



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Química

“ESTUDIO DE LA CINÉTICA Y EL EQUILIBRIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN SOBRE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR Y ZURO DE MAÍZ DE LOS FÁRMACOS SULFAMETOXAZOL, DICLOFENACO Y CIPROFLOXACINA”

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

AUTORES:

Jessica Magaly Bermeo Piedra

CI: 0106303498

bermeo.p.jessica@gmail.com

Paúl Andrés Abril Durán

CI: 0105049449

paul.abrild@gmail.com

TUTORA:

Ing. María Eulalia Peñafiel Tenorio Mgt.

CI: 0102608197

CUENCA-ECUADOR

27-abril-2021



RESUMEN

Con el objetivo de estudiar el proceso de adsorción, tanto en proceso discontinuo como continuo, de los fármacos sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz, se aplicaron varios modelos cinéticos y de equilibrio a los datos experimentales previamente obtenidos por el Centro de Estudios Ambientales (CEA) de la Universidad de Cuenca.

Dentro del estudio en proceso discontinuo se estudió la cinética y el equilibrio. En el estudio de la cinética se aplicaron modelos de Pseudo-primer orden, Pseudo-segundo orden, Weber & Morris y Elovich. El modelo de Pseudo-Segundo orden se ajustó satisfactoriamente a los datos experimentales indicando que el proceso de adsorción de los tres fármacos sobre las dos biomásas presenta interacciones físico-químicas, por otra parte, los modelos de Weber & Morris y Elovich establecieron que la adsorción de los fármacos se da por difusión externa con heterogeneidad de los sitios activos en la superficie de los adsorbentes.

En el estudio de equilibrio las isothermas obtenidas muestran un comportamiento tipo L subgrupo 3 según la clasificación de Giles. Se aplicaron los modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Brunauer Emmett & Teller (BET), Temkin y Sips para el estudio de equilibrio. El modelo de BET presenta el mejor ajuste lineal describiendo la formación de multicapas. Los parámetros obtenidos para los modelos de Dubinin-Radushkevich, Temkin y Sips indican procesos físicos de adsorción con carácter exotérmico favorables para las dos biomásas. Los parámetros termodinámicos calculados muestran una adsorción espontánea con carácter exotérmico y con baja aleatoriedad en la interfase adsorbente/disolución.

Para describir el comportamiento en columna de lecho fijo del proceso de adsorción de los tres fármacos sobre bagazo de caña de azúcar, se calcularon los parámetros cinéticos, en donde al trabajar a un caudal de $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ se obtiene mayor rendimiento de la columna debido a la menor velocidad lineal y mayor tiempo de contacto. Los modelos cinéticos que se aplicaron son Bohart-Adams, Yoon-Nelson, Thomas, Dosis-Respuesta y BDST. El modelo de Dosis-Respuesta presenta el mejor ajuste para la representación de la curva de ruptura. Los coeficientes de transferencia de masa calculados son bajos lo que indica una baja transferencia de los fármacos en la interfase sólido-líquido.

Palabras claves: Tanque agitado. Columna de lecho fijo. Sulfametoxazol. Ciprofloxacina. Diclofenaco. Bagazo de caña de azúcar. Zuro de maíz.



ABSTRACT

In order to study the adsorption process, both in discontinuous and continuous processes, of the drugs sulfamethoxazole, ciprofloxacin and diclofenac on sugarcane bagasse and corn cob, several kinetic and equilibrium models were applied to the previously obtained experimental data by the Center for Environmental Studies (CEA) of the University of Cuenca.

Within the discontinuous process study, kinetics and equilibrium were studied. In the study of kinetics, Pseudo-first order, Pseudo-second order, Weber & Morris and Elovich models were applied. The Pseudo-Second order model was satisfactorily adjusted to the experimental data indicating that the adsorption process of the three drugs on the two biomasses presents physical-chemical interactions. On the other hand, the Weber & Morris and Elovich models established that adsorption of drugs occurs by external diffusion with heterogeneity of the active sites on the surface of the adsorbents.

In the equilibrium study, the isotherms obtained show a subgroup 3 type L behavior according to Giles' classification. Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Brunauer Emmett & Teller (BET), Temkin and Sips models were applied for the equilibrium study. The BET model presents the best linear fit describing the formation of multilayers. The parameters obtained for the Dubinin-Radushkevich, Temkin and Sips models indicate physical adsorption processes with an exothermic character that are favorable for the two biomasses. The calculated thermodynamic parameters show spontaneous adsorption with exothermic character and with low randomness at the adsorbent / dissolution interface.

To describe the behavior in a fixed-bed column of the adsorption process of the three drugs on sugarcane bagasse, the kinetic parameters were calculated, where when working at a flow rate of 2 cm³ / min, a higher performance of the column is obtained due to at the lowest linear speed and longest contact time. The kinetic models that were applied are Bohart-Adams, Yoon-Nelson, Thomas, Dose-Response and BDST. The Dose-Response model presents the best fit for the representation of the breakdown curve. The calculated mass transfer coefficients are low indicating low drug transfer at the solid-liquid interface.

Keywords: Agitated tank. Fixed bed column. Sulfamethoxazole. Ciprofloxacin. Diclofenac. Sugarcane bagasse. Corn cob.



ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN 1

ABSTRACT 2

ÍNDICE DE CONTENIDOS 3

ÍNDICE DE FIGURAS..... 6

ÍNDICE DE TABLAS 10

CLÁUSULA DE LICENCIA Y AUTORIZACIÓN PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL 12

CLÁUSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL..... 13

DEDICATORIA 14

AGRADECIMIENTOS..... 17

LISTA DE ABREVIATURAS 18

INTRODUCCIÓN 19

OBJETIVOS 21

 Objetivo General. 21

 Objetivos Específicos..... 21

CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO..... 22

 1.1. Adsorción 22

 1.2. Procesos de adsorción..... 22

 1.2.1. Proceso por lotes en tanque agitado..... 22

 1.2.2. Proceso en columnas de lecho fijo..... 23

 1.3. Tipos de adsorción 23

 1.3.1. Adsorción física (Fisisorción)..... 23

 1.3.2. Adsorción química (Quimisorción) 23

 1.4. Cinética de adsorción en proceso discontinuo 24

 1.4.1. Modelo de Pseudo-primero orden 25

 1.4.2. Modelo de Pseudo-segundo orden 25

 1.4.3. Modelo de Weber y Morris 25

 1.4.4. Modelo de Elovich..... 26

 1.5. Equilibrio de adsorción..... 26

 1.5.1. Isotherma de Langmuir 29

 1.5.2. Isotherma de Freundlinch 29



1.5.3.	Isoterma de Brunauer Emmett and Teller (BET)	29
1.5.4.	Isoterma de Dubinin-Radushkevich	29
1.5.5.	Isoterma de Sips	30
1.5.6.	Isoterma de Temkin	30
1.6.	Cinética de adsorción en proceso continuo.	31
1.6.1.	Modelo de Adams-Bohart.....	32
1.6.2.	Modelo de Yoon-Nelson	32
1.6.3.	Modelo de Thomas	32
1.6.4.	Modelo de Dosis-Respuesta	32
1.6.5.	Modelo Bed-depth/service time BDST	33
1.7.	Estudio termodinámico.....	33
1.8.	Coeficiente de transferencia de masa	34
1.8.1.	Correlaciones para el coeficiente de transferencia de masa.....	34
1.9.	Biosorbentes	36
1.9.1.	Bagazo de caña de azúcar.....	37
1.9.2.	Zuro de maíz	37
1.10.	Contaminantes emergentes	37
1.10.1.	Productos farmacéuticos.....	38
1.10.2.	Características y usos de los fármacos seleccionados para este estudio	38
1.10.1.1.	Sulfametoxazol.....	38
1.10.1.2.	Ciprofloxacina.....	39
1.10.1.3.	Diclofenaco.....	40
CAPÍTULO II: METODOLOGÍA.....		41
2.1.	Modelos matemáticos seleccionados para el estudio de adsorción en proceso discontinuo y continuo.....	41
2.2.	Análisis y clasificación de datos	43
2.3.	Modelación de los datos y obtención de curvas.....	44
2.3.1.	Modelación de los datos experimentales en proceso discontinuo	44
2.3.1.1.	Estudio cinético	44
2.3.1.1.1.	Modelo de Pseudo-primer orden	44
2.3.1.1.2.	Modelo de Pseudo-segundo orden.....	45
2.3.1.1.3.	Modelo de Weber y Morris	45
2.3.1.1.4.	Modelo de Elovich.....	46
2.3.1.2.	Estudio del equilibrio	47
2.3.1.2.1.	Isoterma de Langmuir	47
2.3.1.2.2.	Isoterma de Freundlinch	47
2.3.1.2.3.	Isoterma de BET	48



2.3.1.2.4.	Isoterma de Dubinin-Radushkevich.....	49
2.3.1.2.5.	Isoterma de Sips	49
2.3.1.2.6.	Isoterma de Temkin	50
2.3.1.3.	Estudio Termodinámico.....	51
2.3.2.	Modelación de los datos experimentales en proceso continuo	52
2.3.2.1.	Estudio cinético	52
2.3.2.1.1.	Modelo de Adams-Bohart	52
2.3.2.1.2.	Modelo de Yoon-Nelson.....	53
2.3.2.1.3.	Modelo de Thomas	54
2.3.2.1.4.	Modelo de Dosis-Respuesta.....	55
2.3.2.1.5.	Modelo Bed-depth/service time BDST.....	55
CAPÍTULO III:	ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	58
3.1.	Estudio de la adsorción en proceso discontinuo de sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz.	58
3.1.1.	Cinética de adsorción	58
3.1.2.	Isoterma de adsorción en el equilibrio.....	67
3.1.3.	Estudio termodinámico	75
3.2.	Estudio de la adsorción en proceso continuo de sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre bagazo de la caña de azúcar.....	78
3.2.1.	Coeficiente de transferencia de masa.....	88
3.3.	Análisis comparativo del proceso de adsorción en proceso discontinuo sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz.	90
3.4.	Análisis comparativo del proceso de adsorción en proceso continuo sobre bagazo de caña de azúcar.....	90
CONCLUSIONES	91
RECOMENDACIONES	93
BIBLIOGRAFÍA	94
ANEXO N°1 GRÁFICAS LINEALIZADAS DE LOS MODELO APLICADOS AL ESTUDIO CINÉTICO EN PROCESO DISCONTINUO	101
ANEXO N°2 GRÁFICAS LINEALIZADAS DE LOS MODELOS APLICADOS PARA EL ESTUDIO DE EQUILIBRIO EN PROCESO DISCONTINUO	105
ANEXO N° 3 GRÁFICAS LINEALIZADAS DE LOS MODELOS DE CURVAS DE RUPTURA APLICADOS EN EL ESTUDIO DE LA ADSORCION EN PROCESO CONTINUO	123



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de adsorción. 22

Figura 2. Mecanismo de difusión del adsorbato. Tomado de (Asenjo, 2014)..... 24

Figura 3. Clasificación de las Isotermas según la IUPAC. Tomado de (Velasco S. d., 2014). 26

Figura 4. Clasificación de las isotermas de adsorción en disolución, según Giles y Smith. Tomado de (Asenjo, 2014). 27

Figura 5. Curva de ruptura típica del carbón activado, mostrando el movimiento de la zona de transferencia de masa (ZTM). Tomado de (Bermejo, 2016) 31

Figura 9. Curvas de los modelos cinéticos aplicados a la adsorción de SFX sobre BCA (a) y ZM (b). 59

Figura 10. Curvas de los modelos cinéticos aplicados a la adsorción de CPX sobre BCA(a) y ZM (b). 60

Figura 11. Curvas de los modelos cinéticos aplicados a la adsorción de DNF sobre BCA (a) y ZM (b). 62

Figura 12. Ajuste de los datos experimentales de los fármacos SMX, CPX y DFN al modelo de Pseudo segundo orden, sobre BCA (a) y ZM (b). 63

Figura 13. Modelo linealizado de Weber y Morris aplicado sobre la adsorción de SMX sobre BCA (a) y ZM (b). 65

Figura 14. Curvas de equilibrio a las temperaturas de 20, 30 y 40 °C para: SMX en BCA (a), CPX en BCA (b), DFN en BCA (c), SMX en ZM (d), CPX en ZM (e) y DFN en ZM (f). 67

Figura 15. Ajuste del modelo de BET, en la adsorción del SMX sobre BCA (a) y ZM (b) a 20, 30 y 40 °C. 69

Figura 16. Ajuste del modelo de BET, en la adsorción de CPX sobre BCA (a) y ZM (b) a 20, 30 y 40 °C. 71

Figura 17. Ajuste del modelo de BET, en la adsorción del DFN sobre BCA (a) y ZM (b) a 20 °C. 73

Figura 18. Curvas de ruptura para SMX (a), CPX (b), DFN (c) a los caudales de 2, 3 y 4 cm³ /min 78

Figura 19. Curvas de ruptura de los modelos cinéticos aplicados en la adsorción de SMX sobre BCA a 2 cm³/min (a), 3cm³/min (b) y 4cm³/min (c). 81



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Figura 20. Curvas de ruptura de los modelos cinéticos en la adsorción de CPX sobre BCA a 2 cm ³ /min (a), 3 cm ³ /min (b) y 4 cm ³ /min (c).	83
Figura 21. Curvas de ruptura de los modelos cinéticos en la adsorción de DFN sobre BCA a 2 cm ³ /min (a), 3 cm ³ /min (b) y 4 cm ³ /min (c).	85
Figura A1. Gráficas linealizadas del modelo cinético de Pseudo-primer orden en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM.....	101
Figura A2. Gráficas linealizadas del modelo de Pseudo-segundo orden en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM.....	102
Figura A3. Gráficas linealizadas del modelo de Weber & Morris en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM.....	103
Figura A4. Gráficas linealizadas del modelo de Elovich en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM.	104
Figura A5. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Langmuir en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 20 °C.	105
Figura A6. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Langmuir en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 30 °C.	106
Figura A7. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Langmuir en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 40 °C.	107
Figura A8. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Freundlich en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 20 °C.	108
Figura A9. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Freundlich en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 30 °C.	109
Figura A10. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Freundlich en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 40 °C.	110
Figura A11. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de BET en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 20 °C.	111
Figura A12. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de BET en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 30 °C.	112
Figura A13. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de BET en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 40 °C.	113
Figura A14. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Dubinin Radushkevich en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 20 °C.	114



Figura A15. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Dubinin Radushkevich en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 30 °C. 115

Figura A16. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Dubinin Radushkevich en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 40 °C. 116

Figura A17. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Sips en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 20 °C. 117

Figura A15. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Sips en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 30 °C. 118

Figura A16. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Sips en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 40 °C. 119

Figura A17. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Temkin en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 20 °C. 120

Figura A18. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Temkin en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 30 °C. 121

Figura A19. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Temkin en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 40 °C. 122

Figura A20. Gráficas linealizadas del modelo de Bohart-Adams aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 2 cm³/min. 123

Figura A21. Gráficas linealizadas del modelo de Bohart-Adams aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 3 cm³/min. 124

Figura A22. Gráficas linealizadas del modelo de Bohart-Adams aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 4 cm³/min. 124

Figura A23. Gráficas linealizadas del modelo de Yoon-Nelson aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 2 cm³/min. 125

Figura A24. Gráficas linealizadas del modelo de Yoon-Nelson aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 3 cm³/min. 125

Figura A25. Gráficas linealizadas del modelo de Yoon-Nelson aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 4 cm³/min. 126

Figura A26. Gráficas linealizadas del modelo de Thomas aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 2 cm³/min..... 127

Figura A28. Gráficas linealizadas del modelo de Thomas aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 4 cm³/min..... 128



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Figura A29. Gráficas linealizadas del modelo de Dosis-respuesta aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 2 cm ³ /min.	129
Figura A31. Gráficas linealizadas del modelo de Dosis-respuesta aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 4 cm ³ /min.	130
Figura A32. Gráficas linealizadas del modelo de BDST aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 2cm ³ /min.....	131
Figura A34. Gráficas linealizadas del modelo de BDST aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 4 cm ³ /min.....	132



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ecuaciones empíricas en función de números adimensionales empleadas para determinar los coeficientes de transferencia de masa. 36

Tabla 2. Tasas de excreción humana de algunos fármacos. Fuente: (Luo at al, 2014).
..... 38

Tabla 3. Fuentes de los modelos seleccionados para el estudio cinético de la adsorción en proceso discontinuo..... 41

Tabla 4. Fuentes de los modelos seleccionados para el estudio de equilibrio de la adsorción en proceso discontinuo..... 41

Tabla 5. Fuentes de las ecuaciones seleccionadas para el estudio termodinámico de la adsorción en proceso discontinuo..... 42

Tabla 6. Fuentes de los modelos seleccionados para el estudio cinético de la adsorción en proceso continuo. 42

Tabla 7. Fuentes de las ecuaciones seleccionadas para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa de la adsorción en proceso continuo. 43

Tabla 8. Condiciones experimentales del proceso de adsorción en taque agitado para el estudio cinético. 43

Tabla 9. Condiciones experimentales del proceso de adsorción en taque agitado para el estudio del equilibrio 43

Tabla 10. Condiciones experimentales del proceso de adsorción en columna de lecho fijo para el estudio cinético de adsorción sobre el BCA..... 44

Tabla 11. Datos de la cinética de adsorción sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz..... 58

Tabla 12. Parámetros de los modelos cinéticos, aplicados a la adsorción de SMX sobre BCA y ZM..... 59

Tabla 13. Parámetros de los modelos cinéticos, aplicados a la adsorción de ciprofloxacina sobre BCA y ZM. 61

Tabla 14. Parámetros de los modelos cinéticos, aplicados a la adsorción de Diclofenaco sobre BCA y ZM..... 62

Tabla 15. Parámetros de los modelos de las isothermas, aplicados a la adsorción de SMX sobre BCA Y ZM a 20, 30 y 40 °C..... 68



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Tabla 16. Parámetros de los modelos de las isothermas, aplicados a la adsorción de CPX sobre BCAY ZM a 20, 30 y 40 °C.....	70
Tabla 17. Parámetros de los modelos de las isothermas, aplicados a la adsorción de DFN sobre BCAY ZM a 20, 30 y 40 °C.....	72
Tabla 18. Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de SFX, CPX y DFN sobre BCA.....	75
Tabla 19. Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de SFX, CPX y DFN sobre ZM.....	77
Tabla 20. Parámetros obtenidos a partir de las curvas de ruptura.	79
Tabla 21. Parámetros cinéticos de los modelos de curvas de ruptura aplicados a la adsorción de SMX sobre BCA.....	80
Tabla 22. Parámetros cinéticos de los modelos de curvas de ruptura aplicados a la adsorción de CPX sobre BCA.	82
Tabla 23. Parámetros cinéticos de los modelos de curvas de ruptura aplicados a la adsorción de DFN sobre BCA.	84
Tabla 24. Tiempos experimentales y calculados para la adsorción del 50% de los fármacos sobre BCA aplicando el modelo de Yoon-Nelson.....	86
Tabla 25. Tiempos de ruptura experimentales y calculados, para el SMX, a partir del modelo de BDST a la altura de operación y otras nuevas alturas.	87
Tabla 26. Parámetros para determinar el coeficiente de transferencia de masa en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA.....	88



CLÁUSULA DE LICENCIA Y AUTORIZACIÓN PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL

Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio Institucional

Jessica Magaly Bermeo Piedra en calidad de autor/a y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "ESTUDIO DE LA CINÉTICA Y EL EQUILIBRIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN SOBRE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR Y ZURO DE MAÍZ DE LOS FÁRMACOS SULFAMETOXAZOL, DICLOFENACO Y CIPROFLOXACINA", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

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

Cuenca, 27 de abril de 2021.

Jessica Magaly Bermeo Piedra
C.I. 0106303498



Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio Institucional

Paúl Andrés Abril Durán en calidad de autor/a y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "ESTUDIO DE LA CINÉTICA Y EL EQUILIBRIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN SOBRE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR Y ZURO DE MAÍZ DE LOS FÁRMACOS SULFAMETOXAZOL, DICLOFENACO Y CIPROFLOXACINA", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

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

Cuenca, 27 de abril de 2021.

Paúl Andrés Abril Durán
C.I. 0105049449



CLÁUSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL

Cláusula de Propiedad Intelectual

Jessica Magaly Bermeo Piedra, autor/a del trabajo de titulación "ESTUDIO DE LA CINÉTICA Y EL EQUILIBRIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN SOBRE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR Y ZURO DE MAÍZ DE LOS FÁRMACOS SULFAMETOXAZOL, DICLOFENACO Y CIPROFLOXACINA", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor/a.

Cuenca, 27 de abril de 2021.

Jessica Magaly Bermeo Piedra

C.I: 0106303498



Cláusula de Propiedad Intelectual

Paúl Andrés Abril Durán, autor/a del trabajo de titulación "ESTUDIO DE LA CINÉTICA Y EL EQUILIBRIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN SOBRE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR Y ZURO DE MAÍZ DE LOS FÁRMACOS SULFAMETOXAZOL, DICLOFENACO Y CIPROFLOXACINA", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor/a.

Cuenca, 27 de abril de 2021.

Paúl Andrés Abril Durán

C.I: 0105049449



DEDICATORIA

A mi mamá Carmen Piedra y a mi abuelita Etelvina Gualpa por su amor, su apoyo incondicional, tanto en mi formación académica como en cada decisión que he tomado en mi vida, por sus enseñanzas, sus valores y su ejemplo que han hecho de mi la persona que soy en la actualidad. A mi hermana y demás familiares que son lo mejor y más valioso que Dios me ha dado y en especial a mi abuelito Ángel Piedra quien fue mi pilar y mi mayor motivación para luchar por este sueño universitario y ahora desde el cielo sigue guiándome y cuidándome.

Jessica

Dedico este trabajo de manera especial a mis padres Juan y Marcia, por toda la dedicación, el esfuerzo, el apoyo y al cariño que me han dado, muchos de mis logros se los debo a ustedes entre los que se incluye este. A mis hermanas Cris y Diana por el apoyo y a mi soporte y compañera Erika por haberme apoyado y compartido muchos momentos importantes en mi vida.

Paúl



AGRADECIMIENTOS

Queremos dar nuestro sincero reconocimiento y gratitud:

A nuestra tutora la Ingeniera María Eulalia Peñafiel ya que gracias a su compromiso, dedicación y sobre todo por el conocimiento que nos fue impartido, se concluyó satisfactoriamente el presente trabajo de titulación.

A la Ing. Diana Brazales por la compañía y el apoyo brindado.

A quienes conforman el Centro de Estudios Ambientales (CEA) de la Universidad de Cuenca por brindarnos los datos experimentales obtenidos en estudios previos, los cuales son la base para la elaboración de este proyecto.

A nuestros docentes quienes a lo largo de nuestra carrera universitaria nos impartieron sus conocimientos y nos formaron para la vida profesional.

Jessica y Paúl



LISTA DE ABREVIATURAS

BCA	Bagazo de caña de azúcar
ZM	Zuro de Maíz
SMX	Sulfametoxazol
CPX	Ciprofloxacina
DFN	Diclofenaco
BET	Brunauer Emmett & Teller
ECM	Error cuadrático medio
Q	Caudal volumétrico
C	Concentración de soluto en la fase líquida
Co	Concentración inicial
Ce	Concentración de equilibrio en la fase líquida
ΔG	Energía de Gibbs.
ΔH	Variación de entalpía del estado activado de la adsorción
ΔS	Variación de entropía del estado activado de la adsorción



INTRODUCCIÓN

La adsorción es una operación unitaria básica de la ingeniería química que consiste en la transferencia de materia desde un fluido (gas o líquido) hasta una superficie sólida, y es uno de los procesos comúnmente empleado en el tratamiento de aguas contaminadas, debido a que facilita la eliminación de compuestos orgánicos presentes en bajas concentración, que son difíciles de retirar por otros métodos, como metales pesados, colorante y contaminantes emergentes (McCabe & Smith, 1981; Valladares et al, 2016). El contacto entre la solución y el adsorbente puede llevarse en equipos de contacto discontinuo (tanque agitado) o en contacto continuo (columnas).

Los experimentos en discontinuo se utilizan ampliamente para evaluar la capacidad de adsorción de sólidos, la influencia de algunas variables en el proceso y normalmente son usados para determinar las isothermas de equilibrio y la cinética del proceso (Gómez, Gómez, & Santa, 2018).

En la actualidad, existen varias ecuaciones que describen la cinética y las condiciones de equilibrio del proceso que pueden probarse para determinar su aplicabilidad según el caso. Algunas de las ecuaciones se han deducido de consideraciones teóricas, otras de empíricas. Entre las más aplicadas están los modelos de Pseudo primer y segundo orden para la cinética y los de Langmuir y Freundlich para describir las isothermas de equilibrio.

Sin embargo, existen un sinnúmero de otros modelos cinéticos y de equilibrio que han sido desarrollados para describir los procesos de adsorción como los modelos de Elovich, Weber y Morris o Difusión intraparticular para el estudio cinético y los modelos de Temkin y Dubinin - Radushkevich para el estudio del equilibrio.

Los modelos de Elovich y Difusión intraparticular, a diferencia de los modelos de Pseudo primer y segundo orden, permiten estudiar la cinética y entender el mecanismo con el que se realiza el proceso de adsorción. El modelo de Temkin es empleado para describir la viabilidad y el carácter espontáneo de un proceso de adsorción. El modelo de Dubinin - Radushkevich permite conocer la naturaleza del proceso de adsorción en base al cálculo de la energía promedio de adsorción, diferenciándose de los modelos de Langmuir y Freundlich por un estudio más detallado del proceso (Vilchis, 2013).

La forma de contacto en continuo es la más común en aplicaciones industriales y generalmente se realiza sobre columnas de lecho fijo. En este tipo de proceso, el líquido fluye a una velocidad constante sobre un lecho fijo del sólido adsorbente colocado en



UNIVERSIDAD DE CUENCA

un recipiente tubular, que se ve influenciado por ciertos parámetros como la altura del lecho y el área superficial del material adsorbente. De igual manera, existen varios modelos que permiten describir el proceso y que son la base para un proceso de escalado.

Los modelos más utilizados para describir el proceso de adsorción en lecho fijo son: Thomas, Adams Bohart, Yoon-Nelson, existiendo otros modelos que también ayudan a describir en proceso en función de otros parámetros como los modelos de Dosis-Respuesta y BDST.

Por lo que el estudio de esta operación unitaria y el conocimiento y aplicabilidad de los diferentes modelos propuestos es la base del estudio de materiales adsorbentes, así como del desarrollo de nuevos procesos de eliminación de contaminantes a nivel de laboratorio y su posterior aplicabilidad a escala industrial.

El Centro de estudios ambientales de la Universidad de Cuenca (CEA) ha estudiado en los últimos 3 años los procesos de adsorción de fármacos sobre residuos vegetales como el bagazo de caña de azúcar y el zuro de maíz y cuenta con gran cantidad de datos experimentales tanto en el proceso en continuo como discontinuo que permiten realizar el estudio del proceso de adsorción y de los modelos matemáticos propuestos en la literatura para conocer su aplicabilidad y su efectividad en la descripción de los procesos de adsorción.

Este trabajo pretende aplicar varios modelos cinéticos, de equilibrio y termodinámicos en los procesos de adsorción en continuo y discontinuo para: 1) discutir las semejanzas y diferencias que se presentan entre ellos y, 2) analizar las respuestas de cada uno y su forma de describir el proceso.



OBJETIVOS

Objetivo General.

Estudiar y modelar la adsorción de los fármacos sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz en procesos continuo y discontinuo.

Objetivos Específicos.

- Aplicar diferentes modelos para el estudio de la cinética y equilibrio del proceso de adsorción de fármacos sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz en un proceso discontinuo.
- Modelar las curvas de ruptura de la adsorción de fármacos en columnas de lecho fijo rellenas de bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz.
- Comparar los modelos estudiados y determinar el mejor modelo que se ajuste al proceso de adsorción tanto para tanque agitado como en columna de lecho fijo.

CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO

1.1. Adsorción

La adsorción es una operación unitaria básica de la Ingeniería Química muy usada para eliminación de contaminantes en agua. Se caracteriza por el aumento o enriquecimiento de un determinado compuesto de una fase fluida en la superficie de un sólido, este enriquecimiento crea una fase intermedia llamada interfase (Castelló, 2017).

El compuesto que se concentra en la interfase se denomina adsorbato, mientras que la superficie sobre la que se produce la acumulación se denomina adsorbente.

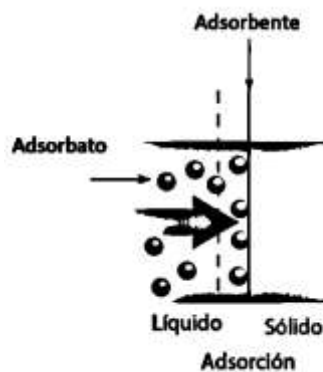


Figura 1. Proceso de adsorción.

El fenómeno de la adsorción se debe a fuerzas presentes en la superficie del adsorbente. Estas fuerzas son de la misma naturaleza que las que existen en el seno de un líquido o de un sólido, y se originan por el desequilibrio de fuerzas existentes en la superficie del bioadsorbente, generando una fuerza de atracción capaz de fijar moléculas sobre la misma (Húmpola, 2013).

1.2. Procesos de adsorción

1.2.1. Proceso por lotes en tanque agitado

Es uno de los sistemas más sencillos para llevar a cabo procesos de adsorción, consta de un recipiente o tanque, en donde, se pone en contacto una cantidad determinada de adsorbente con la disolución que contiene el adsorbato, manteniéndolo en suspensión mediante agitación constante durante el tiempo y a la temperatura necesarios para alcanzar el equilibrio. Una vez alcanzado el equilibrio se separa mediante filtración la disolución del sólido adsorbente (Iranzo, 2015). Los estudios de adsorción por lotes (discontinuos) son generalmente utilizados para el estudio de la cinética y el equilibrio con el fin de analizar algunos parámetros que influyen en el proceso (Castellar, Cardozo, Suarez, & Vega, 2013).



1.2.2. Proceso en columnas de lecho fijo

El proceso de adsorción en columnas de lecho fijo consiste en hacer fluir a través de un lecho, a una velocidad constante, una solución contaminada con adsorbato, de tal manera que conforme avanza el tiempo las partículas sólidas del adsorbente, retienen los componentes de la solución (adsorbato) que se desean separar (Rodríguez, 2016). De acuerdo con (Castellar et al, 2013) los estudios de adsorción en columnas de lecho fijo, a diferencia de los procesos de adsorción por lotes, no funcionan bajo condiciones de equilibrio. Esto se debe a que constantemente la columna es alimentada por la disolución que contiene al adsorbato, de forma que constantemente entre la fase líquida que contiene al adsorbato y la fase sólida del bioadsorbente se genera un proceso de transferencia de masa.

1.3. Tipos de adsorción

Considerando la naturaleza de las fuerzas que provocan el proceso de adsorción generalmente se distingue dos tipos de adsorción:

1.3.1. Adsorción física (Fisorción)

Se debe principalmente a fuerzas de atracción electrostática o fuerzas de Van der Waals que se generan entre la unión del adsorbato y la superficie del adsorbente. Las moléculas adsorbidas están débilmente ligadas a la superficie, por lo que tanto el adsorbato como el adsorbente conservan su individualidad. Es una reacción reversible no específica, que en general, progresa hasta la formación de multicapas presentando bajos valores de calor de adsorción en comparación con los valores de calor de vaporización generado por el adsorbato puro (Húmpola, 2013; Pino, 2011).

1.3.2. Adsorción química (Quimisorción)

Según (Home, Hand, Crittenden, Trussell, & Tchobanoglous, 2012) la adsorción química o quimisorción es un fenómeno irreversible en el cual las moléculas adsorbidas en el adsorbato reaccionan químicamente con la superficie del adsorbente para formar verdaderos enlaces químicos (enlace covalente o enlace iónico). Al contrario de lo que ocurre en la fisorción, la quimisorción es específica, teniendo lugar en sitios determinados que se denominan centros activos. Debido a que en la quimisorción se producen verdaderos enlaces químicos, los calores de adsorción son del mismo orden de magnitud que los de las reacciones químicas, entre 83.6 y 418 kJ/mol (Húmpola, 2013). Además, es un proceso activado, lo que provoca que se favorezca con el aumento de la temperatura al contrario de la fisorción que se incrementa a medida que la temperatura disminuye.

1.4. Cinética de adsorción en proceso discontinuo

Según (Worch, 2012) el avance en el tiempo del proceso de adsorción se denomina cinética de adsorción, es decir, la cinética de adsorción estudia la rapidez con la que ocurre el proceso de adsorción. Esta velocidad, se ve limitada por los procesos de transferencia de masa que se dan en la superficie del adsorbente, dependiendo así del transporte externo y/o la difusión intraparticular de las moléculas del adsorbato presentes en la disolución hacia los centros activos de la superficie de los poros de las partículas del adsorbente (Santiago, 2015). La cinética de adsorción ayuda a comprender los mecanismos de transferencia de masa y las etapas limitantes del proceso. Según (Asenjo, 2014) las etapas consecutivas que se distinguen en un proceso de adsorción en un sistema sólido-líquido son:

- Difusión externa** del adsorbato desde el seno de la disolución hasta la superficie externa de las partículas del adsorbente.
- Difusión interna** del adsorbato, el cual, migra a través de la red porosa del sólido desde la superficie externa del adsorbente hasta los centros activos de adsorción. Existen dos mecanismos de difusión interna del adsorbato: molecular ordinaria y superficial.
- Adsorción** de las moléculas sobre la superficie de los poros internos del adsorbente (sitios activos).

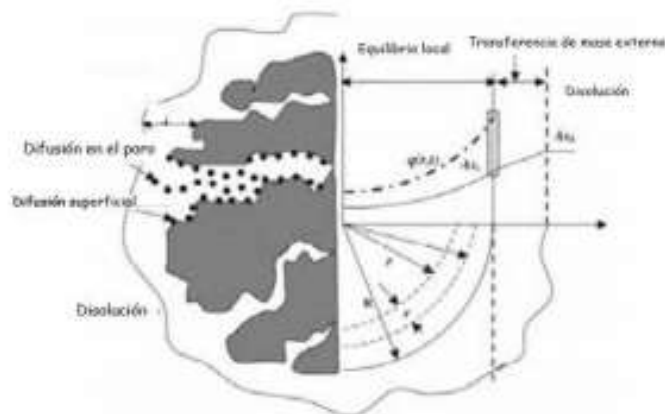


Figura 2. Mecanismo de difusión del adsorbato. Tomado de (Asenjo, 2014).

Los modelos cinéticos permiten estudiar la cinética de adsorción describiendo el progreso desde el inicio del contacto del soluto con el adsorbente hasta que alcanza el equilibrio. Como ya se ha mencionado anteriormente, la literatura describe varios modelos cinéticos que permiten estudiar el proceso de adsorción. A continuación, se



detallan las características y fundamentos en los cuales se basan algunos de los modelos cinéticos usados en procesos discontinuos de adsorción.

1.4.1. Modelo de Pseudo-primer orden

Este modelo propuesto por Lagergren, presenta un mecanismo de adsorción semejante a una de reacción química de primer orden donde, la diferencia de concentraciones entre el soluto adsorbido en el equilibrio y el soluto adsorbido a un tiempo determinado es la fuerza impulsadora (Sánchez, 2015). La constante de velocidad no depende de la concentración, no obstante, es común que en los procesos experimentales la constante de velocidad presente cierta dependencia con la concentración, por lo que se ha modificado este modelo.

1.4.2. Modelo de Pseudo-segundo orden

De manera similar al modelo anterior, el modelo de Pseudo-segundo orden desarrollado por Ho y McKay, relaciona el mecanismo de adsorción con una reacción química, pero de segundo orden, en donde la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y la velocidad de adsorción es controlada por procesos fisicoquímicos (Menéndez & Santamaría, 2016).

1.4.3. Modelo de Weber y Morris

Según (Pinzón & Vera, 2009) el modelo cinético de difusión intraparticular propuesto por Weber y Morris supone que el material adsorbente posee una estructura porosa homogénea, por lo que el transporte del soluto se da a través de la estructura interna de los poros. Mediante el modelo de Weber y Morris se puede comprender el mecanismo como se desarrolla el proceso de adsorción, de tal manera que si la gráfica de la cantidad de adsorbato retenido (qt) frente a la raíz cuadrada del tiempo ($t^{0.5}$) conduce a una línea recta que corta en el origen, la difusión intraparticular será la única limitante de la velocidad del proceso de adsorción. De no ser el caso, existen otros mecanismos involucrados que junto con la difusión intraparticular limitan la velocidad (Vasco & Betancur, 2014). En las gráficas resultantes de la linealización del modelo de Weber y Morris se pueden distinguir comúnmente dos regiones. En la primera región (adsorción instantánea) el adsorbato se dirige a la superficie externa del adsorbente. En la segunda región (adsorción gradual) el adsorbato se dirige dentro de los poros del adsorbente dándose una difusión intraparticular. En algunos casos se da una tercera región que representa el equilibrio final de la difusión intraparticular que empieza a disminuir debido a la baja concentración del soluto (Murillo, Girardo, & Moreno, 2011).



1.4.4. Modelo de Elovich

Este modelo supone la heterogeneidad de los sitios activos y, por ende, energías de activación diferentes para cada uno de ellos (Arguelli, Yance, & Arrieta, 2017). Se basa en un proceso de reacción heterogénea de orden II (Pinzón & Vera, 2009).

1.5. Equilibrio de adsorción

En el transcurso del proceso de la adsorción se produce una disminución de la concentración del soluto en la disolución debido a que éste se acumula en la superficie sólida del material adsorbente. Esta diferencia de concentraciones entre ambas fases provoca una disminución de la velocidad de adsorción a la vez que la velocidad de desorción aumenta. En el momento en que ambas velocidades se igualen y ya no se produzca más acumulación en la superficie del sólido se ha alcanzado el equilibrio de adsorción (Asenjo, 2014). Una de las formas más habituales de representar el equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q_e) y la concentración del soluto en la disolución (C_0). Esta relación es una representación gráfica conocida como isoterma de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente. Las isotermas proporcionan información cualitativa sobre el proceso de adsorción y de la extensión de la superficie cubierta por el adsorbato (Asenjo, 2014). Dependiendo del sistema en que se clasifiquen presentan diversas formas.

La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) clasifica las isotermas atendiendo a seis tipos (Ruíz, 2018):

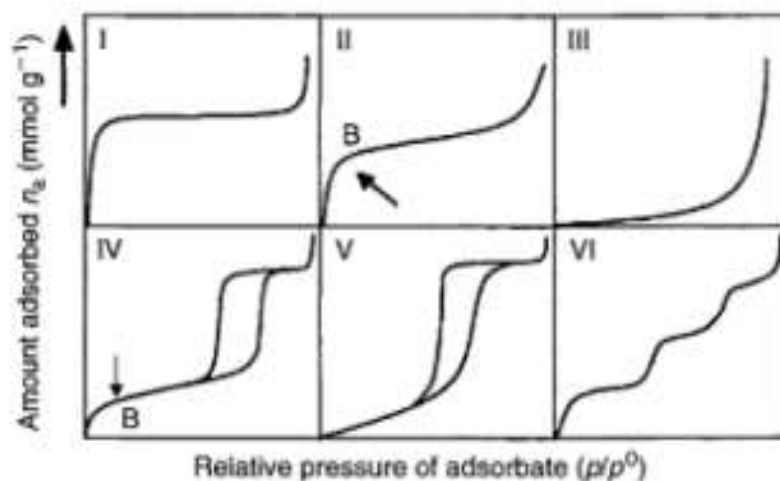


Figura 3. Clasificación de las Isotermas según la IUPAC. Tomado de (Velasco S. d., 2014).



- a. **Isoterma tipo I** es cóncava hacia el eje de las abscisas. Se presenta en sólidos micro porosos, en los que la saturación está limitada por el llenado de los microporos (Ruíz, 2018).
- b. **Isoterma tipo II** es la forma normal de isoterma que se obtiene con adsorbentes sin poros o macroporoso (Ruíz, 2018). Representa una adsorción en monocapa y multicapa sin restricciones. El punto B indica que se ha completado una monocapa a partir de la cual se superponen otras (Joaquín, 2013).
- c. **Isoterma tipo III** se presenta en adsorbentes no poros y con alta superficie específica o con adsorbentes micros y mesoporosos, cuando existe poca afinidad entre las interacciones adsorbato-adsorbente (Ruíz, 2018).
- d. **Isoterma tipo IV** es típica de adsorbentes mesoporosos, presenta un ciclo de histéresis que está relacionada con el llenado y vaciado de los mesoporos por condensación capilar (Joaquín, 2013). La parte inicial es semejante a la del tipo II.
- e. **Isoterma tipo V** es un tipo de isoterma muy poco frecuente que se presenta en materiales mesoporosos con poca interacción entre el sistema adsorbato-adsorbente.
- f. **Isoterma tipo VI** esta isoterma se presenta en materiales sólidos con superficie muy uniforme y sin poros (Ruíz, 2018).

Según Giles y Smith, clasificación más aceptada para isotermas de adsorción en fase líquida, las isotermas se dividen en cuatro clases en función del tramo inicial de las mismas, y en varios subgrupos de acuerdo con el tramo final (Asenjo, 2014) , como se indica en la Figura 4 adjunta.

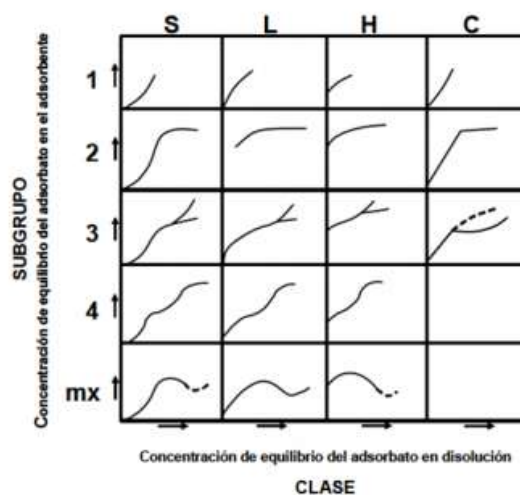


Figura 4. Clasificación de las isotermas de adsorción en disolución, según Giles y Smith. Tomado de (Asenjo, 2014).



- a. **Isoterma tipo S** son cóncavas respecto al eje de las ordenadas, se presenta cuando existe una moderada atracción intermolecular entre el adsorbato y el adsorbente, produciendo una fuerte competencia entre las moléculas del disolvente y de otros adsorbatos por los centros de adsorción (Asenjo, 2014).
- b. **Isoterma tipo L** son cóncavas respecto al eje de las abscisas, por lo que a medida que aumenta la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta más lentamente. Lo cual indica que la molécula del adsorbato no se dispone verticalmente sobre la superficie del adsorbente y que no existe competencia por parte del disolvente. Este tipo de isoterma es la más habitual y se presenta cuando no existe fuerte atracción intermolecular entre las moléculas del adsorbato (Asenjo, 2014).
- c. **Isoterma tipo H** este tipo de isoterma es un caso especial de las del tipo L, se presenta cuando el soluto tiene tanta afinidad hacia la fase sólida que en disoluciones diluidas se encuentra totalmente adsorbido, o prácticamente no se detecta en la disolución (Asenjo, 2014).
- d. **Isoterma tipo C** presenta una forma lineal hasta alcanzar la capacidad máxima de adsorción, donde se produce un cambio brusco a un tramo horizontal. La forma lineal de la isoterma indica que el soluto tiene mayor afinidad por el adsorbente que por el disolvente (Asenjo, 2014).

La segunda clasificación en subgrupos describe los cambios de la pendiente y la importancia de las mesetas. El subgrupo 1 muestra isotermas en las que la saturación de la superficie no se ha completado, es decir aquellos sistemas en los que la monocapa no se ha completado. En el subgrupo 2 se aprecia una meseta o punto B, que indica la formación de un monocapa que se satura. El subgrupo 3 representa el desarrollo de una nueva capa de adsorción cuyo llenado o saturación se completa en el subgrupo 4 (Iglesia, 2019). El llenado de la nueva capa es semejante a la primera con la diferencia de que el adsorbato se deposita sobre la monocapa formada anteriormente y no sobre la superficie del adsorbente.

Existen varios modelos teóricos que describen las isotermas de adsorción. Estos modelos se basan tanto en modelos termodinámicos (estudio de las propiedades termodinámicas del adsorbente y la disolución) como semiempíricos (ajuste de datos experimentales a determinadas funciones). En este trabajo se detallan algunos de los modelos empleados para ajustar e interpretar datos experimentales obtenidos en procesos discontinuos de adsorción sólido-líquido.



1.5.1. Isoterma de Langmuir

El modelo describe cualitativamente la adsorción en monocapa sobre una superficie sólida homogénea, lo que indica que presenta un número finito de sitios idénticos para la adsorción. Además, el modelo asume energías uniformes en el proceso de adsorción y con interacción despreciable entre las moléculas (Dada, Olalekan, Olatunya, & Dada, 2012),

1.5.2. Isoterma de Freundlich

Es un modelo puramente matemático empírico que supone que la superficie del sólido es heterogénea. El modelo tiene el inconveniente de que no conduce a una adsorción finita, si no que esta aumenta sin límite con el aumento de la concentración en el equilibrio, lo que implica que el modelo describe una adsorción heterogénea en multicapas dándose un recubrimiento infinito (Betsabé & Morillo, 2019).

1.5.3. Isoterma de Brunauer Emmett and Teller (BET)

La isoterma de Brunauer Emmett and Teller – BET (Foo & Hameed, 2010) es una ecuación teórica aplicada generalmente en sistemas de equilibrio gas-sólido. Desarrollada con el objetivo de derivar sistemas de adsorción en multicapa. El modelo de BET asume que todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes, la capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos y que sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo la energía de adsorción equivalente a excepción de la primera capa (Vera, 2006).

En este modelo cuando la razón $1/n$ se encuentra en el rango de cero a uno, se considera que la adsorción es favorable. Además, si este valor tiende a cero indica que la superficie es más heterogénea y si se aproxima a uno la superficie es más homogénea, con predominación de interacciones químicas. Por el contrario, si el valor es mayor a uno se asume que la adsorción es menos favorable, donde la superficie del adsorbente es más heterogénea, con predominación de interacciones físicas y químicas (Molina, 2019).

1.5.4. Isoterma de Dubinin-Radushkevich

Este modelo determina la presencia de sólidos microporosos en procesos de adsorción que dan lugar a la formación de una monocapa. Aplicando la teoría de Polany (potencial de adsorción en superficies no porosas) y mediante el cálculo de la energía promedio de adsorción (E) se puede conocer si la naturaleza de la adsorción es química o física (Vilchis, 2013). Valores de energía promedio de adsorción menores a 8 kJ.mol^{-1} indican



procesos físicos de adsorción, mientras que valores entre $8 - 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ consideran un proceso químico de adsorción (Freire, 2018).

1.5.5. Isotherma de Sips

El modelo de Sips es una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich. A bajas concentraciones de adsorbato o cuando el parámetro K_s tiende a cero, presenta un comportamiento semejante a la isoterma de Freundlich; mientras que, a altas concentraciones o cuando los valores de β_s son próximos o iguales a la unidad predice una capacidad de adsorción en monocapa característica de la isoterma de Langmuir (Foo & Hameed, 2010). Este modelo predice los sistemas de adsorción heterogéneos.

El parámetro de equilibrio adimensional (R_s) determina si el proceso de adsorción es irreversible $R_s = 0$, favorable $0 < R_s < 1$, lineal $R_s = 1$ o desfavorable $R_s > 1$ (Molina, 2019).

1.5.6. Isotherma de Temkin

El modelo de Temkin, es una desviación del modelo de Langmuir, asume que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa decrece de manera lineal debido a las interacciones entre el adsorbente y las del adsorbato. Además, este modelo asume que, las energías de los enlaces se distribuyen de manera uniforme (Montoya, 2013). El modelo de Temkin es conveniente para predecir algunos parámetros energéticos de adsorción, como b_T y A_T , los cuales están relacionados con el carácter térmico del proceso y la afinidad del adsorbente por el adsorbato (Molina, 2019).

1.6. Cinética de adsorción en proceso continuo.

El comportamiento dinámico de una columna de lecho fijo puede describirse mediante el concepto de curva de ruptura. Una curva de ruptura representa la relación entre las concentraciones del adsorbato a la salida de la columna y al ingreso de la misma. Esta relación se puede denotar como C/C_0 y puede estar en función del tiempo o del volumen tratado.

Cuando el fluido, que contiene el adsorbato, se pone en contacto con el adsorbente, dentro de la columna se forma una zona de transferencia de masa (ZTM) en la cual la concentración del adsorbato varía desde un máximo, a la entrada de la columna, hasta prácticamente cero, en la parte final de la misma. De esta forma, la ZTM conforme avanza el tiempo se va saturando y cuando el adsorbente ya no puede retener más adsorbato, este último aparece en el efluente (Karna, 2013; Velasco, 2008).

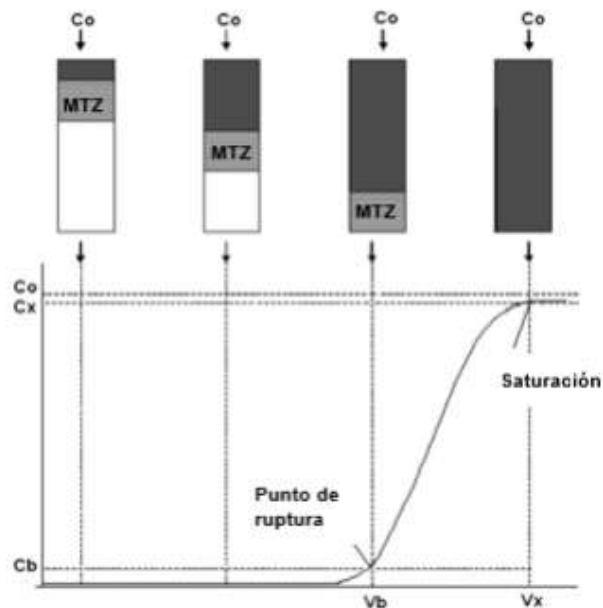


Figura 5. Curva de ruptura típica del carbón activado, mostrando el movimiento de la zona de transferencia de masa (ZTM). Tomado de (Bermejo, 2016)

Como se muestra en la Figura 5, el movimiento de esta zona de transferencia puede verse mediante la representación de la curva de ruptura.

En el momento en que la concentración del adsorbato en el efluente alcanza una concentración determinada, generalmente cuando se ha adsorbido el 10% de la concentración inicial (Bermejo, 2016), se alcanza el punto de ruptura (q_r) mediante el cual se puede determinar el tiempo de servicio o de ruptura de la columna (t_r), necesario para conocer el volumen de efluente tratado (Karna, 2013). El punto de ruptura se puede



definir como el valor máximo de concentración del adsorbente que puede presentarse en el afluente a la salida de la columna, mientras que se conoce como tiempo de ruptura al tiempo que se necesita para alcanzar esa máxima concentración en las condiciones que opera la columna, además se puede obtener la curva de ruptura graficando la relación de concentraciones en función del tiempo (Ortega, 2013). La curva de ruptura puede ser descrita por diversos modelos matemáticos, los mismos que además de analizar e interpretar los datos experimentales, permiten predecir la respuesta de los sistemas cuando las condiciones de operación cambien. En este trabajo que analizan algunos de estos modelos.

1.6.1. Modelo de Adams-Bohart

El modelo de Adams-Bohart está basado en la teoría de reacción superficial y asume que el equilibrio no es instantáneo ya que el proceso de adsorción es controlado por la reacción en la superficie entre el adsorbato y el adsorbente no saturado (Bohart & Adams, 1920; Moreno, 2017). La velocidad de adsorción es proporcional a la capacidad de adsorción y a la concentración de la especie adsorbida (Tejada, Gallo, Moscote, Villabona, & Acevedo, 2018). Generalmente este modelo es usado para describir la parte inicial de las curvas de ruptura.

1.6.2. Modelo de Yoon-Nelson

Este modelo supone que la disminución de la probabilidad de adsorción de las moléculas presentes en el adsorbato depende de la capacidad de adsorción y el avance del adsorbato por el adsorbente. Es un modelo de fácil aplicación empleado frecuentemente para predecir el comportamiento dinámico de sistemas de composición simple o binaria (Vera et al, 2018).

1.6.3. Modelo de Thomas

De acuerdo con (Vera et al, 2018) el modelo de Thomas se utiliza para conocer la máxima capacidad de adsorción de un adsorbente y obtener el rendimiento teórico de la columna. Este modelo asume que hay un flujo pistón sin dispersión axial en el lecho y que la fuerza impulsadora obedece a la isoterma de Langmuir.

1.6.4. Modelo de Dosis-Respuesta

El modelo de Dosis - Respuesta es un modelo que actualmente está siendo empleado para describir procesos de adsorción en columnas de lecho fijo. Tiene una importancia relativa ya que describe con gran exactitud la curva completa de ruptura, además de



que minimiza los errores que resultan de usar el modelo de Thomas, especialmente a bajos o altos tiempos de remoción (Vera et al, 2018).

1.6.5. Modelo Bed-depth/service time BDST

(Lara J. , Tejada, Villabona, Arrieta, & Granados, 2016) Mencionan que el modelo de BDST, se basa en medir físicamente la capacidad del lecho, suponiendo que la resistencia a la transferencia de masa intraparticular y la resistencia externa de la película son insignificantes dado que el adsorbato contenido en la solución se adsorbe directamente en la superficie del adsorbente. El modelo se puede utilizar para estimar la profundidad del lecho requerida para un tiempo dado.

1.7. Estudio termodinámico

El estudio termodinámico del proceso de adsorción permite obtener un mayor conocimiento de las interacciones: adsorbato-adsorbente y solvente-adsorbente que se presentan en los sistemas y predecir la influencia de la temperatura. Con base a las leyes de la termodinámica se asume que en un sistema aislado no puede ganarse o perderse energía, es decir que la energía se conserva luego de que esta se transforma de una forma a otra y el cambio de la entropía es la única fuerza motriz (Fernández, 2018).

Los parámetros termodinámicos esenciales para entender el comportamiento de un sistema líquido-sólido de adsorción son:

- a. **Energía de Gibbs:** este parámetro permite determinar la espontaneidad o no de un proceso de adsorción. Los valores negativos de $\Delta^{\circ}G$ son indicativos de un proceso de adsorción espontáneo, caso contrario, los valores positivos indican que el proceso no puede darse por sí solo y es necesario aportar energía al sistema para que éste se desarrolle (Pérez, González & Delgado, 2011).
- b. **Entalpía de adsorción:** indica el carácter exotérmico o endotérmico del proceso de adsorción. Los valores bajos de $\Delta^{\circ}H$ significan que el proceso ocurre vía adsorción física, mientras que valores altos evidencian procesos de quimisorción (Pérez et al, 2011).
- c. **Entropía de adsorción:** el cambio de entropía permite predecir las características estructurales de la superficie del adsorbente, de tal manera que valores negativos de entropía indican la alta aleatoriedad en la interfase adsorbente-disolución, es decir, la baja posibilidad de reversibilidad, mientras que valores positivos son indicativos de una aleatoriedad baja que favorece la reversibilidad (Pérez et al, 2011).



1.8. Coeficiente de transferencia de masa

La transferencia de masa es el movimiento de la materia de un lado en el que está muy concentrado a otro de baja concentración, bajo la influencia de un gradiente de concentraciones que es la fuerza motriz del sistema (Treybal, Rodríguez, & Lozano, 1980).

El coeficiente de transferencia de masa indica la rapidez con la que un componente es transferido de una fase a otra y tiempo con el que el sistema llega al equilibrio (McCabe, Smith, & Harriot, 2007). La velocidad de transferencia de masa entre las dos fases es proporcional a su área interfacial y no al volumen de las fases presentes (Suastegui, 1997).

En una columna de lecho fijo, el mecanismo de transferencia de masa es el responsable de la transferencia del soluto presente en una solución a la superficie del adsorbente hasta alcanzar el equilibrio y conseguir una concentración uniforme (Doran, 1998) . El mecanismo de transferencia de masa depende de la dinámica del sistema en que se lleva acabo pudiendo ser por difusión molecular, difusión turbulenta y convección (Melo, 2016; Suastegui, 1997). Según (McCabe at al, 2007) cuando en un sistema predomina la difusión molecular debido a condiciones de flujo laminar, los coeficientes de transferencia de masa son diferentes para los componentes del sistema, mientras que cuando prevalece condiciones de turbulencia y la difusión molecular carece de importancia los coeficientes tienden a ser similares para todos los componentes del sistema.

1.8.1. Correlaciones para el coeficiente de transferencia de masa

De acuerdo con los fundamentos básicos de la transferencia de masa existen algunos principios y correlaciones que permiten relacionar los coeficientes de transferencia de masa con la difusividad, intensidad de movimiento, y con las propiedades del fluido como densidad, viscosidad y el movimiento del fluido (Torre & Vaca, 2018).

(Perry, Green, & Maloney, 2001) definen el coeficiente de transferencia de masa como el coeficiente entre el flujo y una diferencia de concentración:

$$k_l = \frac{J_A}{C_{AO} - C_{Af}}$$



Donde:

K_l : coeficiente de transferencia de masa

J_A : flujo difusivo de A en la superficie entre el sistema y el entorno

C_{AO} : concentración de A en la superficie del fluido

C_{Af} : concentración de A en el volumen del fluido.

La teoría de la película es uno de los modelos más antiguos utilizados para la determinación del k_l . Esta teoría nos dice que la diferencia de concentraciones existente entre el fluido y la superficie se localiza en una película efectiva de espesor δ que es adyacente a la superficie (Perry et al, 2001). El movimiento de los solutos se atribuye a la difusión molecular y se define por:

$$J_A = K_l (C_{AO} - C_{Af}) = \frac{D_{AB}}{\delta} (C_{AO} - C_{Af})$$

Donde:

δ : espesor de la película que depende las condiciones del movimiento del fluido.

D_{AB} : difusividad del componente A hacia componente B.

Si no se conoce el valor del espesor de la película, este modelo no permite definir con claridad el coeficiente de transferencia de masa, pero permite predecir que bajo las mismas condiciones de flujo los coeficientes de transferencia de masa presentan la misma proporción que las difusividades moleculares. Generalmente, las correlaciones utilizadas para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa vienen dadas en función de números adimensionales. La Tabla 1 resume algunas de las ecuaciones empíricas utilizadas para este cálculo.



Tabla 1. Ecuaciones empíricas en función de números adimensionales empleadas para determinar los coeficientes de transferencia de masa.

Correlaciones	Fuente
$Sh = \frac{K_l * l}{D_{AB}}$ <p><i>Sh</i>= Número de Sherwood</p>	(Torre & Vaca, 2018)
$Sh = f(Re, Sc)$	(Torre & Vaca, 2018)
$Re = \frac{\rho v l}{\mu}$ <p><i>Re</i>= número de Reynolds</p>	(Torre & Vaca, 2018)
$Kl = 0,2 \frac{D_G}{d_c} \left(\frac{\rho * u}{\mu * ap} \right)^{0,8} Sc^{1/3}$ <p><i>Sc</i>= número de Schmidt</p>	(Melo, 2016)
$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$	(Melo, 2016)

La aplicación de ecuaciones empíricas resulta compleja debido a que estas ecuaciones responden a condiciones específicas en las que fueron desarrolladas, y para poder utilizarlas se debe replicar dichas condiciones en las que se obtuvieron (Torre & Vaca, 2018). Es por eso por lo que, se han desarrollado ciertos métodos que permiten cuantificar los coeficientes de masa a partir de datos experimentales.

1.9. Biosorbentes

Los biosorbentes son materiales o componentes de origen biológico utilizados como adsorbentes para remover iones u otras moléculas presentes en una solución acuosa que se desea tratar.

Según (Volesky, 2003) los biosorbentes se clasifican en dos tipos:

- a. **Biomasa microbial:** hace referencia a algas, bacterias, hongos y levadura, los cuales se pueden usar en su forma natural o modificada.
- b. **Biomasa muerta:** generalmente son residuos vegetales generados en procesos industriales o agrícolas. Poseen un alto contenido de humedad, celulosa, sólidos insolubles, entre otros; características importantes para ser seleccionados como biosorbentes de diversos contaminantes.



Los biosorbentes presentan muchas ventajas frente a los adsorbentes convencionales, como bajo costo.

1.9.1. Bagazo de caña de azúcar

El bagazo, es el producto que queda de la caña después del proceso agroindustrial de elaboración del azúcar y sólo una parte del residuo se utiliza como combustible en las calderas generadoras de energía y calor; la cantidad restante se convierte en un problema ambiental debido a la contaminación que genera como: originar polvos, lixiviados, combustión espontánea y contaminación de agua subterránea (Freire, 2018). En los últimos años, este residuo ha sido probado como adsorbente para eliminar compuestos como metales pesados y colorantes de aguas contaminadas (Pastora Martínez Nodal, Pérez, & Mas, 2014).

1.9.2. Zuro de maíz

El zuro de maíz (*Zea mays*) es un material lignocelulósico que se genera durante el procesamiento del maíz, y corresponde a la parte donde crecen los granos. Este residuo en la mayoría de los países en donde se cultiva suele ser incinerado constituyendo una fuente de contaminación para el aire o usado como fuente alimenticia para animales (Guastay & Tinoco, 2019). En los últimos años estudios realizados por varios autores han demostrado que este residuo en condiciones de reducción y clasificación por tamaños puede ser utilizado como biosorbente para la remoción de contaminantes, lo cual ha sugerido un uso alternativo para el mismo (Meza & Jiménez, 2016).

1.10. Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes (CE) o microcontaminantes son compuestos químicos, de distinto origen, como fármacos, plaguicidas y otras sustancias, que pueden provocar efectos adversos en el medio ambiente y en el ser humano (Ramírez, Chicaiza, Ramos, & Álvarez, 2019). Habitualmente se liberan al medio ambiente en pequeñas cantidades, pero con el pasar del tiempo, con su uso intensivo, se van acumulando en el entorno (Ramírez et al., 2019). En el medio ambiente acuático la principal vía de entrada de los CE son las aguas residuales de origen: urbano, industrial, hospitalario, agrícola o ganadero (Tijani, Fatoba, & Petrik, 2013). Entre los CE presentes en el agua de mayor preocupación están los productos farmacéuticos como los antibióticos, productos de cuidado personal, pesticidas, entre otros (Schwarzenbach, Egli, Hofstetter, Gunten, & Wehrli, 2010)



1.10.1. Productos farmacéuticos

Los productos farmacéuticos son de gran uso por parte de la población, tanto en medicina humana, veterinaria o acuicultura (García, 2017). Los fármacos están diseñados de tal manera que sus principios activos pueden existir en el organismo hasta cumplir su efecto farmacológico, dependiendo del metabolismo del organismo al cual se suministra, los fármacos se liberan al medio ambiente en la mayoría de los casos en su forma original a través de las excretas (Carrillo, 2019).

Según (Luo at al, 2014) los productos farmacéuticos de mayor consumo humano son:

Tabla 2. Tasas de excreción humana de algunos fármacos. Fuente: (Luo at al, 2014).

Tasa de excreción	Tipo de fármaco
Baja ($\leq 5\%$)	Aspirina (ácido acetilsalicílico), carbazepina, gemfibrozil e ibuprofeno.
Moderadamente baja (6-39%)	Diclofenaco, metropolol, primidone y sulfametoxazol.
Relativamente alta (40%-69%)	Benzafibrato, norfloxacina y trimetropim
Alta ($\geq 70\%$)	Amoxicilina, ciprofloxacina y tetraciclina

1.10.2. Características y usos de los fármacos seleccionados para este estudio

1.10.2.1. Sulfametoxazol

El sulfametoxazol (SMX) es un agente bacteriostático de la familia de las sulfonamidas, una molécula ionizable, considerado un ácido débil, altamente polar. Su nombre químico es 4-amino-N-(5-metil-3-isoxazolil) bencensulfonamida, fórmula química de $C_{10}H_{11}O_3S$. Presenta un peso molecular de 253,28 g/mol. Polvo cristalino de color blanco-amarillento, inodoro, soluble en agua, cloroformo y éter (Suárez, 2015). Su estructura molecular está representada en la Figura 6.

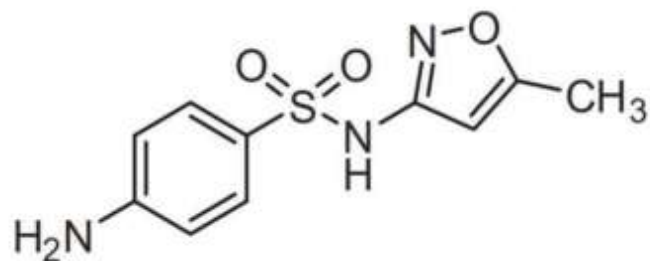


Figura 6. Estructura molecular de sulfametoxazol.

Fuente: (Xekoukoulotakis et al, 2011)

El sulfametoxazol es un antimicrobiano de acción corta administrada para el tratamiento de infecciones en seres humanos y animales. La excreción de este agente bacteriostático no es metaboliza y se expulsa mediante las heces y orina, siendo las principales fuentes por la cual estos antimicrobianos ingresan en el ecosistema (Urdiales, 2020).

1.10.2.2. Ciprofloxacina

Según (González, 2017) la ciprofloxacina (CPX) es un antibiótico que pertenece al grupo de las quinonas, agente bactericida de amplio espectro contra una variedad de bacterias gram-negativas y gram-positivas. Químicamente es el ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-1,4-dihidro4-oxo-7-(1-piperazinil)-3-quinolincarboxílico (Figura 7), su fórmula química es $C_{17}H_{18}FN_3O_3$. Presenta un color a la luz polvo cristalino débilmente amarillo, punto de fusión de 256 °C, insoluble en etanol, soluble en HCl, peso molecular 331.34 g/mol.

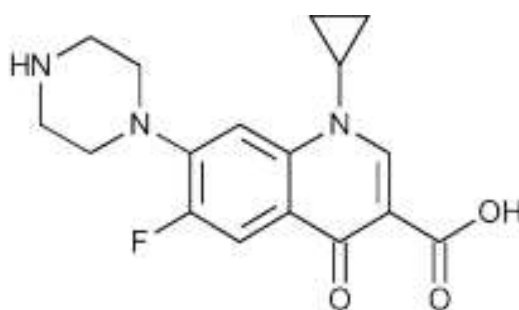


Figura 7. Estructura molecular de ciprofloxacina.

Fuente: (Macías & Suárez, 2017)

La ciprofloxacina es un medicamento que se distribuye por todo el organismo. El 50% de la dosis oral de la Ciprofloxacina es excretada por la orina. En la excreción fecal es eliminada un 20-40 % del fármaco (Moreno, 2016).



1.10.2.3. Diclofenaco

El diclofenaco (DFN) ácido 2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]acético presente en la Figura 8 de fórmula química $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$, es un antiinflamatorio no esterooidal derivado del ácido benzoacético, es usado para aliviar el dolor postraumático y postoperatorio. Es un polvo blanco, ligeramente amarillo, su peso molecular es 296 g/mol (Hernández, 2016).

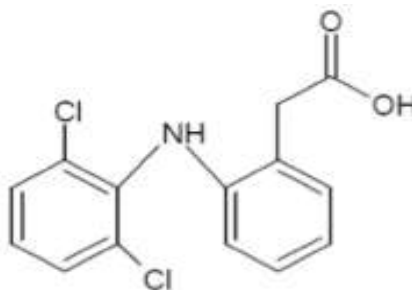


Figura 8. Estructura molecular de diclofenaco.

Fuente: (Álvarez, *Eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas mediante adsorción en lecho fijo*, 2014)

El diclofenaco es suministrado por vía oral, rectal o intramuscular, su excreción es de un 70% en orina y 30% en heces. Según (Hernández, 2018) debido a su uso tan común, es uno de los contaminantes más frecuentes que se hayan en ríos, aguas subterráneas y lagos.



CAPÍTULO II: METODOLOGÍA

2.1. Modelos matemáticos seleccionados para el estudio de adsorción en proceso discontinuo y continuo

Para el estudio cinético, de equilibrio y termodinámico en proceso discontinuo se seleccionaron los siguientes modelos:

Tabla 3. Fuentes de los modelos seleccionados para el estudio cinético de la adsorción en proceso discontinuo.

Modelo	Ecuación	Referencia
Pseudo-primer orden	$q_t = q_e * (1 - e^{-K_1*t})$	(Sánchez, 2015)
Pseudo-segundo orden	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	(Menéndez & Santamaría, 2016)
Weber-Morris	$q_t = K_{int} t^{1/2} + C_i$	(Pinzón & Vera, 2009)
Elovich	$q_t = \alpha + \beta \ln(t)$	(Arguell et al, 2017)

Tabla 4. Fuentes de los modelos seleccionados para el estudio de equilibrio de la adsorción en proceso discontinuo.

Modelo	Ecuación	Referencia
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e}$	(Dada et al, 2012)
Freundlinch	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	(Betsabé & Morillo, 2019)
BET	$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) [1 + (C_{BET} - 1) (\frac{C_e}{C_s})]}$	(Foo & Hameed, 2010)
Dubinin-Radushkevich	$q_e = (q_s) \exp(-k_{ad} \varepsilon^2)$	(Vilchis, 2013)
Sips	$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}}$	(Foo & Hameed, 2010)
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	(Montoya, 2013)



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Tabla 5. Fuentes de las ecuaciones seleccionadas para el estudio termodinámico de la adsorción en proceso discontinuo.

Modelo	Ecuación	Referencia
Arrhenius	$\ln K_{ads} = \ln A - \frac{E_a}{RT}$	(Prieto, Aguilera, Sánchez, Broche, & Mollineda, 2019)
Eyring	$\ln \left(\frac{K_{ads}}{T} \right) = \ln \left(\frac{K_b}{h} \right) + \Delta S^o - \frac{\Delta H^o}{RT}$	(Prieto et al, 2019)

Para el estudio cinético y transferencia de masa en proceso continuo se seleccionaron los siguientes modelos:

Tabla 6. Fuentes de los modelos seleccionados para el estudio cinético de la adsorción en proceso continuo.

Modelo	Ecuación	Referencia
Adams-Bohart	$\frac{C}{C_o} = e^{K_{AB} * C_o * t - \frac{K_{AB} * N_o * Z}{v}}$	(Bohart & Adams, 1920)
Yoon-Nelson	$\frac{C}{C_o} = \frac{\exp(K_{YN}t - \tau K_{YN})}{1 + \exp(K_{YN}t - \tau K_{YN})}$	(Vera et al, 2018).
Thomas	$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{K_{Th}}{Q} (qom_B - C_o V_{ef}) \right]}$	(Vera et al, 2018)
Dosis-Respuesta	$\frac{C}{C_o} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_o V_{ef}}{qom_B} \right)^a}$	(Vera et al, 2018)
Bed-depth/service time BDST	$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp \left[K_{BDST} \left(C_o \left(\frac{N_o Z}{v V_o} \right) - t \right) \right]}$	(Lara et al, 2016)



Tabla 7. Fuentes de las ecuaciones seleccionadas para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa de la adsorción en proceso continuo.

Modelo	Ecuación	Referencia
Modelo en base a datos experimentales	$Z = N_{OL} \cdot H_{OL}$	(McCabe et al, 2017)
	$N_{OL} = \int_{C_o}^{C_f} \frac{1}{C_e - C} dC$	(McCabe et al, 2017)
	$H_{OL} = \frac{L/s}{k_l \cdot a}$	(McCabe et al, 2017)

2.2. Análisis y clasificación de datos

Los datos del proceso de adsorción de los fármacos sobre las biomásas fueron tomados de proyecto de contaminantes emergentes realizado por Centro de Estudios Ambientales CEA. Los datos experimentales para el estudio cinético y de equilibrio sobre bagazo y zuro para el sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco se obtuvieron del proceso discontinuo (tanque agitado realizados bajo las condiciones experimentales condiciones que se indican en la Tabla 8 y Tabla 9.

Tabla 8. Condiciones experimentales del proceso de adsorción en taque agitado para el estudio cinético.

Fármaco	Volumen (ml)		Masa (g)		C _o (mg/l)		T (°C)		pH		Tiempo (min)	
	BCA	ZM	BCA	ZM	BCA	ZM	BCA	ZM	BCA	ZM	BCA	ZM
SMX	50,00	50,00	1,00	1,50	20,00	30,00	6,50	7,00	100,00			
CPX	50,00	50,00	0,15	0,10	20,00	30,00	6,50-	7,00	100,00			
DFN	50,00	50,00	1,00	1,00	20,00	30,00	6,50	7,00	100,00			

Tabla 9. Condiciones experimentales del proceso de adsorción en taque agitado para el estudio del equilibrio

Fármaco	Masa (g)		T (°C)	
	BCA	ZM	BCA	ZM
SMX	1,00	1,50	20,00; 30,00; 40,00	
CPX	0,15	0,15	20,00; 30,00; 40,00	
DFN	1,00	1,50	20,00; 30,00; 40,00	

Para el proceso en continuo, los datos experimentales fueron obtenidos del proceso de adsorción sobre una columna de lecho fijo en las siguientes condiciones:



Tabla 10. Condiciones experimentales del proceso de adsorción en columna de lecho fijo para el estudio cinético de adsorción sobre el BCA.

Fármaco	Q (cm ³ /min)	C _o (mg/L)	D (cm)	Z (cm)	A (cm ²)	mB (g)	pH	T (C°)	ρ (g/cm ³)	θ
SMX	2; 3; 4	10,19	1,50	33,00	1,76	8,00	6,50	20,00	0,14	0,48
CPX	2; 3; 4	10,00	1,50	33,00	1,76	2,00	6,50	20,00	0,14	0,48
DFN	2; 3;4	10,13	1,50	33,00	1,76	8,00	6,50	20,00	0,14	0,48

2.3. Modelación de los datos y obtención de curvas

Para el proceso de modelado de los datos experimentales se llevó a cabo el siguiente proceso:

- Clasificación de datos
- Cálculo de los diferentes parámetros de cada modelo.
- Construcción de curvas de ajuste
- Análisis de resultados

2.3.1. Modelación de los datos experimentales en proceso discontinuo

2.3.1.1. Estudio cinético

2.3.1.1.1. Modelo de Pseudo-primer orden

El modelo de Pseudo-primer orden está dado por (Sánchez, 2015):

$$q_t = q_e * (1 - e^{-K_1*t})$$

Donde:

q_e: Cantidad de adsorbato biosorbido en la fase sólida en el equilibrio (mg/g)

q_t: Cantidad de adsorbato biosorbido en cualquier tiempo (mg/g)

K₁: Constante de velocidad de Pseudo-primer orden (1/min)

En su forma lineal se puede expresar como:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t$$



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Los parámetros q_e y K_1 se determinan por regresión lineal, graficando el logaritmo natural de la diferencia entre la concentración en el equilibrio del adsorbato en la fase sólida y la concentración del adsorbato en el tiempo $\ln(q_e - q_t)$ en función del tiempo, donde K_1 corresponde a la pendiente y $\ln(q_e)$ al corte.

2.3.1.1.2. Modelo de Pseudo-segundo orden

El modelo de Pseudo-segundo orden está dado por la siguiente expresión (Menéndez & Santamaría, 2016):

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$$

Donde:

q_e : Cantidad de adsorbato biosorbido en la fase sólida en el equilibrio (mg/g)

q_t : Cantidad de adsorbato biosorbido en cualquier tiempo (mg/g)

K_2 : Constante de velocidad de Pseudo-segundo orden (g/(mg min))

t : Tiempo (min)

El modelo linealizado de Pseudo- segundo orden está dado por la ecuación:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Con la gráfica de la relación del tiempo con la concentración del sorbato en función del tiempo (t/q_t) versus el tiempo, se obtiene $1/q_e$ y $1/k_2 q_e^2$ a partir del valor de la pendiente y el intercepto respectivamente.

2.3.1.1.3. Modelo de Weber y Morris

El modelo cinético de Weber y Morris se expresa a partir de la siguiente ecuación (Pinzón & Vera, 2009):

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + Ci$$



Donde:

K_{int} : es la constante de velocidad de difusión intraparticular (mg/g min^2)

q_t : cantidad de adsorbato biosorbido en la fase sólida en cualquier tiempo (mg/g)

C_i : nos da una indicación sobre el espesor de capa límite (mg/g)

t : Tiempo (min)

De forma lineal se expresa como:

$$q_t = K_{int}t^{1/2} + C_i$$

Al graficar la concentración del adsorbato en el tiempo con respecto a la raíz cuadrada del tiempo ($t^{1/2}$), se obtiene K_{int} que corresponde al valor de la pendiente.

2.3.1.1.4. Modelo de Elovich

El modelo cinético de Elovich se representa por la siguiente expresión (Arguell, Yance, & Arrieta, 2017):

$$q_t = \alpha + \beta \ln(t)$$

Donde:

α : Velocidad de adsorción inicial (mg/g min)

β : Constante de desorción (g/mg)

t : Tiempo (min)

El modelo linealizado de Elovich se puede representar como:

$$q_t = \alpha + \beta \ln(t)$$

Para obtener los parámetros α y β se grafica la concentración del adsorbato en el tiempo (q_t) con respecto al logaritmo natural del tiempo $\ln(t)$.



2.3.1.2. Estudio del equilibrio

2.3.1.2.1. Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir se representa con la siguiente formula (Dada et al, 2012):

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$$

Donde:

q_e : cantidad de adsorbato en el adsorbente en el equilibrio (mg/g)

Q_0 : Capacidades máximas de cobertura de monocapa (mg/g)

b : Constante de isoterma de Langmuir (L/mg)

C_e : concentración de equilibrio en la fase líquida (mg/L)

La isoterma de Langmuir se puede representar de forma lineal como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_0} + \frac{C_e}{Q_0}$$

Los parámetros b y Q_0 se obtienen al graficar la relación de la concentración de equilibrio con la concentración del adsorbato en el adsorbente en equilibrio (C_e/q_e) en función de la concentración de equilibrio, mediante los valores de la pendiente y el corte.

2.3.1.2.2. Isoterma de Freundlinch

De acuerdo con (Betsabé & Morillo, 2019) la isoterma de Freundlinch se representa como:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Donde:

q_e : cantidad de adsorbato en el adsorbente en el equilibrio (mg/g)

K_F : Constante de isoterma de Freundlinch (mg/g) relacionado con la capacidad de adsorción

C_e : concentración de equilibrio en la fase líquida (mg/L)

n : intensidad de adsorción



La ecuación lineal del modelo de Freundlinch es:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Al graficar el logaritmo de la cantidad de adsorbato en el adsorbente en equilibrio ($\log q_e$) respecto al logaritmo de concentración de equilibrio ($\log C_e$) se obtiene los valores de las constantes.

2.3.1.2.3. Isoterma de BET

Su modelo relacionado con la interfaz líquido-sólido se muestra a continuación (Foo & Hameed, 2010):

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) [1 + (C_{BET} - 1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right)]}$$

Donde:

C_{BET} : Isoterma de adsorción BET relacionada con la energía de interacción superficial (L/mg)

C_s : concentración de saturación de monocapa de adsorción (mg/L)

C_e : concentración de equilibrio en la fase líquida (mg/L)

q_s : capacidad teórica de saturación de isothermas (mg/g)

q_e : cantidad de adsorbato en el adsorbente en el equilibrio (mg/g)

La forma lineal del modelo de BET se puede expresar por:

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_s C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1) C_e}{q_s C_{BET} C_s}$$

Si graficamos la relación de la concentración de equilibrio con el producto de cantidad de adsorbato en el adsorbente en equilibrio y la diferencia de la concentración de saturación con la concentración de equilibrio [$C_e/q_e(C_s - C_e)$], en función de la relación de la concentración de equilibrio y la concentración de saturación (C_e/C_s), se obtiene los valores de la pendiente y el corte que nos permite calcular C_{BET} y q_s .



2.3.1.2.4. Isoterma de Dubinin-Radushkevich

La isoterma de Dubinin-Radushkevich se puede representar como (Vilchis, 2013):

$$q_e = (q_s)\exp(-k_{ad}\varepsilon^2)$$

Donde:

q_e : cantidad de adsorbato en el adsorbente en equilibrio (mg/g)

q_s : capacidad teórica de saturación de isothermas (mg/g)

K_{ad} : Constante de isoterma de Dubinin-Radushkevich (mol^2/kJ^2)

ε : Potencial de Polanyi

E: Energía promedio de adsorción

El modelo linealizado de Dubinin-Radushkevich se expresa como:

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - k_{ad}\varepsilon^2$$

El potencial de Polanyi se calcula con la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

El valor de q_s y k_{ad} se obtienen al graficar el logaritmo natural de la cantidad de adsorbato en el adsorbente en equilibrio $\ln(q_e)$ en función del potencial de Polanyi.

2.3.1.2.5. Isoterma de Sips

La isoterma de Sips puede expresarse a partir de la siguiente ecuación (Foo & Hameed, 2010):

$$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}}$$

Donde:

q_e : cantidad de adsorbato en el adsorbente en equilibrio (mg/g)

K_s : Constante del modelo de isoterma de Sips (L/g)



UNIVERSIDAD DE CUENCA

C_e : concentración de equilibrio en la fase líquida (mg/L)

C_o : concentración inicial (mg/L)

β_s : Exponente del modelo de la isoterma de Sips

a_s : Constante del modelo de isoterma de Sips (L/mg)

Parámetro de equilibrio adimensional R_s

$$R_s = \frac{1}{1 + K_s C_o^{\beta_s}}$$

La forma lineal de la Isoterma de Sips se representa mediante la fórmula:

$$\ln\left(\frac{K_s}{q_e}\right) = \ln(a_s) - \beta_s \ln(C_e)$$

Para la obtención de las constantes del modelo se Sips se utilizó el programa SOLVER aplicando el método de mínimos cuadrados.

2.3.1.2.6. Isoterma de Temkin

Según (Montoya, 2013) la isoterma de Temkin se representa a partir de:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$$

Donde:

q_e : cantidad de adsorbato en el adsorbente en equilibrio (mg/g)

R : constante de gas universal (8,314 J/mol K)

T : Temperatura (K)

b_T : Constante de isoterma de Temkin (kJ /mol)

A_T : Constante de unión de equilibrio de la isoterma de Temkin (L/mg)

C_e : concentración de equilibrio en la fase líquida (mg/L)

La isoterma de Temkin se expresa de forma lineal según la ecuación:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$$



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Las constantes b_T y A_T se obtiene de los valores de la pendiente y la ordenada al origen al graficar la cantidad de adsorbato en el adsorbente en equilibrio (q_e) con respecto al logaritmo natural de la concentración de equilibrio en la fase líquida $\ln(C_e)$.

2.3.1.3. Estudio Termodinámico

En este trabajo se determinaron cuatro parámetros termodinámicos: energía de activación del proceso de adsorción, variación de la entalpía estándar, variación de la entropía estándar, y el cambio de la energía libre de Gibbs. Estos parámetros se obtuvieron de manera gráfica mediante las ecuaciones que se indican a continuación:

Ecuación de Arrhenius

$$\ln K_{ads} = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Ecuación de Eyring

$$\ln\left(\frac{K_{ads}}{T}\right) = \ln\left(\frac{K_b}{h}\right) + \Delta S^o - \frac{\Delta H^o}{RT}$$

Ecuación de la energía libre de Gibbs

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T * \Delta S^o$$

Donde:

K_{ads} : constante de velocidad de adsorción.

A: factor de frecuencia de Arrhenius (1/min)

E_a : energía de activación de la adsorción (kJ/mol)

R: constante universal de los gases (8,314J/mol K)

T: temperatura (K)

K_b : $1,381 \times 10^{-23}$ J/mol

h: $6,626 \times 10^{-34}$ J.s



UNIVERSIDAD DE CUENCA

ΔS° : variación de entropía del estado activado de la adsorción (kJ/mol K)

ΔH° : variación de entalpía del estado activado de la adsorción (kJ/mol)

ΔG° : energía libre de Gibbs.

De la ecuación de Arrhenius un gráfico lineal del $\ln K_{ads}$ en la coordenada X y $1/T$ en la coordenada Y nos permite obtener el valor de la pendiente (E_a/R) y considerando el valor de R se puede obtener el valor de E_a .

A partir de la ecuación de Eyring se grafica $\ln K_{ads}/T$ en la coordenada X y $1/T$ en la coordenada Y para poder obtener los valores de la pendiente y del intercepto, mediante los cuales es posible obtener ΔH° y ΔS° de la adsorción. Posteriormente se calcula ΔG° .

Por su parte la constante de velocidad de adsorción (K_{ads}) se determina según la siguiente fórmula:

$$K_{ads} = \frac{1000 * b(\text{peso molecular del adsorbato})[\text{adsorbato}]^{\circ}}{\gamma}$$

Donde b es constante de Langmuir (L/mg), $[\text{adsorbato}]^{\circ}$ es la concentración estándar del adsorbato (1 mol/L) y γ es el coeficiente de actividad el cual es generalmente 1 para soluciones muy diluidas.

2.3.2. Modelación de los datos experimentales en proceso continuo

2.3.2.1. Estudio cinético

2.3.2.1.1. Modelo de Adams-Bohart

El modelo de Adams-Bohart se representa por la ecuación siguiente (Bohart & Adams, 1920):

$$\frac{C}{C_o} = e^{K_{AB} * C_o * t - \frac{K_{AB} * N_o * Z}{v}}$$

Donde:

K_{AB} : Constante cinética (L/mg min)

N_o : capacidad de sorción volumétrica máxima (mg/L)



UNIVERSIDAD DE CUENCA

C: concentración de sorbato en la fase líquida en el tiempo (mg/L)

C_o: concentración de soluto inicial (mg/L)

v: velocidad de flujo lineal (cm/min)

Z: altura del relleno en la columna (cm)

El modelo linealizado de Adams –Bohart, se expresa según la fórmula:

$$\ln \left(\frac{C_o}{C} - 1 \right) = \frac{K_{AB} N_o Z}{v} - K_{AB} C_o t$$

Los parámetros K_{AB} y N_o se calculan a partir de la pendiente y la ordenada al origen al graficar el logaritmo natural de la relación de la concentración del soluto inicial con la concentración del sorbato en el tiempo menos la unidad [ln (C_o/C-1)] en función del tiempo.

2.3.2.1.2. Modelo de Yoon-Nelson

El modelo cinético de Yoon-Nelson se expresa según la fórmula (Vera et al, 2018):

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

Donde:

K_{YN}: constante de Yoon-Nelson (L/min)

τ: Tiempo medio de ruptura. Tiempo en que C/Co = 0.5 (min)

t: Tiempo de toma de muestra (min)

C: concentración de soluto en la fase líquida (mg/L)

Co: concentración de soluto inicial (mg/L)

La ecuación del modelo linealizado de Yoon-Nelson es:

$$\ln \left(\frac{C_o}{C} - 1 \right) = \tau K_{YN} - K_{YN}t$$



Al graficar el logaritmo natural de la relación de la concentración del soluto inicial con la concentración del soluto en el tiempo menos la unidad $[\ln (C_o/C-1)]$ en función del tiempo se obtiene los valores de las constantes.

2.3.2.1.3. Modelo de Thomas

El modelo cinético de Thomas se expresa a partir de (Vera et al, 2018):

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

Donde:

K_{Th} : constante de velocidad de Thomas ($\text{cm}^3/(\text{min mg})$)

q_o : máxima concentración de soluto adsorbido en la fase sólida (mg/g)

m_B : masa de biosorbente (g)

V_{ef} : volumen de efluente tratado el cual se obtiene al multiplicar el caudal Q por el tiempo de toma de muestra (L)

C : concentración de soluto en la fase líquida (mg/L)

C_o : concentración de soluto inicial (mg/L)

El modelo linealizado está dado por:

$$\ln \left(\frac{C_o}{C} - 1 \right) = \frac{K_{Th} q_o m_B}{Q} - \frac{K_{Th} C_o}{Q} V_{ef}$$

Los parámetros K_{TH} y q_o , se determinan por regresión lineal, al graficar el logaritmo natural de la relación de la concentración del soluto inicial con la concentración del soluto en el tiempo menos la unidad $[\ln (C_o/C-1)]$ en función del volumen del efluente según los valores de la pendiente y la ordenada al origen.



2.3.2.1.4. Modelo de Dosis-Respuesta

(Vera et al, 2018) indica que el modelo Dosis-Respuesta se puede expresar como:

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

Donde:

a: constante del modelo dosis-respuesta modificado (L/min)

q_o: máxima concentración de soluto adsorbido en la fase sólida (mg/g)

m_B: masa de biosorbente (g)

V_{ef}: volumen de efluente tratado el cual se obtiene al multiplicar el caudal Q por el tiempo de toma de muestra (L)

La forma lineal del modelo de Dosis-Respuesta está dado por la fórmula:

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

Mediante la pendiente y la ordenada al origen, obtenidas al graficar el logaritmo natural de la relación de la concentración del soluto inicial con la concentración del soluto en el tiempo menos la unidad [ln (C_o/C-1)] en función del logaritmo natural volumen del efluente [ln (V_{ef})] se obtiene los valores de los parámetros q_o y a.

2.3.2.1.5. Modelo Bed-depth/service time BDST

El modelo de BDST se puede representar de acuerdo con (Lara et al, 2016) mediante la ecuación:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left[K_{BDST} \left(C_o \left(\frac{N_o Z}{v C_o}\right) - t\right)\right]}$$

Donde:

C: concentración del soluto en la fase líquida en el tiempo (mg/L)

C_o: concentración inicial del soluto en la fase líquida (mg/L)

K_{BDST}: Constante cinética (L/(mg min))



UNIVERSIDAD DE CUENCA

N_o : capacidad de adsorción máxima (mg/g)

v : velocidad de flujo lineal (cm/min)

Z : altura del relleno en la columna (cm)

t : Tiempo (min)

La expresión lineal del modelo de BDST es:

$$t = \frac{N_o}{C_o v} Z - \frac{1}{K_{BDST} C_a} \ln \left(\frac{C_o}{C} - 1 \right)$$

Las constantes K_{BDST} y N_o se obtienen al graficar el tiempo en función del logaritmo natural de la relación de la concentración inicial del soluto con la concentración del soluto en el tiempo menos la unidad [$\ln (C_o/C - 1)$].

2.3.3. Coeficiente de transferencia de masa

El cálculo del coeficiente de transferencia de masa se realizó a partir de las ecuaciones:

$$Z = N_{OL} \cdot H_{OL}$$

Donde:

Z : altura del lecho empacado.

N_{OL} : número total de unidades de transferencia.

H_{OL} : altura de la unidad de transferencia.

$$N_{OL} = \int_{C_o}^{C_f} \frac{1}{C_e - C}$$

Donde:

C_f : concentración final del soluto en la fase líquida.

C_o : concentración inicial del soluto en la fase líquida.

C_e : concentración en el equilibrio en la fase líquida.

C : concentración del soluto en la fase líquida en el tiempo.



$$H_{OL} = \frac{L/s}{k_l \cdot a}$$

Donde:

L: caudal de aplicación del fluido (kg/h)

S: área transversal de la columna (m²)

a: área interfacial del lecho (m²/m³)

$k_l \cdot a$: coeficiente volumétrico de transferencia de masa.

k_l : coeficiente de transferencia de masa global en la fase líquida.



3.1. Estudio de la adsorción en proceso discontinuo de sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz.

3.1.1. Cinética de adsorción

La aplicación de los modelos cinéticos, a partir de las ecuaciones de la Tabla 3 presentadas en el apartado 2.1, para el proceso de adsorción de los fármacos: sulfametoxazol (SMX), ciprofloxacina (CPX) y diclofenaco (DCF), sobre bagazo de caña de azúcar (BCA) y zuro de maíz (ZM) se realizó a partir de los datos de la Tabla 11 obtenidos del proyecto "Evaluación de contaminantes emergentes presentes en aguas residuales de la planta de tratamiento de Ucubamba y remoción mediante técnicas de biosorción y fitorremediación" que se presenta a continuación:

Tabla 11. Datos de la cinética de adsorción sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz.

T (min)	BCA			T (min)	ZM		
	SMX	CPX	DCF		SMX	CPX	DCF
	C _o (mg/L)	C _o (mg/L)	C _o (mg/L)		C _o (mg/L)	C _o (mg/L)	C _o (mg/L)
0	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00
2	13,32	9,39	15,31	2	15,86	11,46	16,78
4	12,88	8,12	13,07	4	15,28	11,78	14,30
6	12,28	7,73	12,64	6	14,47	11,54	13,50
10	11,68	7,17	11,04	10	13,67	11,36	12,94
20	11,26	6,34	10,80	20	12,07	10,85	12,12
40	10,40	6,31	10,51	40	10,86	9,83	10,67
60	10,00	4,48	9,09	60	9,85	9,57	10,31
120	9,96	3,71	8,75	120	9,76	9,41	9,88
180	9,92	3,65	8,42				



a) Sulfametoxazol

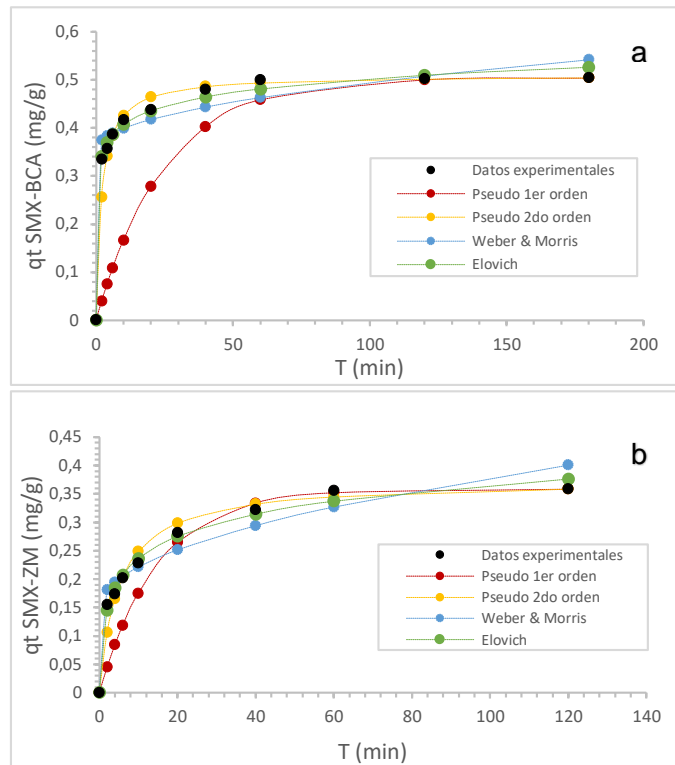


Figura 9. Curvas de los modelos cinéticos aplicados a la adsorción de SFX sobre BCA (a) y ZM (b).

La Figura 9 muestra las curvas resultantes del ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos aplicados en la adsorción del sulfametoxazol sobre ambos bioadsorbentes, mientras que en el Tabla 12 se presenta los valores de las constantes obtenidas para cada modelo.

Tabla 12. Parámetros de los modelos cinéticos, aplicados a la adsorción de SMX sobre BCA y ZM.

Modelo	Constantes	Unidades	BCA	ZM
Pseudo 1er orden	K_1	(1/min)	0,0400	0,0670
	q_e	(mg/g)	0,1365	0,2618
	R^2	-	0,9118	0,9416
Pseudo 2do orden	K_2	(g/(mg min))	0,9851	0,5306
	q_e	(mg/g)	0,5098	0,3735
	R^2	-	0,9999	0,9987
Weber & Morris	K_{int}	(mg/g min)	0,0139	0,0230
	C_i	(mg/g)	0,3548	0,1484
	R^2	-	0,7906	0,8819
Elovich	α	(mg/g min)	0,3116	0,1059
	β	(g/mg)	0,0412	0,0564
	R^2	-	0,9578	0,9772



Los datos experimentales de la adsorción de sulfametoxazol sobre las dos biomasas se ajustan mejor al modelo de Pseudo-segundo orden, con un coeficiente de correlación lineal superior a 0,99, mientras que los modelos de Pseudo-primer orden, Weber y Morris y Elovich presentan valores de correlación menores.

El valor de la constante cinética K_2 de la adsorción del sulfametoxazol sobre bagazo de caña de azúcar es de 0,9851 g/(mg min) y 0,5306 g/(mg min) para el zuro de maíz (Tabla 12). Los valores obtenidos con las dos biomasa son mayores al valor de 0,0057 g/(mg min) obtenido por (Liu et al, 2019) en la remoción de sulfametoxazol mediante carbón activado modificado con bromuro de hexadeciltrimetilamonio, esto indica que la adsorción del fármaco estudiado es más rápida sobre los residuos que sobre el carbón. Además de que el sulfametoxazol se adsorbe más rápido sobre el bagazo de caña de azúcar que sobre el zuro de maíz.

Los valores de las capacidades de adsorción obtenidas con el modelo tanto para el bagazo 0,5098 mg/g como para el zuro 0,3735 mg/g son muy próximos a los valores experimentales 0,5040 mg/g y 0,3579 mg/g respectivamente.

b) Ciprofloxacina

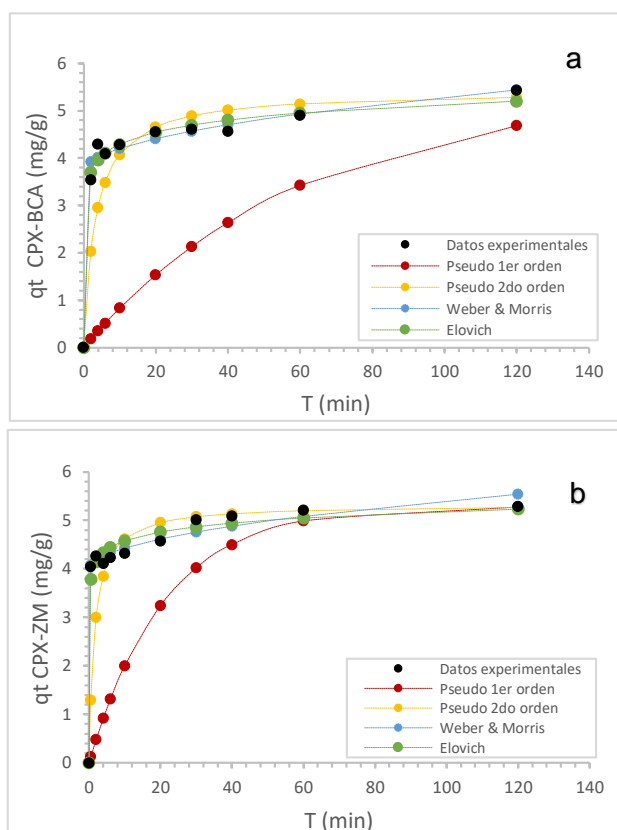


Figura 10. Curvas de los modelos cinéticos aplicados a la adsorción de CPX sobre BCA(a) y ZM (b).



UNIVERSIDAD DE CUENCA

En la Figura 10 se presentan las curvas del ajuste de los datos cinéticos de la ciprofloxacina. Se aprecia un comportamiento similar al sulfametoxazol, siendo el modelo de Pseudo-segundo orden el que mejor se ajusta.

Tabla 13. Parámetros de los modelos cinéticos, aplicados a la adsorción de ciprofloxacina sobre BCA y ZM.

Modelo	Constantes	Unidades	BCA	ZM
Pseudo 1er orden	K_1	(1/min)	0,0166	0,0475
	q_e	(mg/g)	1,4474	1,3789
	R^2	-	0,8182	0,9756
Pseudo 2do orden	K_2	(g/(mg min))	0,0551	0,1206
	q_e	(mg/g)	5,4289	5,3362
	R^2	-	0,9952	0,9994
Weber & Morris	K_{int}	(mg/g min)	0,1590	0,1429
	C_i	(mg/g)	3,6944	3,9753
	R^2	-	0,8764	0,8860
Elovich	α	(mg/g min)	3,4455	3,9677
	β	(g/mg)	0,3674	0,2644
	R^2	-	0,8832	0,8338

Los valores de R^2 para el modelo de Pseudo-segundo orden son superiores a 0,99 tanto para el bagazo de caña de azúcar como para el zuro de maíz como se aprecia en la Tabla 13.

Las capacidades de adsorción obtenidas por el modelo son similares a las obtenidas de forma experimental con valores de 5,4293 - 5,3879 mg/g y 5,2908 - 5,3191 mg/g para el bagazo y zuro respectivamente.

En este caso la constante K_2 es mayor para el zuro de maíz, por lo tanto, el proceso de adsorción se produce más rápido sobre el zuro que sobre el bagazo.

Estos resultados corroboran lo encontrado por Peñafiel y colaboradores (2020), quienes demuestran que el tiempo de equilibrio para la adsorción de los fármacos sulfametoxazol y ciprofloxacina es menor que el tiempo para alcanzar el equilibrio sobre otros materiales adsorbentes como el carbón activo.



c) Diclofenaco

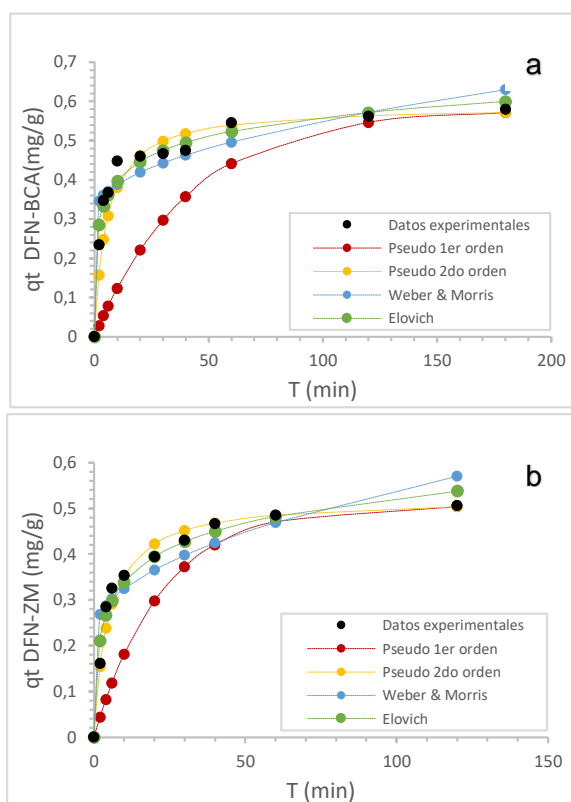


Figura 11. Curvas de los modelos cinéticos aplicados a la adsorción de DNF sobre BCA (a) y ZM (b).

La Figura 11 muestra que las curvas de los datos experimentales de la adsorción del diclofenaco sobre los dos adsorbentes, se observa que al igual que los otros fármacos el modelo de Pseudo-segundo orden presenta un mejor ajuste a los datos.

Tabla 14. Parámetros de los modelos cinéticos, aplicados a la adsorción de Diclofenaco sobre BCA y ZM.

Modelo	Constantes	Unidades	BCA	ZM
Pseudo 1er orden	K_1	(1/min)	0,0239	0,0443
	q_e	(mg/g)	0,2307	0,2733
	R^2	-	0,9056	0,9688
Pseudo 2do orden	K_2	(g/(mg min))	0,3086	0,3961
	q_e	(mg/g)	0,5888	0,5236
	R^2	-	0,9985	0,9991
Weber & Morris	K_{int}	(mg/g min)	0,0236	0,0316
	C_i	(mg/g)	0,3129	0,2240
	R^2	-	0,7684	0,7843
Elovich	α	(mg/g min)	0,2364	0,1551
	β	(g/mg)	0,0699	0,0799
	R^2	-	0,9325	0,9487



UNIVERSIDAD DE CUENCA

La Tabla 14 presenta los valores de los parámetros cinéticos obtenidos para cada uno de los modelos ajustados, donde los valores del coeficiente de correlación lineal 0,9985 para el bagazo de caña de azúcar y 0,9991 para el zuro de maíz indican un ajuste favorable al modelo de Pseudo-segundo orden.

De manera similar a los dos fármacos anteriormente analizados las capacidades de adsorción en el equilibrio obtenidas para este fármaco son semejantes a los valores experimentales con valores de 0,5789-0,5888 mg/g para el bagazo de caña de azúcar y 0,5060-0,5236 mg/g zuro de maíz. Al igual que la ciprofloxacina el diclofenaco se adsorbe más rápido sobre el zuro con un valor de K_2 igual a 0,3961 g/(mg min).

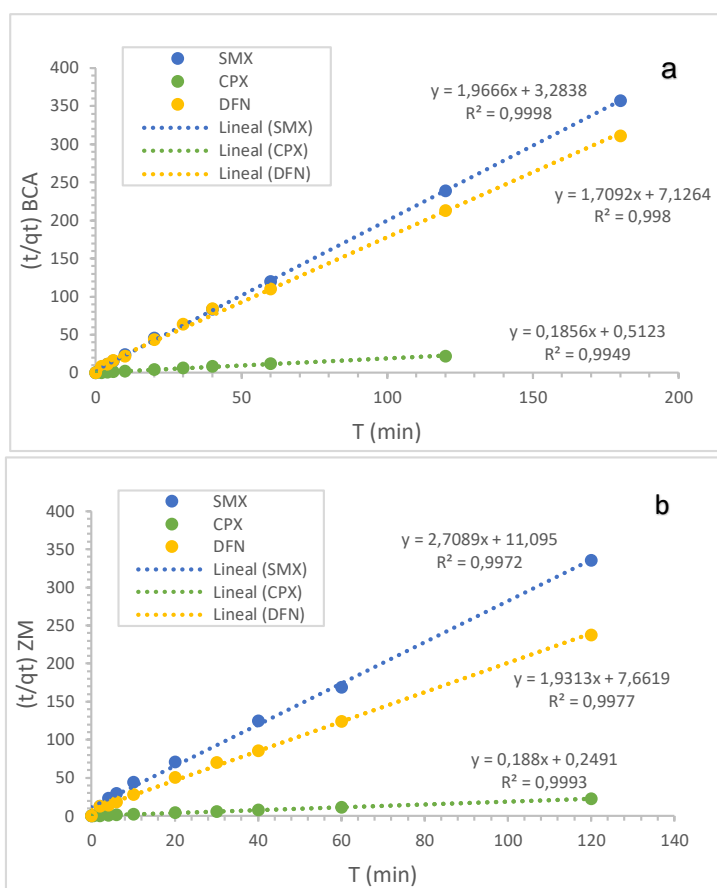


Figura 12. Ajuste de los datos experimentales de los fármacos SMX, CPX y DFN al modelo de Pseudo segundo orden, sobre BCA (a) y ZM (b).

Las pendientes de las rectas del modelo de Pseudo-segundo orden para el sulfametoxazol y el diclofenaco son parecidas entre las dos, lo que coincide con capacidad de adsorción similar que presentan estos dos fármacos sobre los residuos, mientras que la pendiente de la recta de ciprofloxacina es menor y presenta una mayor capacidad de adsorción, este comportamiento estaría indicando que, mientras menor



UNIVERSIDAD DE CUENCA

es la pendiente de las rectas del modelo, mayor es la capacidad de adsorción, es decir más afinidad existente entre el adsorbato y adsorbente.

Como se mencionó anteriormente, el modelo de Pseudo-segundo orden presenta, para las dos biomásas y los tres fármacos estudiados, el mejor ajuste a los datos experimentales. Este modelo asume que existen interacciones físicas y químicas entre los fármacos y las biomásas antes mencionadas, además, este proceso es controlado por el número de sitios activos presentes en la superficie del adsorbente (Antunes et al. 2012).

Esto ya fue evidenciado por Zeas & Zhunio, (2019); Peñafiel y colaboradores, (2020) usando el bagazo y el zuro como adsorbentes y por otros investigadores usando biomásas, por ejemplo, (Witek-Krowiak, Szafran, & Modelski, 2011). Los resultados obtenidos también se pueden comparar con los valores de (Martínez, 2018) obtenidos en el estudio de remoción de azul de metileno sobre bagazo de caña de azúcar, así como con la eliminación de cafeína presente en medio acuoso mediante adsorción de la mazorca de maíz estudiado por (Chanatasig, 2019).

Los modelos cinéticos de Pseudo-primer y segundo orden nos han dado una idea de la velocidad y capacidad de adsorción. Sin embargo, no identifican los mecanismos de difusión que se dan durante el proceso de adsorción. Por ello, se ha desarrollado otros modelos como el de Weber & Morris y Elovich que ayudan a comprender mejor otros aspectos del proceso de adsorción relacionados con la cinética.

El modelo de difusión intraparticular de Weber y Morris como se indica en el capítulo 1 permite comprender el mecanismo por el que se desarrolla el proceso de adsorción. Para ello indica que, si la recta resultante de la linealización del modelo no corta en el origen, los datos no se ajustan al mismo y por lo tanto la velocidad del proceso de adsorción no es controlada únicamente por la difusión intraparticular, sino que existen otros mecanismos.

Como se menciona en el apartado 1.4.3 en las gráficas del modelo de Weber y Morris se puede diferenciar algunas regiones que indican las etapas del proceso de adsorción.

A manera de ejemplo las Figuras 13a y 13b presentan el modelamiento de los datos experimentales de la adsorción del sulfametoxazol sobre las dos biomásas empleadas, ya que los fármacos ciprofloxacina y diclofenaco tienen la misma tendencia. Se puede observar las dos regiones que indican el proceso de adsorción; la primera con una adsorción externa, la segunda con una adsorción gradual o intraparticular. Estos tramos no cortan en el origen, debido a la diferencia en la velocidad de adsorción de las dos



UNIVERSIDAD DE CUENCA

etapas, mostrando que la difusión intraparticular no es el limitante de proceso de adsorción de los fármacos.

El modelo de Weber & Morris muestra que la adsorción sobre los fármacos estudiados se da por difusión externa ya que solo existe una etapa controladora de la velocidad del proceso, en la Figura 13 se observa una segunda etapa en la difusión, pero esta es instantánea es decir casi no existe. Este comportamiento se debe a la macroporosidad de las biomasas a diferencia de lo que sucede con adsorbentes microporosos, en la que generalmente se dan dos o los tres procesos de adsorción.

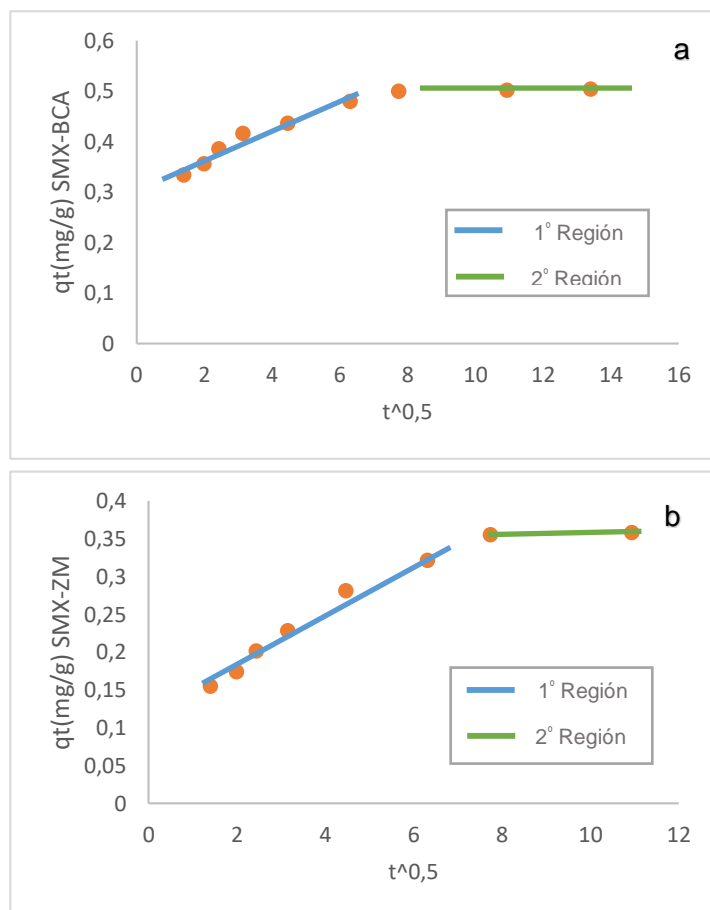


Figura 13. Modelo linealizado de Weber y Morris aplicado sobre la adsorción de SMX sobre BCA (a) y ZM (b).

El modelo de Elovich presenta un buen ajuste de la adsorción de los fármacos sulfametoxazol y diclofenaco con un R^2 superior a 0,9. Por lo cual, el proceso de adsorción de estos fármacos se basa en un mecanismo de reacción de segundo orden, el ajuste a este modelo indica la heterogeneidad de los sitios activos de la superficie de los residuos y la diferencia en sus energías de activación diferentes.



UNIVERSIDAD DE CUENCA

En investigaciones realizadas por Vera y colaboradores (2015) en el estudio de eliminación de metales pesados de aguas residuales mineras utilizando el bagazo de caña como biosorbente, y por Pinzón y Vera (2009) en el modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja, el modelo de Elovich presenta un mejor ajuste de los datos experimentales con valores de R^2 superiores a 0,93. Esto corrobora la aplicación exitosa del modelo para adsorbentes con superficies heterogéneas.

En este modelo el parámetro α representa la velocidad inicial de adsorción y el parámetro β como constante de desorción está relacionado con la superficie del adsorbente cubierta (Pinzón & Vera, 2009). En las Tablas 12 y 14, se observa que los valores de α (0,3116 mg/g.min y 0,2364 mg/g.min) correspondientes a la adsorción del sulfametoxazol y diclofenaco sobre bagazo de caña de azúcar son mayores a los valores (0,1059 mg/g.min y 0,1551 mg/g.min) de la adsorción del sulfametoxazol y diclofenaco sobre zuro de maíz respectivamente, lo cual indica que los fármacos se adsorben inicialmente con mayor rapidez sobre el bagazo de caña de azúcar. A su vez, los valores del parámetro β 0,0412 g/mg para el sulfametoxazol y 0,0699 g/mg para el diclofenaco en la adsorción sobre bagazo son menores a los valores que se obtiene para el sulfametoxazol 0,0564 g/mg y para el diclofenaco 0,0799 g/mg en la adsorción sobre zuro, lo cual sugiere que el bagazo de caña de azúcar presenta mayor superficie para la adsorción de los dos fármacos.

En el Anexo N°1 se adjunta las gráficas linealizadas de los modelos cinéticos aplicados en el proceso de adsorción de los tres fármacos sobre las dos biomásas en proceso discontinuo.



3.1.2. Isoterma de adsorción en el equilibrio

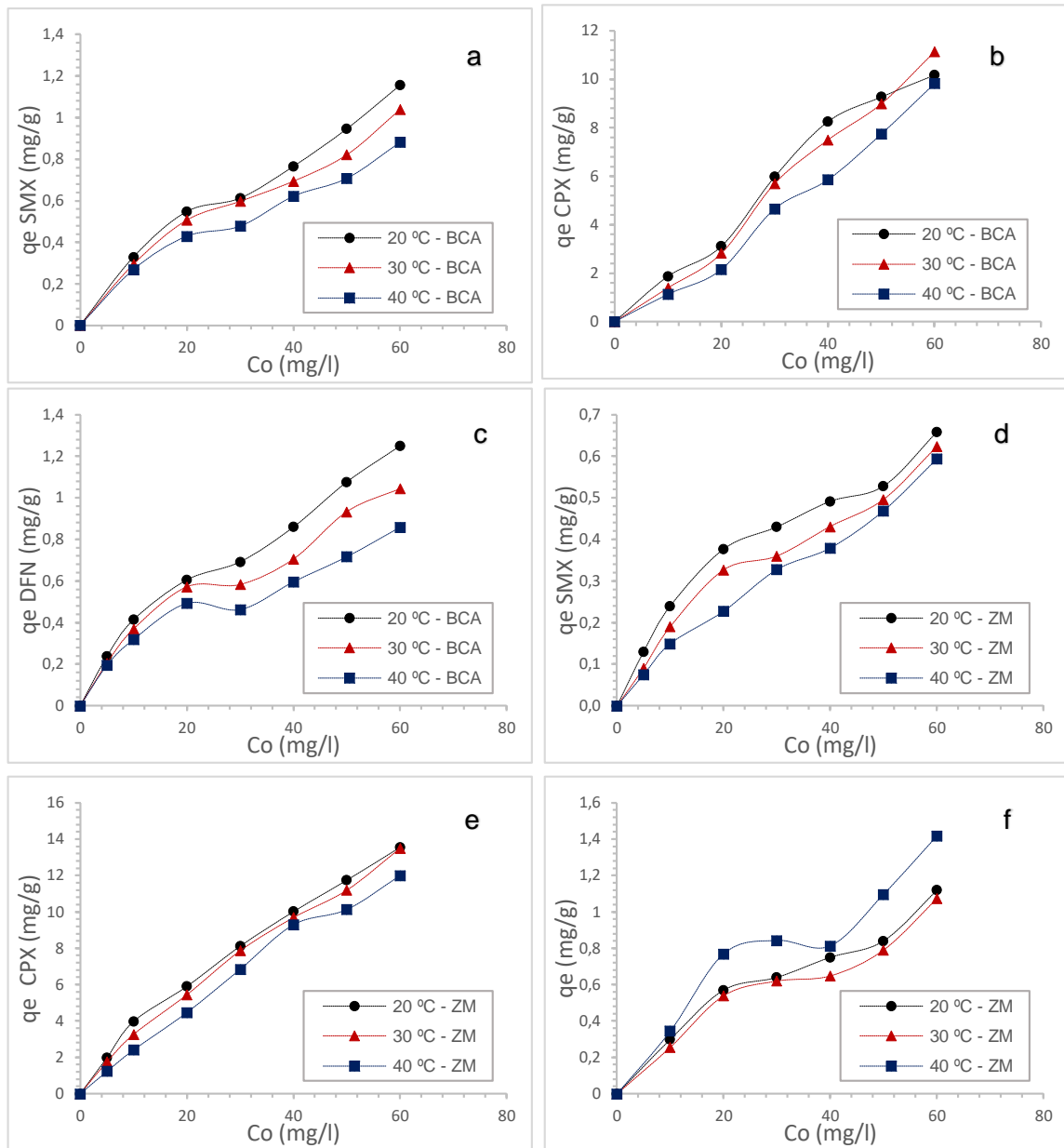


Figura 14. Curvas de equilibrio a las temperaturas de 20, 30 y 40 °C para: SMX en BCA (a), CPX en BCA (b), DFN en BCA (c), SMX en ZM (d), CPX en ZM (e) y DFN en ZM (f).

Las isotermas obtenidas para las dos biomazas a las temperaturas estudiadas, de acuerdo con la clasificación de Giles (Figura 4), tienen un comportamiento tipo L, del subgrupo 3, lo que significa que la cantidad adsorbato retenido depende de la concentración de este en la fase líquida y que existe una competencia, por parte del disolvente por los sitios activos.

A medida que aumenta la concentración de los adsorbatos (sulfametoxazol, ciprofloxacina, diclofenaco) en el equilibrio, los sitios activos disminuyen, por lo que, el



UNIVERSIDAD DE CUENCA

aumento de la capacidad observada al aumentar la concentración se debe a la formación de multicapa.

a) Sulfametoxazol

Tabla 15. Parámetros de los modelos de las isotermas, aplicados a la adsorción de SMX sobre BCA Y ZM a 20, 30 y 40 °C.

Modelo	Constante	Unidades	20 °C		30 °C		40 °C	
			BCA	ZM	BCA	ZM	BCA	ZM
Langmuir	Q_{max}	(mg/g)	1,4745	0,6746	1,3222	0,7707	1,1635	0,9446
	b	(L/mg)	0,0586	0,1536	0,0560	0,0601	0,0487	0,0286
	R^2	-	0,8263	0,9571	0,8818	0,9172	0,8585	0,8205
Freundlinch	N	-	2,0764	2,5195	1,9889	1,7268	2,0321	1,4558
	K_F	(mg/g)	0,1781	0,1434	0,1468	0,0690	0,1249	0,0410
	R^2	-	0,9470	0,9647	0,9655	0,9480	0,9600	0,9808
BET	q_s	(mg/g)	0,4566	0,3253	0,4567	0,3087	0,3585	0,2491
	C_{BET}	(L/mg)	64,604	130,795	39,670	21,9614	78,1261	12,9677
	R^2	-	0,9974	0,9927	0,9940	0,9889	0,9935	0,9938
Dubinin-Radushkevich	K_{ad}	(mol ² /kJ ²)	0,0090	0,0063	0,0091	0,0092	0,0085	0,0103
	q_s	(mg/g)	0,0018	0,0006	0,0017	0,0008	0,0014	0,0008
	E	kJ/mol	7,4536	8,9087	7,4125	7,3721	7,6696	6,9673
	R^2	-	0,9242	0,9774	0,9558	0,9640	0,9375	0,9759
Sisp	K_s	(L/g)	0,0136	0,1689	0,0431	0,0612	0,0406	0,0491
	a_s	(L/mg)	-0,9442	0,2500	-0,8053	0,0960	-0,7741	-0,0399
	β_s	-	0,0124	0,7331	0,0446	0,9581	0,0525	0,5370
	R^2	-	0,9470	0,9647	0,9655	0,9480	0,9600	0,9808
Temkin	b_T	(kJ/mol)	8,0316	19,2110	8,8515	15,9540	10,6600	15,7040
	A_T	(L/mg)	0,6947	2,3679	0,5910	0,7318	0,5427	0,4525
	R^2	-	0,8486	0,9499	0,8897	0,9349	0,8762	0,8910



La Tabla 15 muestra las constantes obtenidas en el ajuste de los datos experimentales de los tres fármacos sobre los dos residuos a los modelos de equilibrio. Se observa que, para las temperaturas de 20, 30 y 40 °C, el modelo de Langmuir y Temkin presentan los valores más bajos de correlación lineal. Los modelos de Freundlich, Dubinin-Radushkevich y Sips con valores de correlaciones $R^2 > 0,9$ pueden representar de forma aceptable las isotermas, sin embargo, el modelo de BET es el más adecuado para representar el equilibrio del proceso de adsorción ya que sus valores de correlación lineal son superiores.

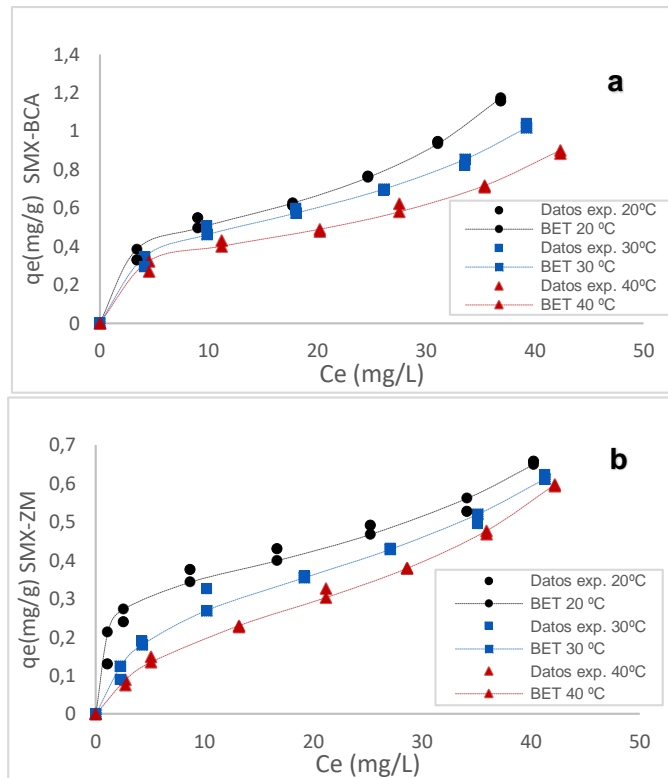


Figura 15. Ajuste del modelo de BET, en la adsorción del SMX sobre BCA (a) y ZM (b) a 20, 30 y 40 °C.

La Figura 15 muestra una tendencia semejante entre los datos experimentales y los valores obtenidos al aplicar el modelo de BET sobre las dos biomazas estudiadas. A las temperaturas de 20°C, 30 °C y 40 °C como se muestra en la Tabla 15 los valores de energía de interacción superficial (C_{BET}) son altos por lo que hay un buen ajuste del modelo de BET.



b) Ciprofloxacina

Los valores evidenciados en la Tabla 17, para a la adsorción de la ciprofloxacina sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz a las temperaturas de 20, 30 y 40 °C indican que los modelos de Freundlich, Dubinin- Radushkevich y BET se ajustan de mejor manera a los datos experimentales ya que presentan coeficientes de correlación lineal superiores a los demás modelos estudiados. El modelo de BET presenta coeficientes de correlación lineal de 0,9901 a 20 °C; 0,9870 a 30 °C y 0,9940 a 40 °C para Bagazo de caña de azúcar y 0,9959 a 20 °C; 0,9951 a 30 °C y 0,9276 40 °C para Zuro de maíz.

Tabla 16. Parámetros de los modelos de las isotermas, aplicados a la adsorción de CPX sobre BCAY ZM a 20, 30 y 40 °C.

Modelo	Constante	Unidades	20 °C		30 °C		40 °C	
			BCA	ZM	BCA	ZM	BCA	ZM
Langmuir	Q _{max}	(mg/g)	14,9254	16,2338	18,9394	19,6078	15,4083	37,1747
	b	(L/mg)	0,1381	0,0988	0,0600	0,0521	0,0526	0,0134
	R ²	-	0,9776	0,9263	0,9241	0,9273	0,9392	0,8386
Freundlinch	N	-	1,7646	1,9720	1,4567	1,5591	1,4472	1,1478
	K _F	(mg/g)	2,1411	2,2200	1,3211	1,3896	0,9831	0,5664
	R ²	-	0,9770	0,9721	0,9878	0,9969	0,9962	0,9923
BET	q _s	(mg/g)	8,8106	7,6511	6,9348	7,7821	6,3091	7,2359
	C _{BET}	(L/mg)	21,0185	24,2037	12,0167	12,8500	10,4967	6,1973
	R ²	-	0,9901	0,9959	0,9870	0,9951	0,9940	0,9276
Dubinin- Radushkevich	K _{ad}	(mol ² /kJ ²)	0,0141	0,0133	0,0171	0,0168	0,0159	0,0240
	q _s	(mg/g)	0,1071	0,1068	0,1106	0,1046	0,0819	0,1139
	E	kJ/mol	5,9549	6,1314	5,4074	5,4554	5,6077	4,5644
	R ²	-	0,9904	0,9588	0,9895	0,9775	0,9800	0,9850
Sisp	K _s	(L/g)	2,0623	2,1132	1,3929	1,3706	0,0309	0,3499
	a _s	(L/mg)	0,1661	-0,1374	0,0581	0,0244	-0,8913	0,0165
	β _s	-	1,1189	0,3507	0,8273	0,7032	0,0333	1,2119



	R ²	-	0,9770	0,9721	0,9878	0,9969	0,9463	0,9926
	b _T	(kJ/mol)	0,7889	0,7998	0,7230	0,6997	0,9736	0,6344
Temkin	A _T	(L/mg)	1,6330	1,5186	0,9196	0,7833	0,8811	0,3950
	R ²	-	0,9732	0,9230	0,9332	0,9257	0,9274	0,9359

Los valores de C_{BET} que se obtienen con el modelo de BET son 21,01 L/mg, 12,01 L/mg y 10,49 L/mg para el bagazo y 24,20 L/mg, 12,85 L/mg y 6,19 L/mg para el zuro para las temperaturas de 20 °C, 30 °C Y 40 °C correspondientemente.

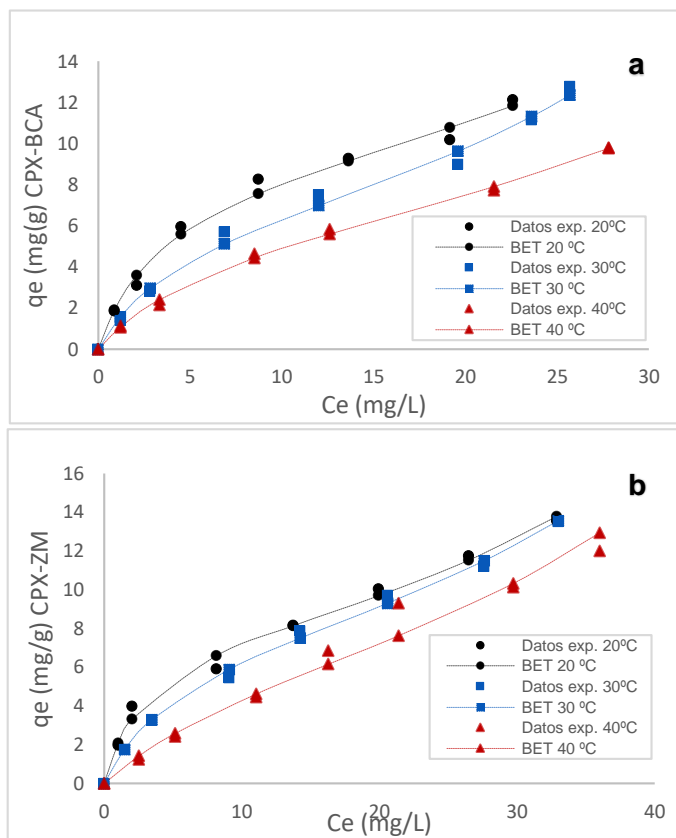


Figura 16. Ajuste del modelo de BET, en la adsorción de CPX sobre BCA (a) y ZM (b) a 20, 30 y 40 °C.

Como ejemplo en la Figura 16a y 16b se muestra las isothermas obtenidas del ajuste de datos experimentales de la ciprofloxacina al modelo de BET, ya que este modelo presenta el mejor ajuste a los datos los datos experimentales.



c) Diclofenaco

La Tabla 17 muestra las constantes y los coeficientes de correlación lineal obtenidos para cada uno de los modelos de equilibrio aplicados en el estudio de adsorción del diclofenaco sobre las dos biomazas para las temperaturas estudiadas, siendo, al igual que para los otros fármacos el modelo de BET el que mejor se ajusta con un valor de R² superior.

Tabla 17. Parámetros de los modelos de las isotermas, aplicados a la adsorción de DFN sobre BCAY ZM a 20, 30 y 40 °C.

Modelo	Constante	Unidades	20 °C		30 °C		40 °C	
			BCA	ZM	BCA	ZM	BCA	ZM
Langmuir	Q _{max}	(mg/g)	1,259	1,067	1,091	1,075	1,156	0,980
	B	(L/mg)	0,167	0,237	0,130	0,141	0,077	0,111
	R ²	-	0,8826	0,9062	0,8834	0,8496	0,8154	0,7960
Freundlinch	N	-	3,193	3,110	2,591	2,445	2,473	2,415
	K _F	(mg/g)	0,345	0,328	0,228	0,228	0,189	0,189
	R ²	-	0,9586	0,8883	0,9513	0,8002	0,9383	0,7287
BET	q _s	(mg/g)	0,539	0,596	0,477	0,540	0,422	0,440
	C _{BET}	(L/mg)	139,58	61,018	77,626	34,600	43,069	35,741
	R ²	-	0,9961	0,9632	0,9890	0,9332	0,9938	0,9282
Dubinin-Radushkevich	K _{ad}	(mol ² /kJ ²)	0,005	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006
	q _s	(mg/g)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	E	kJ/mol	10,541	10,206	9,129	8,909	9,206	8,980
	R ²	-	0,9203	0,8923	0,9455	0,8103	0,8911	0,7375
Sisp	K _s	(L/g)	0,020	0,018	0,081	0,014	0,036	0,011
	a _s	(L/mg)	-0,939	-0,951	-0,693	-0,951	-0,835	-0,957
	β _s	-	0,013	0,010	0,070	0,010	0,036	0,009
	R ²	-	0,9586	0,8883	0,9513	0,8002	0,9383	0,7287
Temkin	b _T	(kJ/mol)	13,5559	12,8548	12,9919	11,2261	12,5653	12,7688



A_T	(L/mg)	7,939	4,824	2,522	1,726	1,521	1,413
R^2	-	0,8190	0,8154	0,8655	0,7587	0,7896	0,7082

En este caso los valores de C_{BET} son 139,58 L/mg, 77,62 L/mg y 43,06 L/mg para el bagazo y 61,01 L/mg, 34,60 L/mg y 35,74 L/mg para el zuro para las temperaturas de 20°C, 30°C Y 40 °C respectivamente.

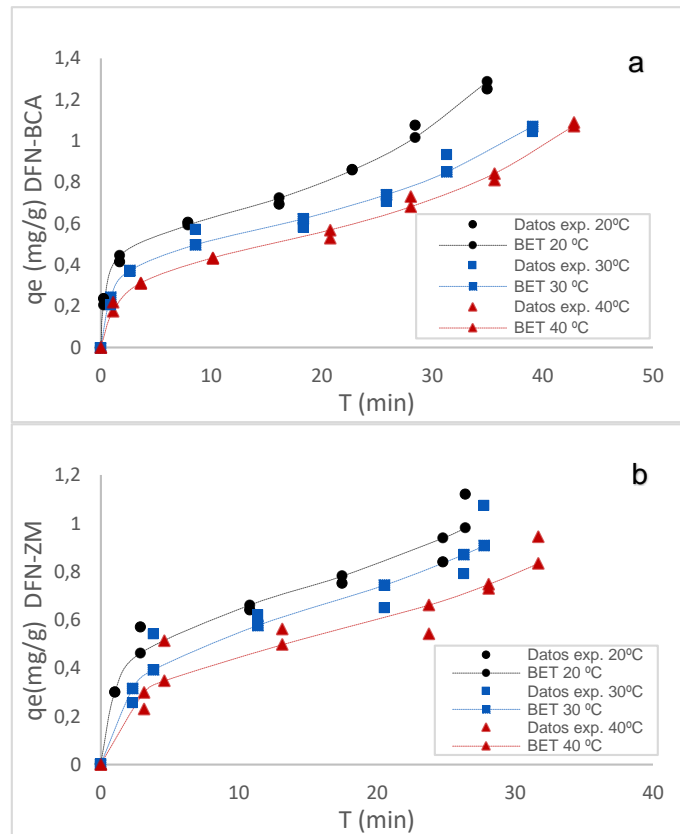


Figura 17. Ajuste del modelo de BET, en la adsorción del DFN sobre BCA (a) y ZM (b) a 20 °C.

La Figura 17 muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo descrito por BET se aprecia que existe un mejor ajuste del proceso de adsorción sobre bagazo de caña de azúcar que para el zuro de maíz.

En la literatura los modelos de Langmuir y Freundlich son los más utilizados para el estudio de equilibrio en procesos de adsorción, sin embargo, estos modelos no se ajustan adecuadamente a los datos experimentales de estudio. El modelo de Langmuir no se ajusta a los datos debido a que este se ajusta a superficies micro porosas y los residuos con los que se trabaja en este estudio son meso y macro porosos resultados reportados por Peñafiel y colaboradores (2020).



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Debido a la formación de las isotermas presentadas, que sugieren una formación de multicapa, se aplica el modelo de Brunauer Emmett & Teller (BET). El modelo BET, como se indicó en el apartado 1.5.3 fue desarrollado para describir este tipo de adsorción sobre sólidos especialmente meso y macro porosos.

En este estudio el modelo de BET presenta el mejor ajuste lineal en la adsorción de los fármacos sobre cada uno de los bioadsorbentes con coeficientes de correlación lineal superiores. Por lo que se asume un proceso de adsorción sobre superficies heterogéneas en multicapa, en el cual el grado de la capacidad de adsorción de un centro activo no depende del grado de ocupación de los centros vecinos, además de que la energía de adsorción es equivalente entre las capas de moléculas a excepción de la primera capa (Vera, 2006).

Los resultados obtenidos se pueden validar con los valores indicados por Peñafiel y colaboradores (2020) en el estudio de adsorción comparativa de ciprofloxacina sobre bagazo de caña de azúcar de Ecuador y sobre carbón activado en polvo comercial, el cual obtiene valores de R^2 superiores a 0,98 en el ajuste del modelo de BET, así como con el estudio de bioadsorción de ciprofloxacina con bagazo de caña y mazorca de maíz en tanque agitado realizado por Coronel (2017) el cual presenta R^2 superiores a 0,97 para las dos biomásas, quienes asumen que el proceso de adsorción es en multicapa sobre una superficie heterogénea. El trabajo realizado por Larous & Meniai (2016) muestra un buen ajuste lineal aplicando modelo de BET con un $R^2 = 0,9028$ para adsorción de diclofenaco en solución acuosa utilizando carbón activado preparado a partir de huesos de aceituna.

La aplicación de modelos como Dubinin - Radushkevich, Sips y Tempkin podría aportar más información sobre el proceso de adsorción en general y en concreto sobre los residuos.

El modelo de Dubinin-Radushkevich permite determinar si la naturaleza de adsorción es química o física mediante el cálculo de la energía promedio de adsorción como se indica en el apartado 1.5.4.

En las Tablas 15 y 16 se observa que los valores de energía promedio de adsorción (E) obtenidos al aplicar el modelo de Dubinin - Radushkevich son menores a 8 kJ/mol por lo cual se asume un proceso físico de adsorción (Freire, 2018) para los fármacos sulfametoxazol y ciprofloxacina sobre las biomásas estudiadas mientras que en la Tabla 17 el diclofenaco presenta para las dos biomásas valores de energía de adsorción



ligeramente mayores a 8 kJ/ mol lo que indica además de proceso físicos, podría haber un proceso químico de adsorción.

El modelo de Sips indica que al tener un valor de K_s que tiende a cero se adquiere un comportamiento tipo Freundlich el mismo que supone una adsorción en multicapa de superficie heterogénea del adsorbente, manteniendo concordancia con el modelo de BET. Los valores del parámetro de equilibrio adimensional R_s calculados a partir de la fórmula presente en el capítulo II para todos los casos son menores a la unidad indicando un proceso favorable de la adsorción de los fármacos estudiados sobre las dos biomásas.

Los parámetros b_T y A_T del modelo de Temkin permiten predecir el carácter endotérmico o exotérmico del proceso de adsorción, así como la afinidad de los adsorbentes sobre los fármacos estudiados. Los valores de b_T son positivos indicando que el proceso de adsorción es de tipo exotérmico (Molina, 2019). Los valores de A_T están relacionados con las interacciones de los fármacos en la superficie de los adsorbentes, de manera que mientras más grande es este valor mayor es la afinidad del adsorbente por el fármaco en la primera capa de adsorción, siendo en este caso el diclofenaco el que presenta los valores más altos tanto para bagazo de caña de azúcar como para zuro de maíz en las tres temperaturas estudiadas.

En el aparto de Anexos se adjunta el Anexo N°2 el cual muestra las curvas linealizadas de los modelos aplicados en el estudio de equilibrio del proceso discontinuo de adsorción de los tres fármacos sobre las dos biomásas estudiadas.

3.1.3. Estudio termodinámico

El estudio termodinámico para las dos biomásas se establece para 20, 30 y 40 °C.

Tabla 18. Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de SFX, CPX y DFN sobre BCA.

Fármaco	T °C	Ea (kJ/mol)	R ²	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)
SMX	20 °C			-24,29		
	30 °C	25,030	0,9448	-24,12	-28,30	0,061
	40 °C			-24,00		
CPX	20 °C			-27,11		
	30 °C	26,085	0,8782	-26,83	-28,35	0,010
	40 °C			-26,56		



	20 °C			-24,87		
DFN	30 °C	26,219	0,9599	-24,76	-28,40	0,012
	40 °C			-24,22		



Tabla 19. Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de SFX, CPX y DFN sobre ZM.

Fármaco	T °C	Ea (kJ/mol)	R ²	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)
SMX	20 °C			-23,81		
	30 °C	19,208	0,9979	-23,49	-21,60	0,014
	40 °C			-23,21		
CPX	20 °C			-24,12		
	30 °C	30,831	0,9538	-23,60	-32,71	0,029
	40 °C			-23,32		
DFN	20 °C			-25,49		
	30 °C	29,159	0,9696	-25,28	-29,25	0,013
	40 °C			-25,03		

Los valores de ΔG° , ΔH° y ΔS° para la adsorción de sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz se muestran en las Tablas 19 y 20 respectivamente. Los valores de la energía de Gibbs (ΔG°) son negativos y disminuyen con el incremento de la temperatura, lo que indica que el proceso de adsorción ocurre de forma espontánea con una disminución a temperaturas más altas. Los valores negativos del cambio de entalpía (ΔH°) muestran que el proceso de adsorción de los tres fármacos sobre las dos biomásas es, lo cual es completamente válido ya que comprueba lo obtenido por el modelo de Temkin. Los valores positivos del cambio de entropía (ΔS°) indican la baja aleatoriedad en la interfase adsorbente/disolución y por lo tanto la alta posibilidad de reversibilidad (Pérez et al, 2011).

La energía de activación asociada al proceso de adsorción del sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz se encuentran por debajo de los 40 kJ/mol. Los autores (Banerjee, Cheremisinoff, & Cheng, 1997) indican que energías de activación bajas con valores que van desde 5 a 40 kJ/mol son característicos de procesos físicos mientras que valores superiores a 40 kJ/mol hasta 800 kJ/mol indica procesos químicos, por lo tanto, en base a lo anterior de manera general se asume que en la adsorción de los fármacos sobre bagazo y zuro rigen procesos de fisisorción.

En cuanto al cambio de entalpía los valores obtenidos para las dos biomásas están por debajo de 40KJ/mol. Según (Antunes et al, 2012; Tonucci et al, 2015) la entalpía de



adsorción para procesos físicos es menor a 40 kJ/mol, lo cual concuerda con el criterio establecido para la energía de activación definiendo al proceso de adsorción como físico tanto para el bagazo de caña de azúcar como para el zuro de maíz.

3.2. Estudio de la adsorción en proceso continuo de sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre bagazo de la caña de azúcar

El estudio del proceso de adsorción en columna de lecho fijo se trabaja únicamente con la biomasa de bagazo de caña de azúcar debido a que estudios previos realizados por el centro de estudios ambientales (CEA) indican que la adsorción sobre zuro de maíz no es favorable debido a la mayor cantidad de zuro necesaria para el proceso.

El estudio se realizó variando el caudal de entrada de la solución de fármacos, manteniendo constante los demás parámetros como se indica en la Tabla 10.

La Figura 18 muestra las curvas de ruptura obtenidas para cada fármaco a diversos caudales de entrada.

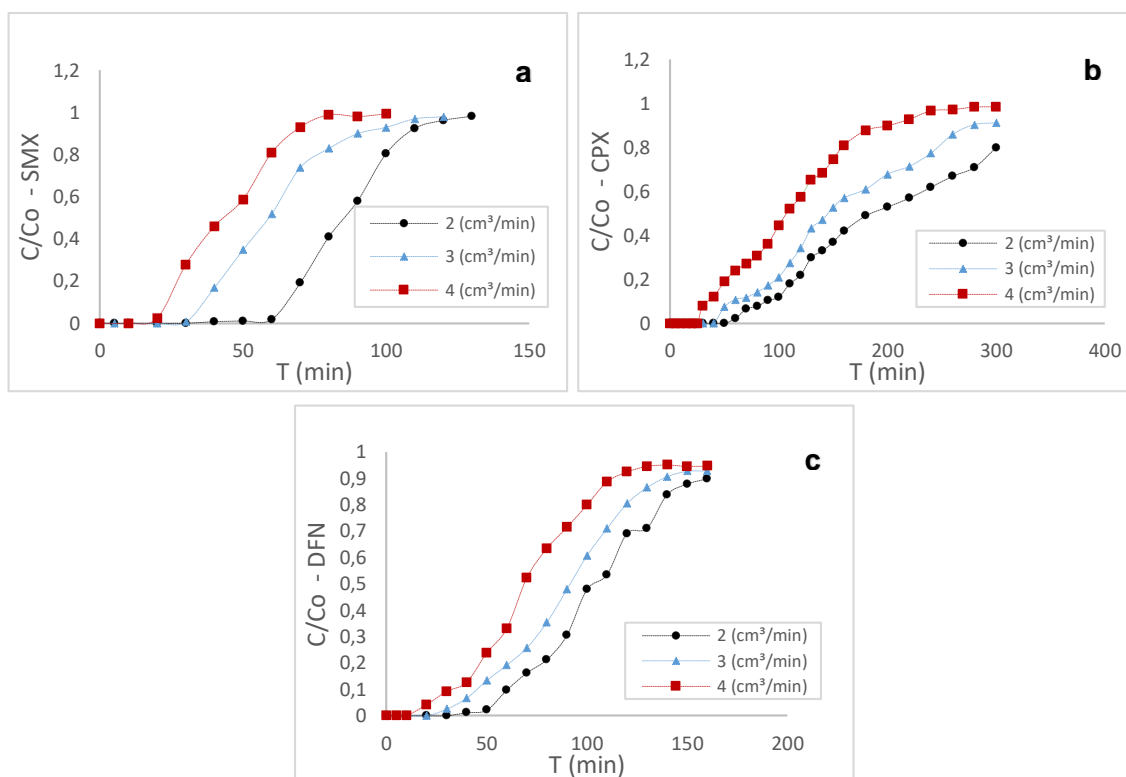


Figura 18. Curvas de ruptura para SMX (a), CPX (b), DFN (c) a los caudales de 2, 3 y 4 cm^3/min

Los parámetros calculados para el proceso de adsorción de los tres fármacos sobre el bagazo se muestran en la Tabla 20. Se observa una mayor capacidad de adsorción a un caudal de entrada menor (menor velocidad lineal), debido al mayor tiempo de contacto de fármaco con el adsorbente.



UNIVERSIDAD DE CUENCA

El valor de zona de transferencia de masa (ZTM) es menor a caudales bajos, lo que indica un mejor aprovechamiento del lecho adsorbente. Estos resultados concuerdan con lo obtenido por Álvarez (2014) en la adsorción de diclofenaco sobre carbón activado, ya que al aumentar el caudal de 2 a 3 cm³/min los valores de ZTM aumentan de 2,82 a 3,64 cm respectivamente. Si comparamos los valores de fracción de lecho utilizado al caudal de 2 cm³/min se observa una mayor eficiencia al utilizar bagazo de caña de azúcar como adsorbente ya que presenta un valor FLU de 46% (Tabla 20) frente a un 30% del carbón activado en la adsorción de diclofenaco.

Tabla 20. Parámetros obtenidos a partir de las curvas de ruptura.

Fármacos	Parámetros	Unidades	Q	Q	Q
			2 cm ³ /min	3 cm ³ /min	4 cm ³ /min
SMX	q _r	mg/g	0,1639	0,1354	0,1145
	q _s	mg/g	0,2399	0,2767	0,2698
	q _{total}	mg	1,75274	1,8626	1,8435
	M _{total}	mg	2,6494	3,6684	4,8912
	% retención	%	66,15%	50,77%	37,69%
	FLU	%	68%	49%	42%
	ZTM	cm	10,4613	16,8496	19,0017
CPX	q _r	mg/g	0,8865	0,8860	0,6900
	q _s	mg/g	2,4505	3,2611	3,0594
	q _{total}	mg	3,9200	4,8850	4,5499
	M _{total}	mg	6,0000	9,0000	12,0000
	% retención	%	65,33%	54,28%	37,92%
	FLU	%	36%	27%	23%
	ZTM	cm	5,1059	5,8265	6,1957
DFN	q _r	mg/g	0,1526	0,1679	0,1099
	q _s	mg/g	0,3314	0,4252	0,4544
	q _{total}	mg	2,1512	2,8004	2,9898
	M _{total}	mg	3,2416	4,8624	6,4832
	% retención	%	66,36%	57,59%	46,12%
	FLU	%	46%	39%	24%
	ZTM	cm	17,7990	19,9663	25,0169



a) Sulfametoxazol

Con el fin de estudiar el comportamiento del proceso de adsorción en columnas de lecho fijo, los datos obtenidos se ajustan a los modelos descritos en el apartado 1.6 capítulo 1.

Los valores de las constantes de los modelos y su coeficiente de correlación se muestran en la Tabla 21.

Tabla 21. Parámetros cinéticos de los modelos de curvas de ruptura aplicados a la adsorción de SMX sobre BCA.

Modelo	Constantes	Unidades	2 cm ³ /min	3 cm ³ /min	4 cm ³ /min
Bohart-Adams	K _{AB}	L/(mg min)	0,0103	0,0082	0,0099
	No	mg/L	30,8795	34,4939	32,0661
	ECM	-	0,0010	0,0215	0,8839
	R ²	-	0,9784	0,9031	0,9456
Yoon-Nelson	K _{yN}	L/min	0,1059	0,0836	0,1012
	τ	min	88,3598	65,8014	46,2727
	ECM	-	0,0014	0,0053	0,0027
	R ²	-	0,9784	0,9031	0,9456
Thomas	K _{Th}	cm ³ /(min mg)	10,5852	8,2059	9,9269
	q ₀	mg/g	0,8839	1,0055	0,9353
	ECM	-	0,0007	0,0052	0,0071
	R ²	-	0,9784	0,9031	0,9456
Dosis-Respuesta	A	L/min	8,1557	5,7612	5,2162
	q ₀	mg/g	0,2122	0,3835	0,2076
	ECM	-	0,0006	0,0013	0,0039
	R ²	-	0,9622	0,9709	0,9643
BDST	K _{BDST}	L/(mg min)	0,0106	0,0091	0,0105
	No	mg/g	30,9897	35,0965	32,7484
	ECM	-	0,0029	0,0092	0,0042
	R ²	-	0,9784	0,9031	0,9456

En la Tabla 21 se observa que en general los modelos aplicados de Bohart-Adams, Yoon-Nelson, Thomas y BDST presentan un valor de correlación lineal igual, a excepción del modelo Dosis-Respuesta, por lo que para definir los modelos que mejor se ajustan a los datos experimentales de la adsorción de sulfametoxazol sobre bagazo de caña de azúcar, operando a caudales de 2, 3 y 4 cm³/min, es necesario el cálculo del error cuadrático medio.



A manera de ejemplo en la Figura 19 se presenta el ajuste de los modelos cinéticos estudiados a los caudales antes mencionados.

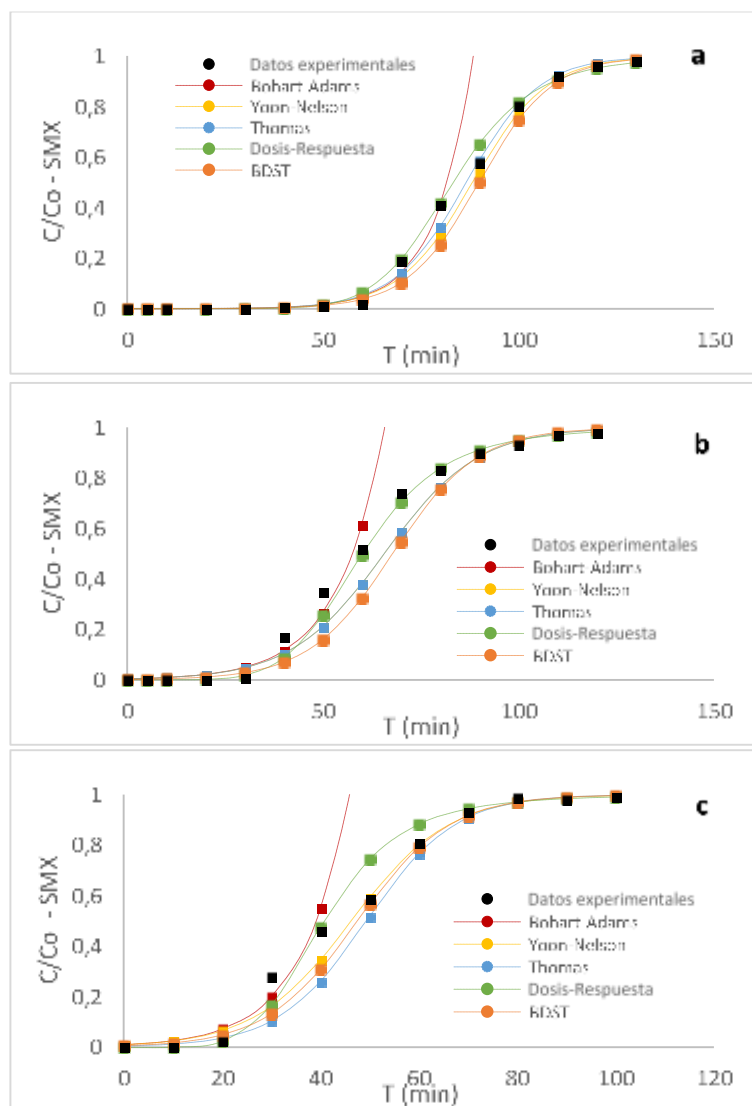


Figura 19. Curvas de ruptura de los modelos cinéticos aplicados en la adsorción de SMX sobre BCA a 2 cm^3/min (a), 3 cm^3/min (b) y 4 cm^3/min (c).

El modelo de Bohart-Adams presenta un menor ajuste a los datos experimentales, aunque sus valores R^2 son aceptables los valores de error cuadrático medio (ECM) (Tabla 21) son elevados, siendo este muy superior a los otros ajustes debido a que la curva que se genera subestima los valores experimentales. Los modelos de Yoon-Nelson, Thomas y BDST se ajustan de manera aceptable a los datos experimentales, sin embargo, presentan valores de ECM superiores al modelo de Dosis-Respuesta, siendo este el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales con un ECM de 0,006; 0,0013 y 0,0039 para los caudales de 2, 3 y 4 cm^3/min respectivamente.



Las capacidades de adsorción obtenidas experimentalmente para sulfametoxazol con bagazo de caña de azúcar son 0,1639; 0,1354 y 0,1145 mg/g a los caudales de 2, 3 y 4 cm³/min respectivamente y los valores obtenidos por el modelo Dosis-Respuesta son 0,2122; 0,3835 y 0,2076 mg/g respectivamente.

b) Ciprofloxacina

En la Tabla 22 se presentan los parámetros encontrados para cada modelo cinético aplicado, mientras que en la Figura 20 se presentan las curvas de ruptura experimental y los respectivos ajustes a los diferentes modelos estudiados.

Tabla 22. Parámetros cinéticos de los modelos de curvas de ruptura aplicados a la adsorción de CPX sobre BCA.

Modelo	Constantes	Unidades	2 cm ³ /min	3 cm ³ /min	4 cm ³ /min
Bohart-Adams	K _{AB}	L/(mg min)	0,0018	0,0019	0,0025
	No	mg/L	290,6947	347,9185	314,5616
	ECM	-	0,0017	0,0017	0,0056
	R ²	-	0,9085	0,9757	0,9903
Yoon-Nelson	K _{yN}	L/min	0,0179	0,0192	0,0245
	τ	Min	205,4804	163,9531	111,1755
	ECM	-	0,0032	0,0026	0,0020
	R ²	-	0,9085	0,9757	0,9903
Thomas	K _{Th}	cm ³ /(min mg)	1,7932	1,9242	2,4518
	q ₀	mg/g	2,0511	2,4539	2,2219
	ECM	-	0,0031	0,0025	0,0020
	R ²	-	0,9085	0,9757	0,9903
Dosis-Respuesta	A	L/min	2,8520	2,7729	2,9770
	q ₀	mg/g	1,9078	2,1749	1,8350
	ECM	-	0,0005	0,0007	0,0020
	R ²	-	0,9835	0,9754	0,9447
BDST	K _{BDST}	L/(mg min)	0,0020	0,0020	0,0025
	No	mg/g	285,5540	348,1108	316,5057
	ECM	-	0,0037	0,0025	0,0019
	R ²	-	0,9085	0,9757	0,9903

Como se evidencia en la Tabla 22 al igual que en la adsorción de sulfametoxazol el modelo de Dosis-Respuesta presenta coeficientes de correlación lineal diferentes a los otros modelos estudiados operando a caudales de 2, 3 y 4 cm³/min.

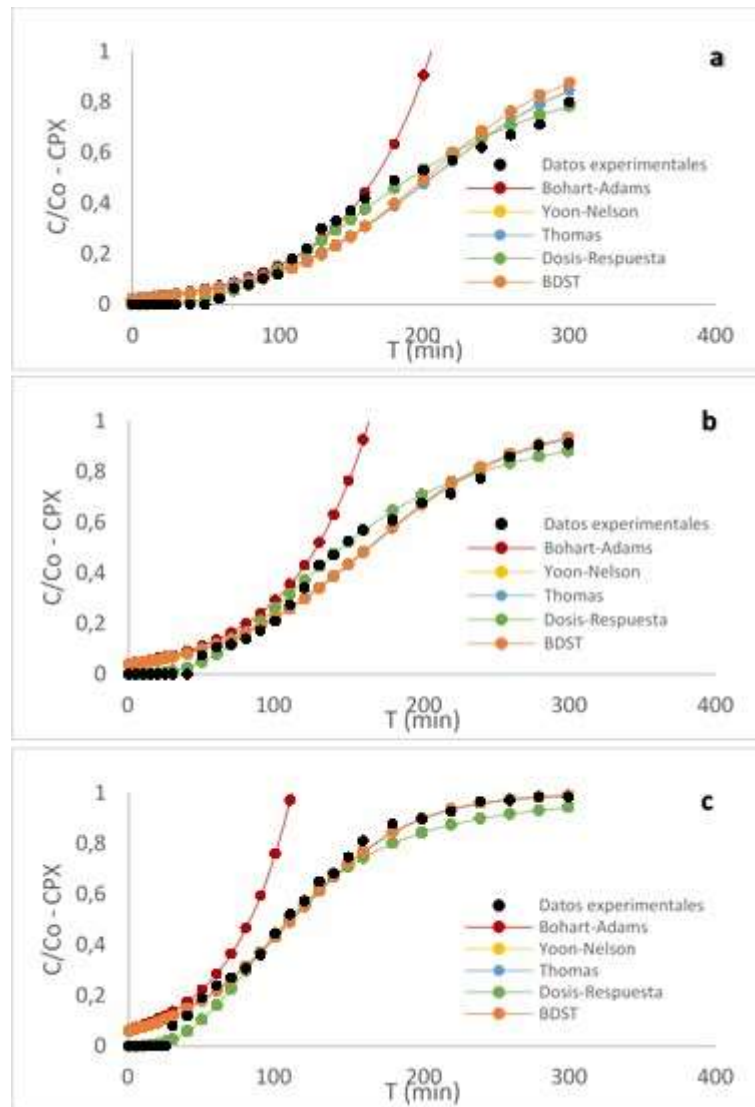


Figura 20. Curvas de ruptura de los modelos cinéticos en la adsorción de CPX sobre BCA a 2 cm³/min (a), 3 cm³/min (b) y 4 cm³/min (c).

De manera general el modelo de Dosis-respuesta presenta un mejor ajuste a los datos experimentales ya que tiene valores de ECM de 0,005; 0,007 y 0,0020 para los caudales de 2, 3 y 4 cm³/min respectivamente (Tabla 22). En lo que respecta a los valores de capacidad de adsorción obtenidos mediante el modelo de Dosis-respuesta son de 1,9078; 2,1749 y 1,8350 mg/g mientras que los valores obtenidos de manera experimental son: 0,8865; 0,8860 y 0,6900 mg/g respectivamente para los caudales de 2, 3 y 4 cm³/min.



c) Diclofenaco

Tabla 23. Parámetros cinéticos de los modelos de curvas de ruptura aplicados a la adsorción de DFN sobre BCA.

Modelo	Constantes	Unidades	2 cm ³ /min	3 cm ³ /min	4 cm ³ /min
Bohart-Adams	K _{AB}	L/(mg min)	0,0053	0,0047	0,0045
	No	mg/L	38,3013	49,2931	52,8175
	ECM	-	0,0002	0,0003	0,0058
	R ²	-	0,9608	0,9816	0,9556
Yoon-Nelson	K _{yN}	L/min	0,0534	0,0474	0,0457
	τ	Min	109,7996	94,2068	75,7068
	ECM	-	0,0015	0,0005	0,0019
	R ²	-	0,9608	0,9816	0,9556
Thomas	K _{Th}	cm ³ /(min mg)	5,2707	4,6818	4,5110
	q ₀	mg/g	0,2781	0,3577	0,3835
	ECM	-	0,0015	0,0005	0,0019
	R ²	-	0,9608	0,9816	0,9556
Dosis-Respuesta	A	L/min	4,8294	3,8457	3,3082
	Q ₀	mg/g	0,2603	0,3199	0,3213
	ECM	-	0,0005	0,0016	0,0020
	R ²	-	0,9906	0,9828	0,9698
BDST	K _{BDST}	L/(mg min)	0,0055	0,0048	0,0047
	No	mg/g	38,1724	49,2718	53,2655
	ECM	-	0,0017	0,0005	0,0019
	R ²	-	0,9608	0,9816	0,9556

El modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el de Dosis-respuesta ya que presenta valores de coeficiente de correlación lineal superiores a los otros modelos estudiados.

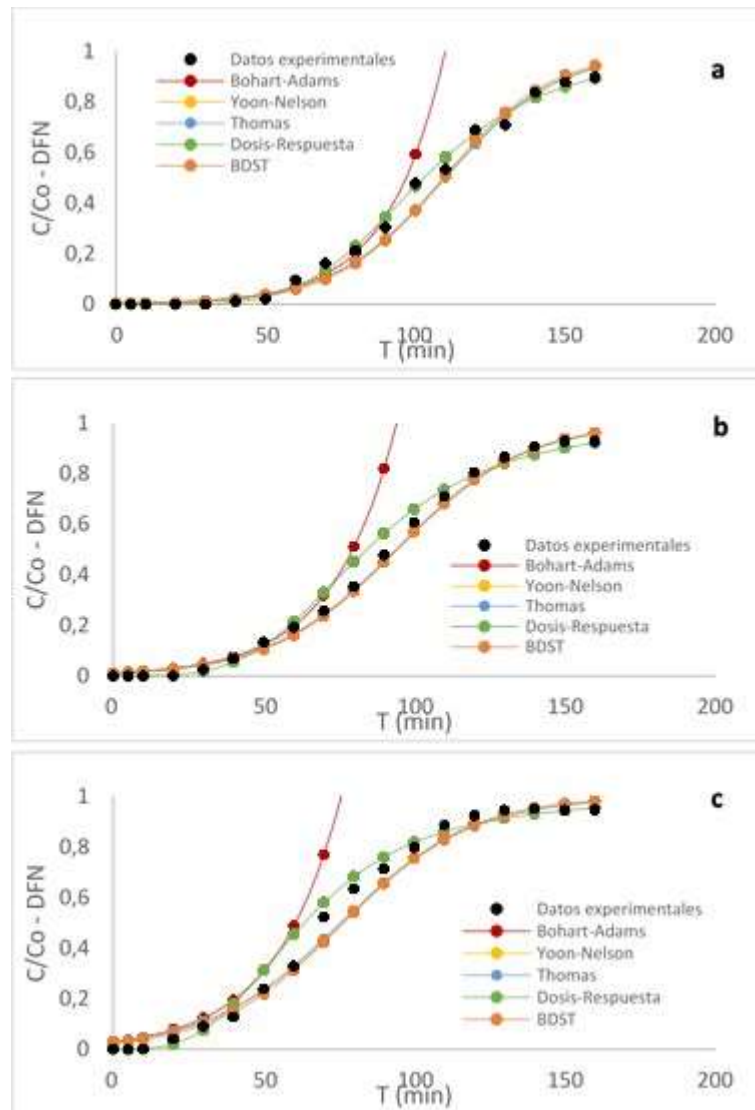


Figura 21. Curvas de ruptura de los modelos cinéticos en la adsorción de DFN sobre BCA a 2 cm³/min (a), 3 cm³/min (b) y 4 cm³/min (c).

Los valores de ECM del modelo de Dosis-respuesta son de 0,005; 0,0016 y 0,0020 (Tabla 23) respectivamente para los caudales de estudio. Los valores de capacidad de adsorción obtenidos a partir del modelo de Dosis-Respuesta son 0,2603, 0,3199 y 0,3213 mg/g los mismos que se aproxima a los valores de capacidad de adsorción obtenidos de forma experimental iguales a 0,1526; 0,1679 y 0,1099 mg/g respectivamente para los caudales de 2, 3 y 4 cm³/min.

El modelo de Thomas ha sido uno de más utilizados en el estudio de la cinética de adsorción, ya que permite obtener la máxima capacidad de adsorción de un adsorbente y el rendimiento teórico de la columna. Sin embargo, actualmente el modelo de Dosis-respuesta se emplea en estudios de adsorción de fármacos sobre columnas de lecho fijo rellena de biomasa ya que minimiza los errores que resultan del uso del modelo de



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Thomas, además, describe con gran exactitud la curva completa de ruptura. Esto se comprueba con los siguientes estudios:

(Li et al, 2020) en su estudio titulado Adsorción dinámica de sulfametoxazol en solución acuosa por coque activado con lignito presenta un coeficiente de correlación lineal de 0,953 aplicando el modelo de Thomas, por lo que se demuestra la efectividad de este modelo en la adsorción de sulfametoxazol.

En el estudio Adsorción y oxidación de ciprofloxacina en una columna de lecho fijo utilizando carbón activado derivado de lodo activado (Gupta & Garg, 2019) el modelo de Thomas presenta buen ajuste a los datos de adsorción en el tiempo con un R^2 de 0,93.

El coeficiente de correlación lineal obtenido por (Lonappan, Rouissi, Liu, Brar, & Surampalli, 2019) aplicando el modelo de Thomas es de 0,97 en la adsorción de diclofenaco utilizando biocarbón de madera de pino.

El modelo de Adams - Bohart no es muy utilizado debido a que describe únicamente la parte inicial del proceso de adsorción, aproximadamente entre el 10 al 50 % del comportamiento (Lara et al, 2016). En este caso, este modelo no ha permitido describir adecuadamente los datos experimentales de los tres fármacos, aunque presenta coeficientes de correlación lineal aceptables sus valores de ECM son altos en comparación de los otros modelos estudiados. Además, las curvas de ruptura que se obtienen no siguen la tendencia de los datos experimentales.

El modelo de Yoon-Nelson nos permite en cambio, mediante el parámetro τ conocer el tiempo necesario para adsorber el 50% de la concentración inicial. Este modelo a pesar de que no se ajusta adecuadamente a los datos experimentales permitió obtener tiempos requerido para absorber el 50% de la concentración inicial análogos a los tiempos que se obtuvieron de manera experimental, como se aprecia en la Tabla 24.

Tabla 24. Tiempos experimentales y calculados para la adsorción del 50% de los fármacos sobre BCA aplicando el modelo de Yoon-Nelson.

Fármaco	2 cm ³ /min		3 cm ³ /min		4 cm ³ /min	
	T exp (min)	T cal (min)	T exp (min)	T cal (min)	T exp (min)	T cal (min)
SMX	85,0000	88,3598	59,0000	65,8014	43,0000	46,2727
CPX	185,0000	205,4804	145,0000	163,9531	107,0000	111,1755
DFN	104,0000	109,7996	91,5000	94,2068	69,0000	75,5068



UNIVERSIDAD DE CUENCA

El modelo BDST presenta correspondencia lineal entre la altura del lecho de la columna denotado como z y el tiempo de ruptura (t), lo cual nos permite calcular matemáticamente el tiempo de ruptura y comparar con los valores experimentales, así como predecir el tiempo de ruptura que se tendría si se aumenta la altura del lecho. Dicho cálculo se realiza mediante la ecuación linealizada del modelo de BDST indicada en el apartado 2.3.2 del capítulo II.

A manera de ejemplo se realiza el cálculo para el fármaco sulfametoxazol: trabajando a las condiciones de $C_0=10,1900$ mg/L, $V=1,1317$ cm/min, $Q= 2$ cm³/min (Tabla 10), con valores de $N_0=30,9897$ mg/g y $K_{BDST}=0,0106$ L/mg min (Tabla 21) que al reemplazarlos en la ecuación antes mencionada se obtiene:

$$t = 2,6872 Z - 19,8431$$

En la Tabla 25 se comparan los valores de t experimentales y los calculados aplicando el modelo de BDST, para los tres fármacos a los caudales de 2, 3, 4 cm³/min.

Tabla 25. Tiempos de ruptura experimentales y calculados, para el SMX, a partir del modelo de BDST a la altura de operación y otras nuevas alturas.

Fármacos	z (cm)	2 cm ³ /min		3cm ³ /min		4 cm ³ /min	
		T exp (min)	T cal (min)	T exp (min)	T cal (min)	T exp (min)	T cal (min)
SMX	33,00	65,00	68,50	36,00	43,53	23,00	22,88
	40,00	-	87,24	-	57,67	-	32,78
	45,00	-	100,62	-	67,78	-	39,85
CPX	8,00	90,00	91,92	60,00	56,11	35,00	22,66
	15,00	-	267,83	-	199,07	-	120,15
	20,00	-	393,47	-	301,18	-	189,78
DFN	33,00	61,00	93,59	45,00	48,62	32,00	30,10
	40,00	-	116,80	-	68,59	-	46,29
	45,00	-	133,38	-	82,86	-	57,86

Los tiempos de ruptura cálculos con el modelo de BDST se acercan de manera significativa a los tiempos experimentales para los tres fármacos a los caudales trabajados, lo cual indica que a pesar de que este modelo no presenta un valor de R^2 favorable, puede utilizarse satisfactoriamente para determinar los tiempos de ruptura a las condiciones de trabajo establecidas, así como para predecir los tiempos de ruptura si se aumentase la altura del lecho. En este caso trabajando a las mismas condiciones



cuando se aumenta la altura del lecho los tiempos de ruptura también aumentan alejándose cada vez más de los valores obtenidos experimentalmente.

En el Anexo N° 3 se muestra las curvas linealizadas obtenidas al aplicar los modelos de curvas de ruptura en el proceso continuo de adsorción del sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre bagazo y zuro.

3.2.1. Coeficiente de transferencia de masa

Para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa se aplicaron las fórmulas presentes en la Tabla 7. Con el objetivo de minimizar errores la integración requerida para la obtención del número total de unidades de transferencia N_{OL} se realizó mediante el método del punto medio, dando como resultado la siguiente ecuación.

$$N_{OL} = \frac{1}{C_o - \frac{C_i}{2}}$$

Tabla 26. Parámetros para determinar el coeficiente de transferencia de masa en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA.

Fármaco	Parámetros	Unidades	2 cm ³ /min	3 cm ³ /min	4 cm ³ /min
SMX	N _{ol}	-	1,8854	1,9182	2,1719
	H _{ol}	M	0,1750	0,1720	0,1519
	K _i	(kg/h m ²)	0,2121	0,3237	0,4887
CPX	N _{ol}	-	3,1548	3,3706	3,7509
	H _{ol}	M	0,1046	0,0979	0,0880
	K _i	(kg/h m ²)	0,3550	0,5689	0,8440
DFN	N _{ol}	-	2,2235	2,3570	2,5429
	H _{ol}	m	0,1484	0,1400	0,1298
	K _i	(kg/h m ²)	0,2502	0,3978	0,5722

En la Tabla 26 se observan los valores del coeficiente de transferencia de masa obtenidos para los fármacos estudiados, operando a caudales de 2, 3 y 4 cm³/min. Existe una relación de proporcionalidad entre el coeficiente de transferencia de masa y el caudal, ya que estos valores aumentan a medida que el afluente incrementa.

Los coeficientes de transferencia de masa son más bajos a menores caudales lo que indica que hay una menor velocidad de transferencia de masa en la interfase sólido líquido, esto se debe a que hay una menor velocidad de alimentación del afluente en la columna empacada.



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Los valores de coeficiente de transferencia de masa obtenidos son bajos, por lo que se asume que la velocidad con la que se transfieren los fármacos, en la interfase sólido-líquido es baja y el proceso no se realiza con facilidad (Torre & Vaca, 2018).

El sulfametoxazol presenta los menores valores de coeficiente de transferencia de masa en comparación con los otros dos fármacos, para cada uno de los caudales trabajados, lo cual indica que la adsorción de este fármaco sobre el bagazo de caña de azúcar se realiza con mayor rapidez y la menor dificultad, seguido del diclofenaco que presenta valores intermedios de coeficiente de transferencia de masa.

La ciprofloxacina presenta los valores más altos de coeficiente de transferencia de masa para los tres caudales estudiados, lo cual sugiere que este fármaco se adsorbe más lento y con mayor dificultad.



3.3. Análisis comparativo del proceso de adsorción en proceso discontinuo sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz.

a) Estudio cinético

Los datos cinéticos del bagazo de caña de azúcar y el zuro de maíz se ajustan al modelo de Pseudo-segundo orden ($R^2 > 0.99$). La ciprofloxacina debido a que presenta una menor pendiente se adsorbe en mayor cantidad que el sulfametoxazol y el diclofenaco sobre las dos biomásas estudiadas. De acuerdo con los valores de K_2 obtenidos para los fármacos el sulfametoxazol se adsorbe con mayor rapidez teniendo como adsorbente al bagazo de caña de azúcar, mientras que la ciprofloxacina y el diclofenaco presentan mayor velocidad de adsorción sobre zuro de maíz. El bagazo de caña de azúcar presenta mayor capacidad de adsorción (q_e) frente al zuro de maíz debido a que su superficie específica es superior con valores reportados por Peñafiel y colaboradores (2020) de 2,5 y 1,2 m^2/g respectivamente.

b) Estudio del equilibrio

El modelo de Brunauer Emmett & Teller (BET) da un mejor ajuste a los datos experimentales de la adsorción de los fármacos sobre las biomásas estudiadas a las temperaturas de 20 °C, 30 °C y 40 °C, presentando el bagazo valores de ajuste mayores que para el zuro según su R^2 .

El modelo de Dubinin - Radushkevich indica que el proceso de adsorción de sulfametoxazol y ciprofloxacina tiene naturaleza física, mientras que para el diclofenaco existe un carácter físico-químico. Las constantes del modelo de Freundlich y Sips denotan un proceso de adsorción favorable sobre las dos biomásas.

Los resultados termodinámicos muestran que la adsorción sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz es física, para las dos biomásas el proceso presenta espontaneidad y un carácter exotérmico con alta posibilidad de reversibilidad.

3.4. Análisis comparativo del proceso de adsorción en proceso continuo sobre bagazo de caña de azúcar.

Los datos obtenidos en la adsorción de los fármacos en columna de lecho fijo sobre bagazo de caña de azúcar muestran que los valores de la capacidad de adsorción en la ruptura disminuyen con el aumento del caudal, a un caudal de 2 cm^3/min la ciprofloxacina presenta mayor capacidad de adsorción en la ruptura que el sulfametoxazol y el diclofenaco.



CONCLUSIONES

Del estudio y modelado del proceso de adsorción de los fármacos sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco y sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz en procesos continuo y discontinuo se puede concluir:

- Los datos experimentales del proceso en discontinuo se ajustaron a los modelos de Pseudo-primer orden, Pseudo- segundo orden, Weber & Morris y Elovich para la cinética. El mejor ajuste se obtiene con el modelo de Pseudo- segundo orden para los tres fármacos estudiados con coeficientes de correlación lineal superiores a 0,99 por lo que se concluye que en el proceso de adsorción está controlado por el número de sitios activos presentes en la superficie del adsorbente.
- Con la aplicación de los modelos de Weber & Morris y Elovich se obtiene más información sobre el proceso de adsorción concluyendo que la difusión intraparticular no es el único mecanismo que controla el proceso de adsorción de los fármacos estudiados y que los sitios activos de la superficie de los adsorbentes presentan heterogeneidad.
- Para el estudio del equilibrio los datos experimentales se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich, Brunauer Emmett and Teller-BET, Dubinin-Radushkevich, Sisp, Temkin, el mejor ajuste se obtuvo con el modelo de BET con R^2 mayor a 0,9 que indica que el proceso de adsorción se realiza en multicapas sobre superficies heterogéneas
- La aplicación del modelo de Dubinin - Radushkevich mediante el cálculo de la energía promedio de adsorción con valores menores a 8 kJ/mol indica que el proceso de adsorción tiene naturaleza física exceptuando el estudio del diclofenaco. La constante K_s calculada a partir del modelo de Sips, tiene un valor cercano a cero lo que indica un comportamiento semejante al modelo de Freundlich describiendo un proceso de adsorción en multicapa. Los parámetros b_T y A_T del modelo de Temkin indican que el proceso de adsorción de los tres fármacos tiene un carácter exotérmico y una buena afinidad a las biomásas.
- El estudio termodinámico indica que el proceso de adsorción ocurre de forma espontánea con una disminución a temperaturas más altas, además de que presenta un carácter exotérmico y una alta posibilidad de reversibilidad. La energía de activación asociada al proceso de adsorción de sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz se encuentra por debajo de los 40 kJ/mol, por lo cual, se concluye que rigen procesos de fisorción para las dos biomásas.



- Para el proceso en continuo el estudio cinético de la adsorción de los residuos en columnas de lecho fijo se aplicaron los modelos de Bohart-Adams, Yoon-Nelson, Thomas, Dosis-Respuesta y Bed-depth/service time (BDST). En este caso el mejor ajuste se dio al modelo de Dosis-Respuesta.
- Los coeficientes de transferencia de masa para sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco son bajos concluyendo que la velocidad con la que se transfieren los fármacos, en la interfase sólido-líquido es baja.
- Las dos biomasas estudiadas presentan semejante afinidad sobre los fármacos debido a que, tanto en el estudio cinético, como el estudio de equilibrio en tanque agitado, el mecanismo de adsorción se describe con los mismos modelos.
- Tras el empleo de los modelos matemáticos desarrollados para analizar procesos de adsorción, se puede decir que, estos son de fácil aplicación y según el tipo de adsorción los modelos describen bien el proceso y dan indicaciones sobre la capacidad de adsorción, su naturaleza, el tipo de fuerzas involucradas, la velocidad del proceso, y otras; información que permitiría diseñar procesos de adsorción, procesos de escalado entre otros.



RECOMENDACIONES

- Continuar con el estudio del coeficiente de transferencia de masa, aplicando modelos empíricos para validar los datos obtenidos.
- Aplicar los modelos estudiados a nuevos procesos de adsorción en los que se estudien otros contaminantes emergentes.

**BIBLIOGRAFÍA**

- Álvarez, S. (2014). *Eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas mediante adsorción en lecho fijo*. Obtenido de <https://eprints.ucm.es/27763/1/T35570.pdf>
- Antunes, M., Esteves, V., Guégan, R., Crespo, J., Frenandes, A., & Giovanela, M. (2012). Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape begasse. *Chem. Eng. J.* , 114-121. Obtenido de Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.062>
- Arguell, H. A., Yance, C. A., & Arrieta, A. R. (2017). Adsorción de cromo (VI) utilizando cáscara de yuca (Manihot esculenta) como biosorbente: Estudio cinético. *Ingeniería y Desarrollo*.
- Asenjo, N. G. (2014). *Digital.csic*. Obtenido de Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales : https://digital.csic.es/bitstream/10261/103330/1/Tesis_Natalia%20Garc%C3%ADa%20Asenjo.pdf
- Banerjee, K., Cheremisinoff, P. N., & Cheng, S. L. (1997). Sorption of organiccontaminants by flyash in a single solute system. *Environ. Sci. Technol*, 2243-2251.
- Bermejo, D. F. (2016). Obtenido de Remoción de plomo y cadmio presente en aguas residuales mineras mediante biosorciónn en columnas con bagazo de caña y cáscara de cacao: <https://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/25710/1/Tesis.pdf>
- Betsabé, N., & Morillo, B. (2019). Obtenido de Estudio de la adsorción de cinc mediante el uso del compósito magnetita/óxido de grafeno para su remoción en aguas sintéticas: <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/20660/1/CD%2010163.pdf>
- Bohart, G., & Adams, E. (1920). Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society* , 523-544.
- Carrillo, M. d. (2019). *Evaluación y Tratamiento de Contaminantes Emergentes (Fármacos Ácidos) en aguas residuales mediante un Reactor SBRLF acoplado a Fotocatálisis*. Obtenido de <http://riaa.uaem.mx/xmlui/bitstream/handle/20.500.12055/778/CUCJRS07T.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Castellar, G., Cardozo, B., Suarez, J., & Vega, J. (2013). Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular . *Prospectiva* , 66-75.
- Castelló, L. (2017). Obtenido de Obtenido de Diseño de un sistema de adsorción para la eliminación de colorantes presentes en disolución acuosa: <https://riunet.upv.es/handle/10251/93468>
- Chanatasig, F. A. (2019). Obtenido de Evaluación del potencial de adsorción de la mazorca de maíz y fibra de coco para la eliminación de cafeína presente en



medio acuoso:

<https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/20933/1/CD%2010450.pdf>

Coronel, V. (2017). *Biosorción De Ciprofloxacina Con Bagazo De Caña Y Mazorca De Maíz En Tanque Agitado*. Obtenido de

<http://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/28825/1/Trabajo%20de%20Titulaci%C3%B3n.pdf>

Dada, O., Olalekan, A., Olatunya, A., & Dada, O. (2012). *IOSR Journal of Applied Chemistry*. Obtenido de Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–

Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk:

[https://www.researchgate.net/publication/284791520_Langmuir_Freundlich_Temkin_and_Dubinin-](https://www.researchgate.net/publication/284791520_Langmuir_Freundlich_Temkin_and_Dubinin-Radushkevich_Isotherms_Studies_of_Equilibrium_Sorption_of_Zn_2_Unto_Phosphoric_Acid_Modified_Rice_Husk)

[Radushkevich_Isotherms_Studies_of_Equilibrium_Sorption_of_Zn_2_Unto_Phosphoric_Acid_Modified_Rice_Husk](https://www.researchgate.net/publication/284791520_Langmuir_Freundlich_Temkin_and_Dubinin-Radushkevich_Isotherms_Studies_of_Equilibrium_Sorption_of_Zn_2_Unto_Phosphoric_Acid_Modified_Rice_Husk)

Doran, P. (1998). *Principios de ingeniería de los bioprocesos*. Acribia .

Fernández, V. B. (2018). Obtenido de Adsorción de compuestos fenólicos de uso farmacéutico sobre carbones activados granulares con diferente química superficial: aspectos termodinámicos de las interacciones sólido-líquido:

file:///C:/Users/Hp/Documents/D%C3%89CIMO%20CICLO/tesis%20estudio%20de%20adsorci%C3%B3n/EJEMPLO%203%20DE%20TESIS.pdf

Foo, K., & Hameed, B. (2010). *ELSEIVER*. Obtenido de ELSEIVER:

https://www.researchgate.net/publication/222761988_Insights_into_Modeling_of_Adsorption_Isotherm_Systems

Freire, P. (2018). *Remoción De Paracetamol Por Biosorción En Tanque Agitado Usando Cáscara De Cacao Y Bagazo De Caña De Azúcar*. Obtenido de

<http://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/29294/1/Trabajo%20de%20Titulaci%C3%B3n.pdf>

García, M. Á. (2017). *Contaminantes emergentes y cadena alimentaria. Productos farmacéuticos, de cuidado personal y drogas de abuso*. Obtenido de

<https://www.academiadefarmaciadearagon.es/docs/Documentos/Documento98.pdf>

Gómez, I., Gómez, M., & Santa, C. (2018). Optimización del proceso de Adsorción de Cr(VI) sobre Carbón Activado de Origen Bituminoso. *Información Tecnológica*, 43-56.

González, C. (2017). Obtenido de Estudio de las características de liberación de ciprofloxacino a partir de biomateriales mesoestructurados sintetizados vía sol-gel: <http://eprints.uanl.mx/16498/1/1080289802.pdf>

Guastay, L., & Tinoco, E. (2019). Obtenido de Evaluación de la bio-reducción del cromo hexavalente (VI) en aguas de estero salado con filtros de zuro de maíz (*Zea mays*) y cascarilla de arroz (*Oryza sativa*):

<http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/43621>

Gupta, A., & Garg, A. (2019). *ELSEVIER*. Obtenido de Adsorption and oxidation of ciprofloxacin in a fixed bed column using activated sludge derived activated carbon: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109474>



- Hernández, E. (2018). *Tratamiento del ácido 2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]acético en solución acuosa mediante fotoelectrooxidación con una configuración ddb-ddb*. Obtenido de <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/94930/TESIS%20ELECTROOXIDACION%20DICLOFENACO.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Hernández, R. (2016). *Degradación del Diclofenaco por Fotocatálisis Heterogénea con TiO₂: Evaluación de su Cinética y Productos de Degradación*. Obtenido de <http://coralito.umar.mx/tesis/MCA/CD845.pdf>
- Home, K. J., Hand, D. W., Crittenden, J. C., Trussell, R. R., & Tchobanoglous, G. (2012). En *Principles of water treatment*. New Jersey: Wiley.
- Húmpola, P. (2013). *Biblioteca virtual*. Obtenido de Estudio de la adsorción de compuestos biorrefractarios en soluciones acuosas: <https://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8443/bitstream/handle/11185/604/Tesis.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Iglesia, C. A. (2019). Obtenido de Estudio del proceso de adsorción de fosfatos en hidróxidos dobles laminares: http://oa.upm.es/56318/1/TFG_CARLOTA_ASTASIO_DE_LA_IGLESIA.pdf
- Iranzo, E. O. (2015). Obtenido de Adsorción de disoluciones acuosas: isothermas de adsorción y coeficientes de difusión: <https://core.ac.uk/download/pdf/188191643.pdf>
- Joaquín, V. (2013). *cartagena99.com*. Obtenido de Aplicación de procesos industriales de separación : <https://www.cartagena99.com/recursos/alumnos/apuntes/ADSORCION.pdf>
- Karna, N. K. (2013). Obtenido de Modelación matemática del proceso de biosorción de Cromo+6 y Ni+2: estudios en serie en columnas de lecho fijo con Bagazo de Caña de Azúcar: <https://dspace.uclv.edu.cu/bitstream/handle/123456789/2176/NABINKUMAR.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Lara, J., Tejada, C., Villabona, Á., Arrieta, A., & Granados, C. (2016). Adsorción de Plomo y Cadmio en sistema continuo de lecho fijo sobre residuos de cacao. *Rev. ion*, 113-124.
- Larous, S., & Meniai, A. (2016). *ELSIEVER*. Obtenido de Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.09.030>
- Li, H., He, J., Chen, K., Shi, Z., Li, M., Guo, P., & Wu, L. (2020). Dynamic Adsorption of Sulfamethoxazole from Aqueous Solution by Lignite Activated Coke. *MATERIALS*, 13(7). Obtenido de Dynamic Adsorption of Sulfamethoxazole from Aqueous Solution by Lignite Activated Coke: <https://doi.org/10.3390/ma13071785>
- Liu, Y., Liu, X., Zhang, G., Ma, T., Du, T., Yang, Y., . . . Wang, W. (2019). Adsorptive removal of sulfamethazine and sulfamethoxazole from aqueous solution by hexadecyl trimethyl ammonium bromide modified activated carbon. *ELSEVIER*, 131-141.



- Lonappan, L., Rouissi, T., Liu, Y., Brar, S. K., & Surampalli, R. (2019). *ELSEVIER*. Obtenido de Removal of diclofenac using microbiocchar fixed-bed column bioreactor: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102894>
- Luo, Y., Wenshan, G., Huu, N. H., Nghiem, L., Faisal, I., Zhang, J., . . . Wang, X. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment* , 473-474, 619-641.
- Macías, A., & Suárez, G. (2017). *Estudio de los parámetros de calidad de las tabletas de ciprofloxacina 500 mg genéricos, elaboradas por dos laboratorios farmacéuticos del ecuador y su comparación con el producto innovador*. Obtenido de <http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/20139/1/BCIEQ-T-0201%20Macias%20Arrega%20Abel%20Adr%C3%ADan%3B%20Su%C3%A1rez%20Mateo%20Gen%C3%A9sis%20Liliana.pdf>
- Martínez, Y. R. (2018). Obtenido de “Estudio de diferentes materiales biosorbentes para la remoción de azul de metileno en medio acuoso.”: <https://dspace.uclv.edu.cu/bitstream/handle/123456789/10298/Alea%20Mart%20adnez%20Yadiel%20Rafael.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- McCabe, W. L., & Smith, J. C. (1981). *Operaciones Básicas de Ingeniería Química*. España: Reverté, S.A.
- McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriot, P. (2007). *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química* . México : McGraw Hill.
- Melo, D. (2016). Obtenido de Evaluación de los coeficientes globales de transferencia de masa en biofiltros percoladores para el tratamiento de corrientes gaseosas residuales contaminadas con xileno: <https://bibliotecadigital.univalle.edu.co/bitstream/handle/10893/10119/7720-0505534.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Menéndez, R., & Santamaría, R. (2016). Obtenido de Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales (Ph.D. Thesis). : <https://www.tdx.cat/handle/10803/382268>
- Meza, C. L., & Jiménez, F. O. (2016). Estudio de la biosorción de plomo divalente de soluciones acuosas usando biomasa modificada de marlo de maíz (*Zea mays*). *Rev. Soc. Quím. Perú* , vol. 82.
- Molina, L. (2019). Obtenido de Estudio De La Separación Y Concentración De Elementos Lantánidos Livianos, Lantano, Cerio, Praseodimio, Neodimio Y Samario Mediante Metodologías Alternativas: Membranas Líquidas Y Nanopartículas Magnéticas Funcionalizadas: <http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/172808>
- Montoya, C. (2013). *Remoción de as (iii y v) presente en agua mediante el proceso de adsorción con escoria metalúrgica de acero*. Obtenido de <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/6147/tesis.pdf?sequence=1>
- Moreno, A. (2016). *Impacto de una intervención educativa para el uso adecuado del ciprofloxacino en los pobladores del asentamiento humano corazón de Jesús, distrito de Chimbote, provincia del Santa, departamento de Ancash, durante*



- septiembre 2014 – septiembre 2015. Obtenido de http://repositorio.uladech.edu.pe/bitstream/handle/123456789/392/INTERVENCION_EDUCATIVA_MORENO_ACOSTA_ADELFO_RONNY.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Moreno, C. A. (2017). Obtenido de Remoción de Pb 2+ en fase acuosa mediante sistemas por lote y continuo utilizando un bioadsorbente queratinoso biodegradable : <http://ninive.uasp.mx/xmlui/bitstream/handle/i/4526/MCA1SMC201701.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Murillo, Y., Girardo, L., & Moreno, J. (2011). Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría uv-vis. *Revista Colombiana de Química*, 91-103.
- Ortega, G. (2013). *Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular*. Obtenido de 10.15665/rp.v11i1.28
- Pastora Martinez Nodal, I. R., Pérez, G. E., & Mas, J. L. (2014). Caracterización y evaluación del bagazo de caña de azúcar como biosorbente de hidrocarburos . *Afinidad* , 57-62.
- Peñafiel, M. E., Matesanz, J. M., Vanegas, E., Bermejo, D., Mosteo, R., & Ormad, M. P. (2020). Comparative adsorption of ciprofloxacin on sugarcane bagasse from Ecuador and on commercial powdered activated carbon. *Science of the Total Environment*, 750.
- Pérez, N., González, J., & Delgado, L. A. (2011). Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de Ni y V por parte de ligninas precipitadas del licor negro de Kraft. . *Rev.LatinAm.Metal.Mat*, 168-181.
- Perry, R. R., Green, D. W., & Maloney, J. (2001). *Manual del ingeniero químico (7a edición)*. McGraw-Hill.
- Pino, F. F. (2011). Obtenido de Análisis de los sistemas de refrigeración solar por adsorción: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/4986/fichero/indice.pdf>
- Pinzón, M., & Vera, L. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *DYNA*, 95-106.
- Prieto, J., Aguilera, D., Sánchez, A., Broche, M. H., & Mollineda, Á. (2019). Estudio cinético y termodinámico de la adsorción de plomo (II) en ceniza de bagazo de caña de azúcar . *Centro Azúcar* , Vol 46.
- Ramírez, L., Chicaiza, S., Ramos, A., & Álvarez, C. (2019). . Detección de antibióticos betalactámicos, tetraciclinas y sulfamidas como contaminantes emergentes en los ríos San Pedro y Pita del cantón Rumiñahui. *Revista de Ciencias de la Vida*, 30(2), 88-102.
- Rodríguez, C. B. (2016). Obtenido de Diseño, Construcción y Puesta en Marcha de un Módulo de Adsorción con Drierita : <http://repositorio.sibdi.ucr.ac.cr:8080/jspui/bitstream/123456789/3504/1/40261.pdf>
- Ruíz, P. (2018). Obtenido de Síntesis y caracterización de redes metalo-orgánicas del tipo UiO-66 y UiO-67 intercambiadas con titanio y sus derivados de carbono:



https://dspace.uib.es/xmlui/bitstream/handle/11201/147245/Ruiz_Patricia.pdf?sequence=1

- Sánchez, P. B. (2015). *Tesis de grado para la obtención del título de Ingeniero Químico*. Obtenido de Estudio del proceso de biosorción de contaminantes en efluentes acuosos mediante cilantro (*Coriandrum Sativum*): <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/3780>
- Santiago, L. M. (2015). Obtenido de Cinética de adsorción de compuestos fenólicos en disolución acuosa sobre carbón activo: determinación de los coeficientes de difusión interna: <https://eprints.ucm.es/53315/1/530987484X.pdf>
- Schwarzenbach, R., Egli, T., Hofstetter, T., Gunten, U., & Wehrli, B. (2010). Global water pollution and human health. *Annual Review of Environment and Resources*, 109-136.
- Suárez, J. (2015). *Validación del método analítico de valoración de sulfametoxazol en suspensión oral producido por farbiovet s.a. mediante hplc*. Obtenido de <http://dspace.esPOCH.edu.ec/bitstream/123456789/4417/1/56T00556%20UDCTFC.pdf>
- Suastegui, A. (1997). Obtenido de Análisis de los modelos en transferencia de masa para los empaques estructurados: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/28/074/28074960.pdf
- Tejada, C., Gallo, J., Moscote, J., Villabona, Á., & Acevedo, D. (2018). Adsorción competitiva de plomo y níquel sobre cáscara de ñame y bagazo de palma en sistema continuo. *Bioteología en el sector agropecuario y agroindustrial*, Vol.16 No1.
- Tijani, J., Fatoba, O., & Petrik, L. (2013). A review of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds: sources, effects, removal, and detections. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224.
- Tonucci, M., Gurgel, L., & Aquino, S. d. (2015). Activated carbons from agricultural byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: kinetic and thermodynamic studies. *Ind. Crop. Prod.*, 111-121.
- Torre, D. d., & Vaca, F. (2018). Obtenido de Determinación del coeficiente de transferencia de masa en lechos de contacto de carbonato de calcio para la estabilización química de aguas corrosivas: <https://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/19447>
- Treybal, R. E., Rodríguez, A. G., & Lozano, F. J. (1980). *Operaciones de transferencia de masa*. McGraw-Hill.
- Urdiales, C. (2020). *Estudio del transporte de sulfametoxazol y ciprofloxacino en suelos de origen volcánico del centro y sur de Chile: observaciones experimentales simulación y modelación*. Obtenido de <https://repositorio.uc.cl/xmlui/handle/11534/41581>
- Valladares, M., Valerio, C., Burelo, P., & Melgoza, R. (2016). Adsorbentes no convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. *Ingenierías Universidad de Medellín*, 55-73.



- Vasco, A., & Betancur, M. (2014). Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas. *Investigaciones Aplicadas*, 131-139.
- Velasco, E. N. (2008). Obtenido de Diseño de un filtro de carbón activado para la remoción de cloro libre residual del agua potable para uso en la industria farmacéutica: <file:///C:/Users/Hp/Downloads/MEmu%20Download/89545.pdf>
- Velasco, S. d. (2014). *repository.unilibre.edu.com*. Obtenido de Remoción de plomo presente en soluciones acuosas mediante adsorción con residuos del plátano Musa AAB Simonds: <https://repository.unilibre.edu.co/bitstream/handle/10901/11243/Proyecto%20final%20-%20Sebasti%C3%A1n%20Velasco.pdf?sequence=1>
- Vera, H. (2006). Obtenido de Capacidad de adsorción de contaminantes químicos de aguas residuales utilizando piedra pómez: <http://repositorio.unap.edu.pe/handle/UNAP/582>
- Vera, M., Bermejo, D., Uguña, M. F., García, N., Flores, M., & Brazales, D. (2018). Modelado en columna de lecho fijo para la bioadsorción de cd^{2+} y pb^{2+} con cáscara de cacao. *Rev. Int. Contam. Ambie*, 611-620.
- Vera, M., Uguña, M. F., García, N., Flores, M., & Vázquez, V. (2015). Eliminación de los metales pesados de las aguas residuales mineras utilizando el bagazo de caña como biosorbente. *Afinidad*, 43-49.
- Vilchis, J. (2013). Obtenido de Adsorción de $pb(II)$ presente en solución acuosa sobre hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario: <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/13932/419715.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Volesky, B. (2003). Biosorption process simulation tools . *Hidrometalurgia* , 179-190.
- Witek-Krowiak, A., Szafran, R., & Modelski, S. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, 126 - 134.
- Worch, E. (2012). Adsorption Technology in Water Treatment. En P. D. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment* (pág. 123). Germany: De Gruyter.
- Xekoukoulotakis, N., Drosou, C., Brebou, C., Chatzisyneon, E., Hapeshi, E., Fatta-Kassinou, D., & Mantzavinos, D. (2011). *Kinetics of UV-A/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices*. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.027>
- Zeas, J., & Zhunio, A. (15 de abril de 2019). Obtenido de Determinación mediante técnica ultravioleta-visible de la capacidad de adsorción de mezclas de fármacos sobre residuos vegetales: <http://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/32369/1/Trabajo-de-Titulaci%C3%B3n.pdf>



ANEXO N°1 GRÁFICAS LINEALIZADAS DE LOS MODELO APLICADOS AL ESTUDIO CINÉTICO EN PROCESO DISCONTINUO

a) Pseudo-primer orden

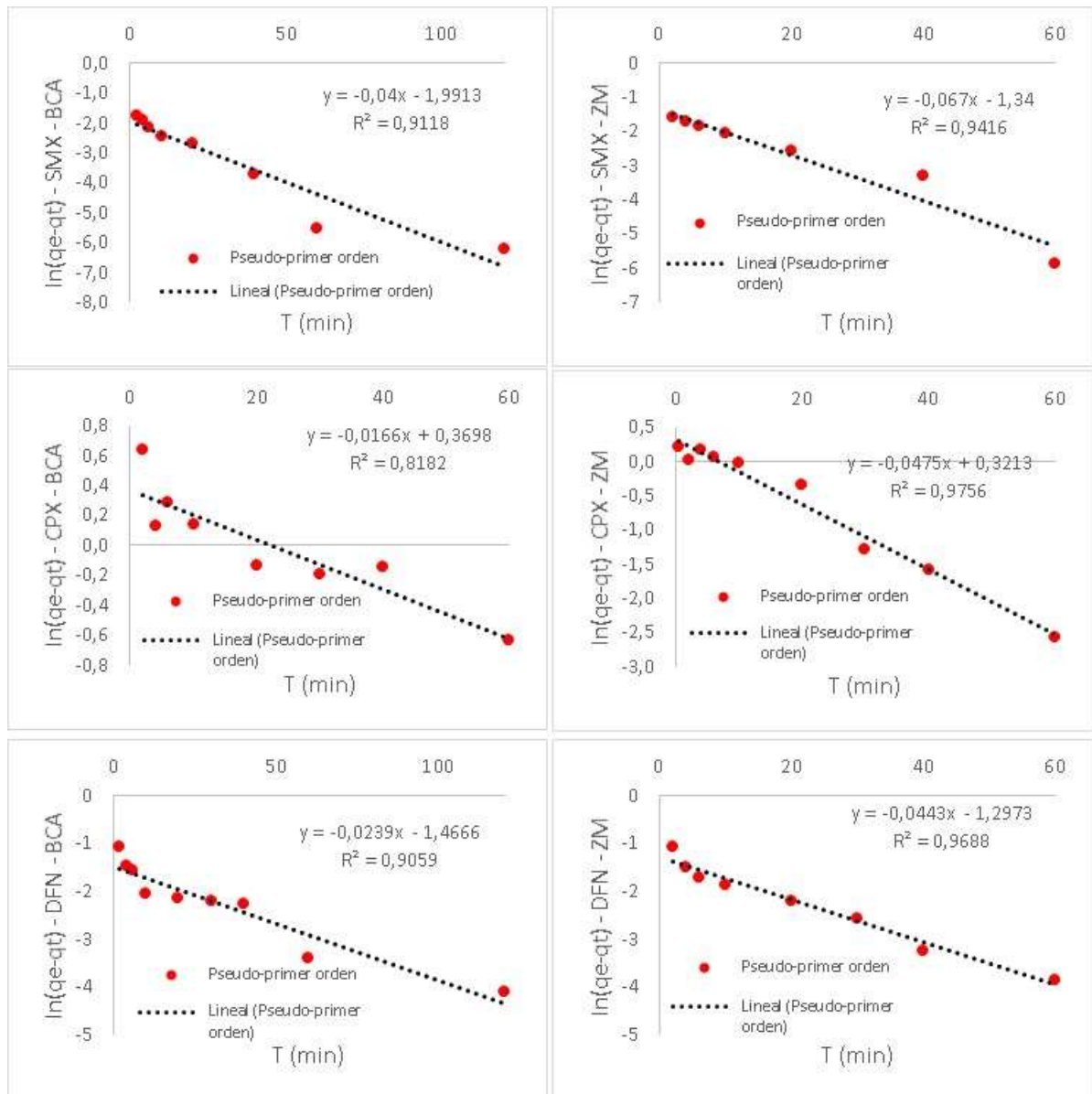


Figura A1. Gráficas linealizadas del modelo cinético de Pseudo-primer orden en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM.



b) Pseudo-segundo orden

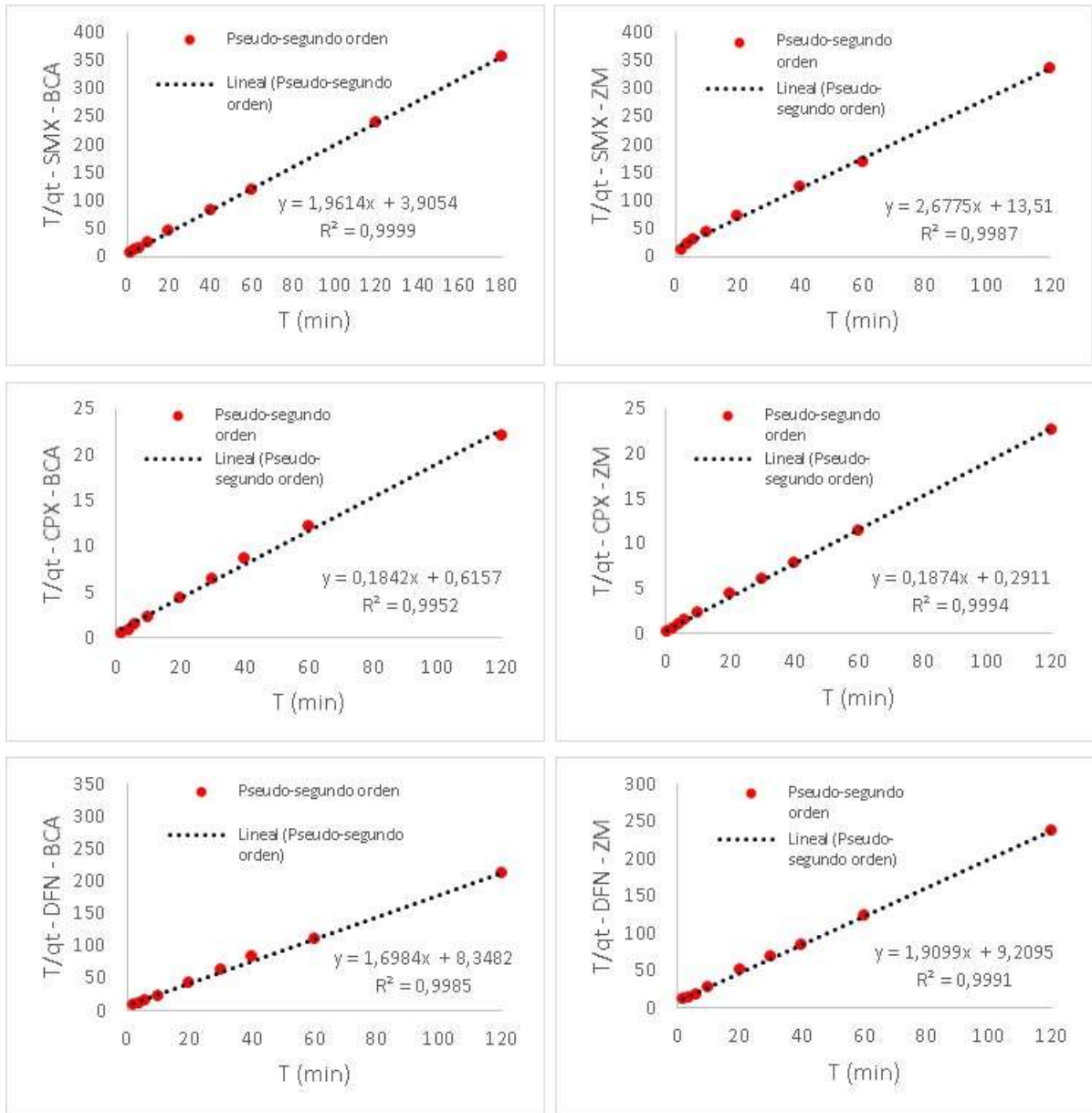


Figura A2. Gráficas linealizadas del modelo de Pseudo-segundo orden en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM.



c) Weber&Morris

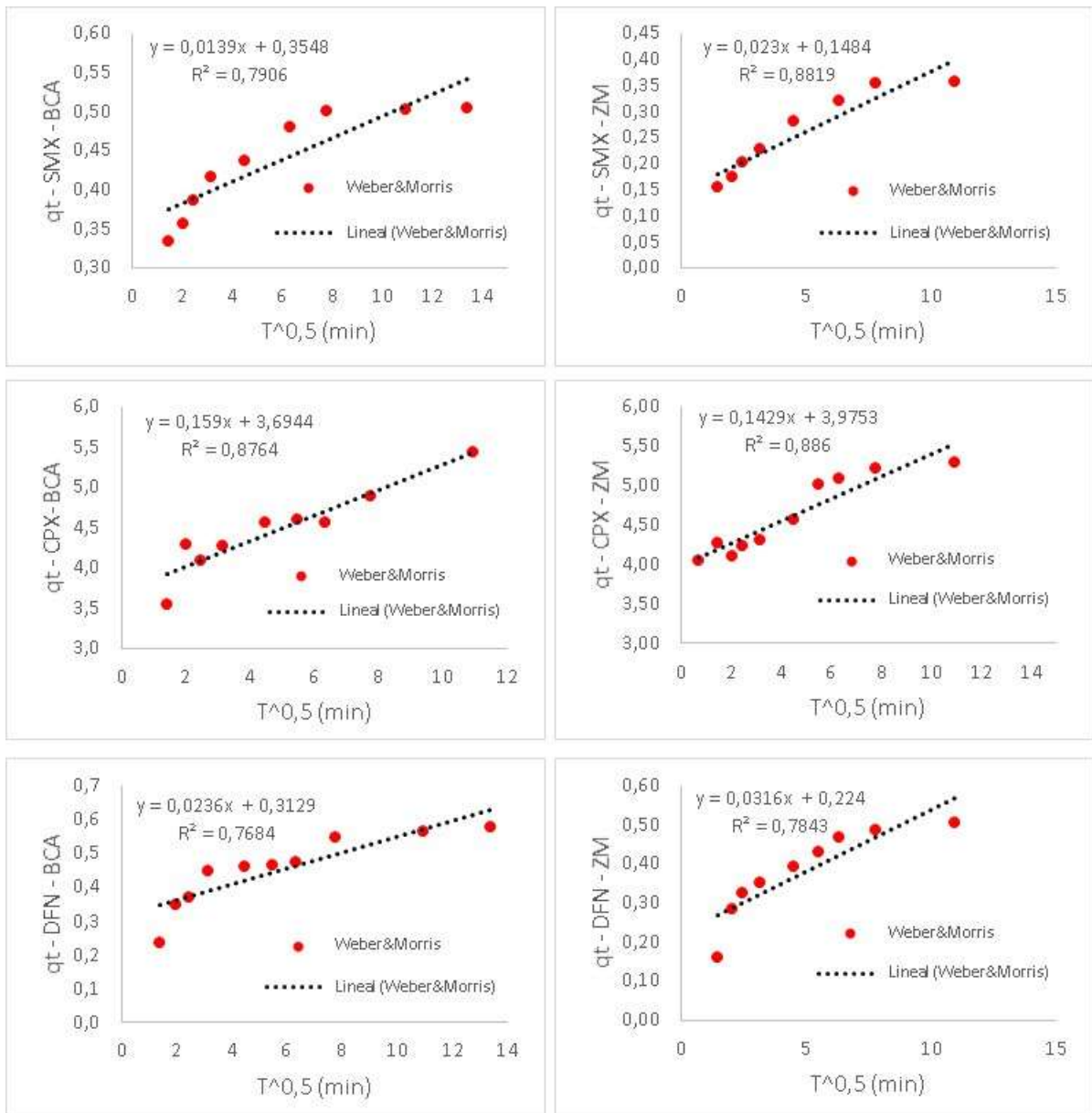


Figura A3. Gráficas linealizadas del modelo de Weber & Morris en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM.



d) Elovich

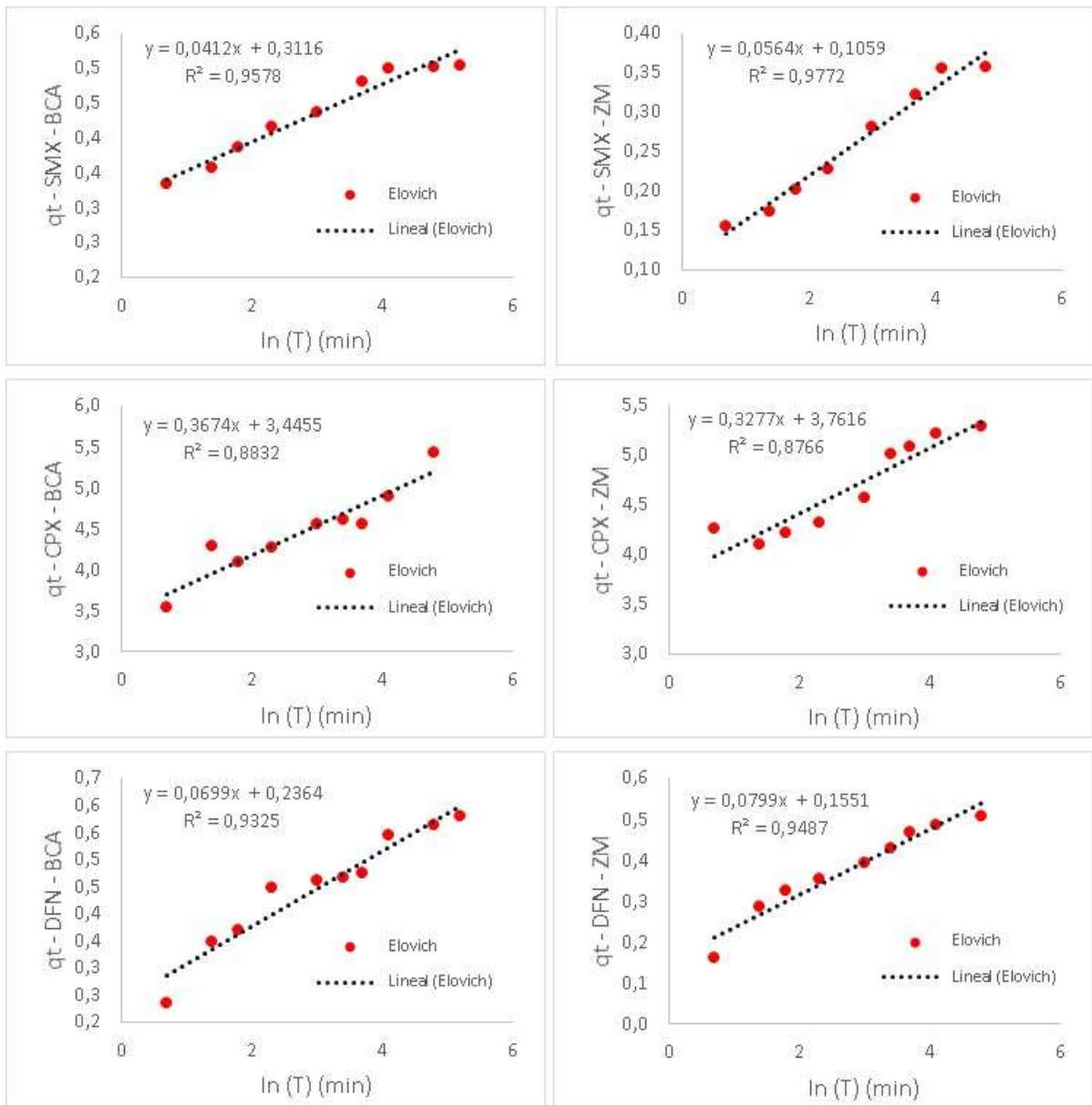


Figura A4. Gráficas linealizadas del modelo de Elovich en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM.



ANEXO N°2 GRÁFICAS LINEALIZADAS DE LOS MODELOS APLICADOS PARA EL ESTUDIO DE EQUILIBRIO EN PROCESO DISCONTINUO

a) Langmuir

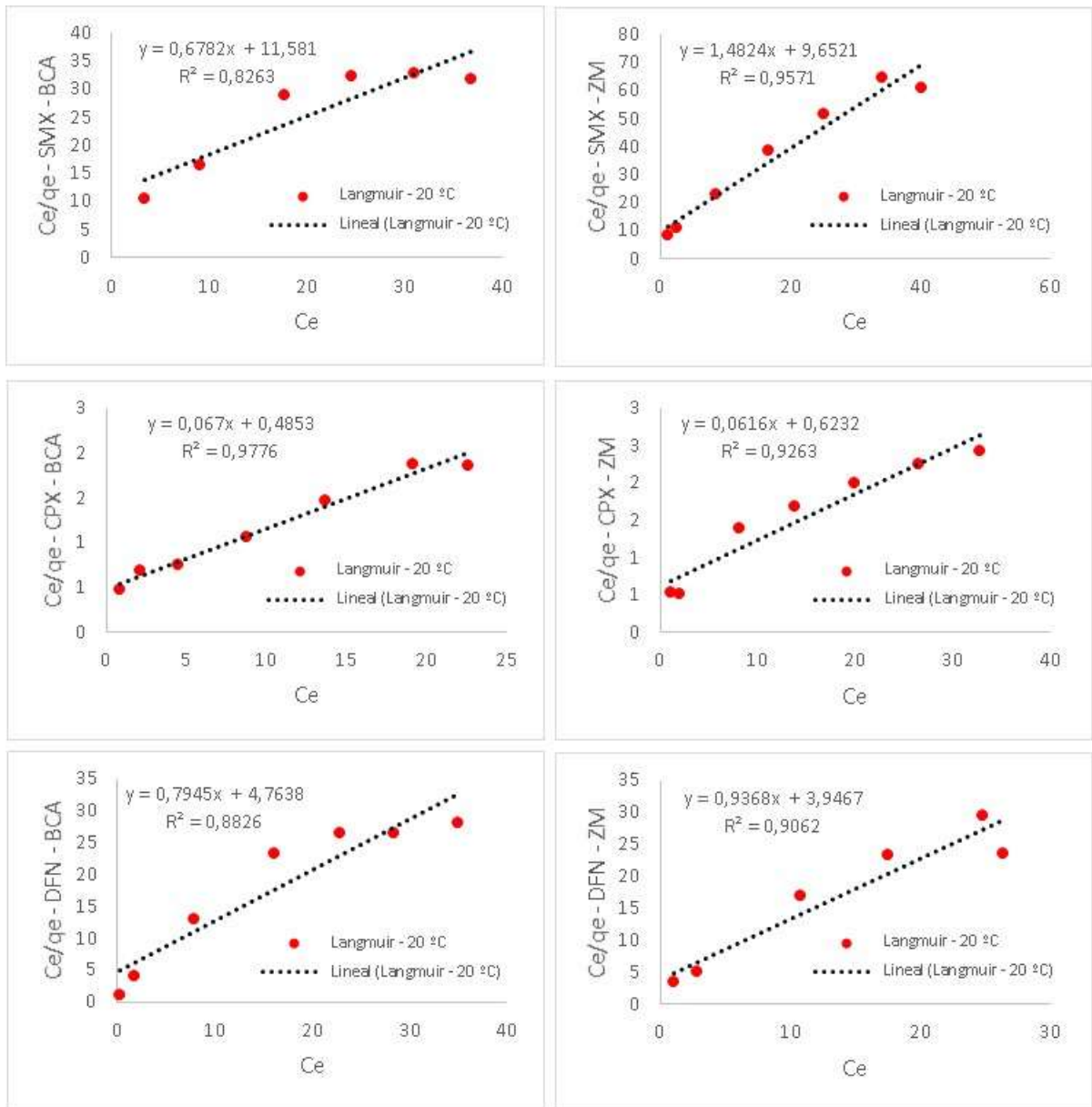


Figura A5. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Langmuir en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 20 °C.

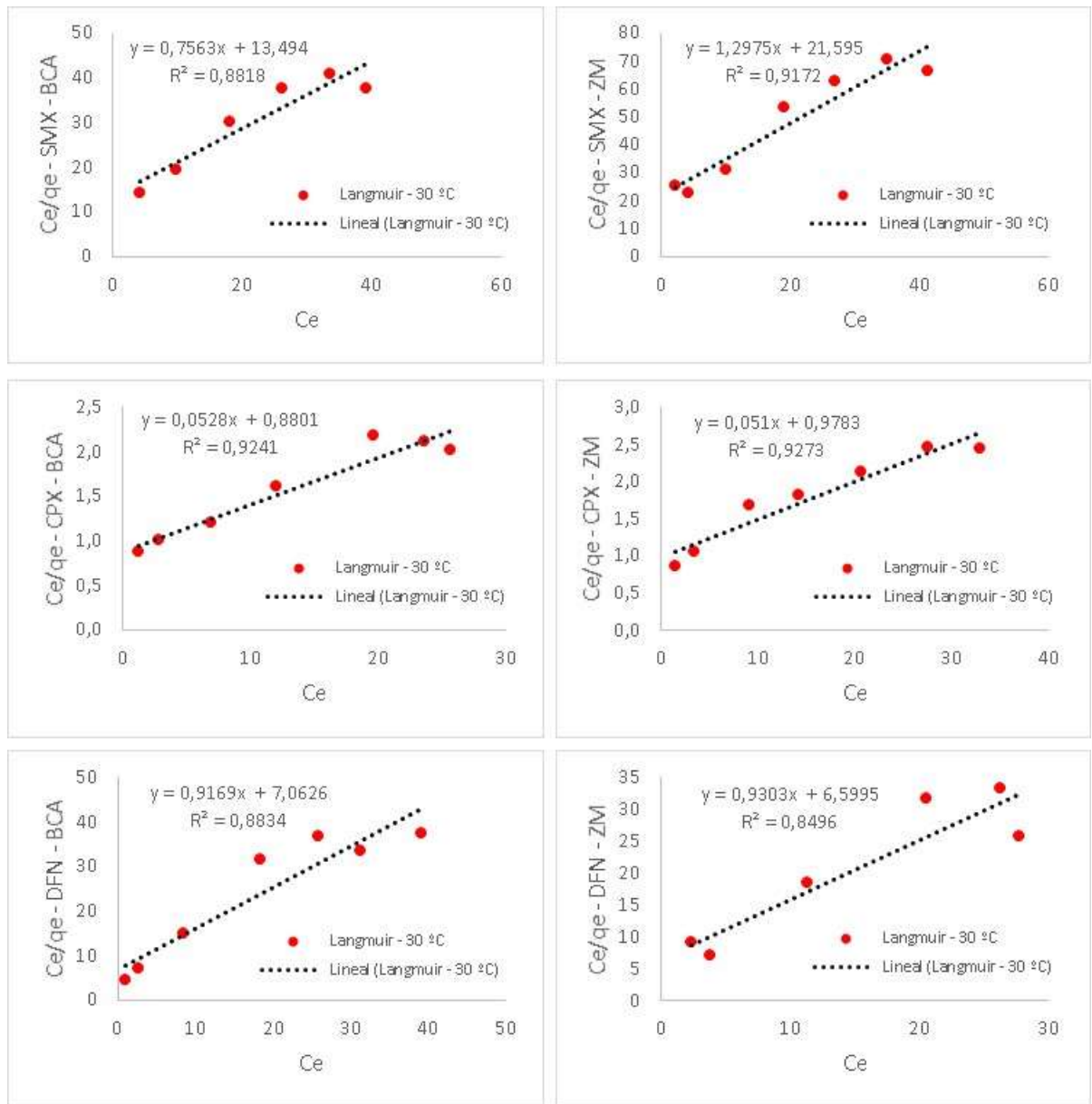


Figura A6. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Langmuir en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 30 °C.

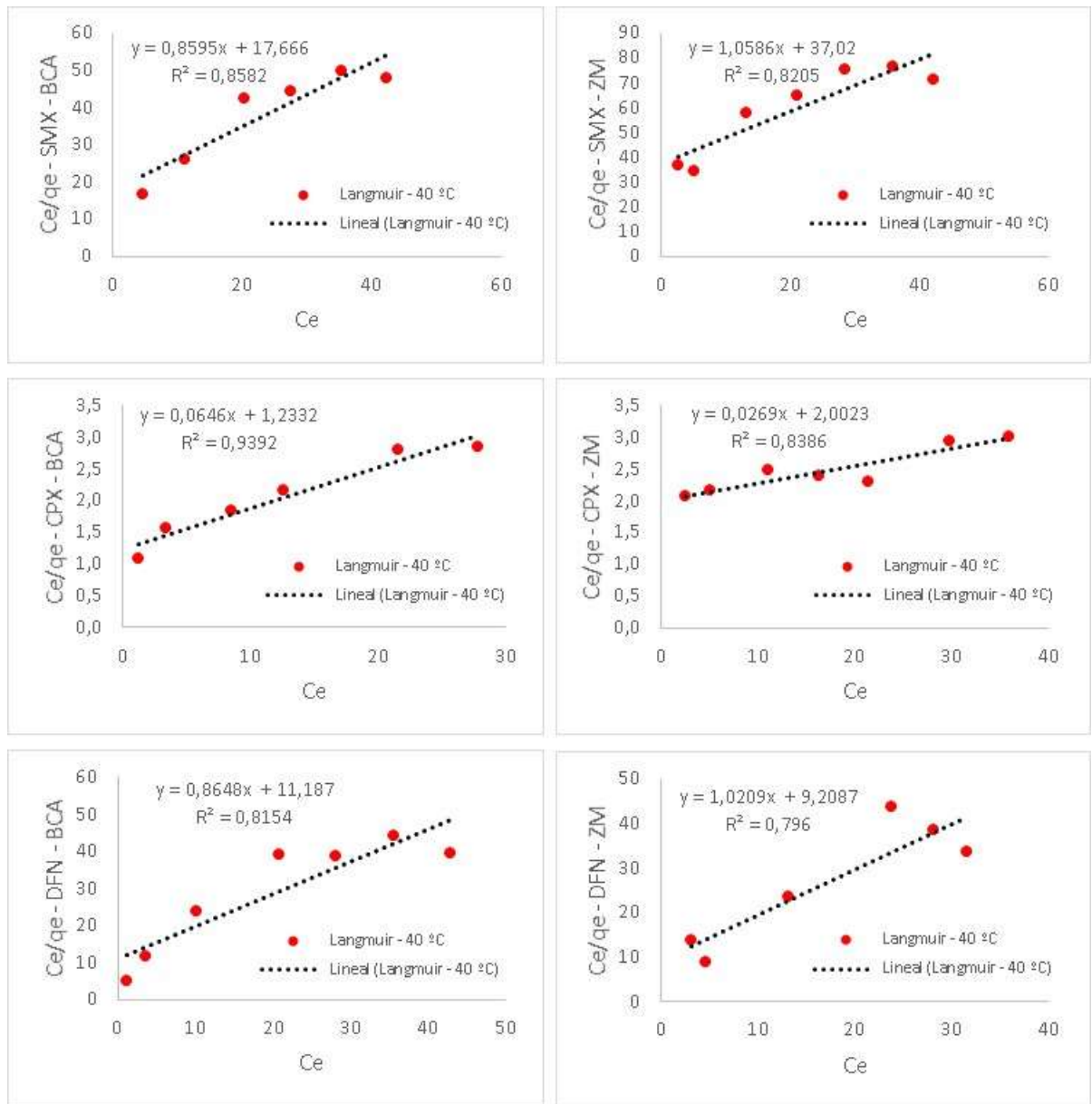


Figura A7. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Langmuir en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 40 °C.



b) Freundlich

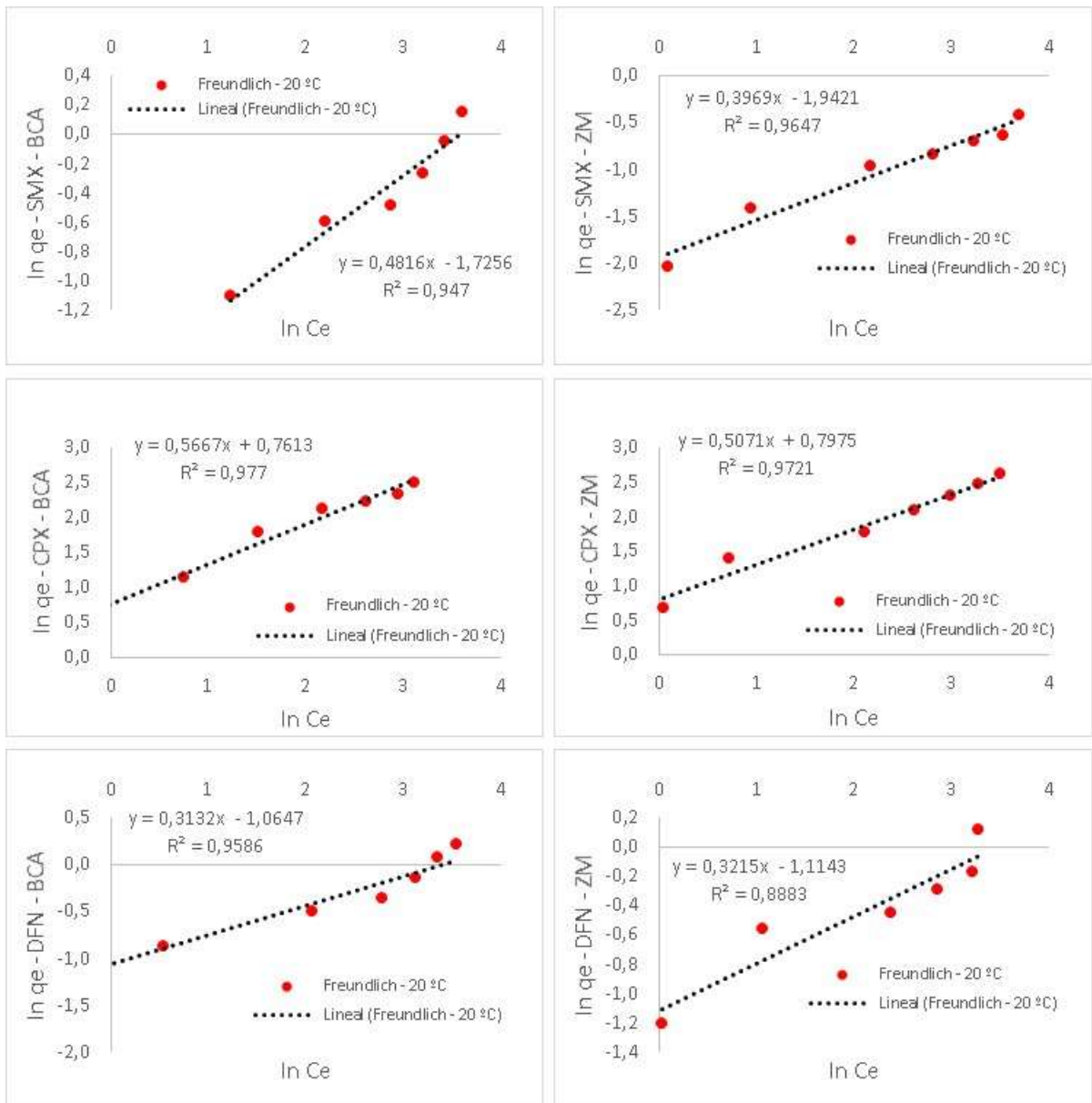


Figura A8. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Freundlich en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 20 °C.

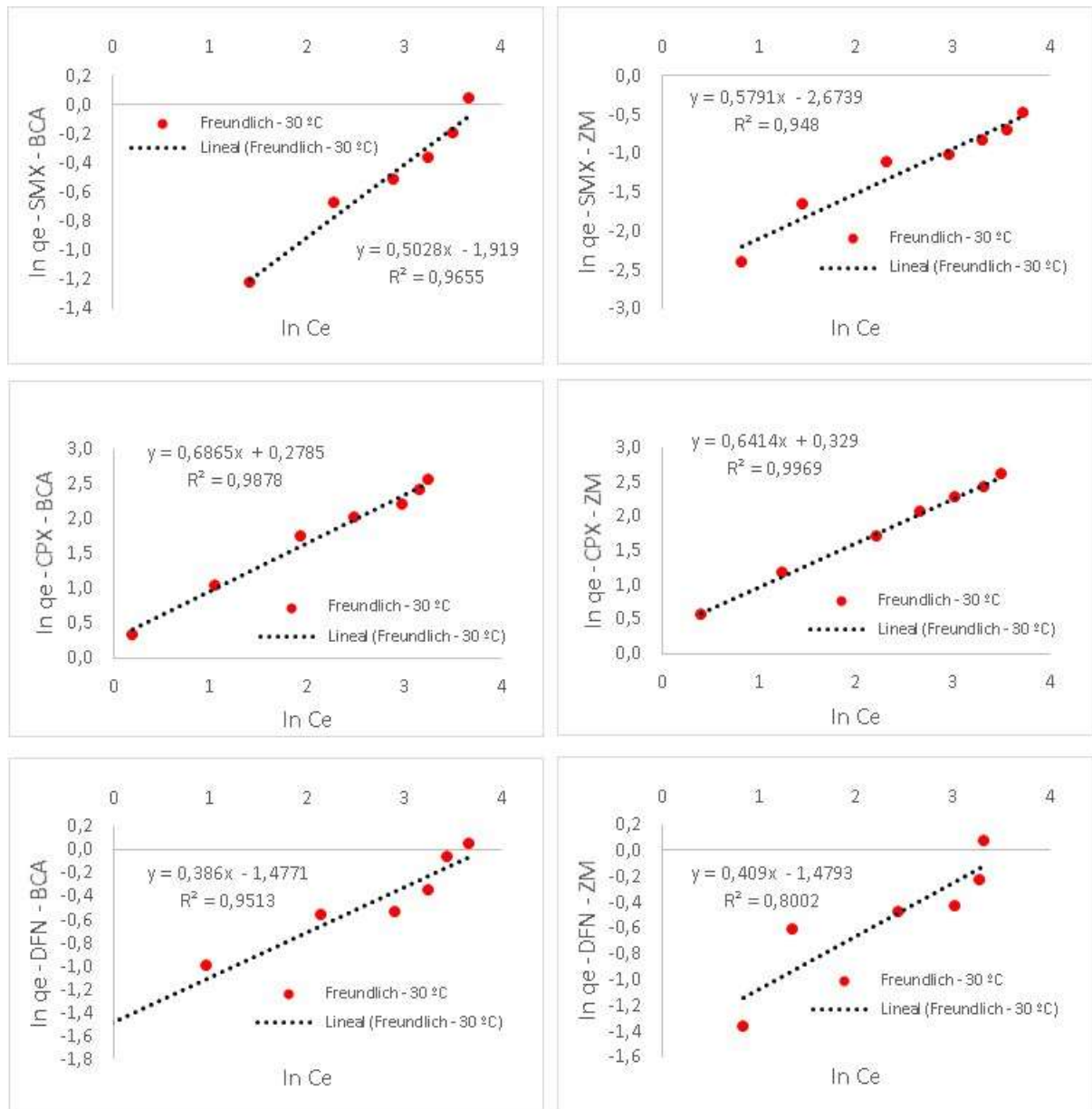


Figura A9. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Freundlich en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 30 °C.

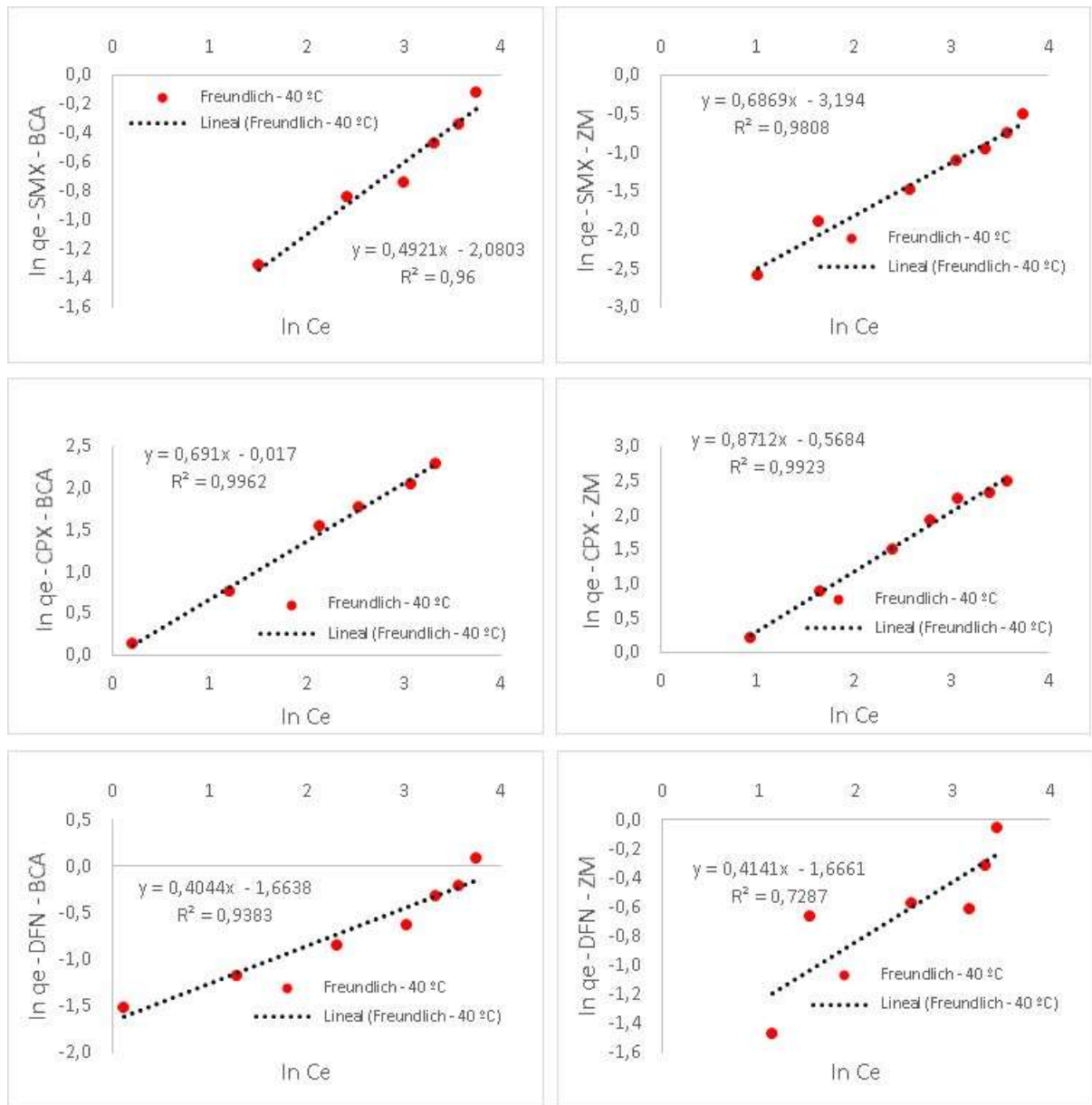


Figura A10. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Freundlich en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 40 °C.



c) BET

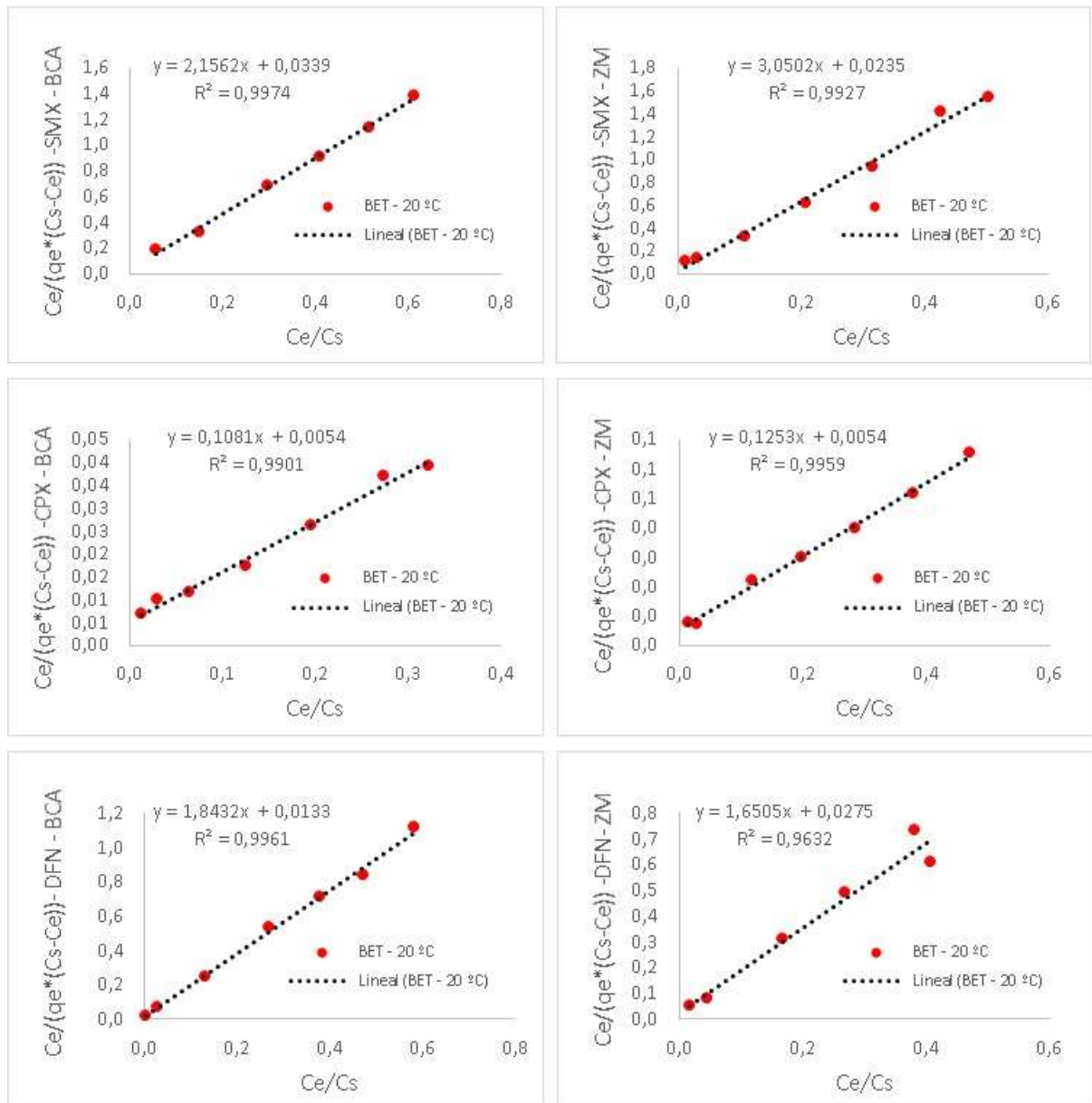


Figura A11. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de BET en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 20 °C.

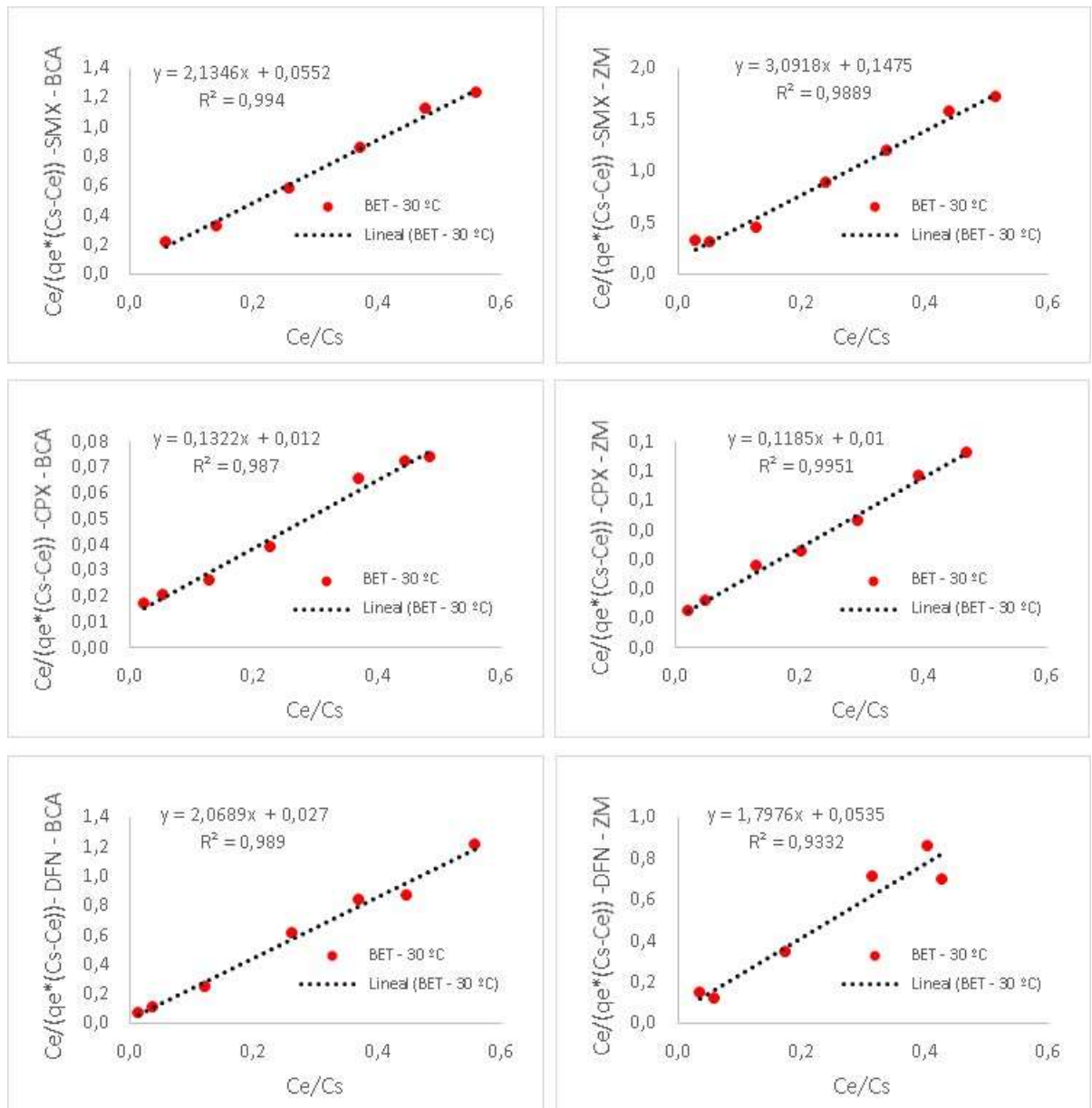


Figura A12. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de BET en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 30 °C.

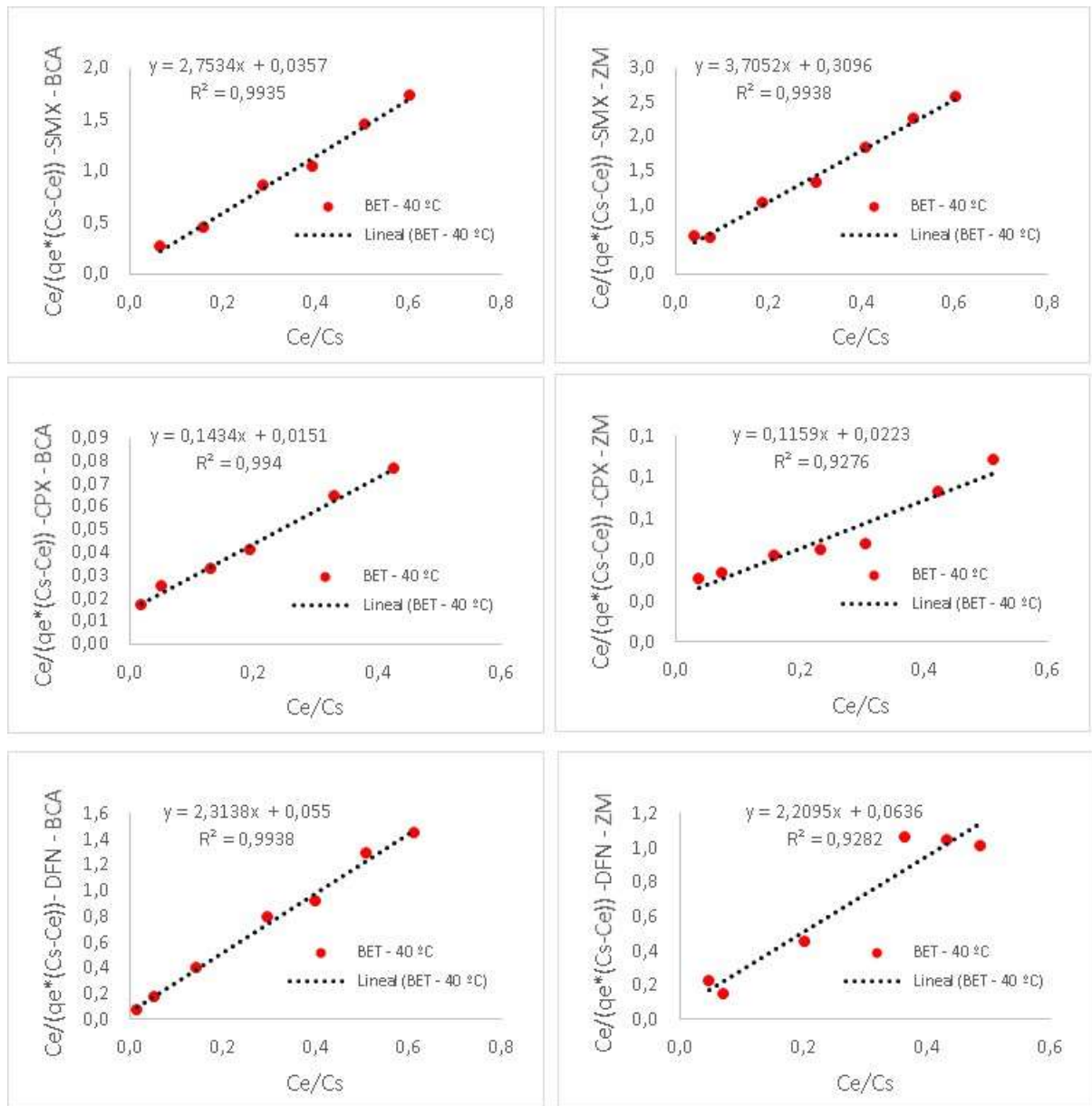


Figura A13. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de BET en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 40 °C.



d) Dubinin – Radushkevich

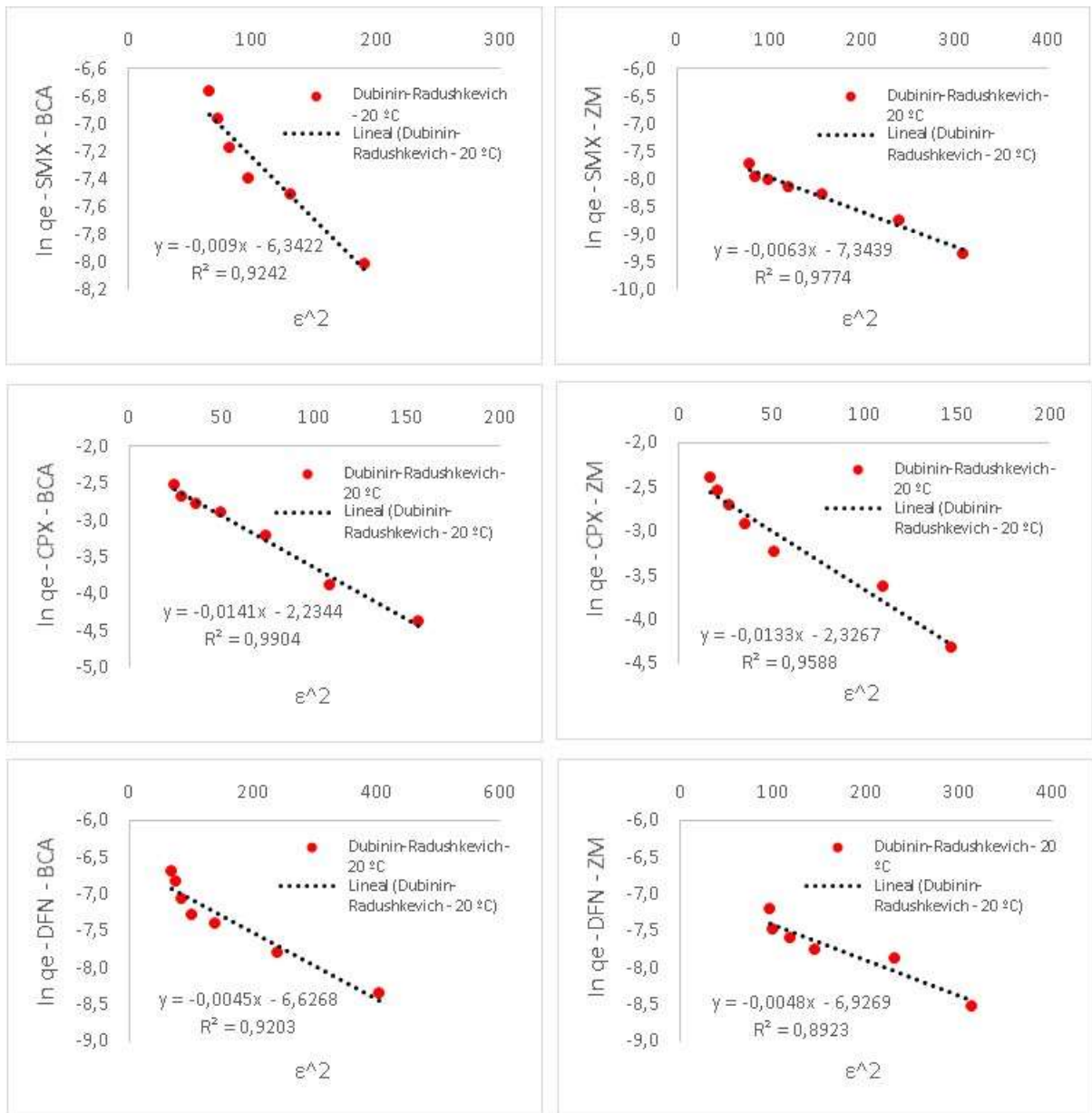


Figura A14. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Dubinin Radushkevich en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 20 °C.

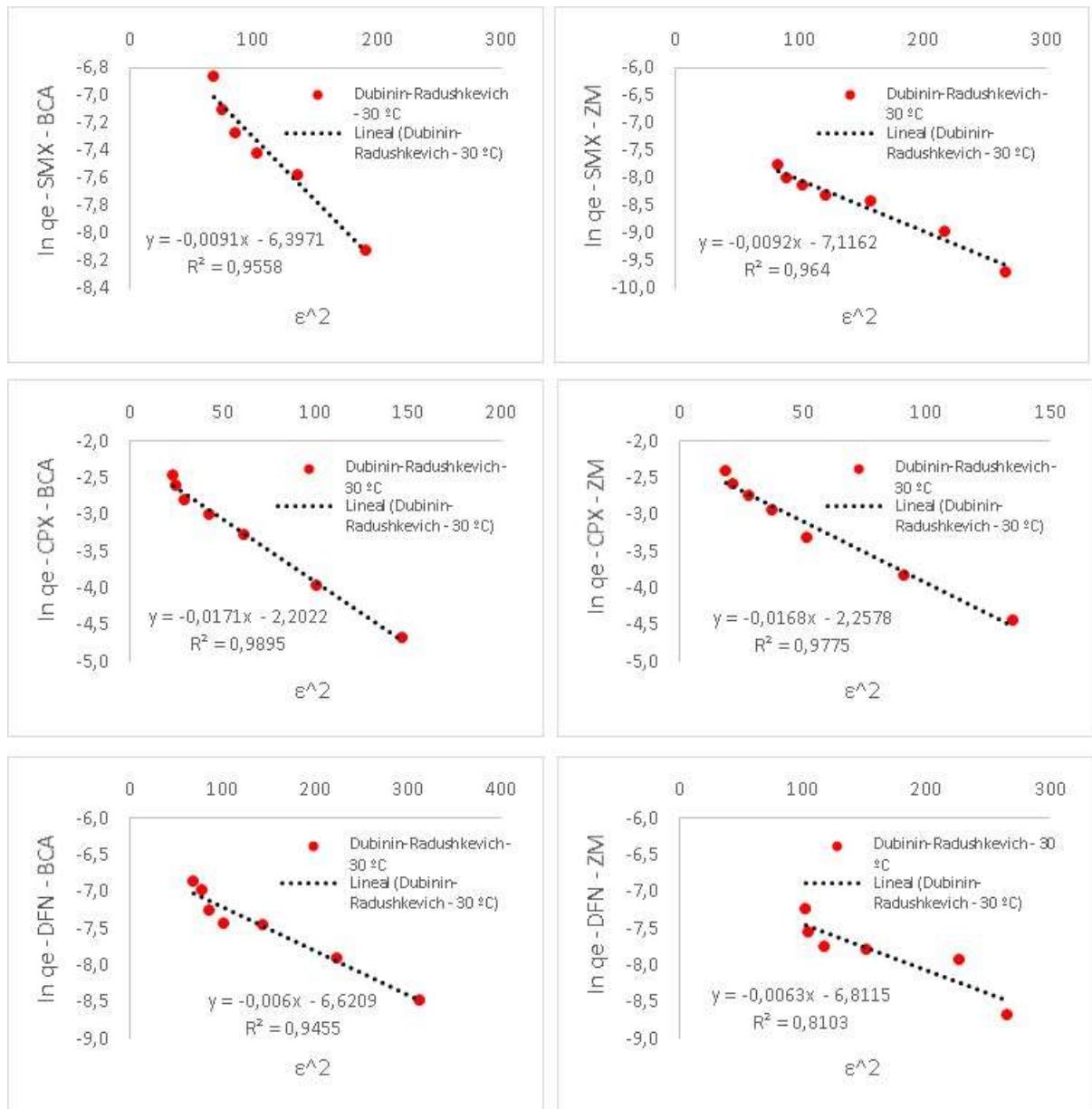


Figura A15. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Dubinin Radushkevich en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 30 °C.

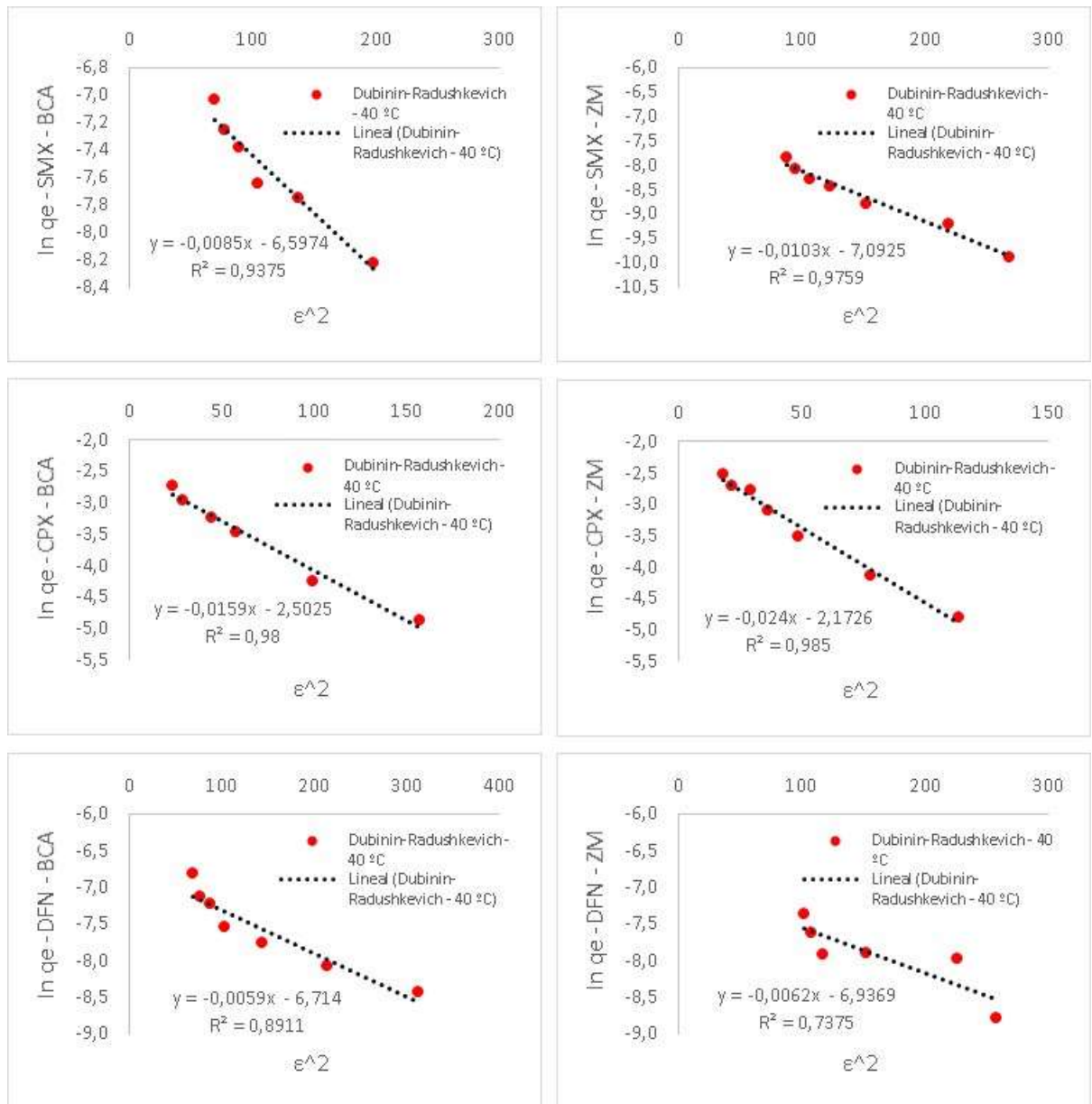


Figura A16. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Dubinin Radushkevich en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 40 °C.



e) Sips

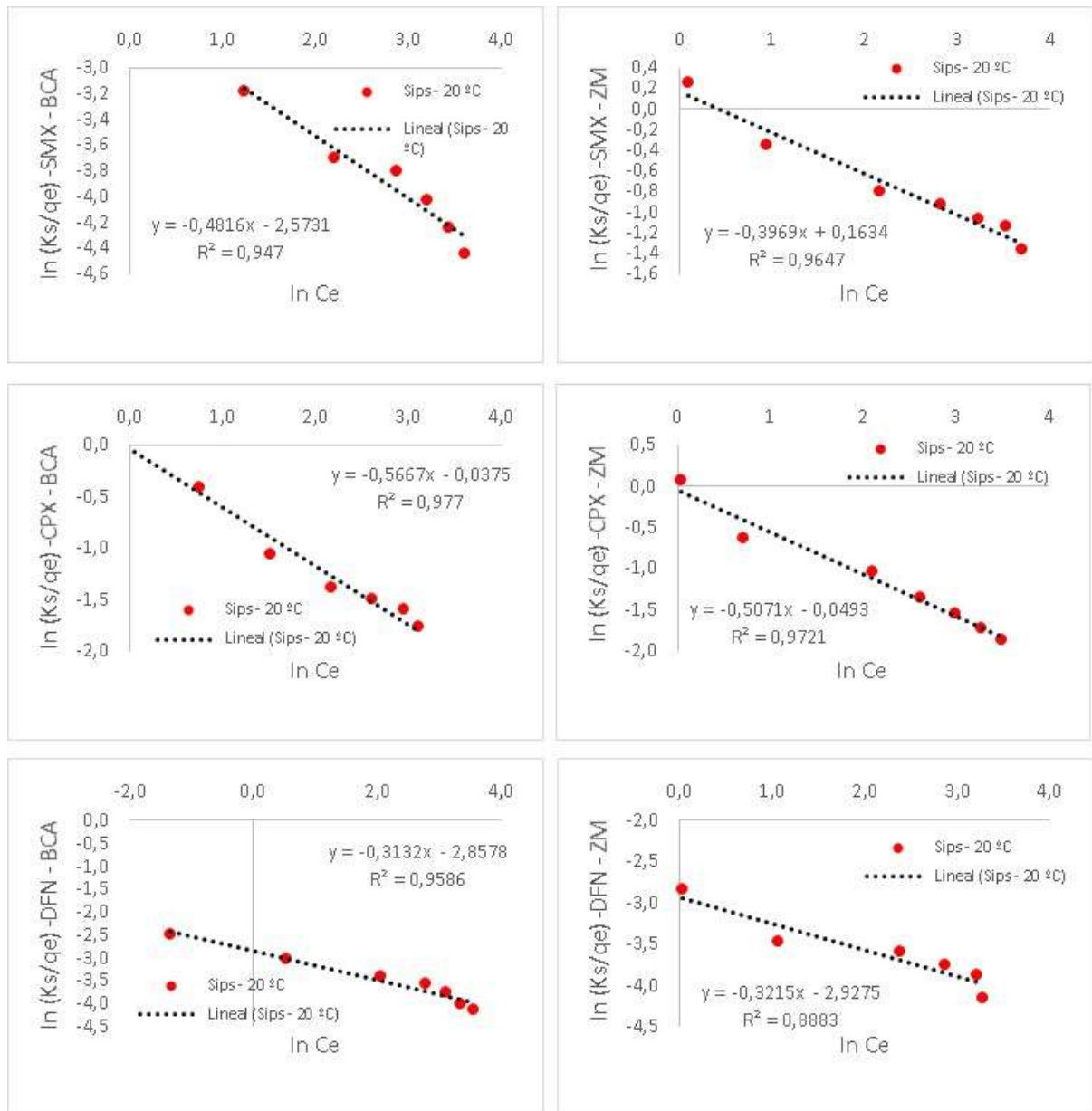


Figura A17. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Sips en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 20 °C.

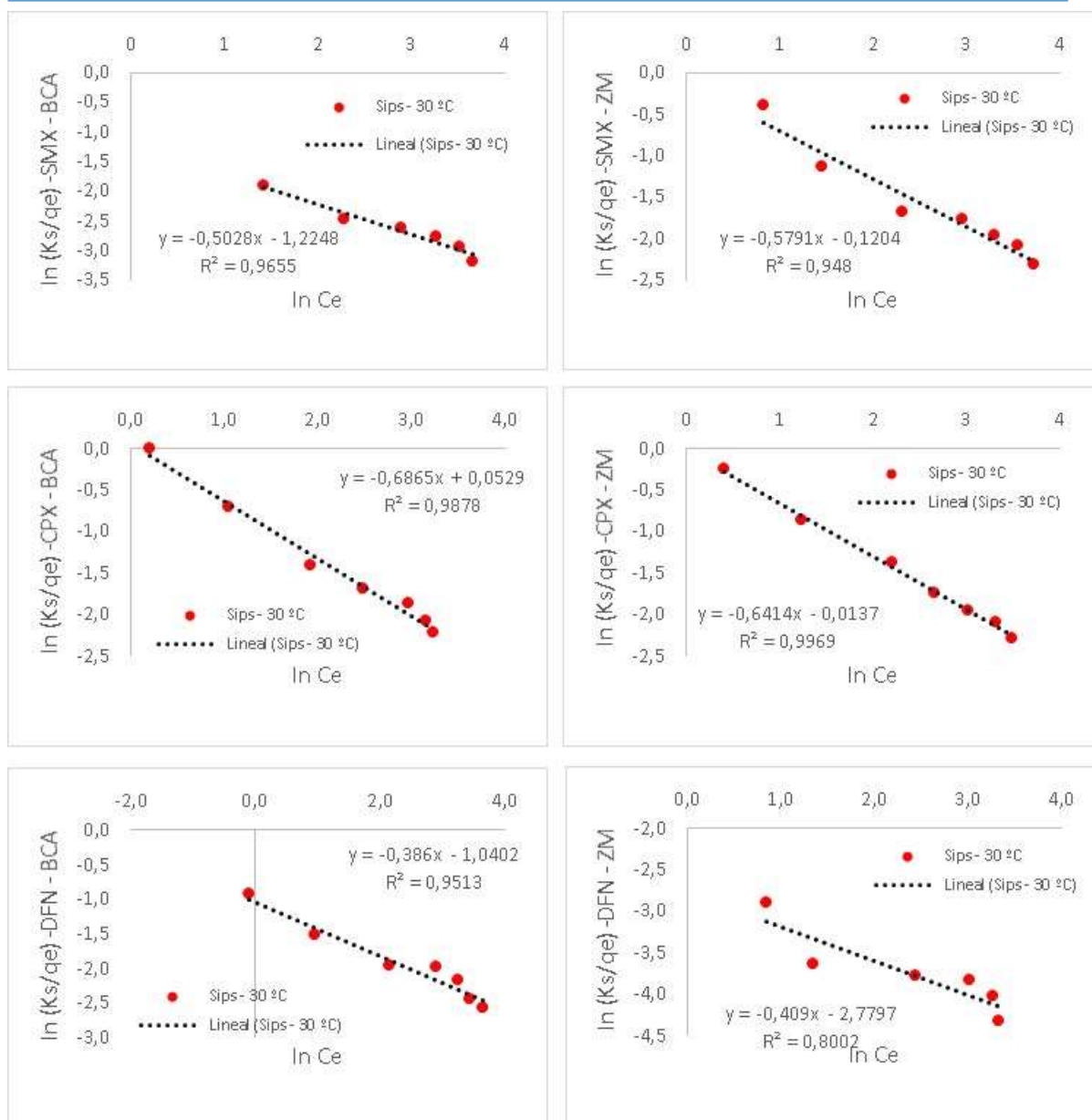


Figura A15. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Sips en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 30 °C.

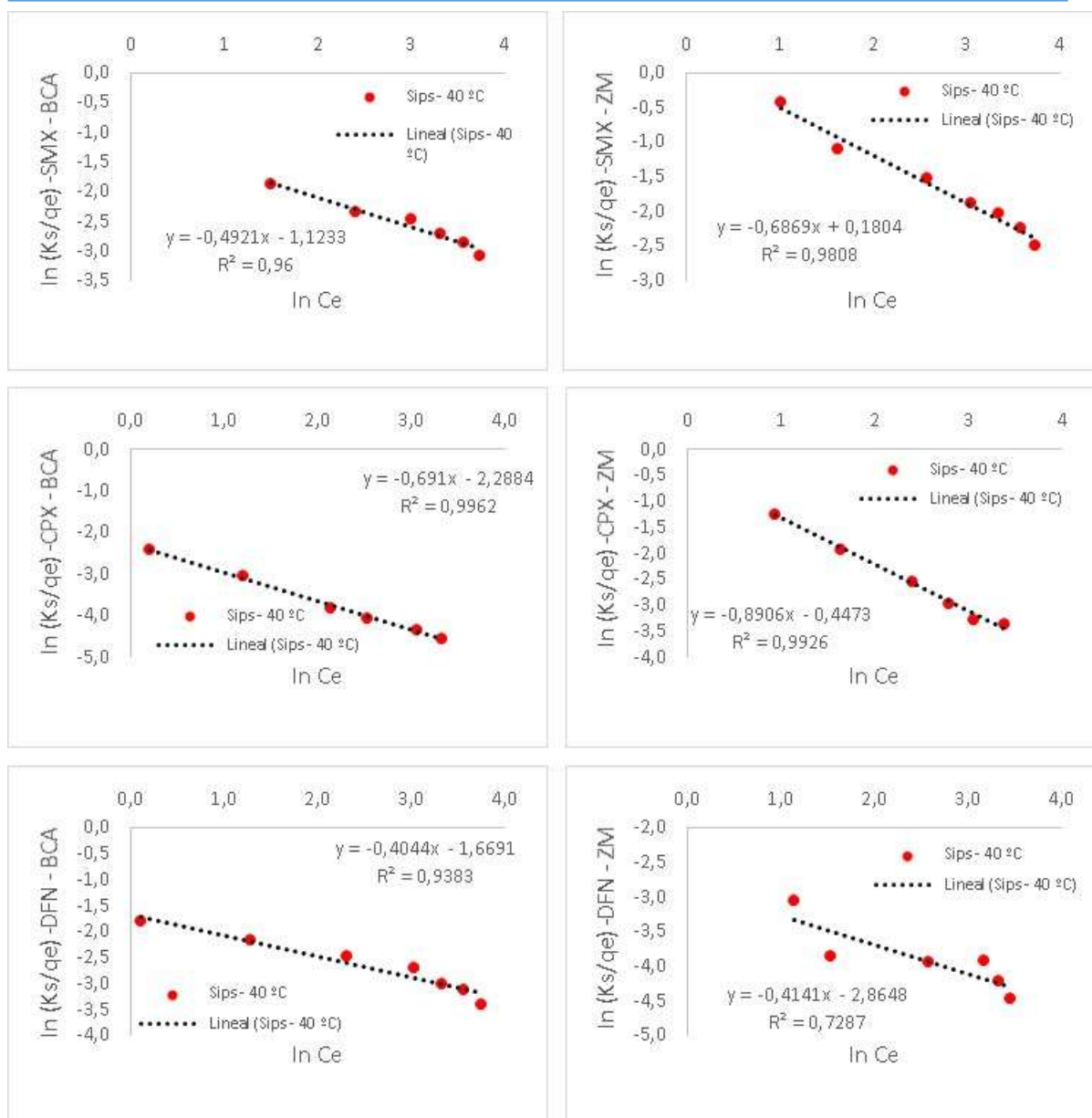


Figura A16. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Sips en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 40 °C.



f) Temkin

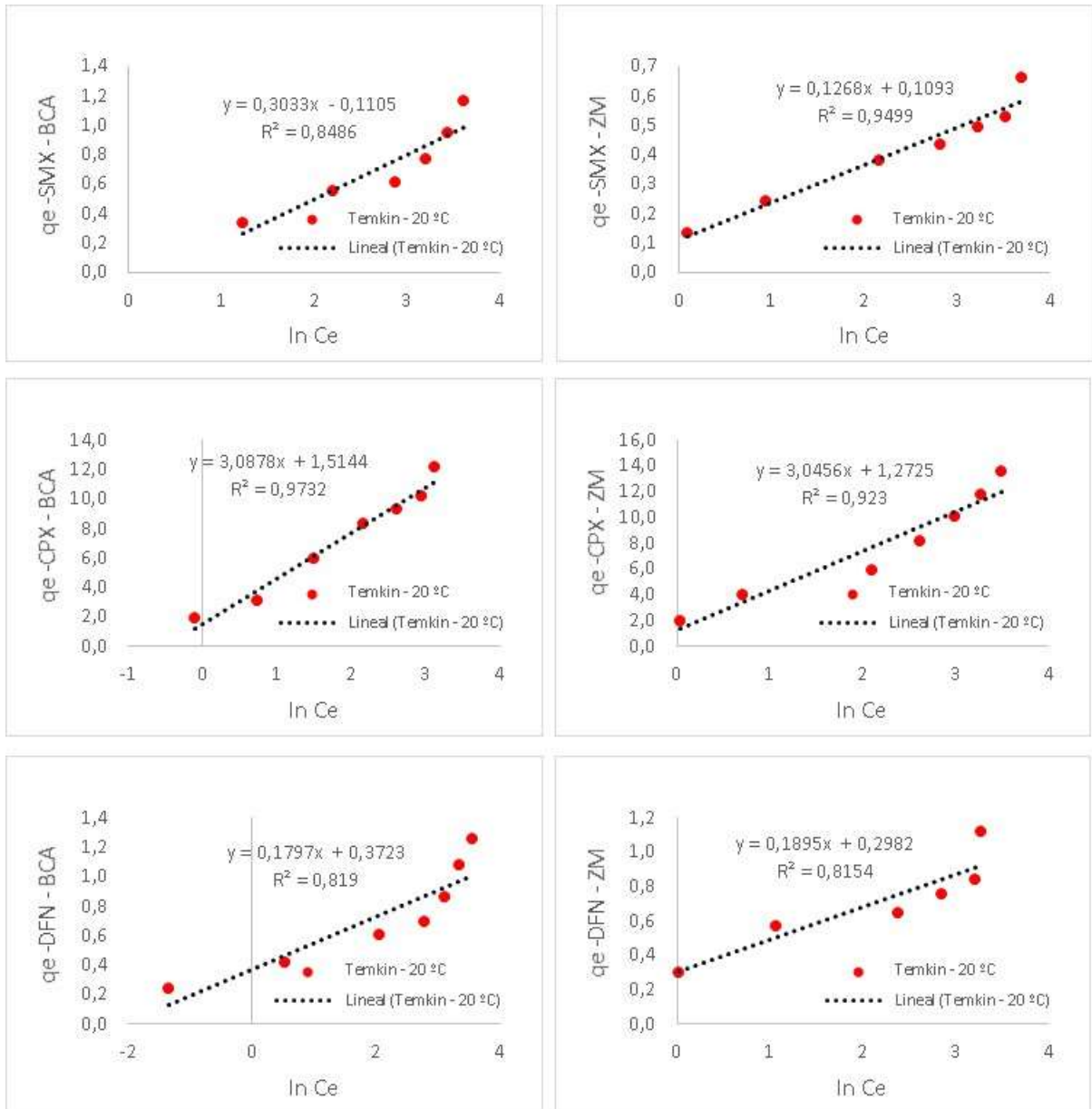


Figura A17. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Temkin en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 20 °C.

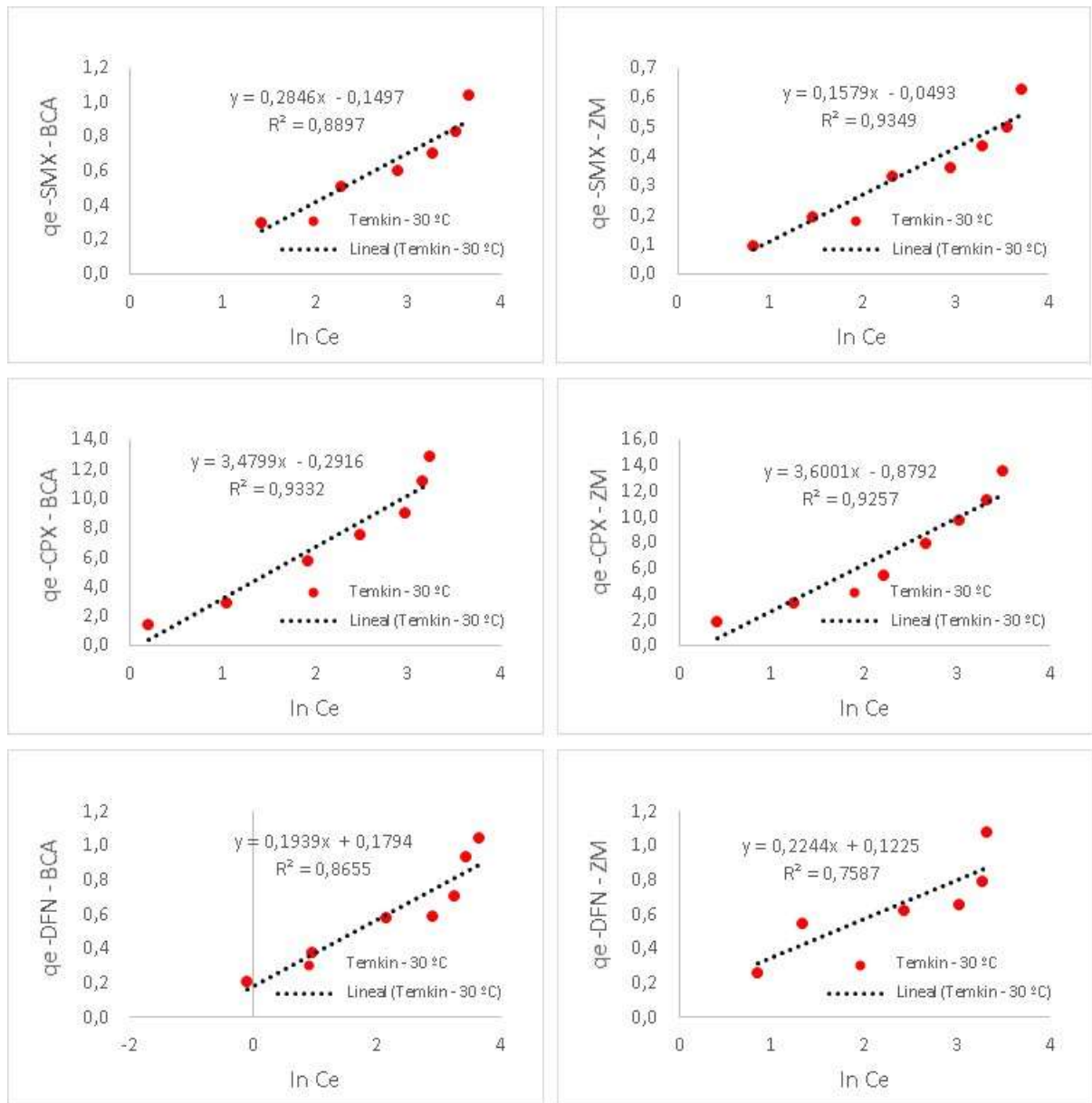


Figura A18. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Temkin en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 30 °C.

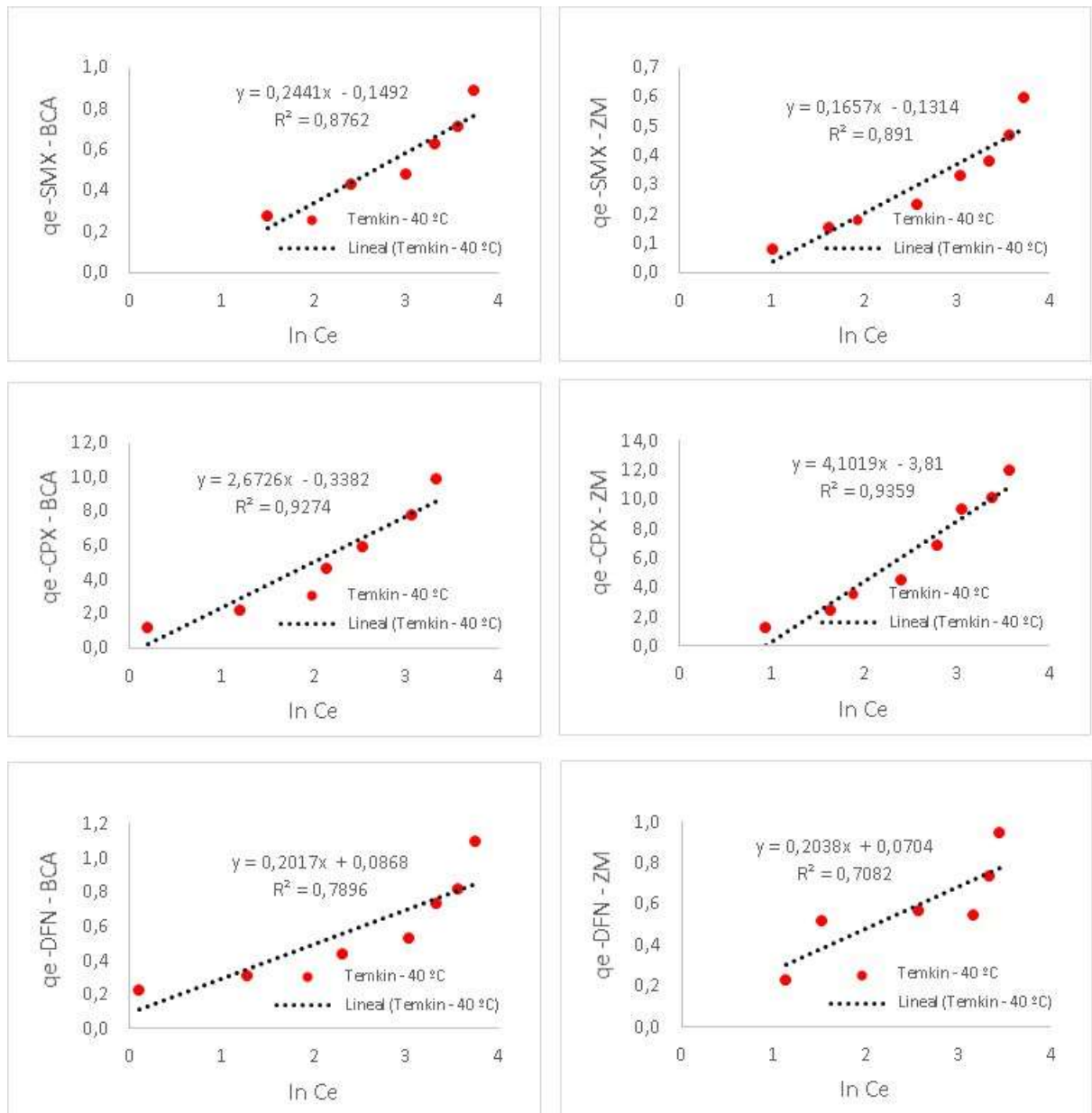


Figura A19. Gráficas de equilibrio linealizadas del modelo de Temkin en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA y ZM a 40 °C.



ANEXO N° 3 GRÁFICAS LINEALIZADAS DE LOS MODELOS DE CURVAS DE RUPTURA APLICADOS EN EL ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN EN PROCESO CONTINUO

a) Bohart-Adams

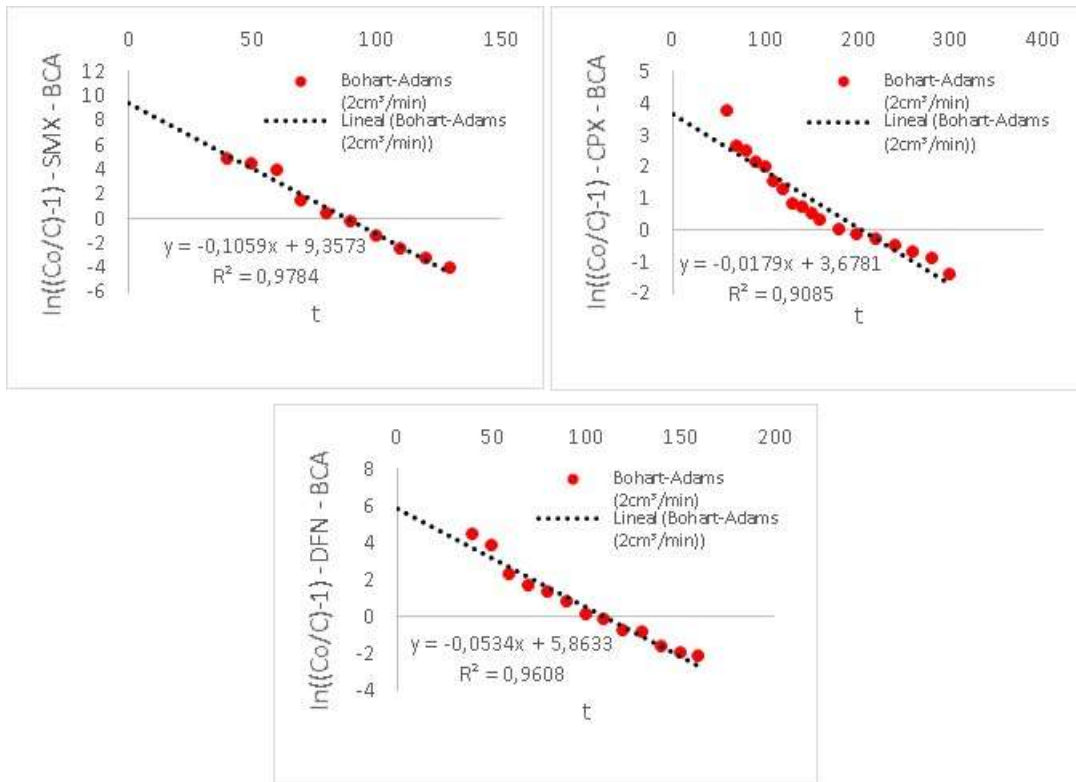


Figura A20. Gráficas linealizadas del modelo de Bohart-Adams aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 2 cm³/min.

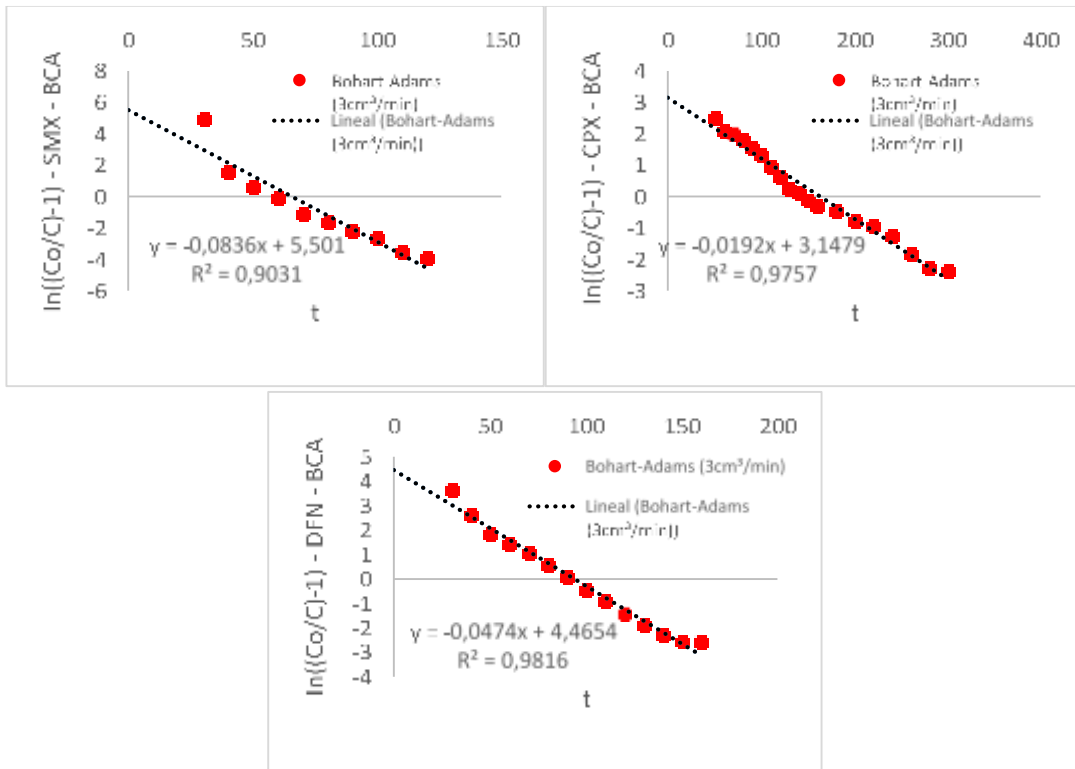


Figura A21. Gráficas linealizadas del modelo de Bohart-Adams aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 3 cm³/min.

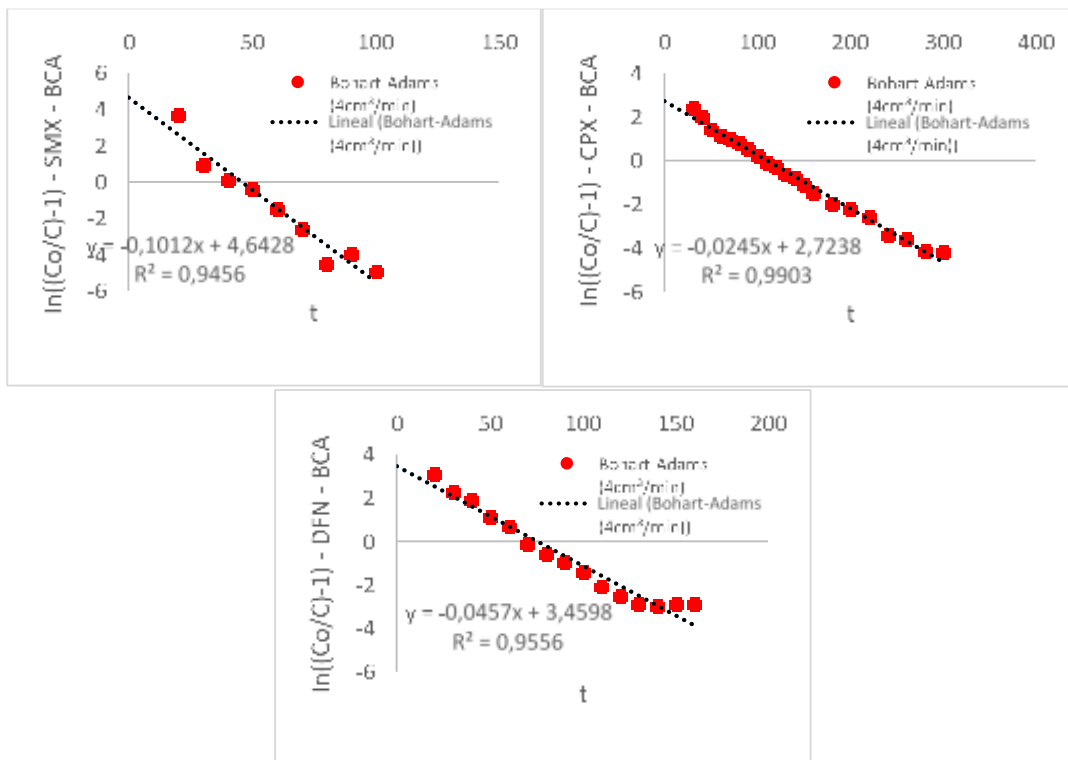


Figura A22. Gráficas linealizadas del modelo de Bohart-Adams aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 4 cm³/min.



b) Yoon-Nelson

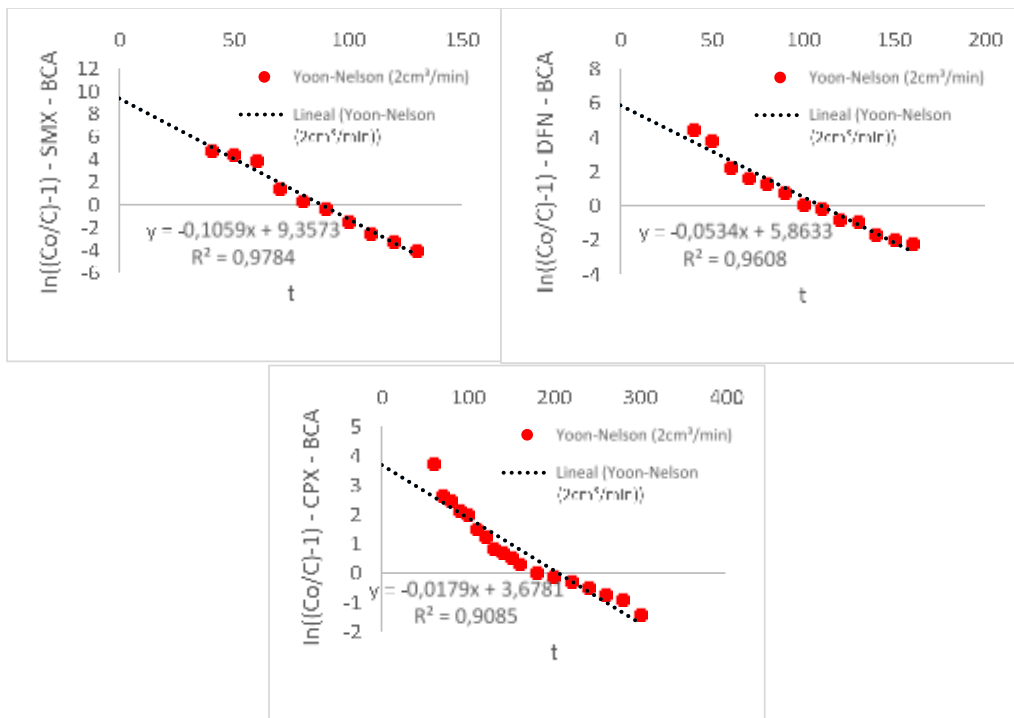


Figura A23. Gráficas linealizadas del modelo de Yoon-Nelson aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 2 cm³/min.

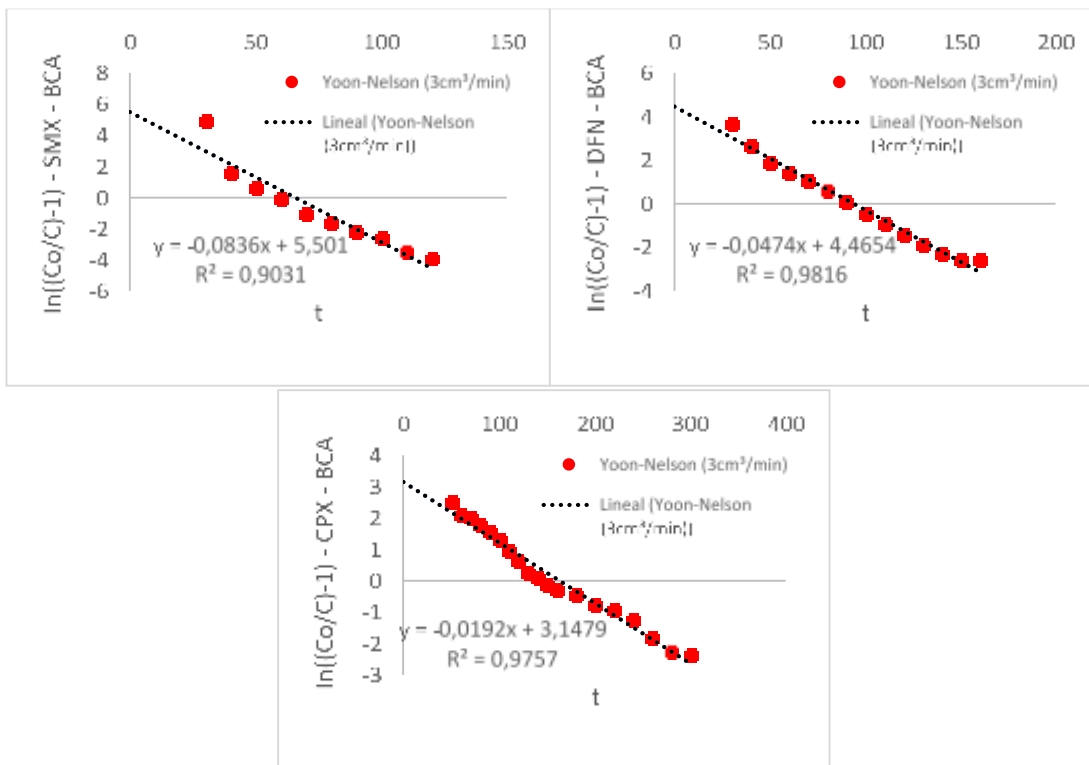


Figura A24. Gráficas linealizadas del modelo de Yoon-Nelson aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 3 cm³/min.

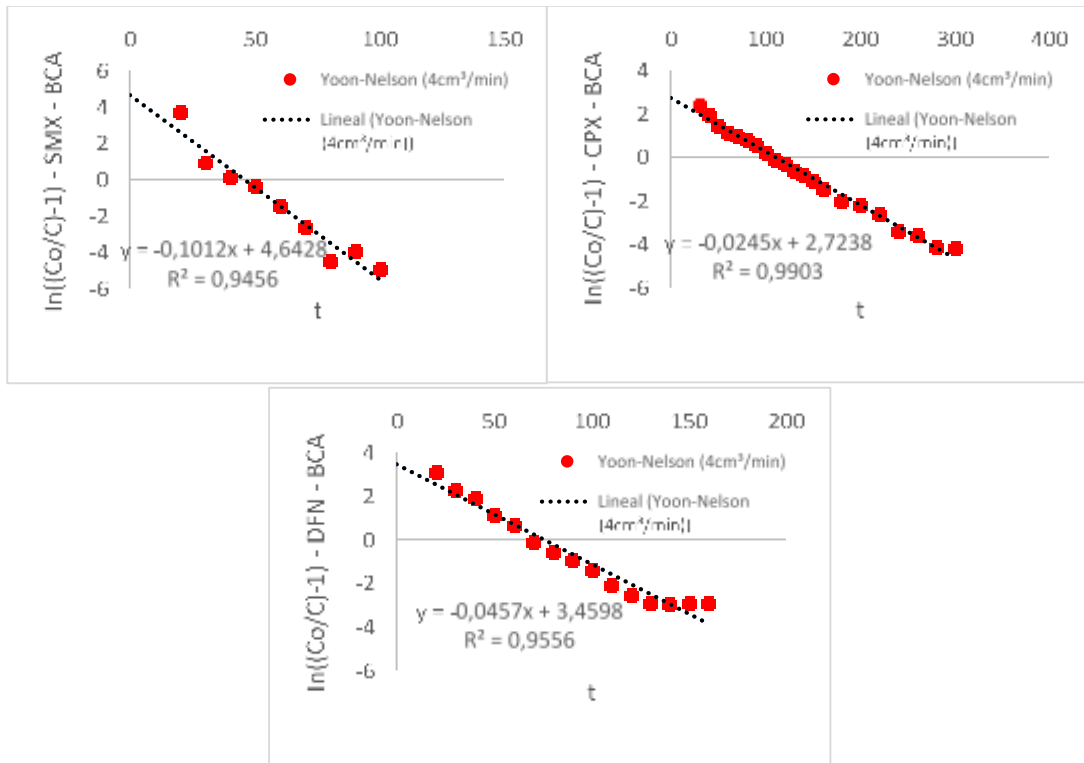


Figura A25. Gráficas linealizadas del modelo de Yoon-Nelson aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 4 cm³/min.



c) Thomas

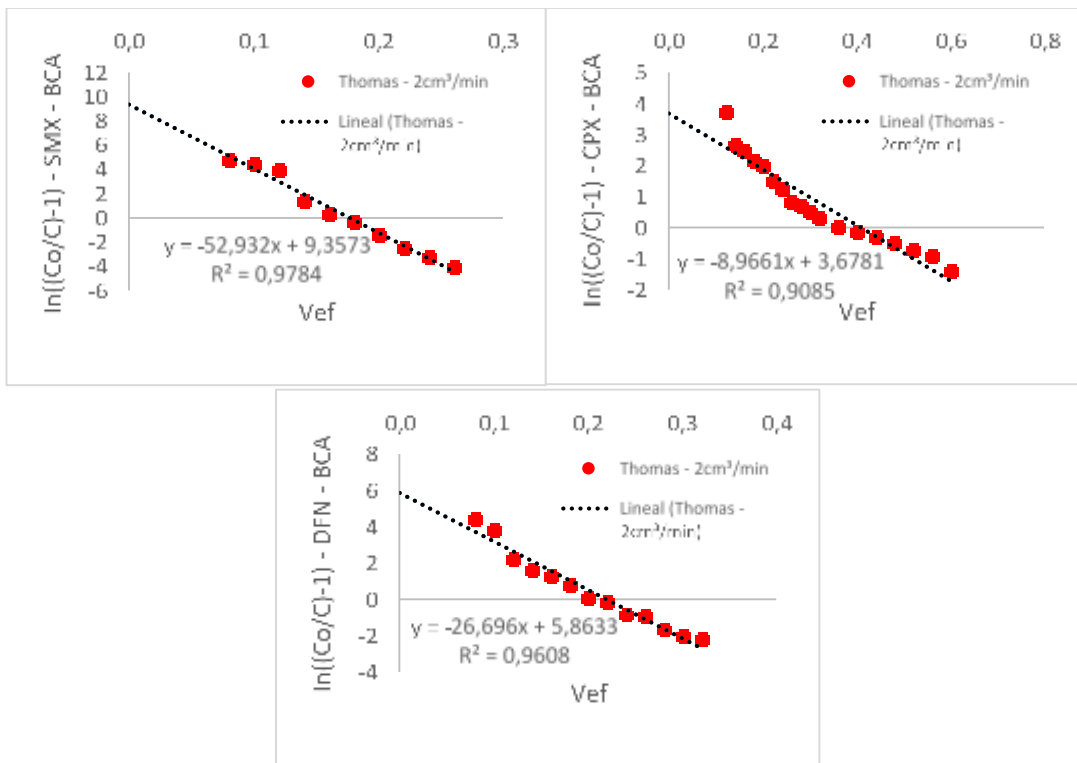


Figura A26. Gráficas linealizadas del modelo de Thomas aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 2 cm³/min.

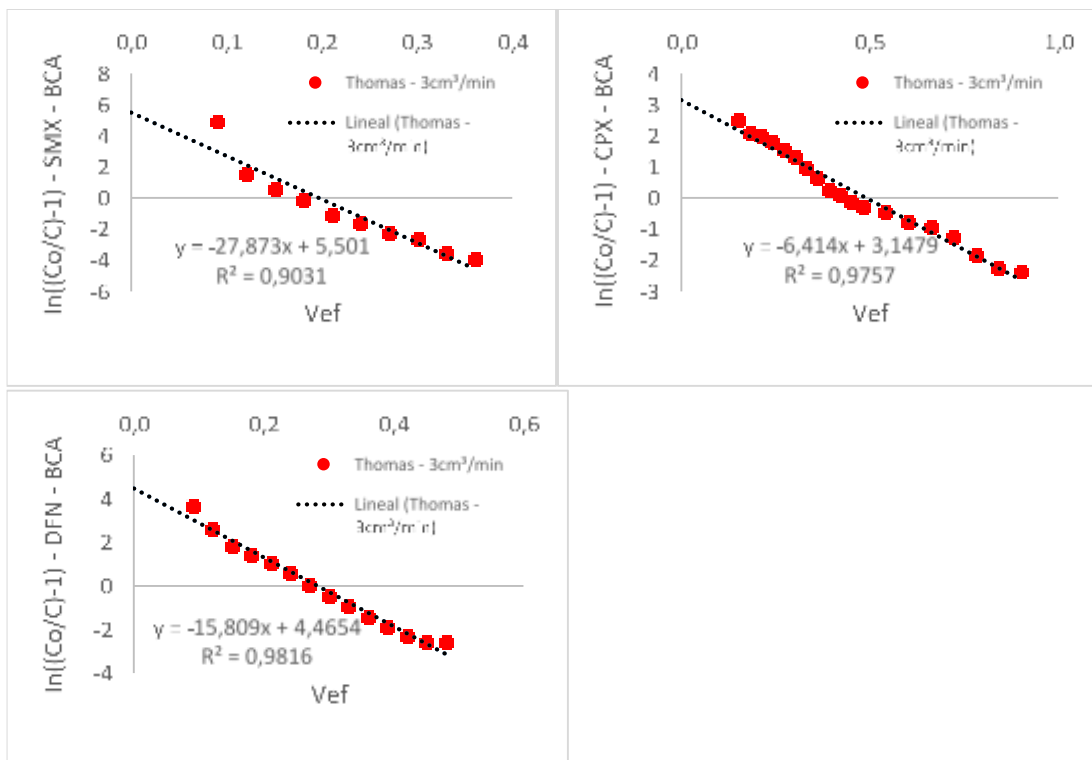


Figura A27. Gráficas linealizadas del modelo de Thomas aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 3 cm³/min.

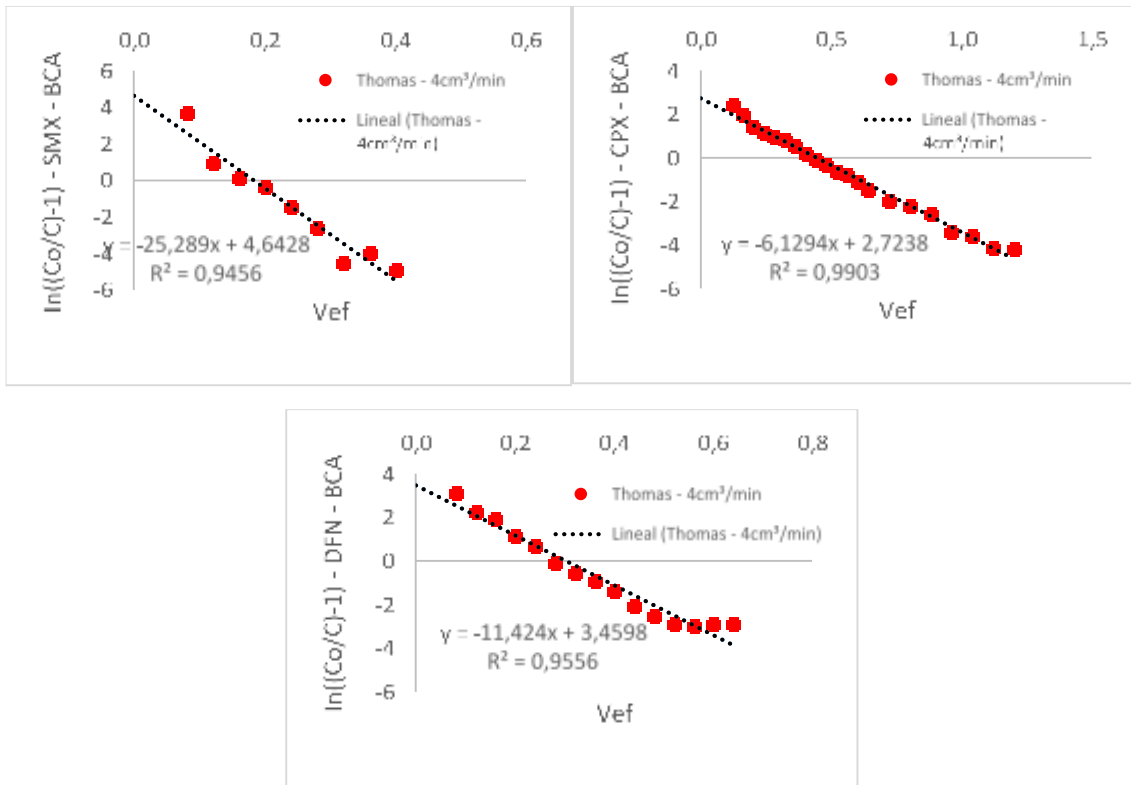


Figura A28. Gráficas linealizadas del modelo de Thomas aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 4 cm³/min.



d) Dosis-Respuesta

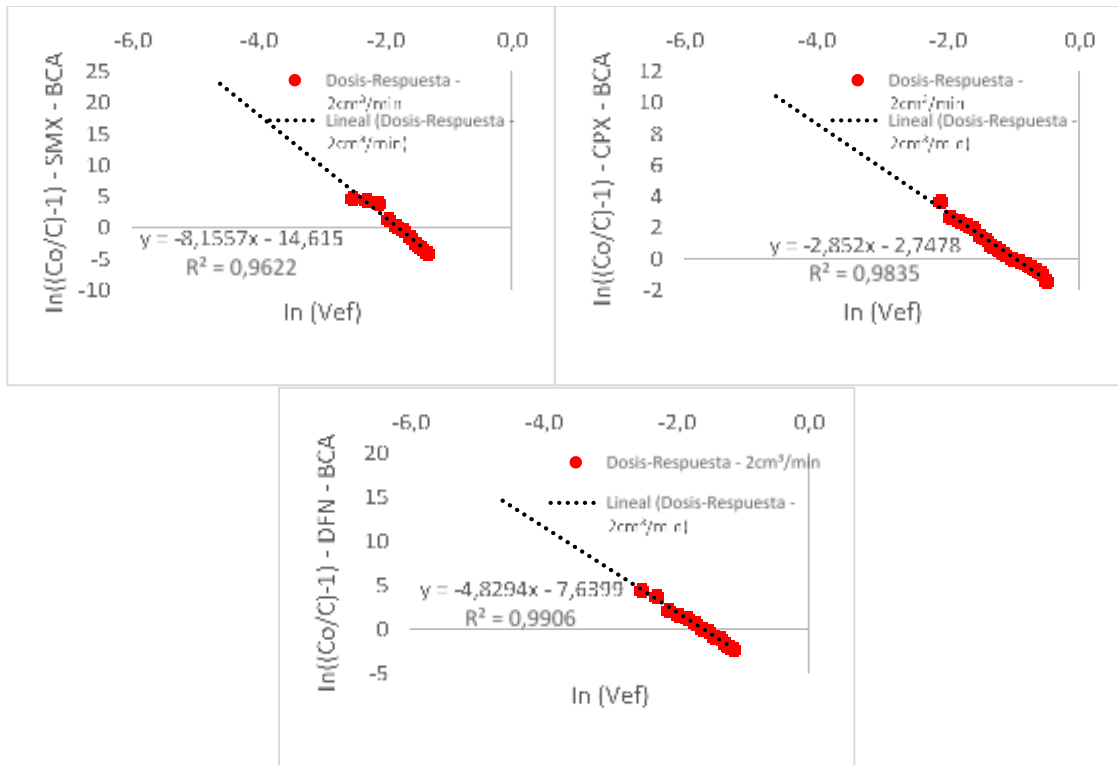


Figura A29. Gráficas linealizadas del modelo de Dosis-respuesta aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a $2 \text{ cm}^3/\text{min}$.

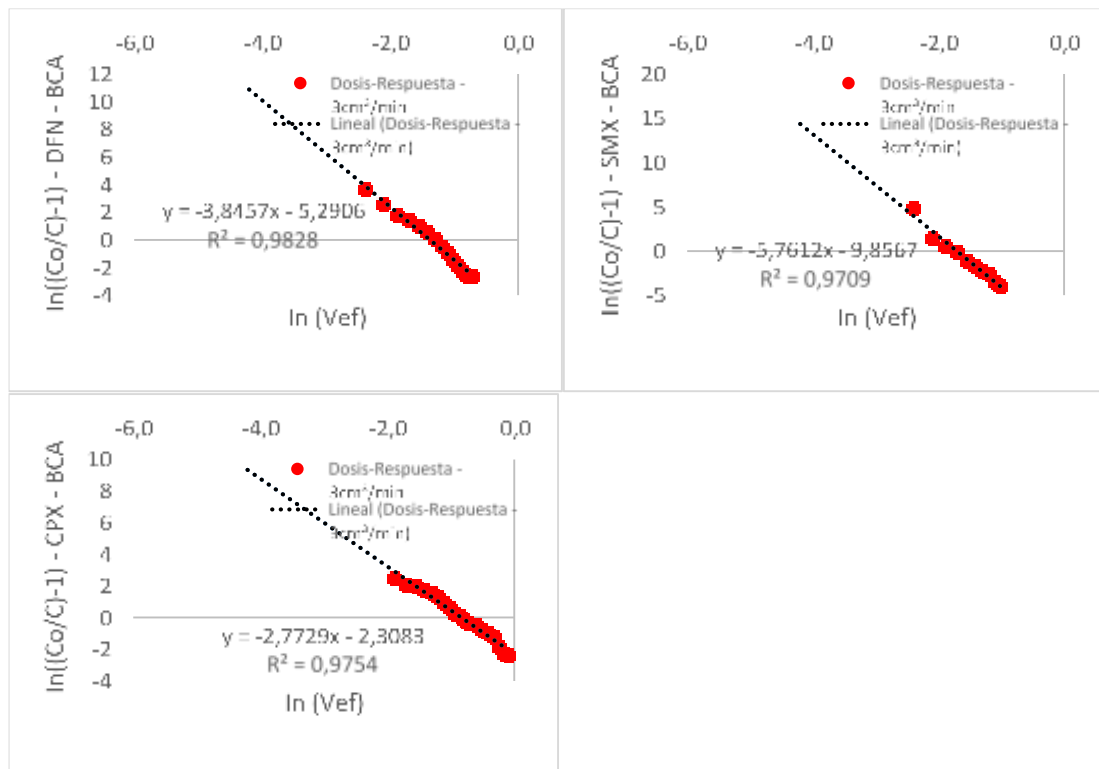


Figura A30. Gráficas linealizadas del modelo de Dosis-respuesta aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a $3 \text{ cm}^3/\text{min}$.

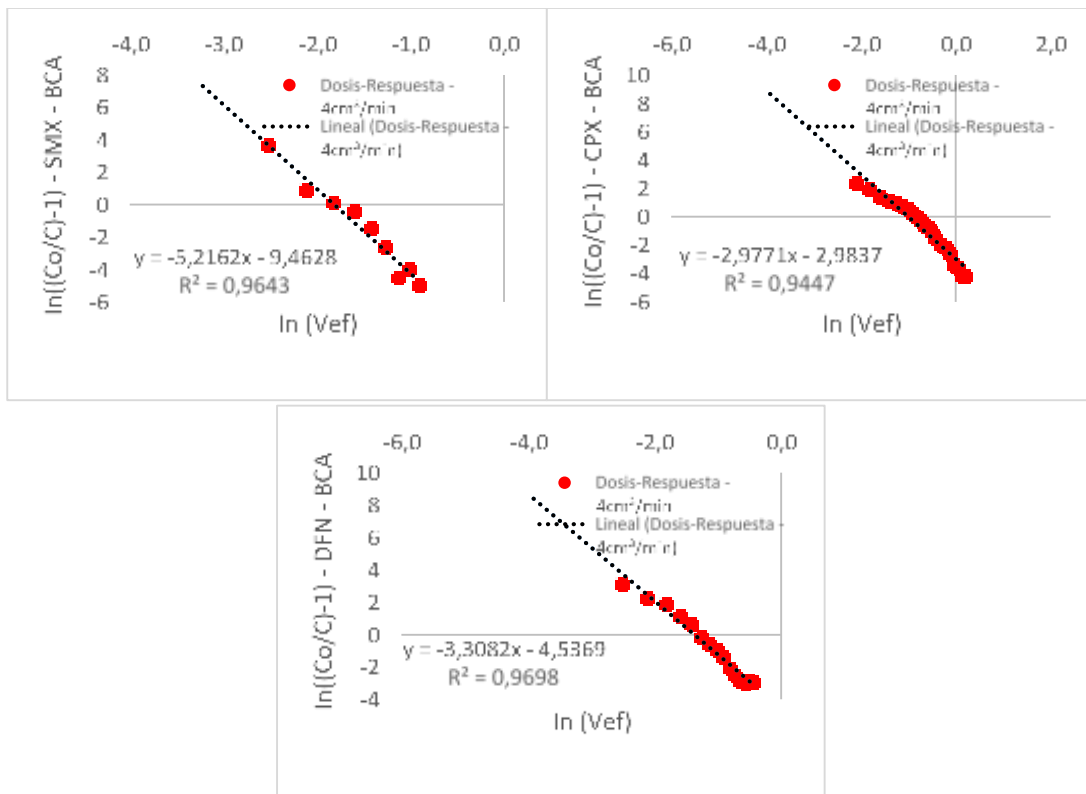


Figura A31. Gráficas linealizadas del modelo de Dosis-respuesta aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 4 cm³/min.



e) BDST

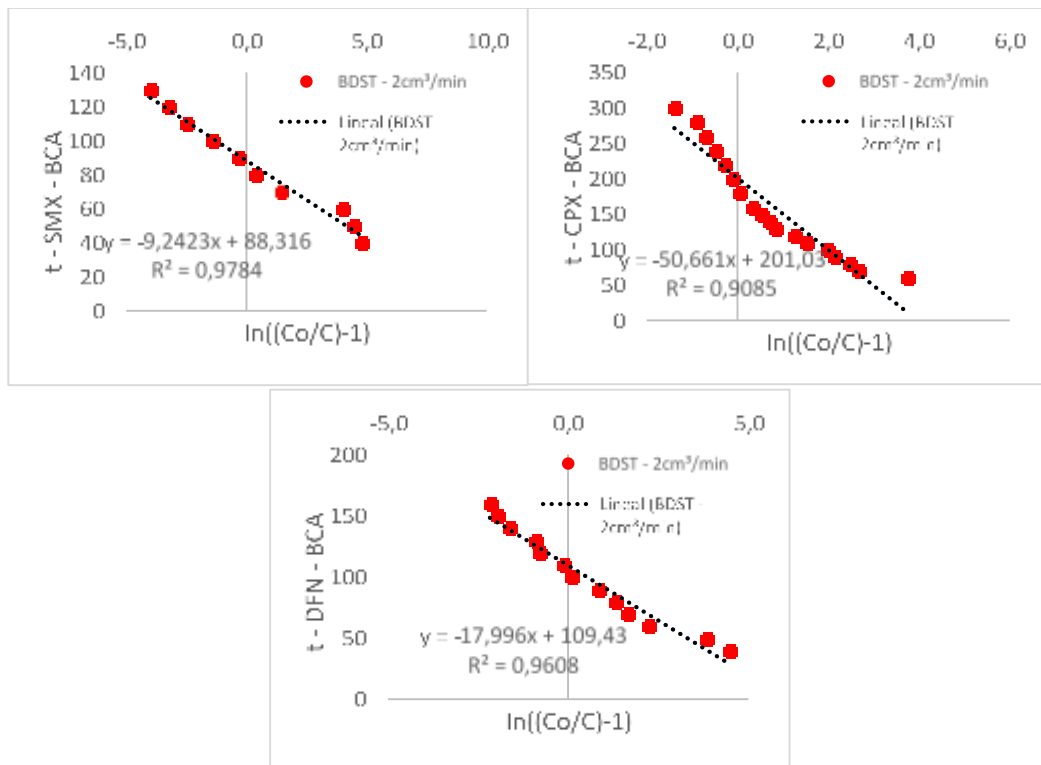


Figura A32. Gráficas linealizadas del modelo de BDST aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 2cm³/min.

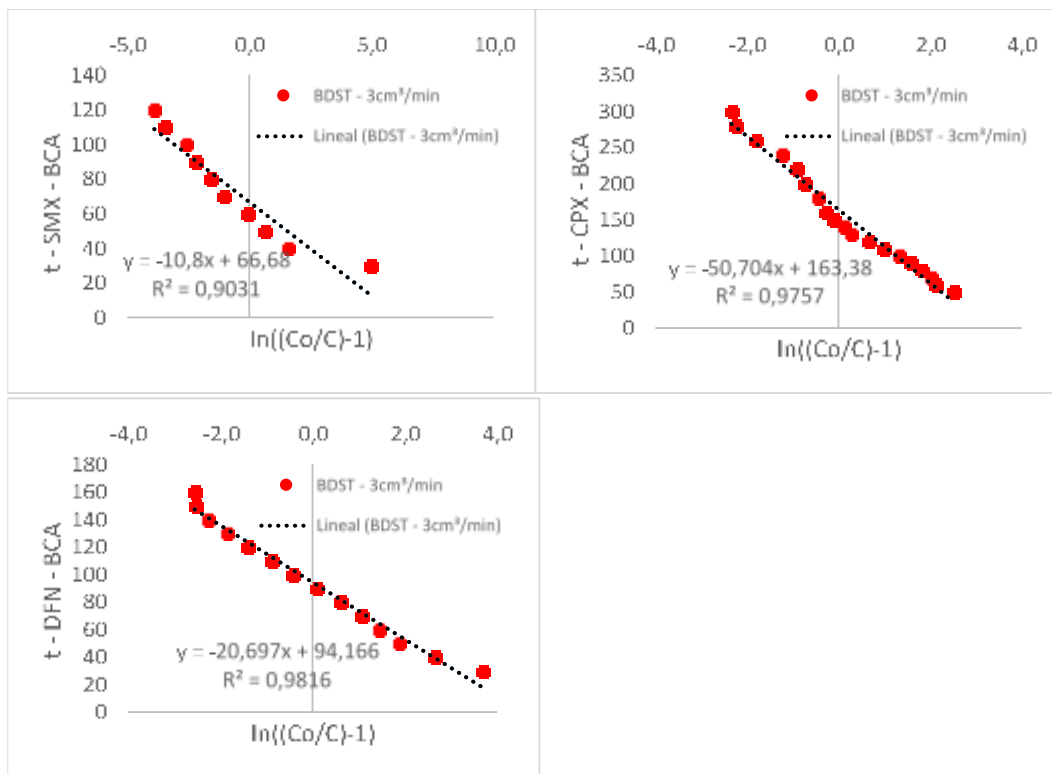


Figura A33. Gráficas linealizadas del modelo de BDST aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 3 cm³/min.

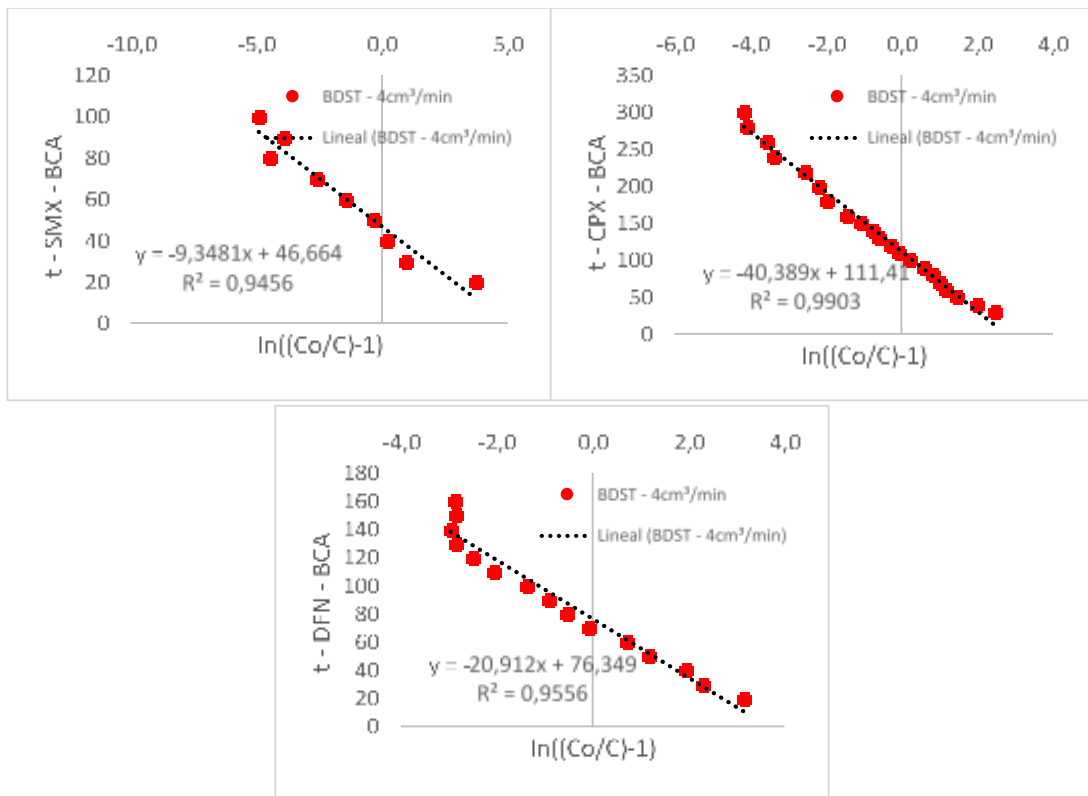


Figura A34. Gráficas linealizadas del modelo de BDST aplicado en la adsorción de SMX, CPX y DFN sobre BCA a 4 cm³/min.