (PCC) indica el rango de pH más apropiado en el cual los sitios cargados positiva y negativamente se vuelven neutros (Amaringo, 2013).

Para determinar el PCC de los dos adsorbentes (con y sin tratamiento), se siguió la metodología descrita por (Antunes et al. 2012). Se agregaron 0.5 gramos de adsorbente a 50 ml de una solución de NaCl 0.1 molar con diferentes valores de pH (2, 4, 6, 8 y 10). Se ajustó el pH utilizando soluciones de NaOH y HCl 0.1 molar. La mezcla se agitó durante una hora a una temperatura de 20°C utilizando un agitador magnético Mtops HS 180 PID.

Posteriormente, se filtró cada muestra utilizando un filtro de papel y se midió el pH de cada solución. El PCC se determinó mediante el punto de intersección de las curvas obtenidas al trazar el valor inicial del pH (antes de la agitación) frente al valor final del pH (después de la agitación) de cada solución. Se utilizó un pH-metro previamente calibrado para medir el pH de cada solución.





*Figura 15: pH metro utilizado.*

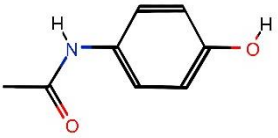
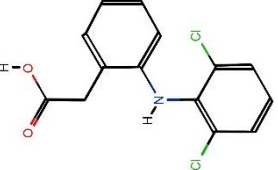
Fuente: Elaboración propia

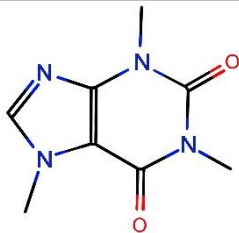
### 2.3. Preparación de soluciones

Las soluciones fueron elaboradas utilizando fármacos y cafeína de grado analítico cuya fórmula puede ser observada en la Tabla 1, los cuales fueron adquiridos a través de Sygma Aldrich. Todas las soluciones se prepararon empleando una solución de agua al 2% de metanol de grado analítico proporcionado por Merck.

*Tabla 1: Fármacos utilizados en el proceso de adsorción.*

Fuente: Elaboración propia.

| Componente  | Fórmula   | Pka  | Referencia                   |
|-------------|---|------|------------------------------|
| Paracetamol |  | 9.38 | (Ejsmont & Goscianska, 2023) |
| Diclofenaco |  | 4.1  | (Diaz-Angulo et al., 2020)   |

|         |   |      |                       |
|---------|---|------|-----------------------|
| Cafeína |  | 10.4 | (Licona et al., 2018) |
|---------|---|------|-----------------------|

Se comenzó preparando una solución madre de 100 mg/L para cada uno de los fármacos y cafeína de grado analítico, a partir de ella se obtuvo soluciones de menor concentración. Las soluciones se caracterizan utilizando un espectrofotómetro UV-Vis marca Genesys 180.

### 2.3.1. Descripción del método analítico

Para la determinación de la concentración en las soluciones de fármacos, se utilizó espectrofotometría UV/Vis con celdas de cuarzo. Para las longitudes de onda de cada compuesto se realizó un barrido espectral entre 200 y 500 nm a distintas concentraciones (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 ml/L). En la Tabla 2 se puede observar las máximas longitudes de onda obtenidas a partir de los barridos espectrales para cada uno de los compuestos. Estas longitudes de onda concuerdan con las encontradas en bibliografía, las cuales se citan en la misma tabla.

*Tabla 2: Longitud de onda utilizada para el análisis de cada fármaco en espectrofotometría UV.*

Fuente: Elaboración propia.

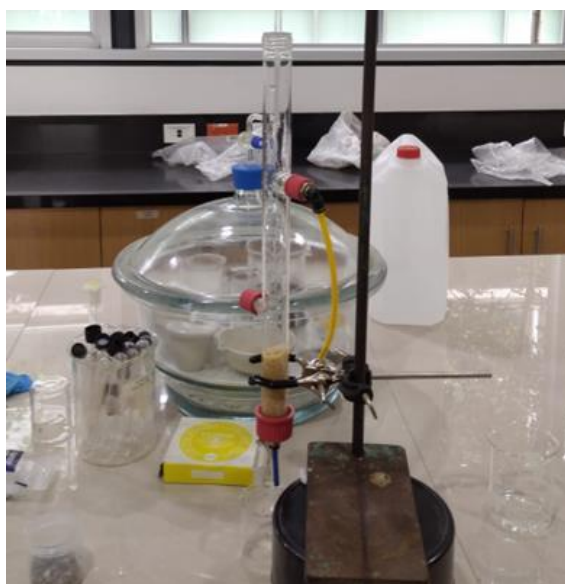
| Compuesto   | Longitud de onda (nm) | Referencia        |
|-------------|-----------------------|-------------------|
| Paracetamol | 243                   | García (2013)     |
| Diclofenaco | 275                   | Hernández (2021)  |
| Cafeína     | 273                   | Chaudhari (2014). |

### 2.4. Ensayos de adsorción

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en una columna de lecho fijo para evaluar la cinética y la capacidad de adsorción de los adsorbentes utilizados. En el proceso experimental, se pusieron en contacto los adsorbentes, zuro de maíz y cáscara de cacao, tanto tratados como sin tratamiento químico, con diferentes concentraciones y velocidad de flujo de cada fármaco, en la columna de lecho fijo.

Se emplearon dos columnas con dimensiones de 2.30 cm de diámetro y 43 cm de altura. En la

parte inferior de ambas columnas se dispuso una delgada capa de esferas de vidrio para prevenir posibles fugas de material, luego se agregó la misma cantidad de adsorbente en cada columna, como se observa en la Figura 16. El material adsorbente se lavó con 100 ml de agua destilada en cada caso, tras el lavado se realizó el proceso de adsorción. Se utilizaron dos bombas peristálticas para permitir el flujo de la solución contaminada con el fármaco en una de las columnas, mientras que en la otra columna se introdujo una solución sin contaminante como referencia, la cual llamaremos blanco. Se recolectaron muestras de ambas columnas cada 5 minutos, utilizando tubos de ensayo y se midió su concentración. Estos datos fueron utilizados para la construcción de las curvas de ruptura.



*Figura 16: Columna de adsorción.*

Fuente: Elaboración propia.

Durante este proceso experimental, se estudió la influencia de diversas variables en la adsorción como: el caudal de la muestra contaminada, la concentración de esta y la cantidad de material adsorbente utilizado, lo cual permitió determinar las condiciones óptimas para la remoción de cada contaminante. Cada experimento se realizó por triplicado con el fin de verificar la confiabilidad de los resultados obtenidos.

Los parámetros fijos para el estudio del proceso de adsorción de cada contaminante en cada experimento se presentan en las tablas 3, 4, 5, 6 y 7:

Tabla 3: Densidad de los diferentes adsorbentes utilizados.

| Parámetro                    | Símbolo | Cáscara de cacao con tratamiento químico | Zuro de maíz sin tratamiento químico | Zuro de maíz con tratamiento químico |
|------------------------------|---------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Densidad ( $\text{g/cm}^3$ ) | $\rho$  | 0.48                                     | 0.11                                 | 0.10                                 |

Tabla 4: Parámetros experimentales para el estudio de la influencia de la altura del lecho en la adsorción de cafeína, paracetamol y diclofenaco sobre zuro de maíz y cáscara de cacao.

| CFN                                 |         |  |                                      |
|-------------------------------------|---------|--|--------------------------------------|
| Parámetro                           | Símbolo | Cáscara de cacao con tratamiento químico | Zuro de maíz con tratamiento químico |
| Concentración de la solución (mg/L) | Co      | 10.00                                    | 10.00                                |
| Caudal de entrada (mL/min)          | Q       | 2.00                                     | 2.00                                 |
| Altura de lecho (cm)                | h       | 2.50 y 3.00                              | 10.00 y 15.20                        |
| PRT                                 |         |  |                                      |
| Concentración de la solución (mg/L) | Co      | 10.00                                    | 15.00                                |
| Caudal de entrada (mL/min)          | Q       | 3.00                                     | 2.00                                 |
| Altura de lecho (cm)                | h       | 4.00 y 4.80                              | 10.00 y 13.5                         |
| DCF                                 |         |  |                                      |
| Concentración de la solución (mg/L) | Co      | 10.00                                    | -                                    |
| Caudal de entrada (mL/min)          | Q       | 3.00                                     | -                                    |

|                         |   |             |   |
|-------------------------|---|-------------|---|
| Altura de lecho<br>(cm) | h | 2.30 y 3.30 | - |
|-------------------------|---|-------------|---|

*Tabla 5: Parámetros experimentales para el estudio de la influencia del caudal de entrada en el proceso de adsorción de cafeína, paracetamol y diclofenaco sobre cáscara de cacao y zuro de maíz.*

| CFN                                 |         |  |                                      |
|-------------------------------------|---------|--|--------------------------------------|
| Parámetro                           | Símbolo | Cáscara de cacao con tratamiento químico | Zuro de maíz con tratamiento químico |
| Concentración de la solución (mg/L) | Co      | 10.00                                    | 10.00                                |
| Caudal de entrada (mL/min)          | Q       | 2.00 y 3.00                              | 2.00 y 3.00                          |
| Altura de lecho (cm)                | h       | 3.00                                     | 15.00                                |
| PRT                                 |         |  |                                      |
| Concentración de la solución (mg/L) | Co      | 10.00                                    | -                                    |
| Caudal de entrada (mL/min)          | Q       | 2.00 y 3.00                              | -                                    |
| Altura de lecho (cm)                | h       | 4.00                                     | -                                    |
| DCF                                 |         |  |                                      |
| Concentración de la solución (mg/L) | Co      | 10.00                                    | 10.00                                |
| Caudal de entrada (mL/min)          | Q       | 2.00 y 3.00                              | 2.00 y 3.00                          |
| Altura de lecho (cm)                | h       | 2.30                                     | 10.00                                |

*Tabla 6: Parámetros experimentales para el estudio de la influencia de la concentración inicial en la adsorción de cafeína, paracetamol y diclofenaco sobre cáscara de cacao.*

| CFN                                 |         |  |
|-------------------------------------|---------|--|
| Parámetro                           | Símbolo | Cáscara de cacao con tratamiento químico |
| Concentración de la solución (mg/L) | Co      | 5.00 y 10.00                             |
| Caudal de entrada (mL/min)          | Q       | 3.00                                     |
| Altura de lecho (cm)                | h       | 3.00                                     |
| PRT                                 |         |  |
| Concentración de la solución (mg/L) | Co      | 10.00 y 5.00                             |
| Caudal de entrada (mL/min)          | Q       | 2.00                                     |
| Altura de lecho (cm)                | h       | 4.00                                     |
| DCF                                 |         |  |
| Concentración de la solución (mg/L) | Co      | 10.00 y 5.00                             |
| Caudal de entrada (mL/min)          | Q       | 2.00                                     |
| Altura de lecho (cm)                | h       | 3.00                                     |

*Tabla 7: Parámetros experimentales para el estudio en la adsorción de cafeína, paracetamol y diclofenaco sobre zuro de maíz con tratamiento químico y con tratamiento químico.*

| CFN                                 |         |                                      |                                      |
|-------------------------------------|---------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Parámetro                           | Símbolo | Zuro de maíz sin tratamiento químico | Zuro de maíz con tratamiento químico |
| Concentración de la solución (mg/L) | Co      | 10.00                                | 10.00                                |
| Caudal de entrada (mL/min)          | Q       | 2.00                                 | 2.00                                 |
| Altura de lecho (cm)                | h       | 9.00                                 | 10.00                                |
| PRT                                 |         |                                      |                                      |
| Concentración de la solución (mg/L) | Co      | 10.00                                | 10.00                                |
| Caudal de entrada (mL/min)          | Q       | 2.00                                 | 2.00                                 |
| Altura de lecho (cm)                | h       | 10.50                                | 13.00                                |
| DCF                                 |         |                                      |                                      |
| Concentración de la solución (mg/L) | Co      | 10.00                                | 10.00                                |
| Caudal de entrada (mL/min)          | Q       | 2.00                                 | 2.00                                 |
| Altura de lecho (cm)                | h       | 9.00                                 | 10.00                                |

## 2.5. Parámetros de funcionamiento de la columna

Los parámetros de funcionamiento de la columna desempeñan un papel fundamental al evaluar y mejorar la eficiencia del proceso de adsorción.

- **Tiempo de ruptura**

Para este estudio se estableció que la concentración de ruptura esté en el valor de 0.1 o del 10%.

- **Tiempo de saturación**

Se estableció que la columna se satura al alcanzar un valor de concentración de 0.8 o del 80%.

- **Volumen del efluente**

La cantidad de volumen requerido para lograr la saturación total de la columna de adsorción es calculado a partir de la ecuación 5.

$$V_{ef} = Q * t_{total}$$

Ecuación 5: Ecuación del volumen del efluente (Tian et al., 2013).

Q = Caudal que circula por la columna (mL/min)

$t_{total}$  = Tiempo total (min).

- **Capacidad máxima de la columna.**

La capacidad máxima de la columna,  $q_t$  (mg/g) para una determinada concentración de entrada y caudal es igual al área integral de la curva de ruptura, que indica la cantidad total de contaminante retenido, se calcula con la ecuación 6:

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=total} C_R dt.$$

Ecuación 6: Capacidad máxima de la columna (Popovic et al., 2021).

$C_R$  = Concentración de contaminante retenido (mg/L).

- **Cantidad total de contaminante que pasa por la columna.**

La cantidad de fármaco y cafeína que son enviados a través del lecho adsorbente, en mg, hasta alcanzar el tiempo de saturación se puede calcular a partir de la ecuación 7.



$$m_{total} = \frac{C_o * Q * t_{total}}{1000}$$

Ecuación 7: Cantidad total de contaminante que pasa por la columna (Tian et al., 2013).

- **Capacidad de absorción y concentración del contaminante en el equilibrio.**

La capacidad de adsorción se puede calcular a partir de la ecuación 8.

$$q_e = \frac{q_{total}}{m}$$

Ecuación 8: Capacidad de adsorción (Tejedor et al., 2023).

$$C_{eq} = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_{ef}}$$

Ecuación 9: Concentración del contaminante en equilibrio.

m= Cantidad de bio-adsorbente que se encuentra en la columna (g)

- **Porcentaje total del contaminante retenido en el proceso.**

El porcentaje de eliminación se puede calcular a partir de la relación entre la capacidad de la columna y la cantidad de contaminante que recibe, como se observa en la ecuación 10.

$$\%retenido = \frac{q_{total}}{m_{total}} * 100$$

Ecuación 10: Porcentaje total del contaminante retenido (Tejedor et al., 2023).

- **Longitud de lecho utilizado**

La longitud de lecho utilizada en la columna de adsorción se calcula a partir de la ecuación 11:

$$LNU = \left( \frac{q_b}{q_s} \right) 100$$

Ecuación 11: Longitud de lecho utilizado (Tian et al., 2013).

$q_s$  = Capacidad de adsorción en el tiempo de saturación  $mg/g$ .

$q_b$  = Capacidad de adsorción en el tiempo de penetración  $mg/g$ .

## 2.6. Análisis estadístico de los resultados

Para asegurar la confiabilidad de los datos experimentales obtenidos a lo largo del presente proyecto, se hace uso de recursos estadísticos para asegurar que la información recolectada experimentalmente cumpla con la hipótesis planteada dentro de las condiciones fijadas previamente como se detalla a continuación.

### 2.6.1. Validación de resultados

Se efectuó el respectivo análisis de los resultados realizando las pruebas por triplicado, para ello los datos recolectados serán el promedio de estos recolectados durante la experimentación.

### 2.6.2. Desviación estándar

Es un índice numérico que indica la dispersión de un conjunto de datos o población, mientras mayor sea la desviación estándar mayor será la dispersión de los datos. Cabe recalcar que la desviación estándar es un promedio de las desviaciones individuales de cada observación con respecto a la media de una distribución, por ende, este estándar mide el grado de dispersión o variabilidad (Lara Porras, A. M., 2001).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum x^2}{N}}$$

Ecuación 12: Desviación estándar.

$\sum x^2$  = Suma de las diferencias al cuadrado entre cada observación y la media

N = Número de mediciones

### 2.6.3. Media

Es un recurso estadístico que resume las características de una variable cuantitativa de un conjunto en un solo valor numérico, por ende, es el promedio simple de todos los datos de un conjunto obtenido sumando las observaciones y dividiendo por el número de datos recolectados en un grupo (Lara Porras, A. M., 2001).

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^N \frac{X_i}{n}$$

Ecuación 13: Media.

X = Variable cuantitativa

N = Número de datos recopilados

## 2.7. Aplicación de modelos estadísticos

Los datos experimentales son ajustados a los modelos cinéticos antes descritos en el apartado 1.6 y su ajuste será evaluado mediante técnicas estadísticas como:

### 2.7.1. Coeficiente de determinación ( $R^2$ )

Este coeficiente indica la cantidad proporcional de variación en la variable de respuesta Y, explicada según las variables independientes X en el modelo de regresión lineal. A mayor “r cuadrado”, mayor será la variabilidad explicada por el modelo de regresión lineal (Lara Porras, A. M., 2001).

### 2.7.2. Error de la media N medidas

$$\Delta_A(x) = \frac{S_x}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}} \quad D = X_{\text{máximo}} - X_{\text{mínimo}} \quad T = 100 \cdot \frac{D}{\bar{x}}$$

Ecuación 14, 15 y 16: Error de N medias.

D= Dispersión de datos.

T= Porcentaje de dispersión.

N= Número de datos.

X= Variable cuantitativa.

## 2.8. Modelos matemáticos en continuo

Las ecuaciones linealizadas de los modelos matemáticos que fueron aplicados para el modelado de las curvas de ruptura se presentan en la Tabla 8:

*Tabla 8: Ecuaciones linealizadas correspondientes a los modelos utilizados en el modelado de curva de ruptura.*

| <b>Modelo</b>               | <b>Ecuación linealizada</b>   |
|-----------------------------|---|
| Modelo de Thomas            | $\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = \frac{K_{BA}N_oH}{u} - K_{BA}C_o$ <p>Ecuación 17: Modelo de Thomas Linealizado</p>                             |
| Modelo de Yoon-Nelson       | $\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = \tau K_{YN}t - \tau K_{YN}$ <p>Ecuación 18: Modelo de Yoon-Nelson Linealizado</p>                              |
| Modelo de Dosis y Respuesta | $\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = a \ln\left(\frac{q_o m_b}{C_o}\right) = a \ln(Qt)$ <p>Ecuación 19: Modelo de Dosis y respuesta Linealizado</p> |

### Capítulo 3

## 3. Análisis de resultados y discusión

### 3.1. Caracterización de los adsorbentes

#### 3.1.1. Espectros infrarrojos FTIR

La obtención de los espectros FTIR se basó en el procedimiento descrito en el apartado 2.2.2. Dichos resultados se pueden observar en las Figuras 17 y 18 para la cáscara de cacao, 19 y 20 para el zuro de maíz.

##### 3.1.1.1. Cáscara de cacao

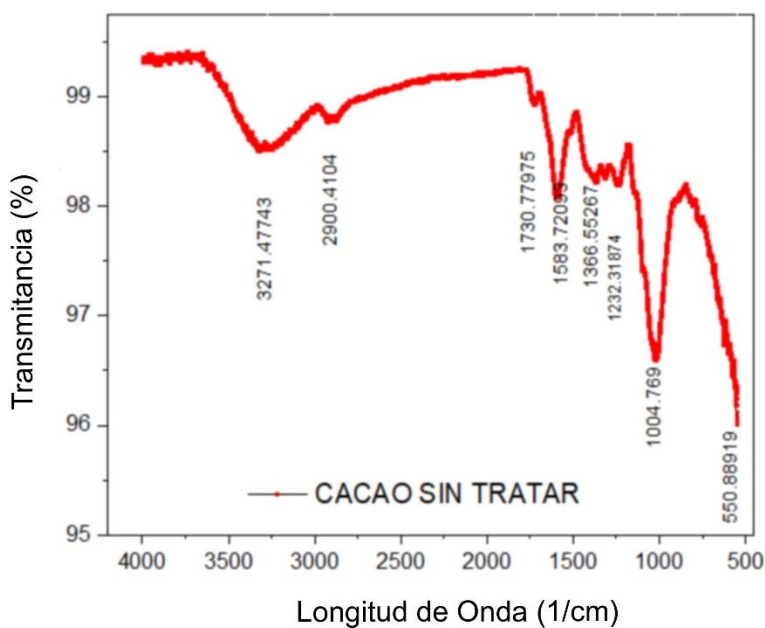


Figura 17: Espectro FTIR de la cáscara de cacao sin tratamiento químico.

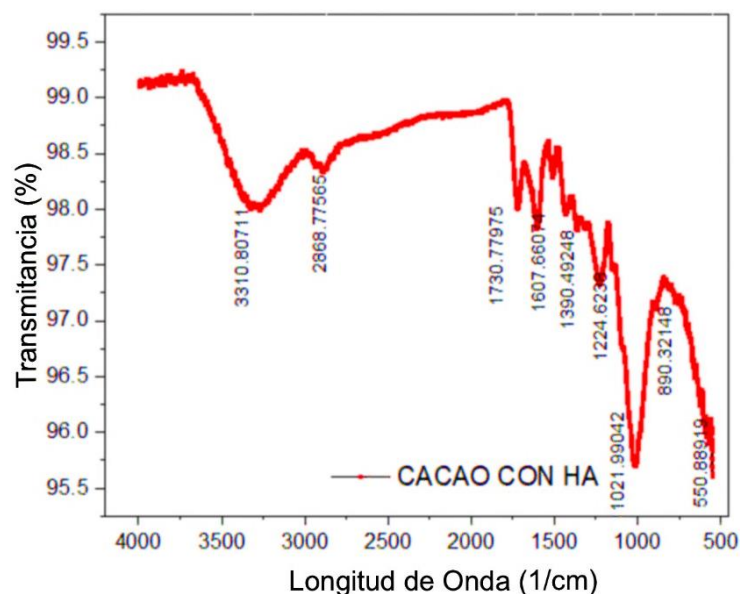


Figura 18: Espectro FTIR de la cáscara de cacao con tratamiento químico.

En la Tabla 9 se muestran las frecuencias correspondientes a los grupos funcionales que se encuentran presentes en la cáscara de cacao con y sin tratamiento químico. En el rango de los 3600 a los 3100  $1/\text{cm}$  se presenta un pico ancho que corresponde a la vibración del enlace -OH. La flexión del grupo O-H a 1319  $1/\text{cm}$  y de asociación O-H a 1034  $1/\text{cm}$ . La tensión del C-H aromático y alquílico entre 2860-2970  $1/\text{cm}$ . La flexión del C-H y del hidrógeno aromático está entre los 1400-1460  $1/\text{cm}$  y 700-900  $1/\text{cm}$  respectivamente. La absorción característica a la vibración de tensión del C=O, se presenta entre 1700-1730  $1/\text{cm}$  y otra entre 1510-1560  $1/\text{cm}$  que corresponden al grupo carbonilo (ésteres). Entre los 1500 y 1700  $1/\text{cm}$ , se presentan enlaces C=C correspondientes a anillos aromáticos. La presencia de los picos debido a la tensión del C-O se presenta a los 1240 y a los 1034  $1/\text{cm}$ .

*Tabla 9: Frecuencia de los grupos funcionales de la cáscara de cacao con y sin tratamiento químico.*

| Grupo Funcional | Cáscara de cacao sin tratar | Cáscara de cacao tratada | Referencia                 |
|-----------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| Vibración O-H   | 3271                        | 3310                     | (Pua et al., 2013)         |
| C-H             | 2900                        | 2868                     | (Pua et al., 2013)         |
| C=O             | 1730                        | 1730                     | (Mirghani & Che Man, 2003) |
| C=C             | 1583                        | 1607                     | Tejedor et al (2023)       |
| C-O; O-H        | 1366                        | 1390                     | (de Luna et al., 2017)     |
| C – O - C       | 1232                        | 1224                     | Tejedor et al (2023)       |
| C - OH          | 1021                        |                          | (Mirghani & Che Man, 2003) |
| C – H aromático |                             | 890                      | Tejedor et al (2023)       |

La mayor intensidad relativa de los picos alrededor de 3300 1/cm en el cacao tratado con ácido, sugiere una presencia elevada de grupos hidroxilo, lo que posiblemente resulte en un aumento de grupos ácidos. De igual manera la intensificación del pico a 1730 1/cm después de tratamiento del cacao, sugiere la mayor presencia de grupos C=O provenientes del ácido cítrico. La aparición de varios picos entre 1600 y 1200 1/cm se puede explicar por el aumento de grupos aromáticos debido al ácido cítrico, al igual que el pico a 890 1/cm que corresponde a la flexión del grupo aromático C-H.

### 3.1.1.2. Zuro de maíz

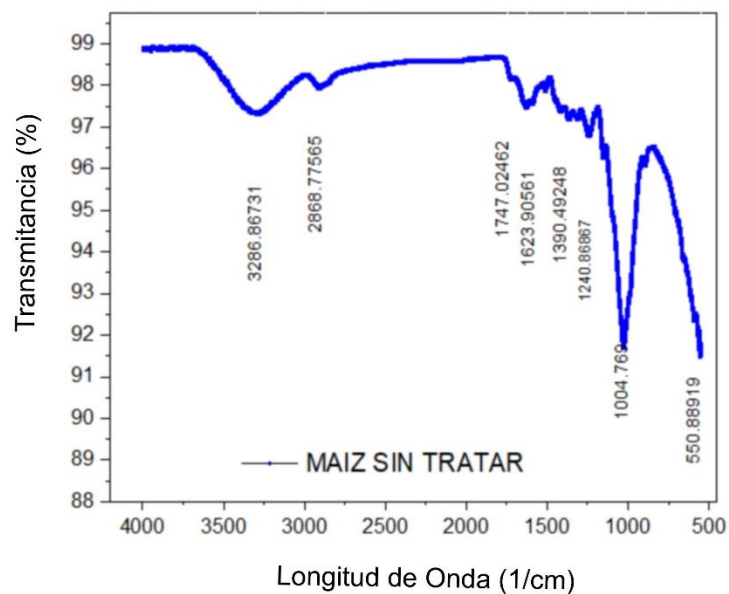


Figura 19: Espectro FTIR del zuro de maíz sin tratamiento químico.

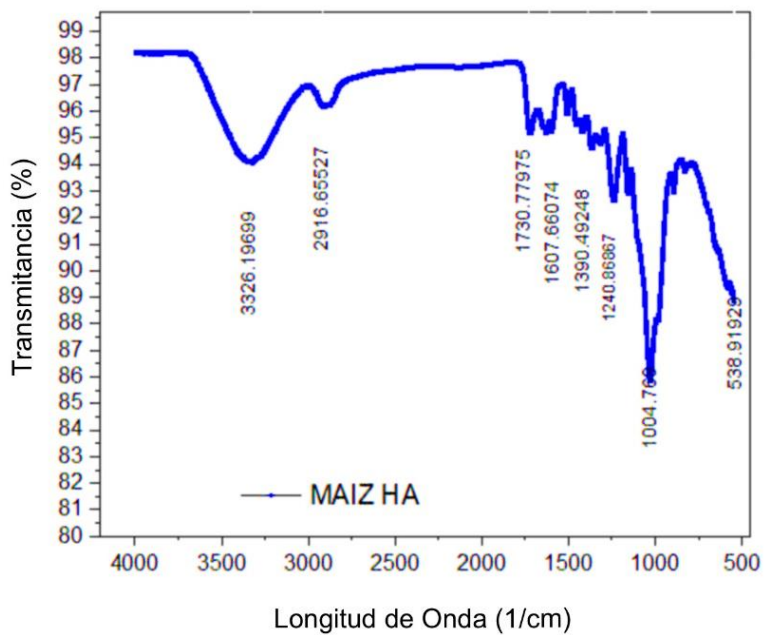


Figura 20: Espectro FTIR del zuro de maíz con tratamiento químico.



*Tabla 10: frecuencia de los grupos funcionales del zuro de maíz con y sin tratamiento químico.*

| Grupo funcional | Cacao sin tratar | Cacao tratado | Referencia                 |
|-----------------|------------------|---------------|----------------------------|
| Vibración O-H   | 3289             | 3326          | (Pua et al., 2013)         |
| C-H             | 2868             | 2916          | (Pua et al., 2013)         |
| C=O             | 1747             | 1730          | (Mirghani & Che Man, 2003) |
| C=C             | 1623             | 1607          | (de Luna et al., 2017)     |
| C-O; O-H        | 1390             | 1390          | (de Luna et al., 2017)     |
| C – O – C       | 1240             | 1240          | Tejedor et al (2023)       |
| C – OH          | 1004             | 1004          | (Mirghani & Che Man, 2003) |
| C – H aromático |                  | 890           | Tejedor et al (2023)       |

Al igual que en el caso de la cáscara de cacao después del tratamiento químico, se observa en la Tabla 10 como se intensifican los picos entre 3300 1/cm y 1730 1/cm. Así mismo, la formación de pequeños picos entre 1600 y 700 1/cm que corresponden a los grupos aromáticos de ácido cítrico.

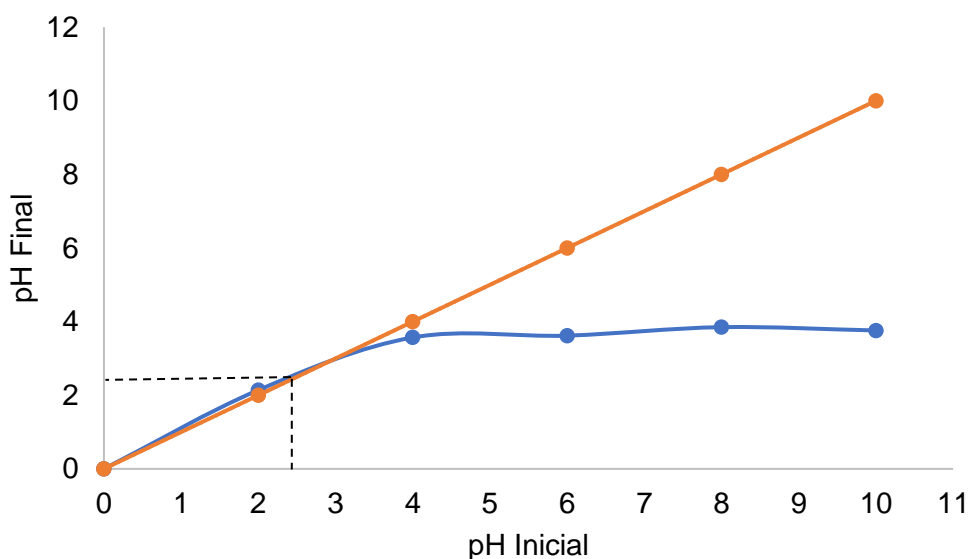
### 3.1.2. Punto de carga cero

En las Figuras 21, 22 y 23 se observa la determinación del punto de carga cero de la cáscara de cacao y del zuro de maíz con y sin tratamiento ácido respectivamente, en las Tablas 11 y 12 podemos encontrar los respectivos valores del PCC de cada material adsorbente. Se observa que los residuos sin tratamiento tienen un PCC ligeramente ácido, lo que concuerda con lo expresado por Pathak et al. (2016), Moubarik and Grimi (2015) y Peñafiel et al, (2021), que reportan PCC ácidos para varios residuos vegetales. Después del tratamiento químico ácido, el

PCC disminuye, haciendo que la superficie del adsorbente sea más ácida. Esto quiere decir que después del tratamiento, por ejemplo, la cáscara de cacao tendrá una carga negativa a valores mayores a 2.75 y positivas a valores menores. Como señala Bustamante. (2011), en su tesis, el carácter ácido de los adsorbentes después del tratamiento con ácido cítrico se puede atribuir al incremento en la cantidad de grupos carboxilos en la superficie del adsorbente, como resultado del tratamiento recibido.

*Tabla 11: PCC para la cáscara de cacao con tratamiento químico.*

| Adsorbente                             | Punto de carga cero (PCC) |
|--|---------------------------|
| Cáscara de cacao con tratamiento ácido | 2.75                      |
| Cáscara de cacao sin tratamiento       | 5.5                       |



*Figura 21: Punto de carga cero de la cáscara de cacao con tratamiento ácido.*

*Tabla 12: Resultados obtenidos experimentalmente del PCC para el maíz con tratamiento químico.*

| Adsorbente                           | Punto de carga cero (PCC) |
|--------------------------------------|---------------------------|
| Zuro de maíz sin tratamiento químico | 5.45                      |
| Zuro de maíz con tratamiento químico | 2.52                      |

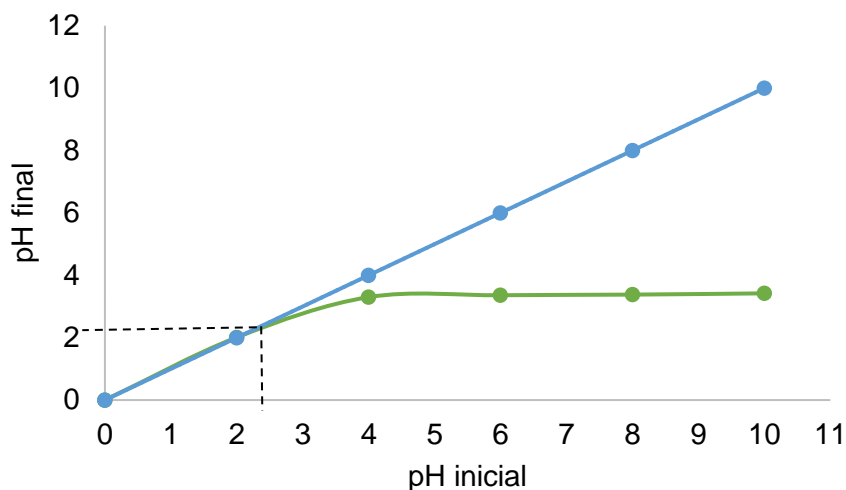


Figura 22: Punto de carga cero del zuro de maíz con tratamiento ácido.

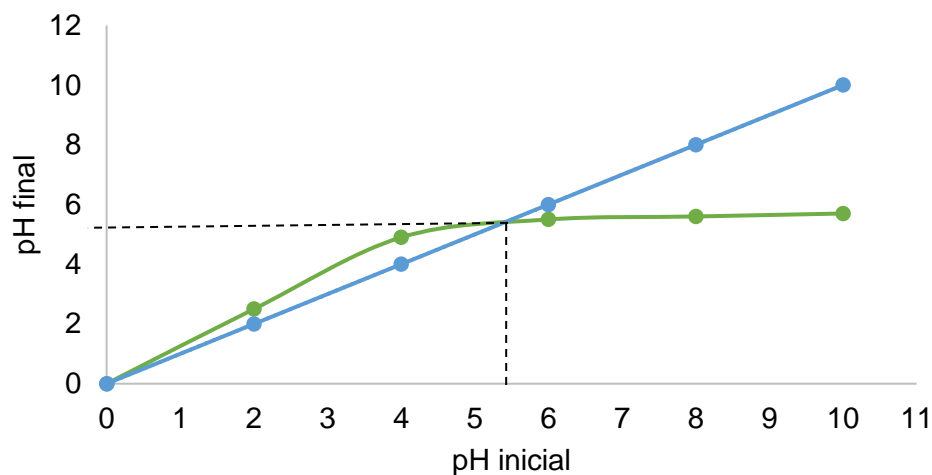


Figura 23: Punto de carga cero del zuro de maíz.

### 3.1.3. Superficie específica BET

Las isothermas de adsorción de  $N_2$ , de los dos residuos se muestra en la Figura 24. Las dos isothermas corresponden al tipo II según la clasificación de la IUPAC. Según la IUPAC este tipo de isothermas se muestran en sólidos poco porosos y corresponde a una adsorción en multicapa que se da a presiones o concentraciones muy altas.

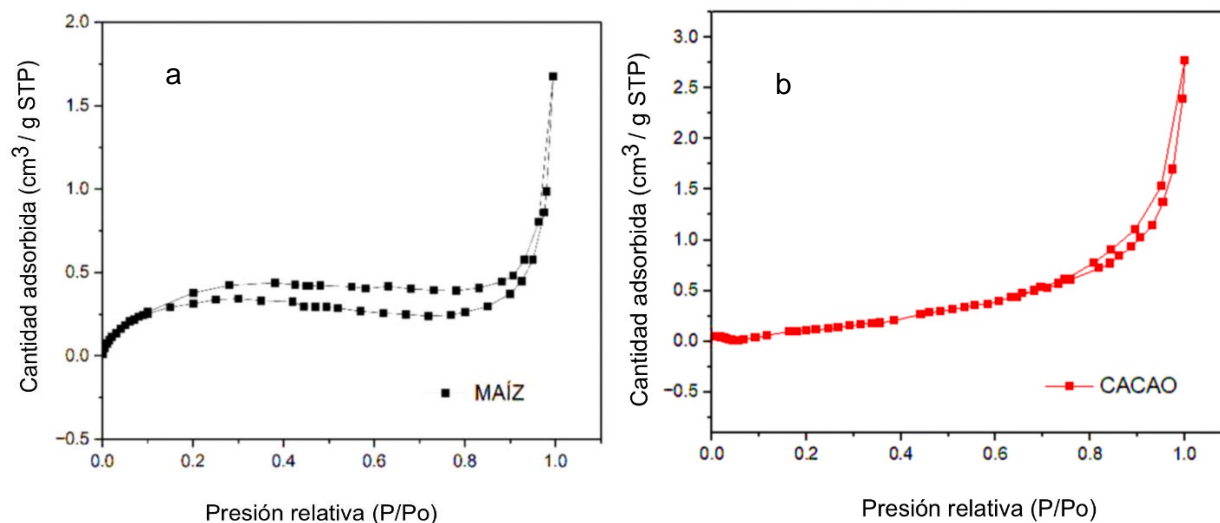


Figura 24: Isotherma de adsorción de  $\text{N}_2$  para: cáscara de cacao (a), zuro de maíz (b).

La Tabla 13 muestra los valores del área superficial de los residuos usados como adsorbentes con y sin tratamiento químico. Tal como se muestra en varias investigaciones, los valores del área superficial de residuos agrícolas son bajos (Antunes et al. 2012; Peñafiel et al. 2021), siendo las cáscaras de cacao las que tienen una mayor área superficial, de igual manera el tratamiento químico con ácido cítrico mejora muy poco el área superficial de los residuos, el volumen de poros y el radio de los poros, por lo que, las características de la adsorción de  $\text{N}_2$ , no tiene variaciones significativas.

Tabla 13: Resultados obtenidos experimentalmente del PCC para el zuro de maíz con tratamiento químico.

| Material Adsorbente                         | Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Volumen de poro $\text{cc/g}$ | Radio de poro $D_v(r)$ nm |
|---|--|-------------------------------|---------------------------|
| Cáscaras de cacao                           | 3.49                                       | 0.002                         | 2.10                      |
| Cáscaras de cacao tratada con ácido cítrico | 3.93                                       | 0.011                         | 1.25                      |
| Zuro de maíz                                | 1.22                                       | 0.002                         | 8.46                      |
| Zuro de maíz tratado con ácido cítrico      | 1.95                                       | 0.012                         | 4.46                      |

### 3.2. Estudio de variables influyentes

Se estudia la influencia de las siguientes variables:

- Altura del lecho
- Caudal de entrada
- Concentración inicial

Se estudia la influencia de dichas variables sobre el tiempo de ruptura de la columna, forma de las curvas y volumen de efluente tratado. El procedimiento seguido y las variables constantes utilizadas se encuentran descritas en el apartado 2.4 en el capítulo 2, mientras que los resultados obtenidos de la experimentación se encuentran expuestos en la Tabla 14.

Tabla 14: Resultados obtenidos a través de la variación de 3 diferentes variables: altura, concentración y caudal.

| CFN        |              |               |          |           |             |                |              |             |                |              |       |             |
|------------|--------------|---------------|----------|-----------|-------------|----------------|--------------|-------------|----------------|--------------|-------|-------------|
| Adsorbente | Co<br>(mg/L) | Q<br>(mL/min) | m<br>(g) | h<br>(cm) | tb<br>(min) | Vb<br>(mL/min) | qb<br>(mg/g) | ts<br>(min) | Vs<br>(mL/min) | qs<br>(mg/g) | %FBU  | MTZ<br>(cm) |
| C2         | 10.00        | 2.00          | 6.00     | 3.00      | 86.00       | 172.00         | 0.30         | 252.80      | 505.60         | 0.84         | 35.71 | 1.93        |
|            | 10.00        | 2.00          | 5.00     | 2.30      | 58.46       | 116.92         | 0.24         | 152.40      | 304.80         | 0.62         | 38.71 | 1.53        |
|            | 10.00        | 3.00          | 6.00     | 3.00      | 52.00       | 156.00         | 0.25         | 152.70      | 458.10         | 0.58         | 43.10 | 1.71        |
|            | 5.00         | 3.00          | 6.00     | 3.00      | 100.25      | 300.75         | 0.19         | 157.00      | 471.00         | 0.38         | 50.03 | 1.5         |
| MZ2        | 10.30        | 2.00          | 4.00     | 10.00     | 25.00       | 50.00          | 0.13         | 100.00      | 200.00         | 0.50         | 25.51 | 7.40        |
|            | 10.30        | 2.00          | 6.00     | 15.20     | 78.00       | 185.00         | 0.27         | 210.00      | 420.00         | 0.63         | 43.91 | 8.69        |
|            | 10.30        | 3.00          | 6.00     | 15.20     | 46.00       | 138.00         | 0.24         | 85.00       | 255.00         | 0.43         | 55.81 | 6.54        |
| PRT        |              |               |          |           |             |                |              |             |                |              |       |             |
| C2         | 10.00        | 2.00          | 6.00     | 3.00      | 90.00       | 180.00         | 0.30         | 150.00      | 300.00         | 0.45         | 66.67 | 1.33        |
|            | 10.00        | 3.00          | 6.00     | 3.00      | 32.50       | 97.50          | 0.17         | 100.00      | 300.00         | 0.41         | 41.46 | 2.34        |
|            | 10.00        | 3.00          | 7.00     | 4.80      | 57.00       | 171.00         | 0.25         | 130.00      | 390.00         | 0.48         | 52.08 | 2.30        |
|            | 5.00         | 2.00          | 6.00     | 3.00      | 140.00      | 280.00         | 0.25         | 260.00      | 520.00         | 0.41         | 60.98 | 1.56        |
| MZ2        | 15.00        | 2.00          | 7.00     | 16.00     | 30.00       | 60.00          | 0.13         | 63.00       | 126.00         | 0.16         | 81.25 | 2.44        |
|            | 15.00        | 2.00          | 6.00     | 15.20     | 12.90       | 25.80          | 0.06         | 28.30       | 56.60          | 0.12         | 50.00 | 5.25        |
|            | 10.00        | 2.00          | 6.00     | 15.20     | 12.00       | 24.00          | 0.04         | 33.00       | 66.00          | 0.09         | 44.44 | 5.83        |
| DCF        |              |               |          |           |             |                |              |             |                |              |       |             |
| C2         | 10.00        | 2.00          | 4.50     | 2.00      | 160.00      | 320.00         | 0.71         | 290.00      | 580.00         | 1.16         | 61.29 | 0.89        |
|            | 5.00         | 2.00          | 4.50     | 2.00      | 195.00      | 390.00         | 0.43         | 320.00      | 640.00         | 0.64         | 67.18 | 0.75        |
|            | 10.00        | 3.00          | 4.50     | 2.00      | 40.00       | 120.00         | 0.26         | 160.00      | 480.00         | 0.83         | 31.70 | 1.57        |
|            | 10.00        | 3.00          | 5.50     | 2.60      | 60.00       | 180.00         | 0.33         | 265.00      | 795.00         | 1.10         | 30.00 | 2.32        |
| MZ2        | 10.20        | 3.00          | 4.00     | 10.00     | 130.00      | 390.00         | 0.99         | 190.00      | 570.00         | 1.32         | 74.82 | 2.39        |
|            | 10.20        | 2.00          | 4.00     | 10.00     | 140.00      | 280.00         | 0.71         | 270.00      | 540.00         | 1.23         | 58.00 | 3.99        |

### 3.2.1. Altura del lecho

La altura del lecho está influenciada por la masa de adsorbente utilizada, por lo que el objetivo de esta prueba es evaluar la influencia de la cantidad de masa de adsorbente utilizada en la altura de la columna, se mantiene constante la densidad aparente del lecho en  $0.48 \text{ g/cm}^3$  para el cacao y  $0.10 \text{ g/cm}^3$  para el zuro de maíz con tratamiento químico.

En las Figura 25, 26, 27, 28 y 29 se muestra el efecto de la altura del lecho, las curvas de ruptura presentan una prolongada saturación haciendo que la diferencia entre el tiempo de ruptura y el de saturación sea significativo, esta diferencia es más notable en la columna de mayor altura lo que sugiere que dicha columna sigue adsorbiendo por un tiempo mayor (de Luna et al., 2017). Una mayor altura de lecho adsorbente hace que la curva de ruptura se alargue más, haciendo mayor el tiempo en el cual la columna alcanza el punto de ruptura.

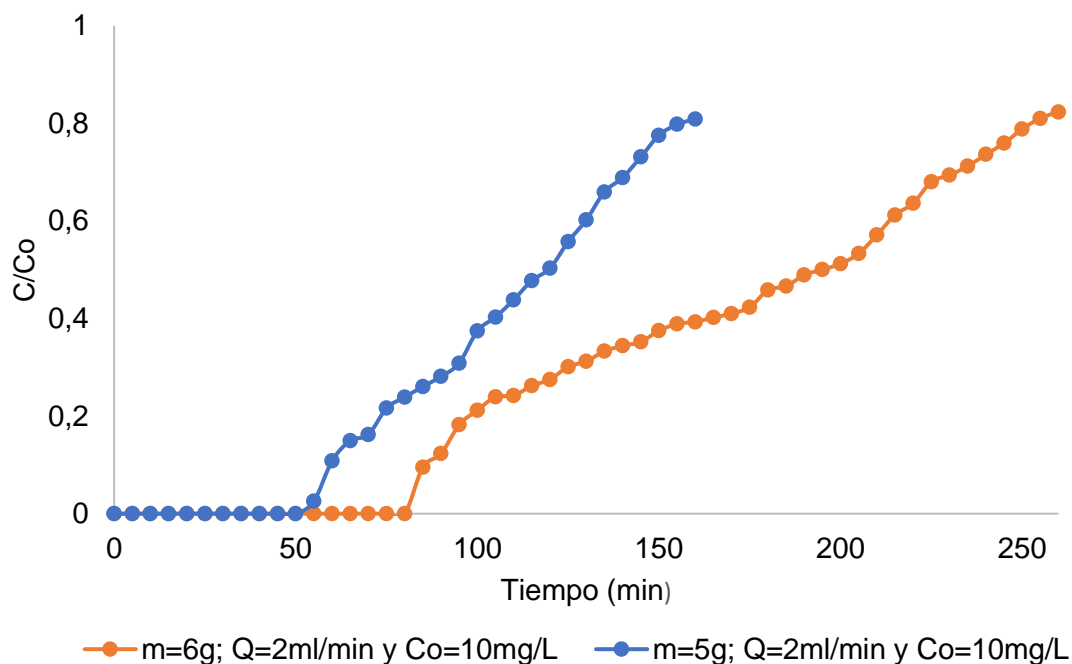


Figura 25: Curvas de ruptura de cafeína sobre cáscara de cacao a diferentes alturas de lecho adsorbente.

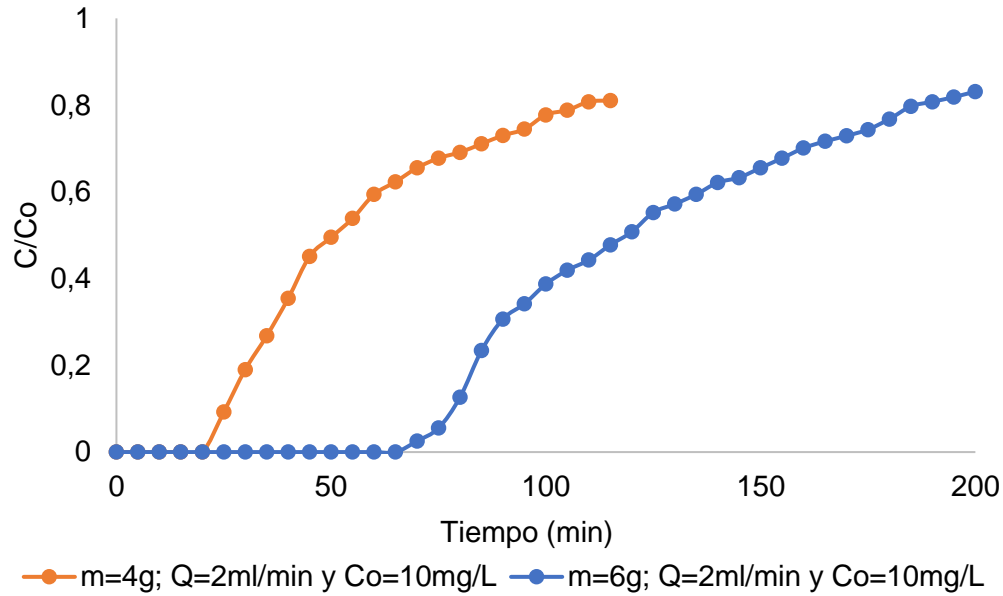


Figura 26: Curvas de ruptura de cafeína sobre zuro de maíz a diferentes alturas de lecho adsorbente.

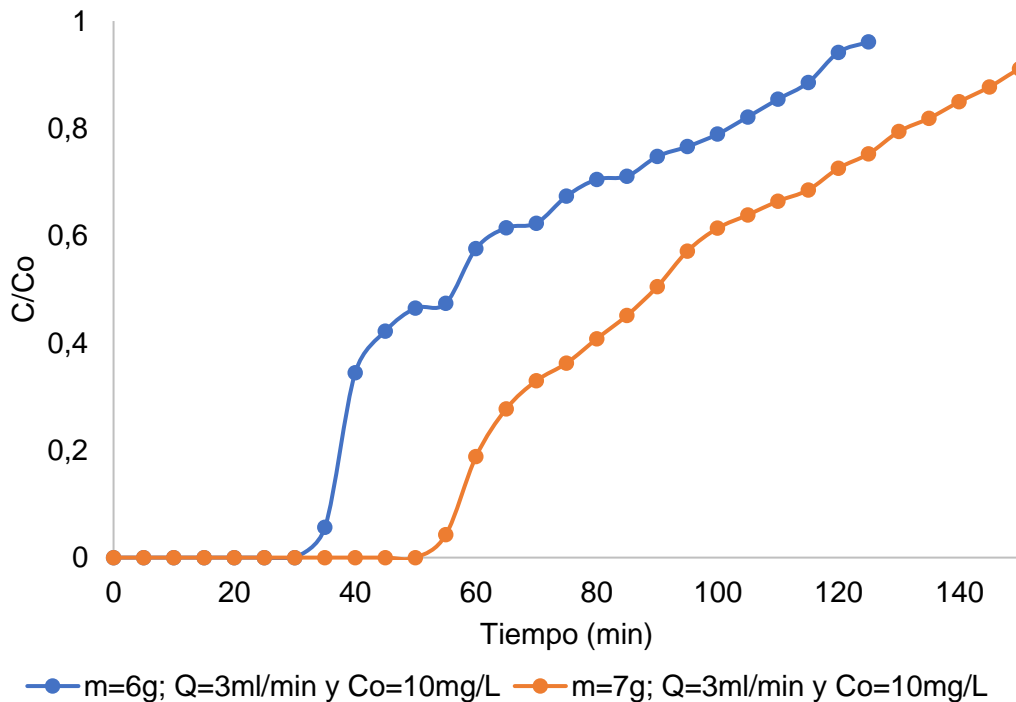


Figura 27: Curvas de ruptura de paracetamol sobre cáscara de cacao a diferentes alturas de lecho adsorbente.



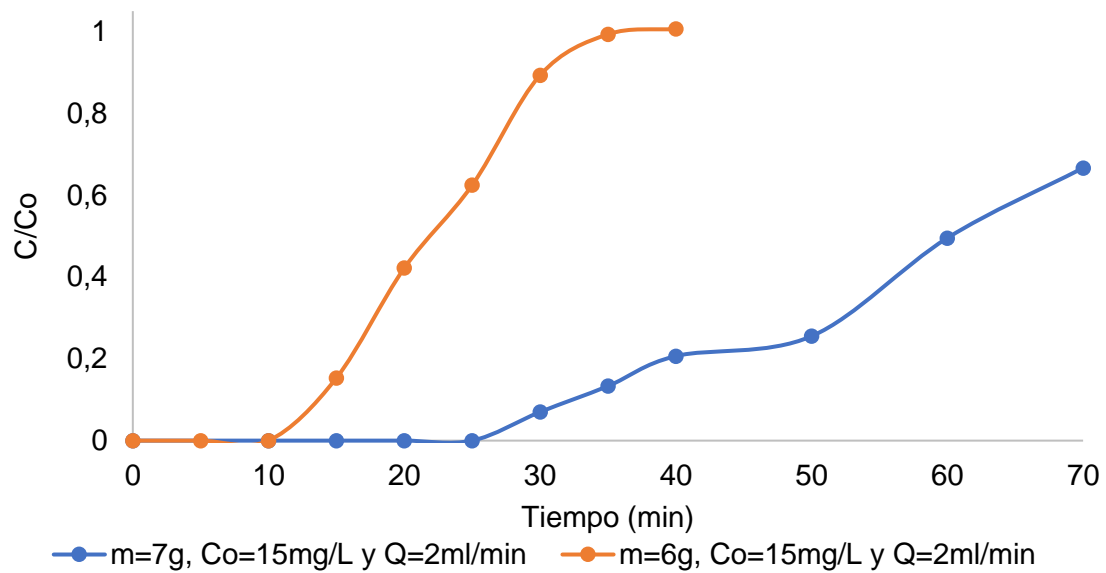


Figura 28: Curvas de ruptura de cafeína sobre zuro de maíz sin tratamiento químico a diferentes alturas de lecho adsorbente.

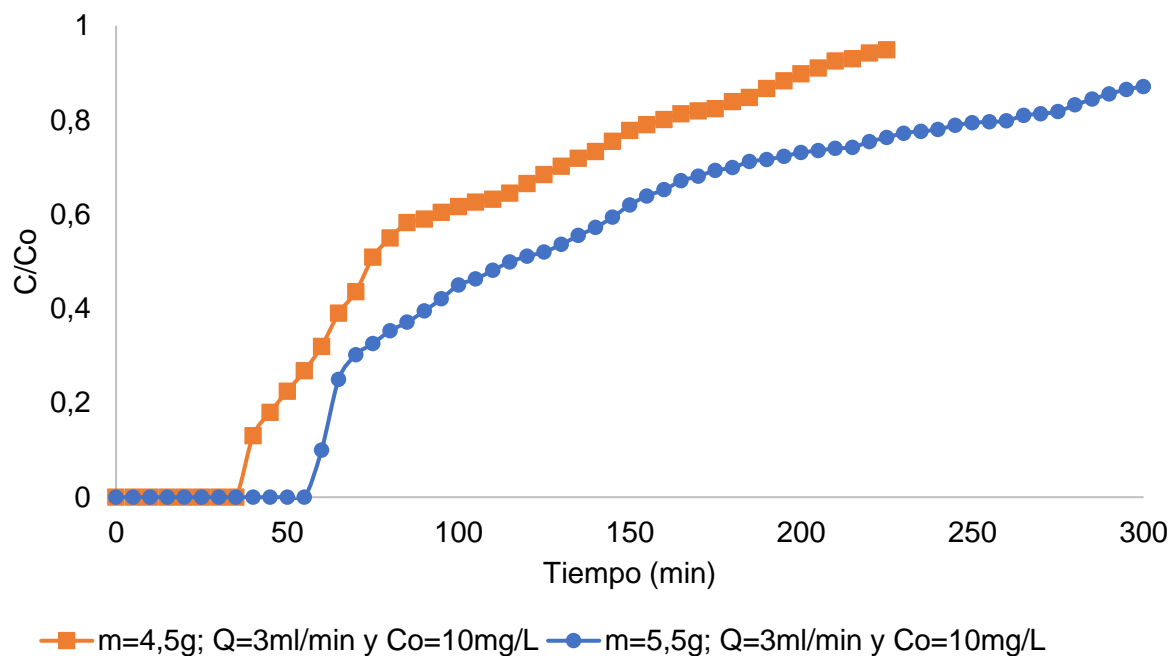


Figura 29: Curvas de ruptura de diclofenaco sobre cáscara de cacao a diferentes alturas de lecho adsorbente.

Se exhiben los principales parámetros que ayudan a comprender mejor el proceso de adsorción de cafeína, paracetamol y diclofenaco sobre cáscara de cacao y zuro de maíz con tratamiento químico en la tabla 14. Se observa que al incrementar la altura del lecho (masa del adsorbente), aumenta el volumen de efluente que puede ser tratado, existe un incremento en la zona de transferencia de masa, se reduce la dispersión axial en la columna, así como también aumenta la capacidad de adsorción en el punto de ruptura, el incremento de la cantidad de adsorbente disponible favorece el tiempo de contacto con el adsorbato, mejorando así el rendimiento del proceso de adsorción (Mazur et al., 2016, Iheanacho et al., 2021).

### 3.2.2. Variación de la concentración inicial del contaminante

Al aumentar la concentración inicial en el proceso de adsorción se alcanza la saturación más rápido y el tiempo de servicio de la columna disminuye. En las Figuras 30, 31 y 32 observamos que con el incremento de la concentración la pendiente de la curva de ruptura es mayor. Un efluente de menor concentración genera una curva con menos pendiente y un tiempo de servicio mayor.

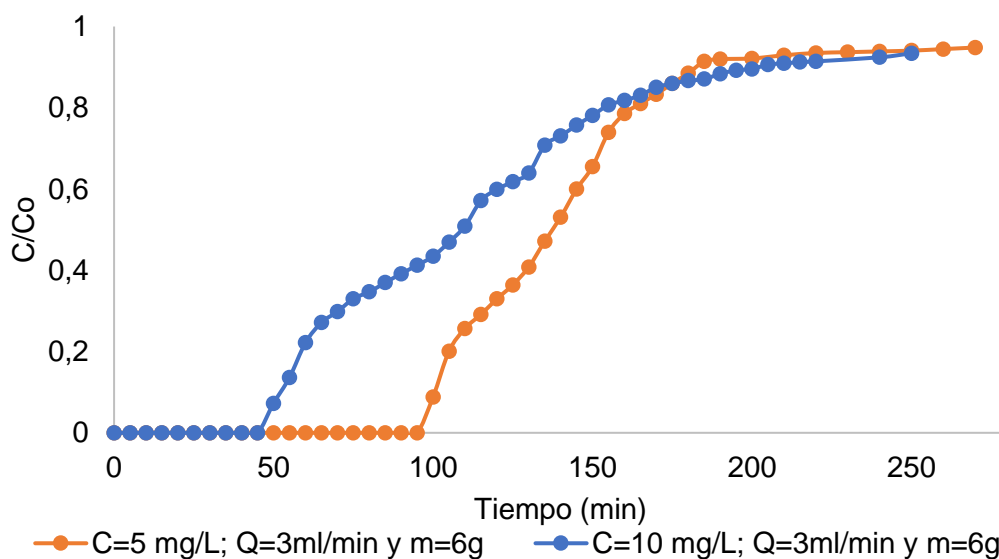


Figura 30: Curvas de ruptura de cafeína sobre cáscara de cacao a diferentes concentraciones de entrada.

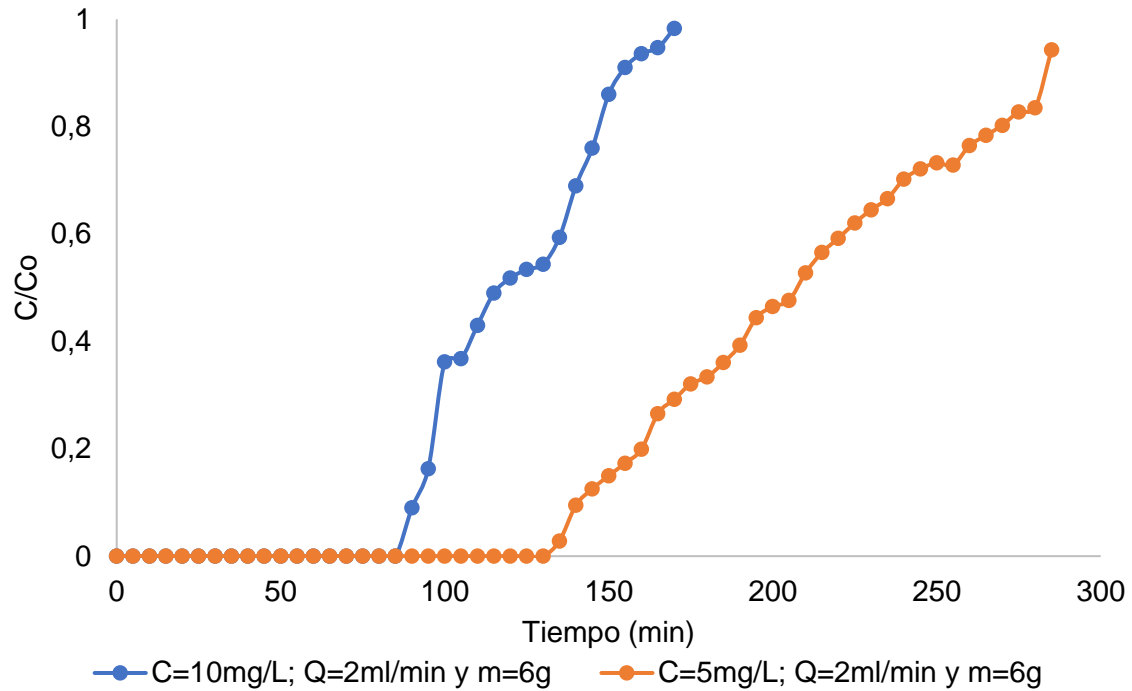


Figura 31: Curvas de ruptura de paracetamol sobre cáscara de cacao a diferentes concentraciones de entrada.

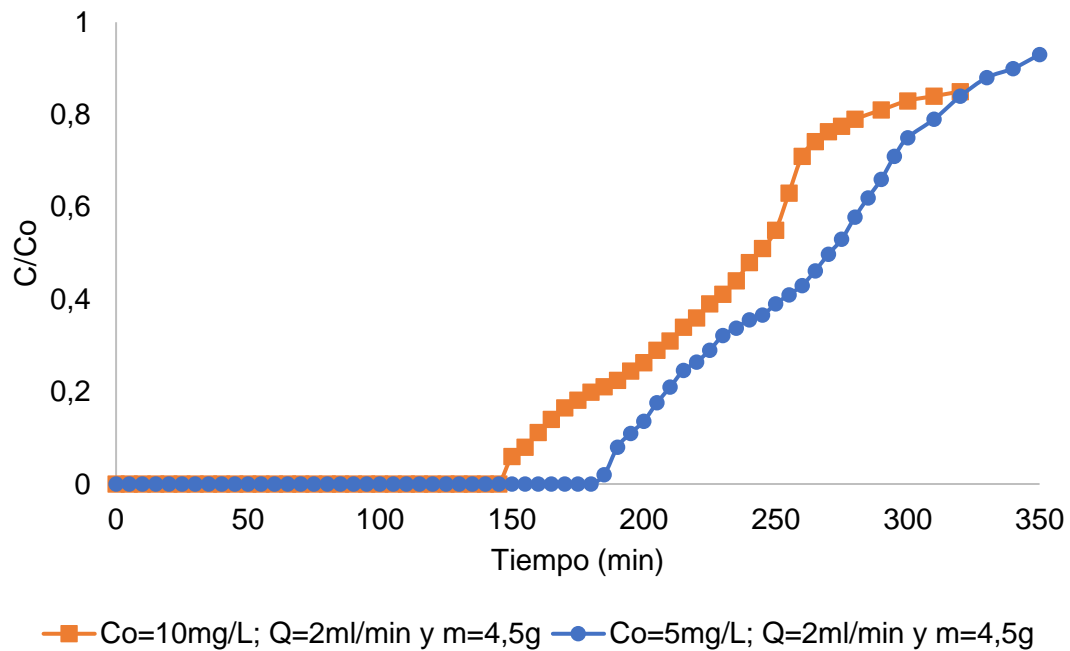


Figura 32: Curvas de ruptura de diclofenaco sobre cáscara de cacao a diferentes concentraciones de entrada.

La tabla 14 presenta los resultados obtenidos en el proceso de adsorción al utilizar diferentes concentraciones de cafeína, paracetamol y diclofenaco, en dicho proceso se observa un aumento en el tiempo necesario para alcanzar el punto de saturación a medida que la concentración pasa de 10 a 5 mg/L. Al utilizar una solución de menor concentración (5 mg/L), el volumen tratado aumentó debido a que los sitios disponibles para la adsorción de la solución no se saturan fácilmente y la transferencia de masa del adsorbato se reduce (Chen et al., 2012). Por otro lado el uso de una mayor concentración reduce la eficiencia de la remoción de contaminantes y se logra una mayor capacidad de adsorción, dicha observación se puede explicar por el mayor gradiente de concentración, lo cual resulta en un transporte más rápido debido a un coeficiente de difusión superior (Baral et al., 2009).

Por lo mencionado anteriormente en las figuras 30, 31 y 32 se observa curvas más pronunciadas que corresponde al uso de una mayor concentración, consecuencia de una rápida transferencia de masa, mientras que las curvas de menor pendiente corresponden al uso de una menor concentración.

### **3.2.3. Variación de caudales**

En las figuras 33, 34, 35, 36 y 37 se muestran las curvas de ruptura obtenidas a partir de dos caudales volumétricos: 2 y 3 mL/min, utilizado soluciones de cafeína diclofenaco y paracetamol, los procedimiento y parámetros utilizados se encuentran descritos en el capítulo 2, apartado 2.4. Estas curvas muestran que con el uso de un caudal mayor la transferencia de masa de las moléculas del soluto al adsorbente se vuelve más rápida dando curvas más pronunciadas.

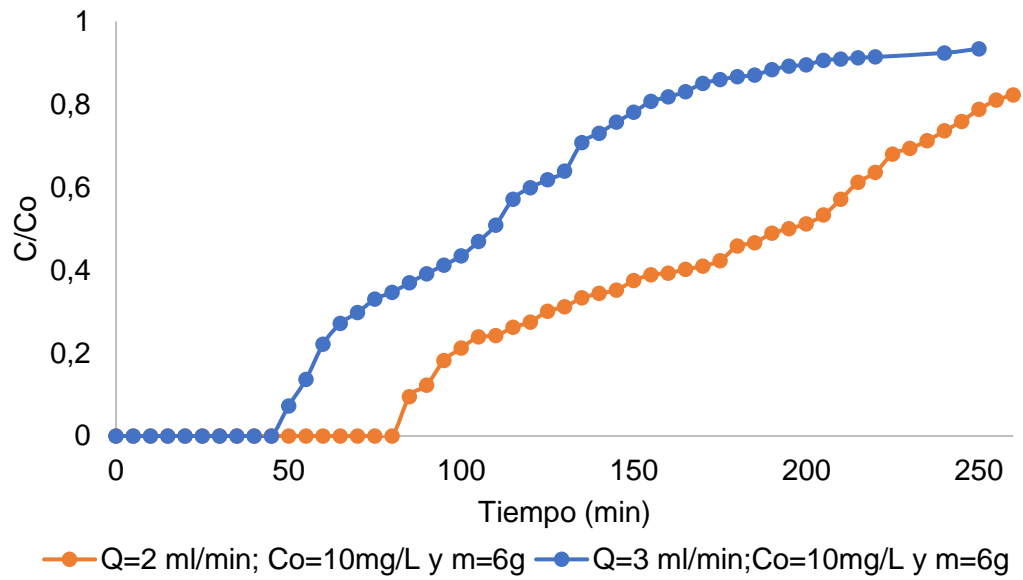


Figura 33: Curvas de ruptura de cafeína sobre cáscara de cacao a diferentes caudales de entrada.

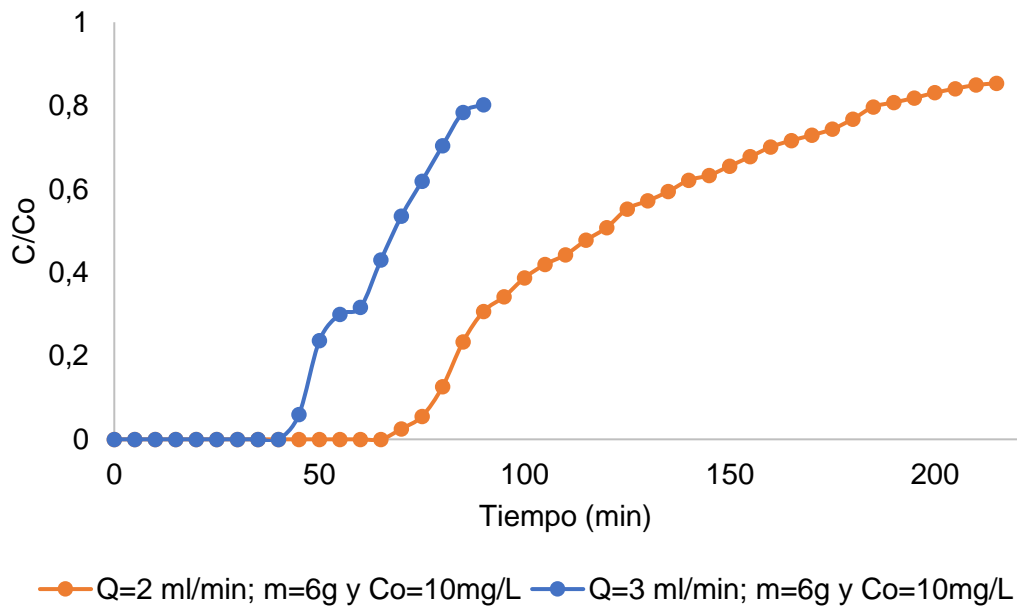


Figura 34: Curvas de ruptura de cafeína sobre zuro de maíz a diferentes caudales de entrada.

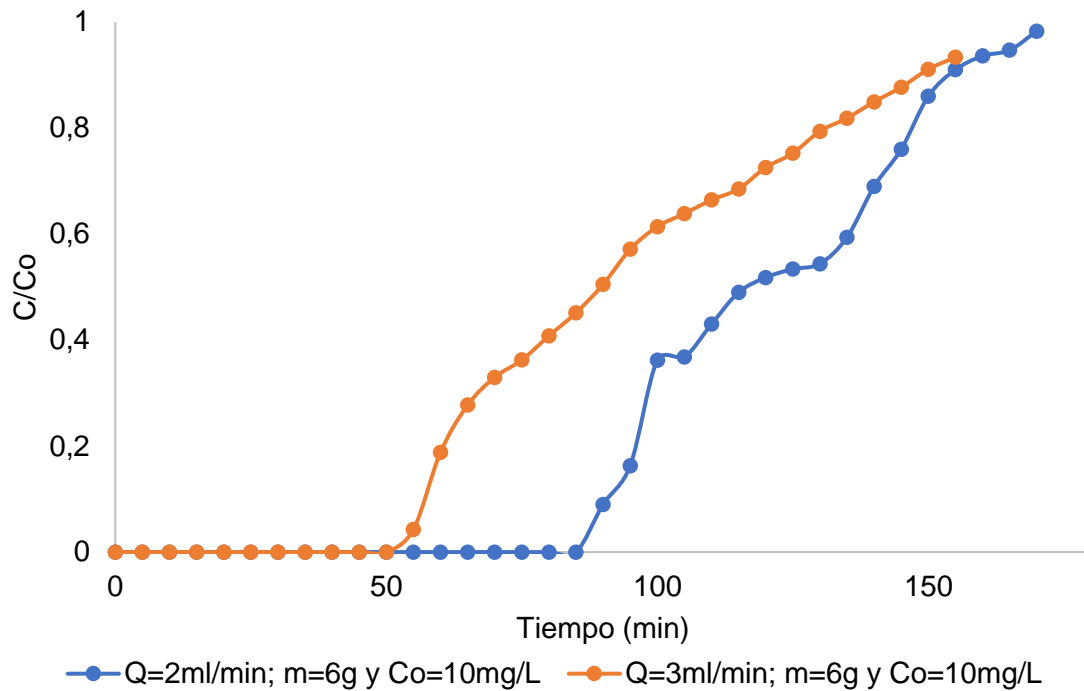


Figura 35: Curvas de ruptura de paracetamol sobre cáscara de cacao a diferentes caudales de entrada.

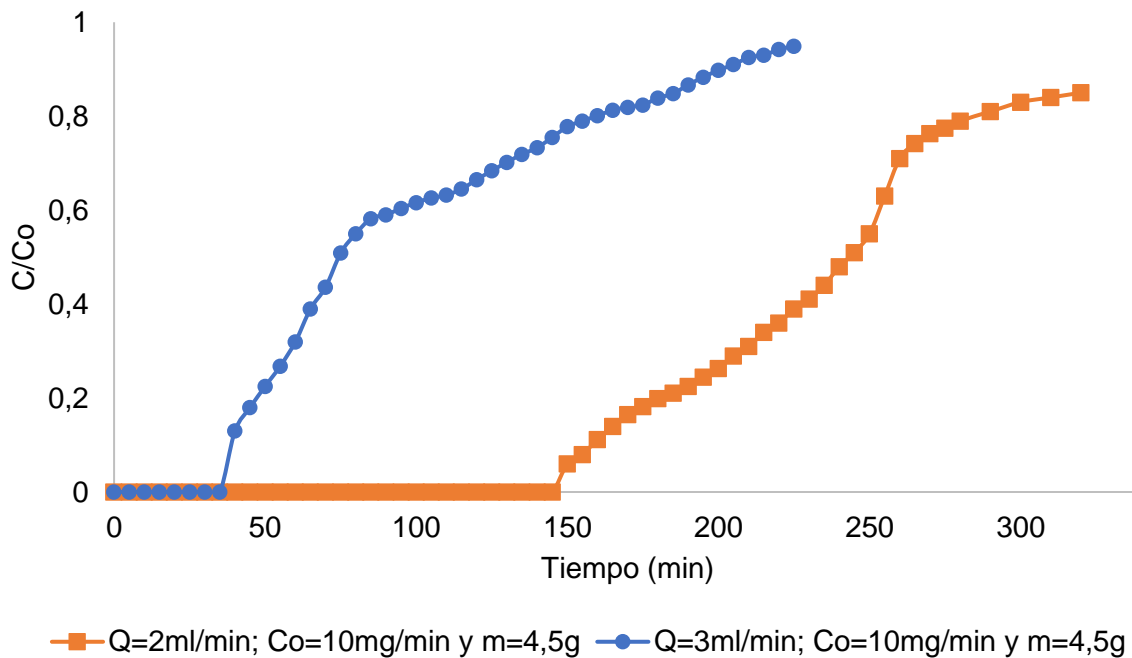
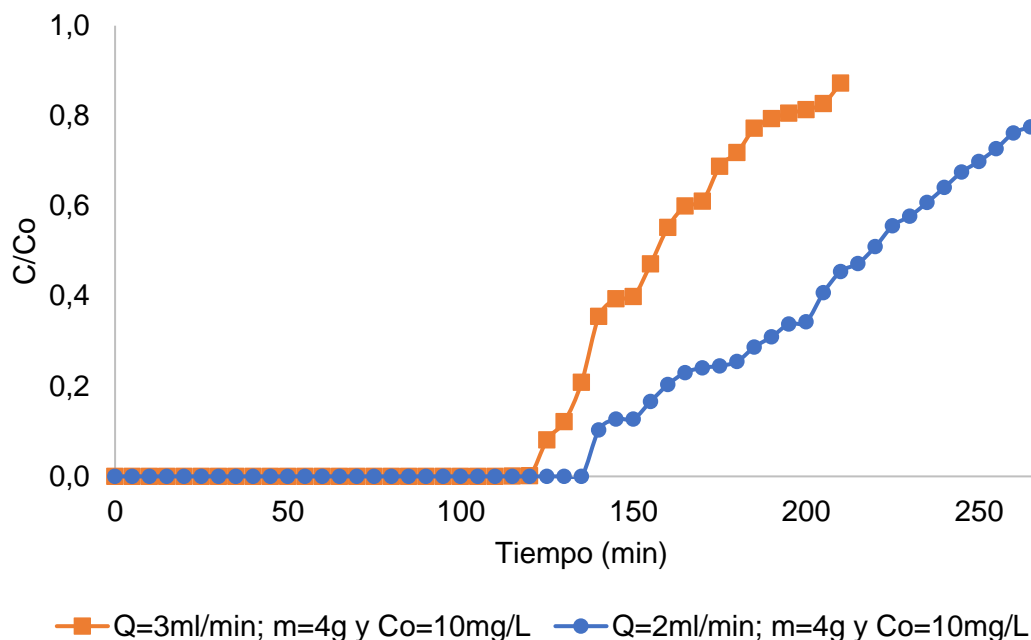


Figura 36: Curvas de ruptura de diclofenaco sobre cáscara de cacao a diferentes caudales de entrada.



*Figura 37: Curvas de ruptura de diclofenaco sobre zuro de maíz con tratamiento químico diferentes caudales de entrada.*

Como se observa en la Tabla 14 la disminución del caudal de 3 a 2 mL/min incrementa el tiempo en el cual la columna alcanza el punto de saturación permitiendo que esta se mantenga en funcionamiento por más tiempo, se observa también un mayor porcentaje de lecho utilizado indicando que la adsorción es más eficiente (Mohan et al., 2017). El uso de caudales más bajos otorga mayor tiempo de contacto entre adsorbato y adsorbente permitiendo que el contaminante acceda a los poros internos del material para ocupar los sitios activos disponibles (Abdelkreem., 2013).

Por otro lado, el uso de un caudal más elevado no permite que el adsorbato y adsorbente tengan un tiempo adecuado de contacto, impidiendo que estos puedan alcanzar el equilibrio en la adsorción, por lo cual la saturación ocurre de forma prematura.

#### **3.2.4. Zuro de maíz con tratamiento ácido vs zuro de maíz sin tratamiento ácido**

El propósito de este experimento es evaluar la influencia del tratamiento químico ácido sobre la capacidad de adsorción del zuro de maíz en cafeína, paracetamol y diclofenaco. Como se detalla en la Tabla 3, la densidad cambió de 0.11 a 0.10 g/cm<sup>3</sup> con el tratamiento químico, por lo que al usar la misma masa de adsorbente con los diferentes contaminantes la altura final de cada lecho fue mayor al utilizar el zuro de maíz con tratamiento químico, atribuyendo la disminución de la

densidad al tratamiento químico que elimina impurezas y aumento de la porosidad del residuo. El caudal volumétrico se mantuvo constante en 2.00 mL/min y la concentración de la solución utilizada fue de 10.00 mg/L.

En las Figuras 38, 39 y 40 se observa una mejora sustancial en la capacidad de adsorción del zuro de maíz tras el tratamiento químico, se observa una reducción en la pendiente de la curva de ruptura para el zuro de maíz sometido a tratamiento químico, lo que conlleva a una disminución en la fracción de la cama utilizada, favoreciendo así al incremento de la zona de transferencia de masa. Este fenómeno resulta en un aumento significativo del tiempo de operación y en la cantidad de fármaco eliminado.

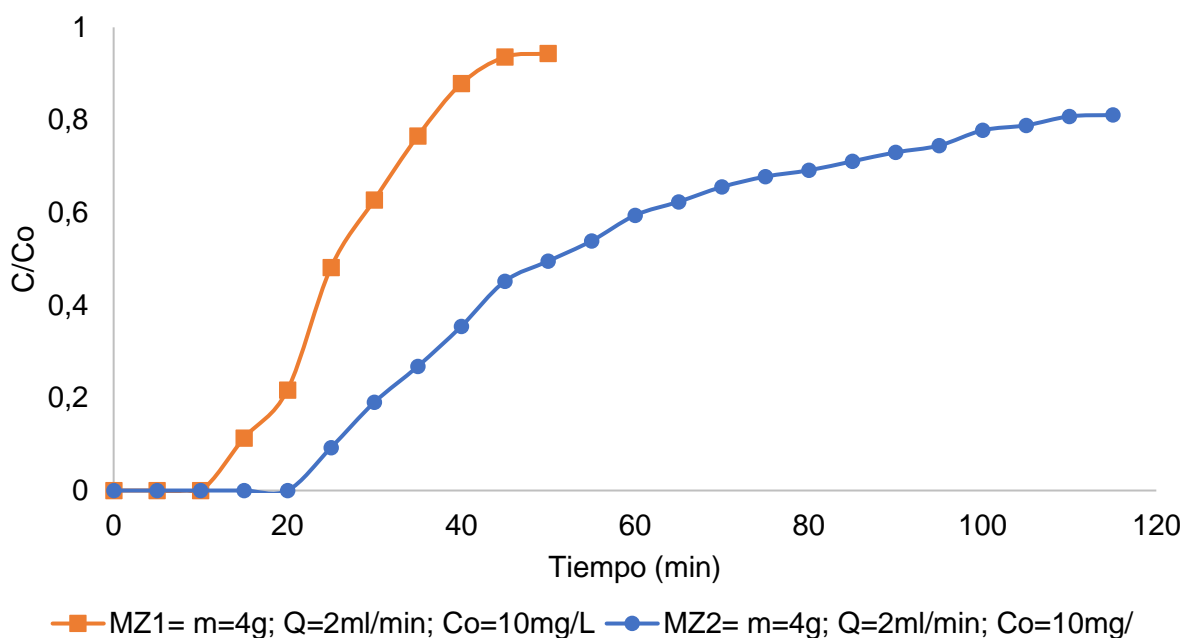


Figura 38: Curvas de ruptura de cafeína sobre zuro de maíz con y sin tratamiento químico.



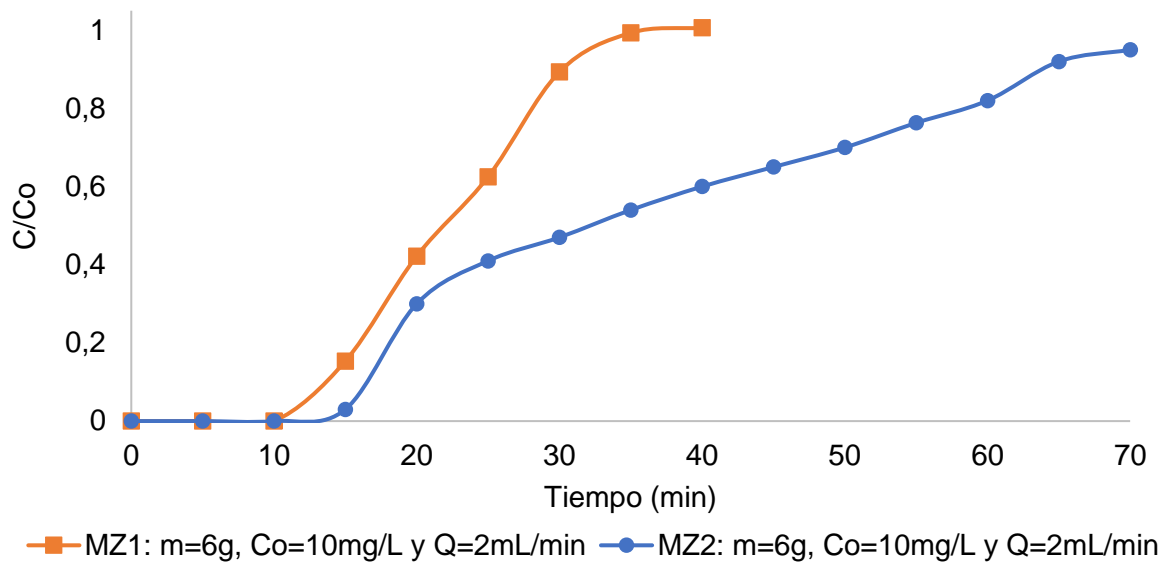


Figura 39: Curvas de ruptura para el paracetamol sobre zuro de maíz con y sin tratamiento químicos.

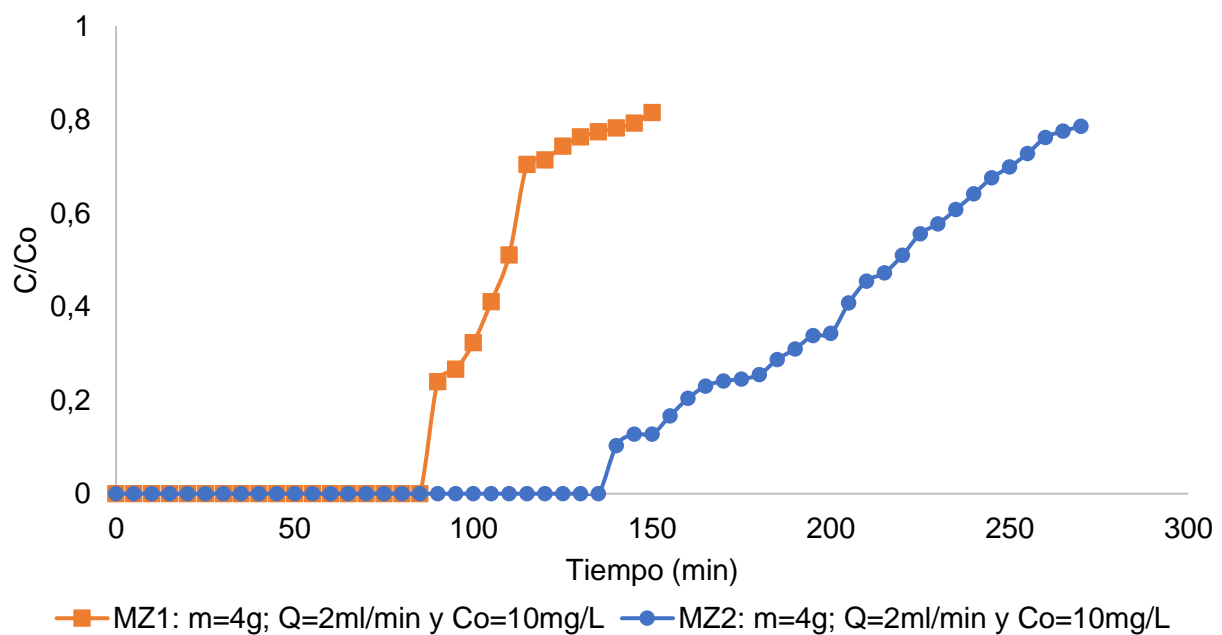


Figura 40: Curvas de ruptura de diclofenaco sobre zuro de maíz sin tratamiento vs zuro de maíz con tratamiento.

Como se puede observar en la Tabla 15 el tratamiento químico contribuyó positivamente en la mejora de la zona de transferencia de masa (MTZ). Además, se registró un aumento notable en el tiempo de ruptura y tiempo de saturación; la fracción de cama utilizada (%FBU) presentó una disminución que puede atribuirse a la existencia de dispersión axial en la columna (McCabe et al., 1991). Se demuestra que el tratamiento químico presenta una gran mejora en la capacidad de adsorción del zuro de maíz.

El tratamiento químico del zuro de maíz ejerce una influencia significativa en la adsorción de la cafeína de la misma manera que ocurre con la cáscara de cacao. En el apartado 3.1 se observa que el área superficial del zuro de maíz tras el tratamiento químico presenta una mejora significativa, lo que podría mejorar su capacidad de adsorción, de igual manera el tratamiento también mostró en la superficie del adsorbente diferentes grupos funcionales, sobre todo grupos ácidos, los cuales estarían relacionados con la mejora en la capacidad de adsorción. El uso de diferentes productos químicos, como el ácido cítrico en este caso permite la eliminación de grasas naturales, ceras y compuestos de lignina de bajo peso molecular que se encuentran presentes en la superficie de residuos agrícolas, revelando así grupos funcionales más reactivos en la superficie del adsorbente (Afroze & Sen, 2018).

*Tabla 15: Resultados de la comparación en el proceso de adsorción de zuro de maíz sin tratamiento químico contra zuro de maíz con tratamiento químico.*

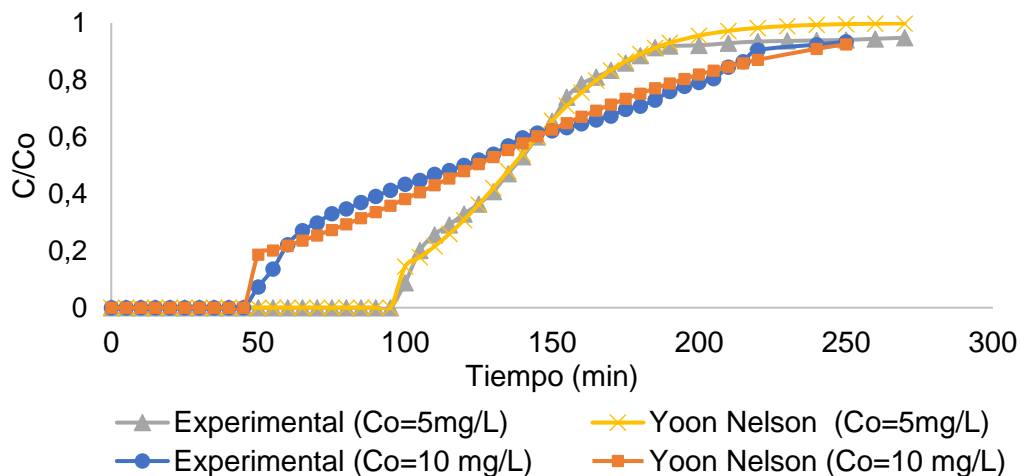
| CFN        |       |        |          |             |           |          |             |           |       |          |
|------------|-------|--------|----------|-------------|-----------|----------|-------------|-----------|-------|----------|
| Adsorbente | m (g) | H (cm) | tb (min) | Vb (mL/min) | qb (mg/g) | ts (min) | Vs (mL/min) | qs (mg/g) | %FBU  | MTZ (cm) |
| MZ1        | 4.00  | 9.00   | 14.17    | 28.33       | 0.06      | 34.60    | 69.20       | 0.18      | 33.33 | 5.67     |
| MZ2        | 4.00  | 10.00  | 25.00    | 50.00       | 0.13      | 100.00   | 200.00      | 0.50      | 26.00 | 7.40     |
| PRT        |       |        |          |             |           |          |             |           |       |          |
| MZ1        | 6.00  | 13.00  | 15.00    | 30.00       | 0.05      | 60.00    | 120.00      | 0.16      | 31.25 | 8.94     |
| MZ2        | 6.00  | 15.20  | 12.00    | 24.00       | 0.04      | 33       | 66.00       | 0.09      | 44.44 | 5.83     |
| DCF        |       |        |          |             |           |          |             |           |       |          |
| MZ1        | 4.00  | 9.00   | 87.80    | 175.60      | 0.45      | 140.00   | 280.00      | 0.64      | 70.39 | 2.67     |
| MZ2        | 4.00  | 10.00  | 140.00   | 280.00      | 0.71      | 270.00   | 540.00      | 1.23      | 58.00 | 4.02     |

### 3.3. Modelado matemático

El ajuste de los datos experimentales a los modelos se usa para predecir el comportamiento del sistema de adsorción. Se calculó las constantes características de cada modelo y el coeficiente de correlación en cada caso.

#### 3.3.1. Modelo de Yoon Nelson

Los parámetros característicos del modelo para la adsorción de la cafeína sobre cáscara de cacao tratada se muestran en la Tabla 16. Las curvas experimentales y las obtenidas por el modelo se observan en las Figuras 41, 42, 43, 44 y 45.



*Figura 41: Modelado matemático del proceso de adsorción de cafeína sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para Yoon-Nelson.*

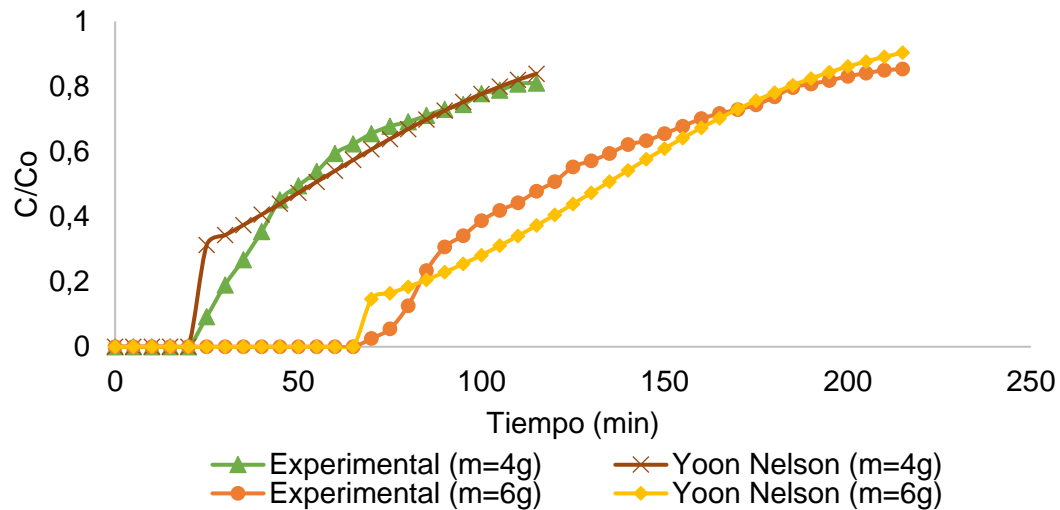


Figura 42: Modelado matemático del proceso de adsorción de cafeína sobre zuro de maíz con tratamiento químico para Yoon-Nelson.

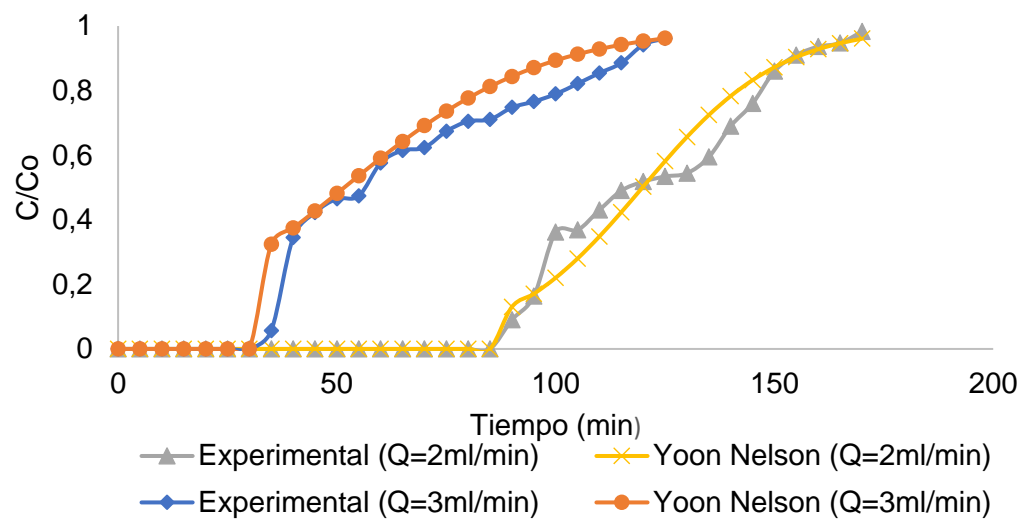
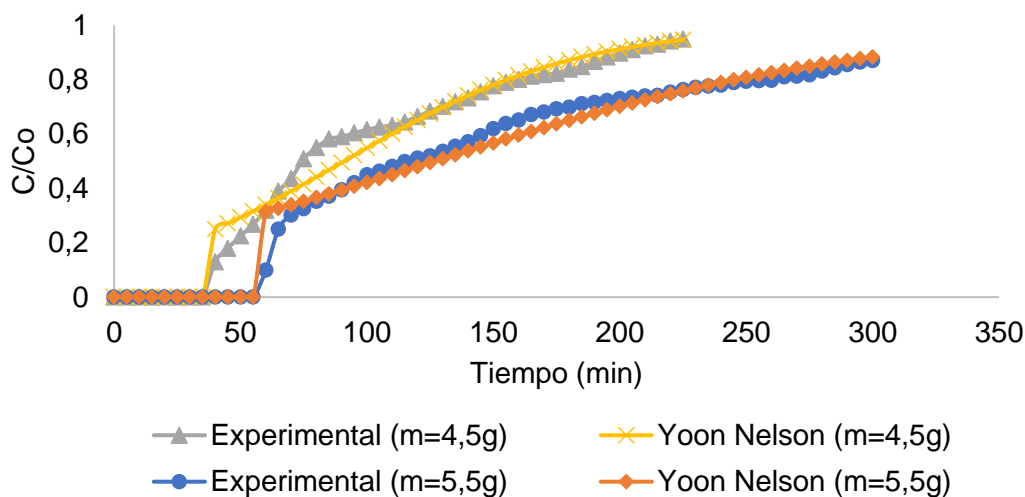
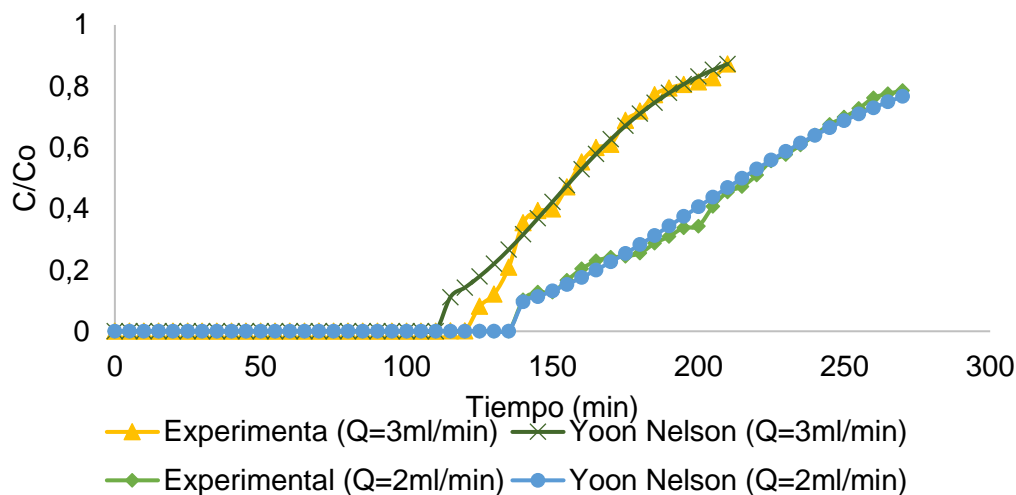


Figura 43: Modelado matemático del proceso de adsorción de paracetamol sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para Yoon-Nelson.



*Figura 44: Modelado matemático del proceso de adsorción de diclofenaco sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para Yoon-Nelson.*



*Figura 45: Modelado matemático del proceso de adsorción de diclofenaco sobre zuro de maíz con tratamiento químico para Yoon-Nelson.*

De los resultados obtenidos se puede concluir que:

- El modelo de Yoon Nelson muestra ser capaz de reproducir los datos experimentales obtenidos con la cáscara de cacao con bastante éxito, obteniendo coeficientes de

correlación  $R^2$  entre 0.99 y 0.91. Por otro lado, los resultados obtenidos con el zuro de maíz con tratamiento químico presentan valores de correlación  $R^2$  por debajo de 0.80, siendo solo los datos obtenidos del diclofenaco sobre zuro de maíz los que presentan un valor de 0.99.

- El valor de la constante  $\tau$  es consistente con los datos experimentales, es decir, disminuye con el aumento de la concentración. Se hicieron observaciones similares utilizando carbón activado granular a partir de diferentes residuos (Ahmad & Hameed, 2010).
- La constante  $K_{YN}$  disminuyó con el aumento del caudal al igual que la constante  $\tau$ . En un estudio realizado por Caldero et al. (2009), el valor de  $\tau$  disminuyó significativamente con una cantidad elevada de efluente debido a que la saturación de la columna se logró rápidamente en este punto
- El aumento de la altura del lecho mostró un incremento en la constante  $\tau$  y una disminución en la constante  $K_{YN}$ . Dichos resultados se atribuyen a una saturación más temprana de la columna al tener una menor profundidad en el lecho adsorbente, permitiendo un menor tiempo de funcionamiento de la columna (Yanala y Pagilla, 2020).

*Tabla 16: Parámetros y constantes obtenidas a través de la aplicación del modelo de Yoon-Nelson para dos diferentes adsorbente.*

| Adsorbente | Contaminante | m<br>(g) | h<br>(cm) | Co<br>(mg/L) | Q<br>(mL/min) | $K_{YN}$ | $\tau$ | $R^2$ |
|------------|--------------|----------|-----------|--------------|---------------|----------|--------|-------|
| C2         | CFN          | 6.00     | 3.00      | 10.00        | 3.00          | 0.02     | 124.17 | 0.95  |
|            |              |          |           | 5.00         |               | 0.05     | 136.67 | 0.98  |
|            | PRT          | 6.00     | 3.00      | 10.00        | 3.00          | 0.04     | 94.81  | 0.98  |
|            |              |          |           |              | 2.00          | 0.06     | 119.85 | 0.94  |
|            | DCF          | 5.50     | 2.60      | 10.00        | 3.00          | 0.01     | 126.88 | 0.91  |
|            |              | 4.50     | 2.00      |              |               | 0.02     | 90.93  | 0.95  |
| MZ2        | CFN          | 6.00     | 15.20     | 10.00        | 2.00          | 0.03     | 133.91 | 0.83  |
|            |              | 4.00     | 10.00     |              |               | 0.03     | 54.01  | 0.87  |
|            | DCF          | 4.00     | 10.00     | 10.00        | 3.00          | 0.04     | 161.75 | 0.74  |
|            |              |          |           |              | 2.00          | 0.03     | 218.05 | 0.99  |

### 3.3.2. Modelo de Thomas

Para la adsorción de CFN, PRT Y DCF sobre cáscara de cacao y zuro de maíz con tratamiento químico se establecen los parámetros característicos del modelo los cuales se muestran en la Tabla 17, las curvas experimentales y las obtenidas por el modelo se observan en la Figuras 46, 47, 48, 49 y 50.

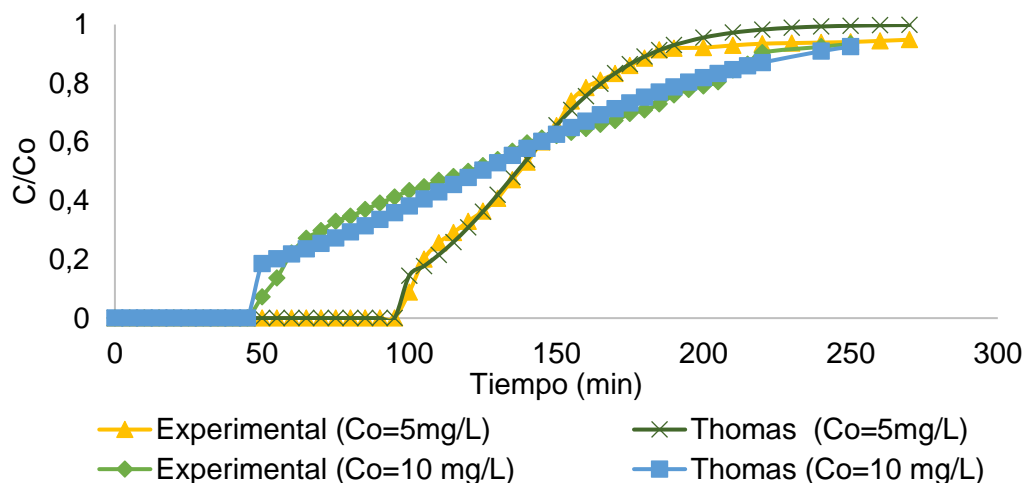


Figura 46: Modelado matemático del proceso de adsorción de cafeína sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para el modelo de Thomas.

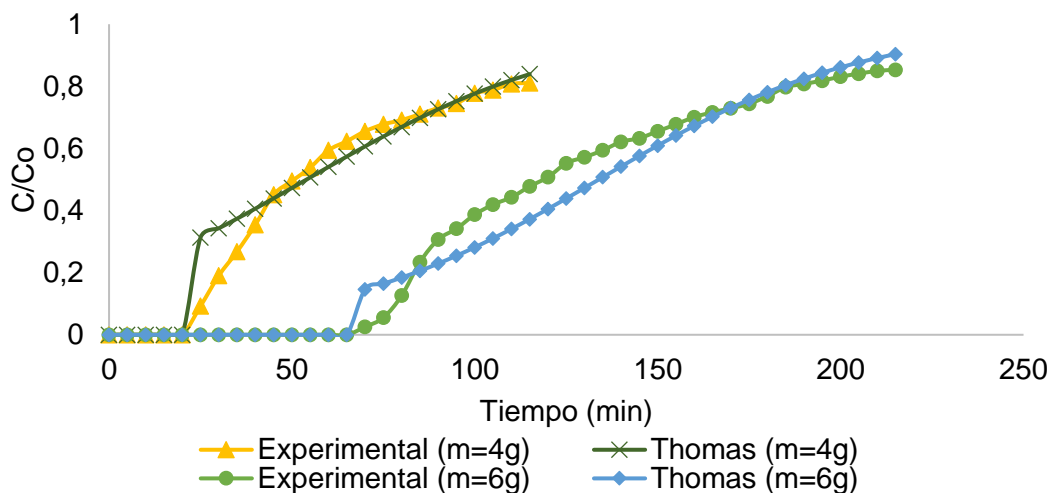


Figura 47: Modelado matemático del proceso de adsorción de cafeína sobre zuro de maíz con tratamiento químico para el modelo de Thomas.

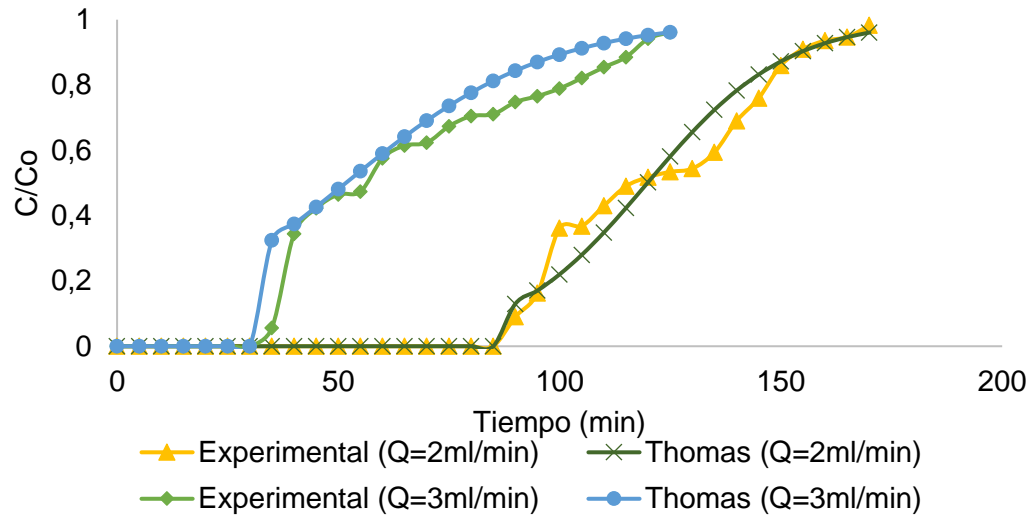


Figura 48: Modelado matemático del proceso de adsorción de paracetamol sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para el modelo de Thomas.

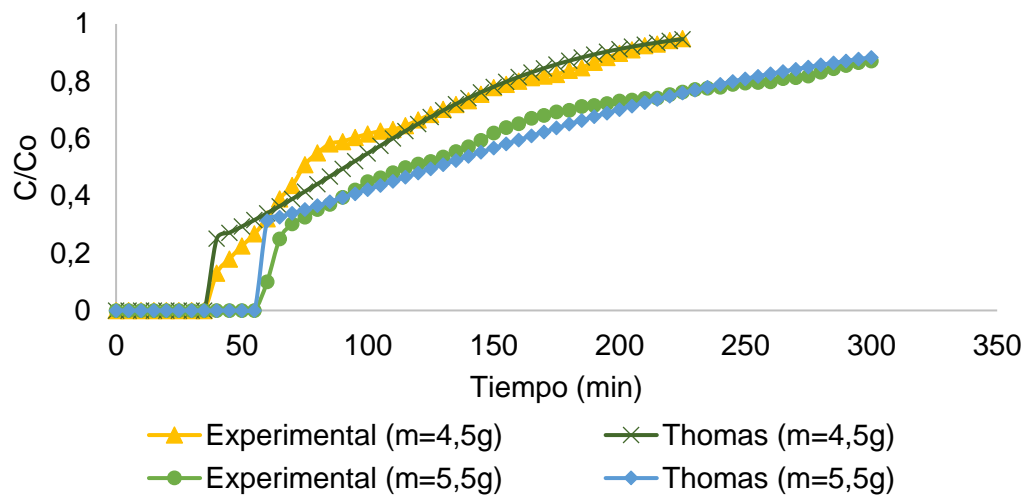
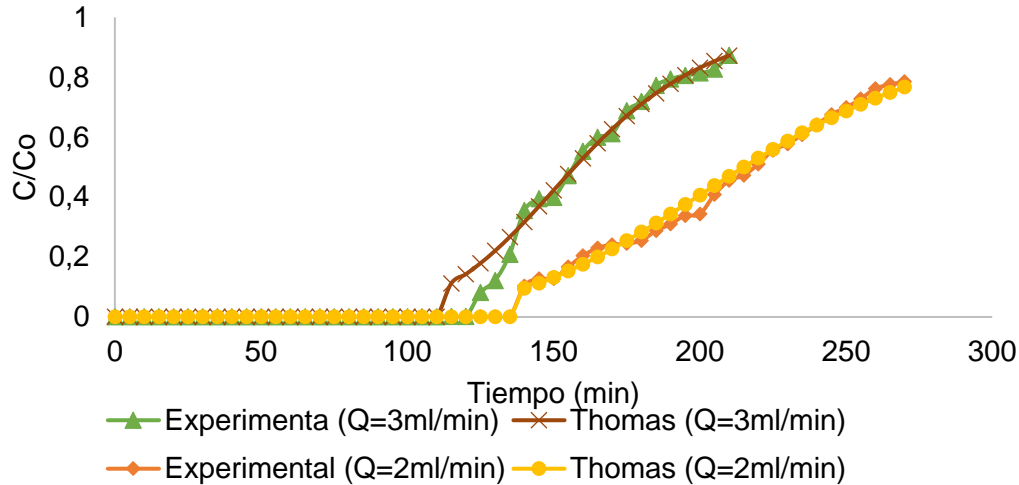


Figura 49: Modelado matemático del proceso de adsorción de diclofenaco sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para el modelo de Thomas.





*Figura 50: Modelado matemático del proceso de adsorción de diclofenaco sobre zuro de maíz con tratamiento químico para el modelo de Thomas.*

De los resultados obtenidos se puede concluir que:

- La constante  $K_{TH}$  disminuyó con el aumento de la concentración del efluente mientras que los valores de la concentración del soluto adsorbido ( $q_o$ ) mejoraron al aumentar la concentración inicial. Dicho resultado se debió a un alto gradiente de concentración que impidió la resistencia a la difusión, por lo cual los sitios disponibles para la adsorción se llenaron rápidamente (Jang & Lee, 2016).
- Dicha constante también disminuyó con el aumento del caudal, a diferencia de la capacidad de adsorción ( $q_o$ ) que mostró un incremento en las mismas condiciones. La disminución de los valores de dicha constante pueden deberse al uso de un caudal más bajo, lo cual permite un adecuado contacto entre adsorbato y adsorbente, impidiendo la resistencia a la difusión del adsorbato (Chen et al., 2012). De igual manera se vio reducida con el incremento de la altura del lecho a diferencia de la de la capacidad de adsorción ( $q_o$ ) que se vio aumentada. Acorde con Ahmed & Hameed. (2018), estos resultados indican que la transferencia de masa por difusión predominó en comparación con el fenómeno de dispersión axial dentro de un lecho más prolongado.
- Los resultados correspondientes al coeficiente de correlación  $R^2$  obtenidos para este modelo son los mismos que los obtenidos a través del modelo de Yoon-Nelson. En una investigación realizada por Tejedor et al. (2023), se explica que esto se debe a que dichos

modelos son matemáticamente equivalentes. Por ejemplo, Yanala & Pagilla (2020) obtuvieron el mismo valor en el coeficiente de correlación  $R^2$ , para los modelos de Yoon-Nelson y Thomas, al utilizar diferentes contaminantes como la cafeína sobre carbón activado con KOH.

*Tabla 17: Parámetros y constantes obtenidas a través de la aplicación del modelo de Thomas para dos diferentes adsorbente.*

| Adsorbente | Contaminante | m<br>(g) | h<br>(cm) | Co<br>(mg/L) | Q<br>(mL/min) | $K_{Th}$ | $q_o$ | $R^2$ |
|------------|--------------|----------|-----------|--------------|---------------|----------|-------|-------|
| C2         | CFN          | 6.00     | 3.00      | 10.00        | 3.00          | 1.97     | 0.63  | 0.95  |
|            |              |          |           | 5.00         |               | 9.31     | 0.36  | 0.98  |
|            | PRT          | 6.00     | 3.00      | 10.00        | 3.00          | 4.19     | 0.48  | 0.92  |
|            |              |          |           |              | 2.00          | 5.94     | 0.42  | 0.94  |
|            | DCF          | 5.50     | 2.60      | 10.00        | 3.00          | 1.17     | 0.69  | 0.91  |
|            |              | 4.50     | 2.00      |              |               | 2.10     | 0.60  | 0.95  |
| MZ2        | CFN          | 6.00     | 15.20     | 10.00        | 2.00          | 2.70     | 0.50  | 0.83  |
|            |              | 4.00     | 10.00     |              |               | 2.62     | 0.30  | 0.87  |
|            | DCF          | 4.00     | 10.00     | 10.00        | 3.00          | 3.80     | 1.12  | 0.74  |
|            |              |          |           |              | 2.00          | 2.57     | 1.20  | 0.99  |

### 3.3.3. Modelo de Dosis Respuesta

En la Tabla 18 observamos los parámetros característicos y las constantes obtenidas para el modelo de Dosis-Respuesta en la adsorción de cafeína, paracetamol y diclofenaco sobre cáscara de cacao y zuro de maíz tratados, las curvas experimentales y las obtenidas por el modelo se observan en las Figura 51, 52, 53, 54 y 55.

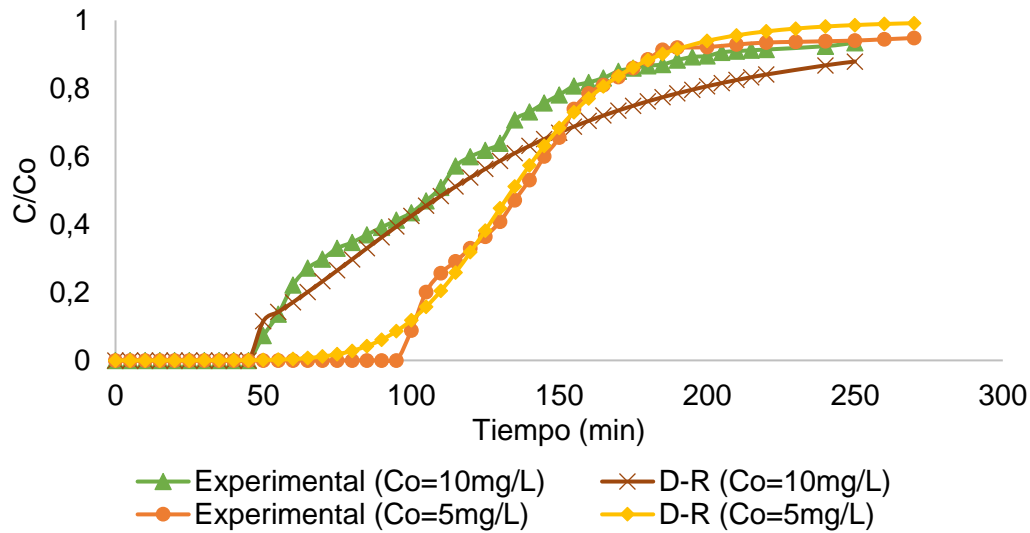


Figura 51: Modelado matemático del proceso de adsorción de cafeína sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para el modelo de Dosis Respuesta.

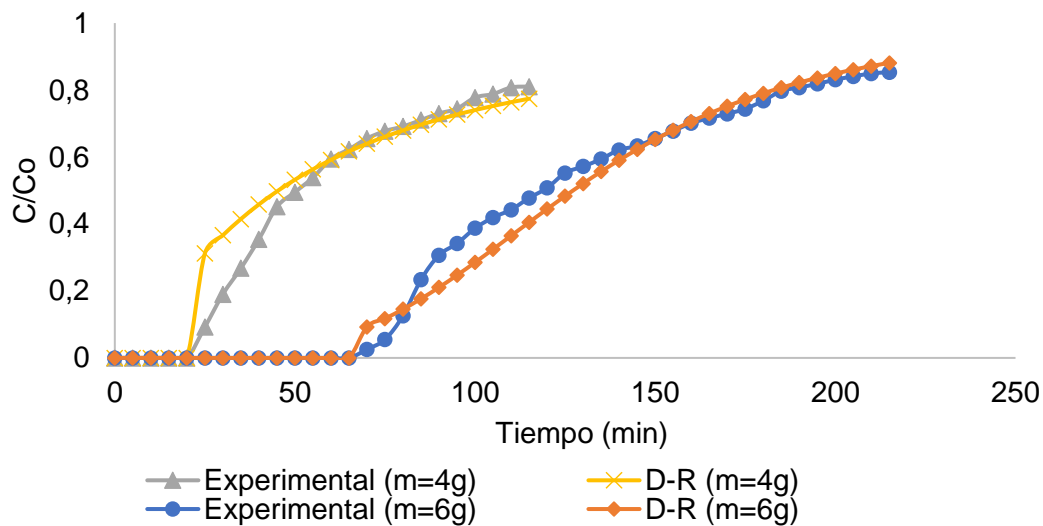


Figura 52: Modelado matemático del proceso de adsorción de cafeína sobre zuro de maíz con tratamiento químico para el modelo de Dosis Respuesta.

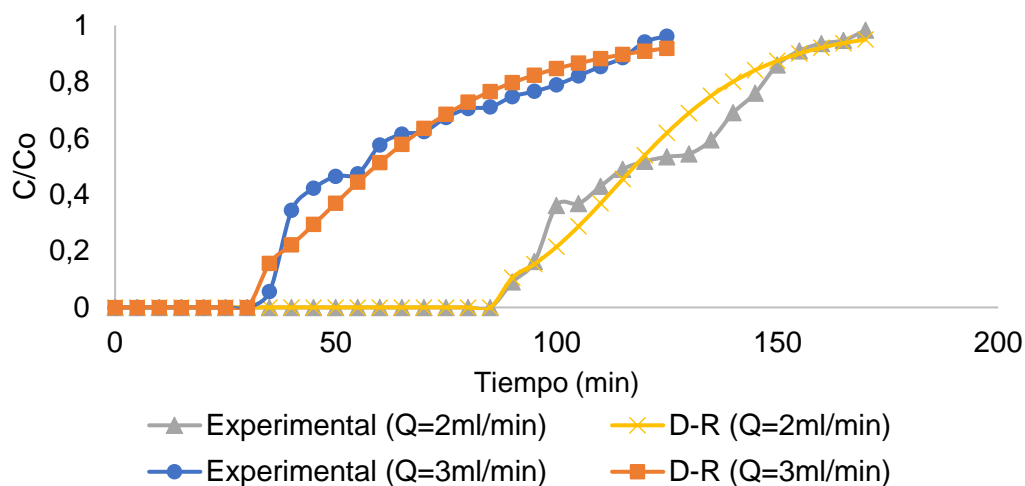


Figura 53: Modelado matemático del proceso de adsorción de paracetamol sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para el modelo de Dosis Respuesta.

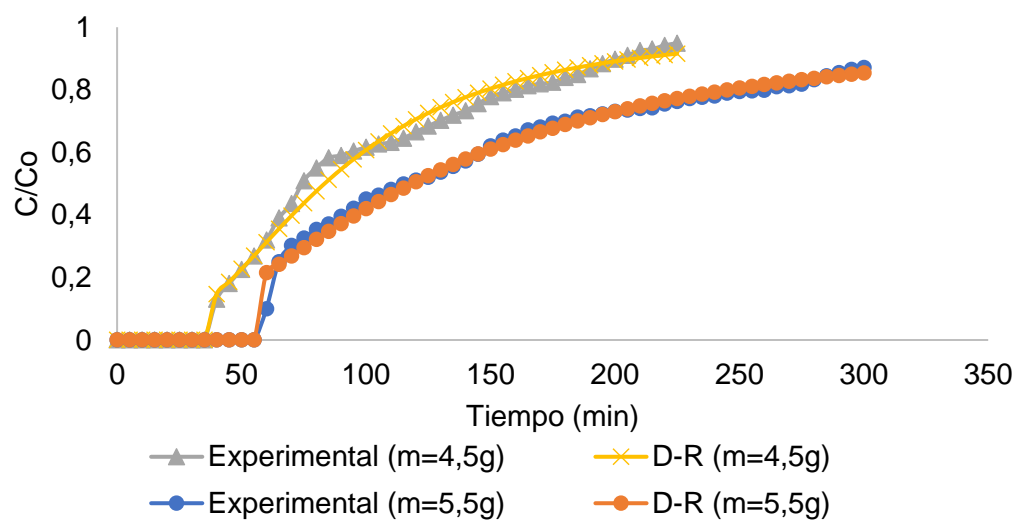
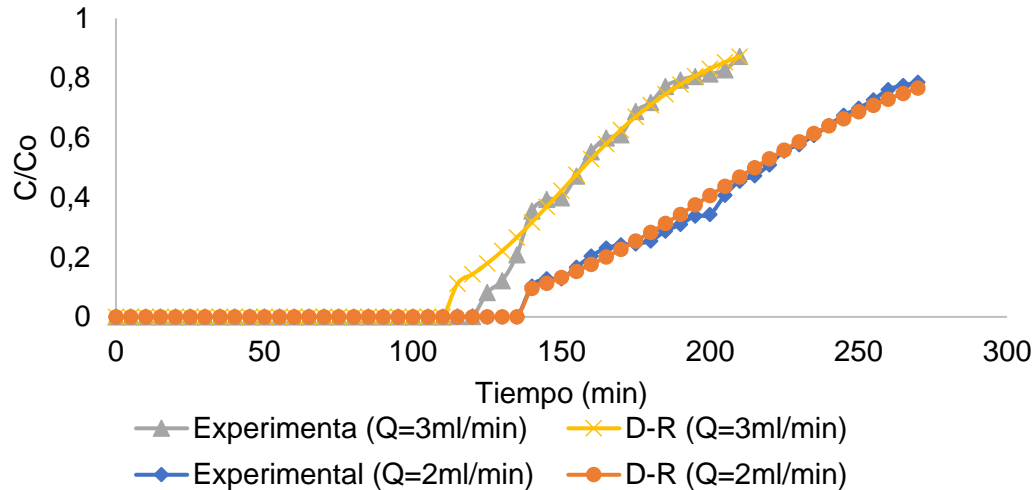


Figura 54: Modelado matemático del proceso de adsorción de diclofenaco sobre cáscara de cacao con tratamiento químico para el modelo de Dosis Respuesta.



*Figura 55: Modelado matemático del proceso de adsorción de diclofenaco sobre zuro de maíz con tratamiento químico para el modelo de Dosis Respuesta.*

De la aplicación del modelo de Dosis Respuesta podemos concluir que:

- El incremento en la concentración inicial genera una mayor fuerza impulsora para la adsorción, lo que disminuye la constante “a” y aumenta la capacidad de adsorción ( $q_o$ ) de la columna (Tejedor et al., 2023). Dicha constante al igual que en los anteriores modelos se vio reducida con el aumento del caudal. Los valores de  $q_o$  también se vieron reducidos con el aumento del caudal, lo cual puede ser resultado de una difusión insuficiente de las moléculas del adsorbato en los sitios disponibles para la adsorción, al utilizar un caudal más elevado (Kizito et al., 2016).
- Al utilizar una mayor altura de lecho adsorbente se obtiene una constante “a” menor, y una mayor capacidad de adsorción ( $q_o$ ). El aumento de esta se relaciona directamente con una mayor cantidad de adsorbente, mayor número de sitios disponibles para la adsorción al igual que un incremento en el tiempo de residencia (Nguyen et al., 2015).

*Tabla 18: Parámetros y constantes obtenidas a través de la aplicación del modelo de Dosis  
Respuesta para dos diferentes adsorbente.*

| Adsorbente | Contaminante | m<br>(g) | h<br>(cm) | Co<br>(mg/L) | Q<br>(mL/min) | a    | $q_o$ | R <sup>2</sup> |
|------------|--------------|----------|-----------|--------------|---------------|------|-------|----------------|
| C2         | CFN          | 6.00     | 3.00      | 10.00        | 3.00          | 2.50 | 0.57  | 0.94           |
|            |              |          |           | 5.00         |               | 6.86 | 0.01  | 0.99           |
|            | PRT          | 6.00     | 3.50      | 10.00        | 3.00          | 4.21 | 0.01  | 0.95           |
|            |              |          |           |              | 2.00          | 7.98 | 0.39  | 0.91           |
|            | DCF          | 5.50     | 2.60      | 10.00        | 3.00          | 1.90 | 0.65  | 0.97           |
|            |              | 4.50     | 2.00      |              |               | 2.39 | 0.56  | 0.97           |
| MZ2        | CFN          | 6.00     | 15.20     | 10.00        | 2.00          | 3.82 | 0.01  | 0.90           |
|            |              | 4.00     | 10.00     |              |               | 1.32 | 0.01  | 0.96           |
|            | DCF          | 4.00     | 10.00     | 10.00        | 3.00          | 6.64 | 1.20  | 0.97           |
|            |              |          |           |              | 2.00          | 5.23 | 1.09  | 0.98           |

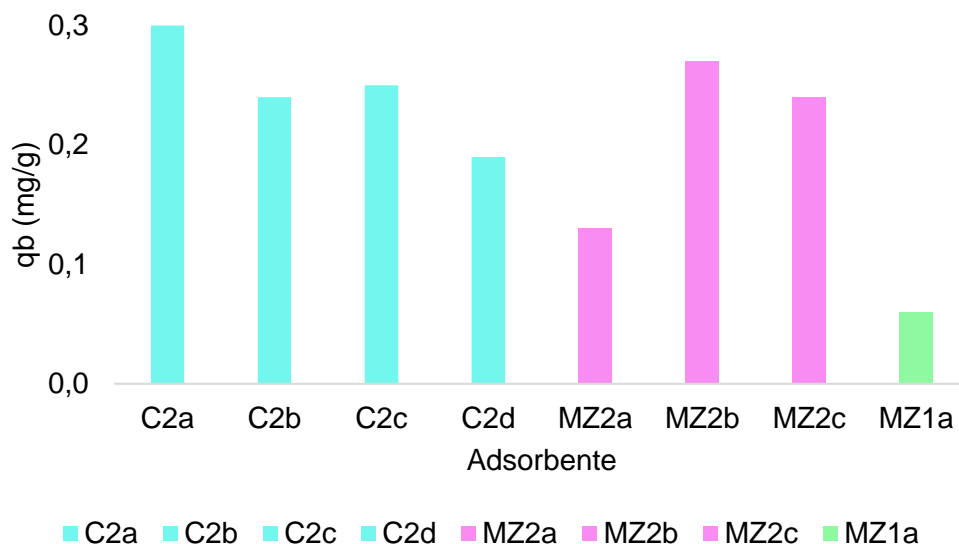
### 3.4. Eficiencia de los adsorbentes

La eficiencia de remoción de los adsorbentes estudiados se determina mediante la capacidad total de remoción del contaminante a través de columnas de lecho fijo, lo cual está influenciada por parámetros de operación como son la masa del adsorbente, caudal de entrada, concentración inicial, diseño de la columna, entre otros.

Tabla 19: Valores correspondiente a la eficacia de la eliminación de los diferentes contaminantes sobre dos diferentes adsorbentes.

| CFN        |           |              |               |          |            |              |            |              |              |           |       |
|------------|-----------|--------------|---------------|----------|------------|--------------|------------|--------------|--------------|-----------|-------|
| Adsorbente | Condición | Co<br>(mg/L) | Q<br>(mL/min) | m<br>(g) | Vb<br>(mL) | qb<br>(mg/g) | Vs<br>(mL) | qs<br>(mg/g) | qt<br>(mg/g) | mt<br>(g) | %R    |
| C2         | a         | 10.00        | 2.00          | 6.00     | 172.00     | 0.30         | 505.60     | 0.84         | 4.10         | 5.06      | 81.00 |
|            | b         | 10.00        | 2.00          | 5.00     | 116.92     | 0.24         | 304.80     | 0.62         | 2.47         | 3.10      | 79.76 |
|            | c         | 10.00        | 3.00          | 6.00     | 156.00     | 0.25         | 458.10     | 0.58         | 3.77         | 4.61      | 81.71 |
|            | d         | 5.00         | 3.00          | 6.00     | 300.75     | 0.19         | 471.00     | 0.38         | 1.82         | 2.46      | 73.95 |
| MZ2        | a         | 10.00        | 2.00          | 4.00     | 50.00      | 0.13         | 200.00     | 0.50         | 1.62         | 2.06      | 78.64 |
|            | b         | 10.00        | 2.00          | 6.00     | 185.00     | 0.27         | 420.00     | 0.63         | 3.45         | 4.33      | 79.71 |
|            | c         | 10.00        | 3.00          | 6.00     | 138.00     | 0.24         | 255.00     | 0.43         | 2.07         | 2.63      | 78.83 |
| MZ1        | a         | 10.00        | 2.00          | 4.00     | 28.33      | 0.06         | 69.20      | 0.18         | 0.56         | 0.73      | 76.42 |
| PRT        |           |              |               |          |            |              |            |              |              |           |       |
| C2         | a         | 10.00        | 2.00          | 6.00     | 180.00     | 0.30         | 300.00     | 0.45         | 2.45         | 3.00      | 81.60 |
|            | b         | 10.00        | 3.00          | 6.00     | 97.50      | 0.17         | 300.00     | 0.41         | 2.44         | 3.09      | 78.93 |
|            | c         | 10.00        | 3.00          | 7.00     | 171.00     | 0.25         | 390.00     | 0.48         | 3.16         | 3.94      | 80.30 |
|            | d         | 5.00         | 2.00          | 6.00     | 280.00     | 0.25         | 520.00     | 0.41         | 2.10         | 2.74      | 76.47 |
| MZ2        | a         | 15.00        | 2.00          | 7.00     | 60.00      | 0.13         | 126.00     | 0.16         | 1.51         | 1.89      | 80.00 |
|            | b         | 15.00        | 2.00          | 6.00     | 25.80      | 0.06         | 56.60      | 0.12         | 0.63         | 0.85      | 74.00 |
|            | c         | 10.00        | 2.00          | 6.00     | 24.00      | 0.04         | 66.00      | 0.09         | 0.53         | 0.66      | 81.00 |
| MZ1        | a         | 10.00        | 2.00          | 6.00     | 30.00      | 0.05         | 120.00     | 0.16         | 0.98         | 1.20      | 82.00 |
| DCF        |           |              |               |          |            |              |            |              |              |           |       |
| C2         | a         | 10.00        | 2.00          | 4.50     | 320.00     | 0.71         | 580.00     | 1.16         | 4.70         | 5.80      | 81.00 |
|            | b         | 5.00         | 2.00          | 4.50     | 390.00     | 0.43         | 640.00     | 0.64         | 2.56         | 3.20      | 80.00 |
|            | c         | 10.00        | 3.00          | 4.50     | 120.00     | 0.26         | 480.00     | 0.83         | 3.84         | 4.80      | 80.10 |
|            | d         | 10.00        | 3.00          | 5.50     | 180.00     | 0.33         | 795.00     | 1.10         | 6.45         | 7.95      | 81.10 |
| MZ2        | a         | 10.00        | 3.00          | 4.00     | 390.00     | 0.99         | 570.00     | 1.32         | 4.62         | 5.81      | 79.41 |
|            | b         | 10.00        | 2.00          | 4.00     | 280.00     | 0.71         | 540.00     | 1.23         | 4.33         | 5.51      | 78.56 |
| MZ1        | a         | 10.00        | 2.00          | 4.00     | 175.60     | 0.45         | 280.00     | 0.64         | 2.24         | 2.86      | 78.28 |

### 3.4.1. Cafeína



*Figura 56: Eficiencia de eliminación de la cafeína a través de tres diferentes adsorbentes en diferentes condiciones de operación.*

#### 3.4.1.1. Cáscara de cacao con tratamiento ácido

Como se observa en la Tabla 19 la condición C2a presenta las características óptimas para el funcionamiento de la columna, teniendo una capacidad de adsorción en la ruptura de 0.30 mg/g, con un volumen total tratado de 505.60 mL.

El uso de una dosis más alta de adsorbente da lugar a una mayor área de superficie, lo que significa que existen más sitios disponibles para la adsorción, así como una reducción en la dispersión axial y mejor eficiencia del transporte del adsorbato a través del lecho.

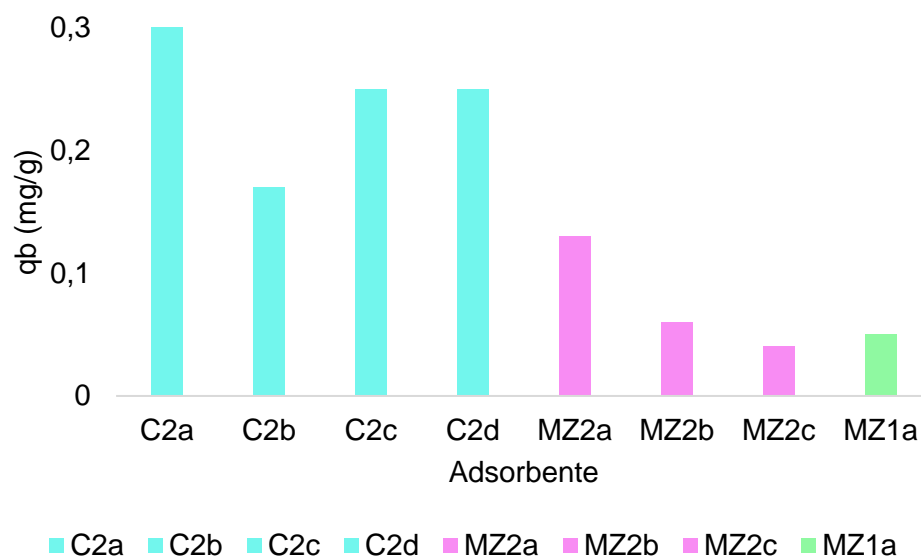
La cáscara de cacao demostró mayor eficiencia en la remoción de cafeína en comparación a los otros adsorbentes utilizados. El análisis BET que se muestra en el apartado 3.1, revela que el material adsorbente utilizado presenta un diámetro de poro de 2.50 nm, indicando que se trata de una estructura mesoporosa lo cual puede contribuir a una rápida difusión de las moléculas de cafeína por el tamaño moléculas de esta (0.98x0.87 nm), permitiendo que las mismas puedan acceder fácilmente a los sitios de que se encuentran disponibles en los poros del adsorbente.



### 3.4.1.2. Zuro de maíz con y sin tratamiento ácido

Con el zuro de maíz, el tratamiento químico permitió obtener los mejores resultados, como se observa en la Tabla 19 condición MZ2b, teniendo una capacidad de adsorción en la ruptura 0.27 mg/g, y un volumen total tratado de 420.00 mL. El uso de un tratamiento químico como se ha mencionado anteriormente permite la eliminación de impurezas que no permiten el contacto adecuado entre adsorbente y adsorbato en la adsorción y mejora también el área superficial lo que provoca un aumento de la capacidad de adsorción de 0.06 mg/g para el maíz sin tratamiento a 0.13 mg/g con el maíz tratado, bajo las mismas condiciones. El uso de un caudal más bajo permite tiempos de contacto más prolongados, permitiendo que el adsorbato pueda acceder a los poros internos del adsorbente y ocupar los lugares disponibles.

### 3.4.2. Paracetamol



*Figura 57: Eficiencia de eliminación del paracetamol a través de tres diferentes adsorbentes en diferentes condiciones de operación.*

### 3.4.2.3. Cáscara de cacao con tratamiento ácido

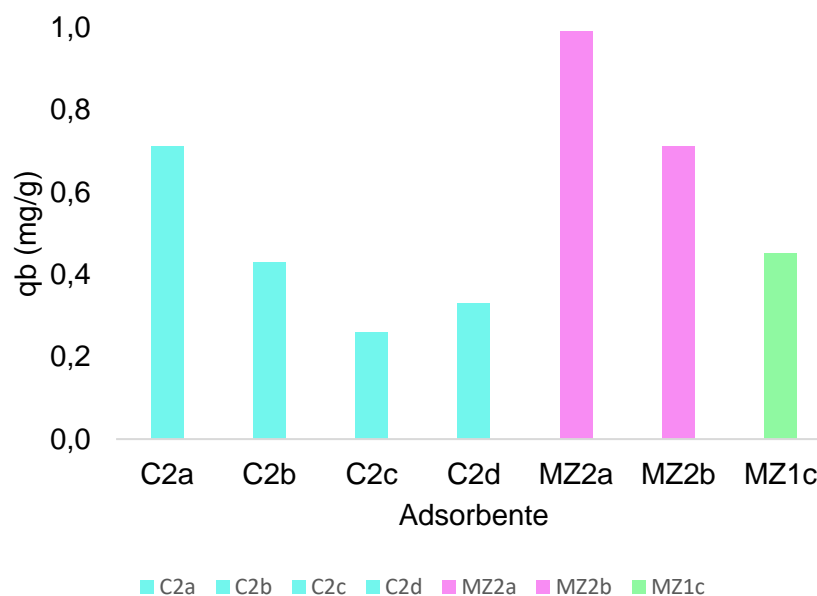
Como se observa en la Tabla 19 la condición C2a presenta las características óptimas para el funcionamiento de la columna de adsorción, teniendo una capacidad de adsorción en la ruptura de 0.30 mg/g, con un volumen total tratado de 300.00 mL.

El paracetamol a diferencia del diclofenaco es una molécula pequeña y plana, la cual se adsorbe con más facilidad en poros de menor diámetro (Matějová et al., 2022). La cáscara de cacao presenta el diámetro de poro más pequeño (2.50 nm), a diferencia del zuro de maíz (8.80 nm), lo que facilita la remoción del paracetamol por lo ya antes expuesto, lo cual puede explicar porque el cacao presenta una mayor efectividad en la remoción del fármaco a diferencia del otro adsorbente.

#### 3.4.2.4. Zuro de maíz con y sin tratamiento ácido

Con el zuro de maíz, el tratamiento químico permitió obtener los mejores resultados, como se observa en la Tabla 19 apartado MZ2b, teniendo una capacidad de adsorción en la ruptura 0.13 mg/g, y un volumen total tratado de 126.00 mL. El uso de un tratamiento químico como se ha mencionado anteriormente permite la eliminación de impurezas que no permiten el contacto adecuado entre adsorbente y adsorbato en la adsorción. El uso de un caudal más bajo permite tiempos de contacto más prolongados, permitiendo que el adsorbato pueda acceder a los poros internos del adsorbente y ocupar los lugares disponibles.

#### 3.4.3. Diclofenaco



*Figura 58: Eficiencia de la eliminación del diclofenaco a través de tres diferentes adsorbentes en diferentes condiciones de operación.*

#### **3.4.3.3. Cáscara de cacao con tratamiento ácido**

Como se observa en la Tabla 19 las mejores condiciones para adsorción de paracetamol sobre cáscara de cacao con tratamiento químico son las que corresponde a la condición C2a, con una capacidad de adsorción en la saturación de 0.71 mg/g y volumen de efluente tratado de 580.00 mL.

El uso de un caudal bajo permite tiempos de residencia más prolongados, permitiendo una interacción adecuada entre adsorbato y adsorbente, al poder ocupar los sitios activos disponibles en el material adsorbente.

#### **3.4.3.4. Zuro de maíz con y sin tratamiento ácido**

Las mejores condiciones de funcionamiento las obtenemos al utilizar el zuro de maíz con tratamiento químico como se observa en la Tabla 19, en la condición MZ2a, teniendo una capacidad de adsorción en el punto de ruptura de 0.99 mg/g y volumen de efluente tratado 570 mL. El zuro de maíz con tratamiento químico ácido presenta una eficiencia mayor en la adsorción de diclofenaco, debido a que durante el tratamiento se eliminan impurezas de la superficie del adsorbente, lo que deja al descubierto grupos funcionales que interactúan de mejor forma con el adsorbato.

El uso de una mayor altura del adsorbente que se encuentra en el lecho aumenta el tiempo de residencia y la zona de transferencia de masa. Existe un mayor número de sitios disponibles en una mayor masa de adsorbente para el proceso de adsorción, permitiendo un mejor transporte del adsorbato.

La presencia de grupos C=O y -OH en la superficie del adsorbente aumentan la afinidad del diclofenaco para ser adsorbido (Yanala & Pagilla, 2020; Matějová et al., 2022). El diclofenaco presenta un tamaño de molécula mayor en comparación al paracetamol, por lo que los poros que presenta el zuro de maíz facilitan la entrada de moléculas de este fármaco, siendo particularmente favorecidos por su relativo mayor volumen de poros (0.012 cc/g) (Li et al., 2019). Dichas características pueden explicar porque el zuro de maíz presenta una mayor eficiencia en la adsorción de paracetamol a diferencia de la cáscara de cacao.

#### 4. Conclusiones

El estudio de la remoción de cafeína, paracetamol y diclofenaco en solución acuosa a través de columnas de lecho fijo demostró que el zuro de maíz y la cáscara de cacao con tratamiento químico ácido son adsorbentes con la capacidad de remover dichos compuestos en el tratamiento de aguas gracias a que:

- Mediante la caracterización de los adsorbentes se puede observar que el tratamiento químico mejora el área superficial de los adsorbentes, como es el caso de la cáscara de cacao su área superficial pasó de  $3.59 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $3.93 \text{ m}^2/\text{g}$  después del tratamiento ácido y para el zuro de maíz se evidenció un comportamiento similar pasando de  $1.22 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $1.95 \text{ m}^2/\text{g}$ . Además de aumentar el área superficial el tratamiento químico contribuyó a la eliminación de impurezas, un efecto más pronunciado que se observó en la cáscara de cacao debido a su mayor contenido de aceites, ceras, entre otros compuestos superficiales a diferencia del zuro de maíz.
- El estudio de la adsorción en columnas de lecho fijo del paracetamol, diclofenaco y cafeína revela la factibilidad de su remoción de soluciones acuosas utilizando la cáscara de cacao y zuro de maíz con previo tratamiento ácido. Se demostró a través de la construcción de curvas de ruptura para cada sistema estudiado, que al variar la dosis de adsorbente influye de manera significativa en el tiempo de funcionamiento de la columna, capacidad de adsorción, tiempo de saturación, fracción de cama utilizada y zona de transferencia de masa. Para la cafeína y paracetamol, en orden de importancia estaría en primer lugar la variación de dosis de adsorbente, luego el caudal de entrada y finalmente la concentración del contaminante; a diferencia del diclofenaco donde el principal parámetro de influencia es la variación de caudal y luego la dosis de adsorbente. De la misma manera el tratamiento químico ácido ayudó a aumentar significativamente el tiempo de servicio de la columna.
- La aplicación de los modelos matemáticos de Yoon Nelson, Thomas y de Dosis-Respuesta determinó que en el sistema cafeína-cáscara de cacao tratado, los tres modelos presentaron un buen ajuste de  $R^2$  superiores a 0.9. En el caso del sistema cafeína-zuro de maíz tratado, el modelo de Dosis-Respuesta presentó el mejor ajuste de  $R^2$  de 0.9. En el ensayo paracetamol-cáscara de cacao tratado, el modelo de Yoon Nelson demostró un excelente ajuste con un  $R^2$  mayor a 0.93. Para el sistema de diclofenaco-cáscara de cacao tratado y diclofenaco-zuro de maíz tratado, el modelo de Dosis-

Respuesta exhibió el mejor ajuste con un  $R^2$  superior a 0.96 y 0.97 respectivamente. Por tal motivo, estos resultados indican que la adsorción de los contaminantes estudiados puede ser descrita por los modelos matemáticos.

- El adsorbente con los mejores resultados en términos de remoción fue la cáscara de cacao con tratamiento químico ácido alcanzando valores de capacidad de adsorción de 0.30, 0.30 y 0.71 mg/g respectivamente para la cafeína, paracetamol y diclofenaco. Respecto al zuro de maíz, el tratamiento químico ácido ayudó a mejorar la capacidad de adsorción de 0.45 a 0.71 mg/g en el caso del diclofenaco, de 0.06 a 0.13 mg/g para la cafeína y de 0.04 a 0.05 mg/g para el paracetamol. Estos resultados indican una mayor eficiencia para la remoción del diclofenaco en columna de lecho fijo demostrando que para este fármaco la altura es el principal parámetro de influencia ya que al usar 4.5 g de C2 se tiene una altura de 2.3 cm a diferencia del MZ2 que registra una altura de 10 cm al usar 4 g, con una capacidad de adsorción de 0.71 a 0.99 mg/g respectivamente.

## 5. Recomendaciones

- Ampliar el estudio del comportamiento de la adsorción utilizando columnas de lecho fijo con distintos diámetros y alturas para validar el comportamiento de los resultados obtenidos.
- Continuar con el estudio de la adsorción de la cáscara de cacao tratado químicamente frente a otros contaminantes emergentes variando las condiciones de la experimentación.
- Realizar ensayos de escalado en columnas de lecho fijo para verificar el comportamiento de la adsorción de la cáscara de cacao y zuro de maíz.

### Referencias

- Abbas-Hashemi, S. A., Hosseininassab, D., Rastgoo, S., Shiraseb, F., & Asbaghi, O. (2023). The effects of caffeine supplementation on blood pressure in adults: A systematic review and dose-response meta-analysis. *Clinical Nutrition ESPEN*, 58, 165-177. <https://doi.org/10.1016/j.clnesp.2023.09.923>
- Abdelkreem, M. (2013). Adsorption of Phenol from Industrial Wastewater Using Olive Mill Waste. *APCBEE Procedia*, 5, 349-357. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2013.05.060>
- Afroze, S., & Sen, T. K. (2018). A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(7), 225. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3869-z>
- Ago, E. (2018). *Dinámica de la adsorción en columnas de lecho fijo*. Steemit. <https://steemit.com/stem-espanol/@emiliomoron/dinamica-de-la-adsorcion-en-columnas-de-lecho-fijo>
- Ahmad, A. A., & Hameed, B. H. (2010). Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1), 298-303. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.003>
- Ahmed, M. J., & Hameed, B. H. (2018). Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 149, 257-266. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.012>
- ALBERT, I. R., & GUSTAVO V, B.-C. (2005). *Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos*. Ediciones Mundi-Prensa.
- Amalina, F., Razak, A. S. A., Krishnan, S., Zularisam, A. W., & Nasrullah, M. (2022). The effects of chemical modification on adsorbent performance on water and wastewater treatment—A review. *Bioresource Technology Reports*, 20, 101259. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101259>
- Arai, T., Biely, P., Uhliaríková, I., Sato, N., Makishima, S., Mizuno, M., Nozaki, K., Kaneko, S., & Amano, Y. (2019). Structural characterization of hemicellulose released from corn cob in

- continuous flow type hydrothermal reactor. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 127(2), 222-230. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.07.016>
- Aruna, Bagotia, N., Sharma, A. K., & Kumar, S. (2021). A review on modified sugarcane bagasse biosorbent for removal of dyes. *Chemosphere*, 268, 129309. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129309>
- Atif, M., Haider, H. Z., Bongiovanni, R., Fayyaz, M., Razzaq, T., & Gul, S. (2022). Physisorption and chemisorption trends in surface modification of carbon black. *Surfaces and Interfaces*, 31, 102080. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102080>
- Baral, S. S., Das, N., Ramulu, T. S., Sahoo, S. K., Das, S. N., & Chaudhury, G. R. (2009). Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *salvinia cucullata* in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2), 1427-1435. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.127>
- Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G., & Martín-Lara, M. A. (2009). Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1), 886-893. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.082>
- Candela de Aroca, M. T. (2017). *Resolución de la estructura cristalina del paracetamol en base a la difracción de rayos X en polvo*.
- Cappelli, F., Longoni, O., Rigato, J., Rusconi, M., Sala, A., Fochi, I., Palumbo, M. T., Polesello, S., Roscioli, C., Salerno, F., Stefani, F., Bettinetti, R., & Valsecchi, S. (2022). Suspect screening of wastewaters to trace anti-COVID-19 drugs: Potential adverse effects on aquatic environment. *Science of The Total Environment*, 824, 153756. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153756>
- Carriazo, J. G., Saavedra, M. J., & Molina, M. F. (2010). Propiedades adsorptivas de un carbón activado y determinación de la ecuación de Langmuir empleando materiales de bajo costo. *Educación Química*, 21(3), 224-229. [https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(18\)30087-9](https://doi.org/10.1016/S0187-893X(18)30087-9)



- Chen, S., Yue, Q., Gao, B., Li, Q., Xu, X., & Fu, K. (2012). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. *Bioresource Technology*, 113, 114-120. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.110>
- Chong, Z. T., Soh, L. S., & Yong, W. F. (2023). Valorization of agriculture wastes as biosorbents for adsorption of emerging pollutants: Modification, remediation and industry application. *Results in Engineering*, 17, 100960. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100960>
- Cipriani-Avila, I., Molinero, J., Cabrera, M., Medina-Villamizar, E. J., Capparelli, M. V., Jara-Negrete, E., Pinos-Velez, V., Acosta, S., Andrade, D. L., Barrado, M., & Mogollón, N. G. S. (2023). Occurrence of emerging contaminants in surface water bodies of a coastal province in Ecuador and possible influence of tourism decline caused by COVID-19 lockdown. *Science of The Total Environment*, 866, 161340. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161340>
- Correa, F. G. (2010). *Síntesis y caracterización de materiales 12 inorgánicos para ser empleados como adsorbentes de metales tóxicos y de interés nuclear*.
- Cruz-Olivares, J., Pérez-Alonso, C., Barrera-Díaz, C., Ureña-Nuñez, F., Chaparro-Mercado, M. C., & Bilyeu, B. (2013). Modeling of lead (II) biosorption by residue of allspice in a fixed-bed column. *Chemical Engineering Journal*, 228, 21-27. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.101>
- Das, S., & Sarkar, S. (2016). Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution using Natural Adsorbents—Column Studies. *International Journal of Engineering Research and*, V5. <https://doi.org/10.17577/IJERTV5IS110270>
- de Luna, M. D. G., Murniati, Budianta, W., Rivera, K. K. P., & Arazo, R. O. (2017). Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents derived from cocoa pod husks. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1465-1474. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.018>
- Díaz-Angulo, J., Lara-Ramos, J., Mueses, M., Hernández-Ramírez, A., Li Puma, G., & Machuca-Martínez, F. (2020). Enhancement of the oxidative removal of diclofenac and of the TiO<sub>2</sub>

- rate of photon absorption in dye-sensitized solar pilot scale CPC photocatalytic reactors. *Chemical Engineering Journal*, 381, 122520. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122520>
- Diniz, V., & Rath, S. (2023). Adsorption of aqueous phase contaminants of emerging concern by activated carbon: Comparative fixed-bed column study and in situ regeneration methods. *Journal of Hazardous Materials*, 459, 132197. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132197>
- Dehghani, M. H., Karri, R. R., Tyagi, I., & Scholz, M. (Eds.). (2024). Index. In *Water, The Environment, and the Sustainable Development Goals* (pp. 455–475). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15354-9.00026-8>
- Duany-Timosthe, S., Arias-Lafargue, T., Bessy-Horrutiner, T., & Rodríguez-Heredia, D. (2022). *Bioadsorbentes no convencionales empleados en la remoción de metales pesados. Revisión*.
- Ejsmont, A., & Goscianska, J. (2023). Morphology controlled nitrogen-doped mesoporous carbon vehicles for sustained release of paracetamol. *Microporous and Mesoporous Materials*, 350, 112449. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112449>
- Esfandian, H., Samadi-Maybodi, A., Khoshandam, B., & Parvini, M. (2017). Experimental and CFD modeling of diazinon pesticide removal using fixed bed column with Cu-modified zeolite nanoparticle. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75, 164-173. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.03.024>
- Fernández, A. S. (2014). *Adsorbentes de bajo coste orientados a la separación y captura de CO2*.
- García-Rojas, N., Villanueva-Díaz, P., Campos-Medina, E., & Velázquez-Rodríguez, A. (2012). Análisis de la adsorción como método de pulimiento en el tratamiento de aguas residuales. *Quivera Revista de Estudios Territoriales*, 14(1), Article 1.
- García-Briones, A. R., Pico-Pico, B. F., & Jaimez, R. E. (2021). La cadena de producción del cacao en Ecuador: Resiliencia en los diferentes actores de la producción. *Novasinerгия*, 4(2), 152–172. <https://doi.org/10.37135/ns.01.08.10>

- González, J. R., Alcaraz, J. L. G., Angulo, G. V., Macías, A. A. M., Valdivieso, I. C., Rodríguez, J. R., & Martínez, R. R. (2015). Modelación del proceso de transferencia de masa en columnas de lecho fijo de la bioadsorción del  $\text{Cr(VI)}$  usando transformadas de Laplace. *Cultura Científica y Tecnológica*, 41, Article 41. <http://erevistas.uacj.mx/ojs/index.php/culcyt/article/view/283>
- Han, R., Zou, L., Zhao, X., Xu, Y., Xu, F., Li, Y., & Wang, Y. (2009). Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*, 149(1), 123-131. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.10.015>
- Hernández Rodríguez, E. A. (2018). *Tratamiento del ácido 2-[2-(2, 6-dicloroanilino) fenil] acético en Solución Acuosa Mediante Fotoelectroxidación con una Configuración DDB-DDB*.
- Hernández-Meléndez, O., Peydecastaing, J., Bárzana, E., Vaca-García, C., Hernández-Luna, M., & Borredon, M. E. (2009). Graft polymerization of wood sawdust and peat with ethylene carbonate. A novel method for the preparation of supports with enhanced mechanical properties to be used in biofiltration of organic vapors. *Bioresource Technology*, 100(2), 737-743. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.053>
- Huang, B., Liu, G., Wang, P., Zhao, X., & Xu, H. (2019). Effect of Nitric Acid Modification on Characteristics and Adsorption Properties of Lignite. *Processes*, 7(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/pr7030167>
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., & Ventura, F. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*, 45(3), 1432-1442. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.036>
- Iheanacho, O. C., Nwabanne, J. T., Obi, C. C., & Onu, C. E. (2021). Packed bed column adsorption of phenol onto corn cob activated carbon: Linear and nonlinear kinetics modeling. *South African Journal of Chemical Engineering*, 36, 80-93. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.02.003>

- Jang, J., & Lee, D. S. (2016). Enhanced adsorption of cesium on PVA-alginate encapsulated Prussian blue-graphene oxide hydrogel beads in a fixed-bed column system. *Bioresource Technology*, 218, 294-300. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.100>
- Juela, D., Vera, M., Cruzat, C., Astudillo, A., & Vanegas, E. (2022). A new approach for scaling up fixed-bed adsorption columns for aqueous systems: A case of antibiotic removal on natural adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*, 159, 953-963. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.046>
- Khan, N. A., López-Maldonado, E. A., Majumder, A., Singh, S., Varshney, R., López, J. R., Méndez, P. F., Ramamurthy, P. C., Khan, M. A., Khan, A. H., Mubarak, N. M., Amhad, W., Shamsuddin, S. Z. M., & Aljundi, I. H. (2023). A state-of-art-review on emerging contaminants: Environmental chemistry, health effect, and modern treatment methods. *Chemosphere*, 344, 140264. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140264>
- Kizito, S., Wu, S., Wandera, S. M., Guo, L., & Dong, R. (2016). Evaluation of ammonium adsorption in biochar-fixed beds for treatment of anaerobically digested swine slurry: Experimental optimization and modeling. *Science of The Total Environment*, 563-564, 1095-1104. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.149>
- Kumar, R., Qureshi, M., Vishwakarma, D. K., Al-Ansari, N., Kuriqi, A., Elbeltagi, A., & Saraswat, A. (2022). A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6, 100219. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100219>
- Lara, J., Tejada, C., Villabona, A., & Arrieta, A. (2016). Adsorción de plomo y cadmio en sistema continuo de lecho fijo sobre residuos de cacao. *Revista ION*, 29(2), 111–122. <https://doi.org/10.18273/revion.v29n2-2016009>
- Li, Y., Taggart, M. A., McKenzie, C., Zhang, Z., Lu, Y., Pap, S., & Gibb, S. (2019). Utilizing low-cost natural waste for the removal of pharmaceuticals from water: Mechanisms, isotherms and kinetics at low concentrations. *Journal of Cleaner Production*, 227, 88-97. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.081>

- Licona, K. P. M., Geaquinto, L., Nicolini, J. V., Figueiredo, N., Chiapetta, S., Habert, A. C., & Yokoyama, L. (2018). Nanofiltração e osmose inversa aplicada no tratamento de compostos farmacêuticos ativos em água sintética: Estudo dos mecanismos de rejeição. *blucher chemical engineering proceedings*, 387-391. <https://doi.org/10.5151/cobeq2018-PT.0112>
- Mansur, D., Tago, T., Masuda, T., & Abimanyu, H. (2014). Conversion of cacao pod husks by pyrolysis and catalytic reaction to produce useful chemicals. *Biomass and Bioenergy*, 66, 275-285. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.03.065>
- Maroto, M. S., & Cáceres, A. O. (2015). *El café, la cafeína y su relación con la salud y ciertas patologías*.
- Matějová, L., Bednárek, J., Tokarský, J., Koutník, I., Sokolová, B., & Cruz, G. J. F. (2022). Adsorption of the most common non-steroidal analgesics from aquatic environment on agricultural wastes-based activated carbons; experimental adsorption study supported by molecular modeling. *Applied Surface Science*, 605, 154607. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154607>
- McCabe, W., Smith, J., y Harriot, P. (2007). *Operaciones Unitarias de Ingeniería Química* (7ma edición). McGraw-Hill Interamericana.
- Mirghani, M. E. S., & Che Man, Y. B. (2003). A new method for determining gossypol in cottonseed oil by FTIR spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80(7), 625-628. <https://doi.org/10.1007/s11746-003-0749-2>
- Mohan, S., Singh, D. K., Kumar, V., & Hasan, S. H. (2017). Modelling of fixed bed column containing graphene oxide decorated by MgO nanocubes as adsorbent for Lead(II) removal from water. *Journal of Water Process Engineering*, 17, 216-228. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.03.009>
- Moran, M. (s. f.-a). Agua y saneamiento. *Desarrollo Sostenible*. Recuperado 8 de septiembre de 2023, de <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/water-and-sanitation/>

- Moran, M. (s. f.-b). Consumo y producción sostenibles. *Desarrollo Sostenible*. Recuperado 8 de septiembre de 2023, de <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/sustainable-consumption-production/>
- Nguyen, T. A. H., Ngo, H. H., Guo, W. S., Pham, T. Q., Li, F. M., Nguyen, T. V., & Bui, X. T. (2015). Adsorption of phosphate from aqueous solutions and sewage using zirconium loaded okara (ZLO): Fixed-bed column study. *Science of The Total Environment*, 523, 40-49. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.126>
- Nieto, J. M. L. (2011). *La química verde*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Noutsopoulos, C., Mamais, D., Mpouras, T., Kokkinidou, D., Samaras, V., Antoniou, K., & Gioldasi, M. (2014). The role of activated carbon and disinfection on the removal of endocrine disrupting chemicals and non-steroidal anti-inflammatory drugs from wastewater. *Environmental Technology*, 35(6), 698-708. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.846923>
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura: *Experiencia de Cacao Climáticamente Inteligente en Ecuador se presentó en la COP26 | FAO en Ecuador | Food and Agriculture Organization of the United Nations*. (2021). <https://www.fao.org/ecuador/noticias/detail-events/en/c/1455184/>
- Pájaro Castro, N. P., & Olivero Verbel, J. T. (2011). Química verde: Un nuevo reto. *Ciencia e ingeniería Neogranadina*, 21(2), 169-182.
- Pashaei, R., Dzingelevičienė, R., Putna-Nimane, I., Overlinge, D., Błaszczuk, A., & Walker, T. R. (2023). Acute toxicity of triclosan, caffeine, nanoplastics, microplastics, and their mixtures on *Daphnia magna*. *Marine Pollution Bulletin*, 192, 115113. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115113>
- Peñafiel, M. E., Matesanz, J. M., Vanegas, E., Bermejo, D., & Ormad, M. P. (2020). Corncobs as a potentially low-cost biosorbent for sulfamethoxazole removal from aqueous solution. *Separation Science and Technology*, 55(17), 3060-3071. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1673414>

- Popovic, A. L., Rusmirovic, J. D., Velickovic, Z., Kovacevic, T., Jovanovic, A., Cvijetic, I., & Marinkovic, A. D. (2021). Kinetics and column adsorption study of diclofenac and heavy-metal ions removal by amino-functionalized lignin microspheres. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 93, 302-314. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.10.006>
- Pua, F. ling, Sajab, M. S., Chia, C. H., Zakaria, S., Rahman, I. A., & Salit, M. S. (2013). Alkaline-treated cocoa pod husk as adsorbent for removing methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 460-465. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.012>
- Ramírez-Cando, L. J., Chicaiza Ramírez, S. E., Ramos López, A. D., Álvarez, C. I., Ramírez-Cando, L. J., Chicaiza Ramírez, S. E., Ramos López, A. D., & Álvarez, C. I. (2019). Detección de antibióticos betalactámicos, tetraciclinas y sulfamidas como contaminantes emergentes en los ríos San Pedro y Pita del cantón Rumiñahui. *LA GRANJA. Revista de Ciencias de la Vida*, 30(2), 88-102. <https://doi.org/10.17163/lgr.n30.2019.08>
- Ríos, D., Cubedo, M., & Ríos, M. (2013). Graphical study of reasons for engagement in physical activity in European Union. *SpringerPlus*, 2(1). <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-488>
- Samal, K., Mahapatra, S., & Hibzur Ali, M. (2022). Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health. *Energy Nexus*, 6, 100076. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100076>
- Schäfer, A. I., Akanyeti, I., & Semião, A. J. C. (2011). Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens. *Advances in Colloid and Interface Science*, 164(1), 100-117. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.09.006>
- Snyder, S. A., Wert, E. C., Rexing, D. J., Zegers, R. E., & Drury, D. D. (2006). Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater. *Ozone: Science & Engineering*, 28(6), 445-460. <https://doi.org/10.1080/01919510601039726>
- Takale, S. N. (2019). The Role and Applications of Green Chemistry for Achieving Sustainable Development. *World Journal of Pharmaceutical Research*.



- Tejada-Tovar, C. N., Villabona-Ortíz, A., Alvarez-Bajaire, G., Jattin-Torres, L., & Granados-Conde, C. (2017). Influencia de la altura del lecho sobre el comportamiento dinámico de columna de lecho fijo en la biosorción de mercurio. *TecnoLógicas*, 20(40), 71-81.
- Tejedor, J., Álvarez-Briceño, R., Guerrero, V. H., & Villamar-Ayala, C. A. (2023). Removal of caffeine using agro-industrial residues in fixed-bed columns: Improving the adsorption capacity and efficiency by selecting adequate physical and operational parameters. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103778. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103778>
- Tian, Y., Gao, B., Morales, V. L., Chen, H., Wang, Y., & Li, H. (2013). Removal of sulfamethoxazole and sulfapyridine by carbon nanotubes in fixed-bed columns. *Chemosphere*, 90(10), 2597-2605. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.010>
- Tubert, I., & Talanquer, V. (1997). Sobre adsorción. *Educación Química*, 8(4), Article 4. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.1997.4.66595>
- Vera, M., Juela, D. M., Cruzat, C., & Vanegas, E. (2021). Modeling and computational fluid dynamic simulation of acetaminophen adsorption using sugarcane bagasse. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105056. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105056>
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., & Velan, M. (2004). Removal of nickel(II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column. *Journal of Hazardous Materials*, 113(1), 223-230. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.06.014>
- Wang, Z., Hu, W., Kang, Z., He, X., Cai, Z., & Deng, B. (2019). Arsenate adsorption on iron-impregnated ordered mesoporous carbon: Fast kinetics and mass transfer evaluation. *Chemical Engineering Journal*, 357, 463-472. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.074>
- Wojcieszynska, D., Guzik, H., & Guzik, U. (2022). Non-steroidal anti-inflammatory drugs in the era of the Covid-19 pandemic in the context of the human and the environment. *Science of The Total Environment*, 834, 155317. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155317>



- Xiong, Y., Li, M., Jia, R., Zhou, L.-S., Fan, B.-H., Tang, J., Gai, L., Li, W., Lu, H.-Q., & Li, K. (2023). Polyethyleneimine/polydopamine-functionalized self-floating microspheres for caramel adsorption: Interactions and phenomenological mass transfer kinetics. *Separation and Purification Technology*, 313, 123315–123315. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123315>
- Yanala, S. R., & Pagilla, K. R. (2020). Use of biochar to produce reclaimed water for irrigation use. *Chemosphere*, 251, 126403. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126403>
- Yanan, C., Srour, Z., Ali, J., Guo, S., Taamalli, S., Fèvre-Nollet, V., da Boit Martinello, K., Georgin, J., Franco, D. S. P., Silva, L. F. O., Dotto, G. L., Erto, A., Louis, F., Bakali, A. E., & Sellaoui, L. (2023). Adsorption of paracetamol and ketoprofen on activated charcoal prepared from the residue of the fruit of Butiacapitate: Experiments and theoretical interpretations. *Chemical Engineering Journal*, 454, 139943. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139943>
- Zahmatkesh, S., Karimian, M., Pourhanasa, R., Ghodrati, I., Hajiaghahi-Keshteli, M., & Ismail, M. A. (2023). Wastewater treatment with algal based membrane bioreactor for the future: Removing emerging contaminants. *Chemosphere*, 335, 139134. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139134>
- Zambrano Mendoza, J. L., & Caviedes, M. (2022). *Estado actual de la producción de maíz en Ecuador*.
- Zhao, Y., Li, W., Liu, J., Huang, K., Wu, C., Shao, H., Chen, H., & Liu, X. (2017). Modification of garlic peel by nitric acid and its application as a novel adsorbent for solid-phase extraction of quinolone antibiotics. *Chemical Engineering Journal*, 326, 745-755. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.139>
- Zhou, Y., Zhang, L., & Cheng, Z. (2015). Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 739-762. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.10.023>
- Żur, J., Wojcieszńska, D., Hupert-Kocurek, K., Marchlewicz, A., & Guzik, U. (2018). Paracetamol – toxicity and microbial utilization. *Pseudomonas moorei* KB4 as a case study for exploring

degradation pathway. *Chemosphere*, 206, 192-202.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.179>