

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL

**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE IRGASÁN Y CAFEÍNA
UTILIZANDO RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS MODIFICADOS
CON ÓXIDO DE TITANIO**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO
AMBIENTAL**

GONZALO RODRIGO LEÓN ORTIZ
gonzalo_113@live.com

DIRECTOR: ING. MARÍA BELÉN ALDÁS SANDOVAL, M.Sc.
maria.aldas@epn.edu.ec

Quito, abril 2018

DECLARACIÓN

Yo, Gonzalo Rodrigo León Ortiz, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

GONZALO RODRIGO LEÓN ORTIZ

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Gonzalo Rodrigo León Ortiz, bajo mi supervisión.

ING. MARÍA BELÉN ALDÁS SANDOVAL M.Sc.
DIRECTORA DEL PROYECTO

AUSPICIO

El presente trabajo de investigación contó con el respaldo financiero del Proyecto de Investigación semilla PIS 15-18: “Evaluación microestructural, superficial y temomecánica de compuestos nanoestructurados multifuncionales” desarrollado en el Laboratorio de Nuevos Materiales LANUM de la Escuela Politécnica Nacional.

AGRADECIMIENTOS

A la Energía Cósmica Universal por las oportunidades, bendiciones, personas y guías que ha puesto en mi camino.

A mis padres por su enorme apoyo y amor incondicional y sobretodo por ser un vivo ejemplo de tenacidad, constancia y trabajo duro.

A María Mercedes por su paciencia, soporte, ayuda y sobretodo por su amor.

Un agradecimiento muy especial a la Ing. María Belén Aldás, a todo el equipo del Laboratorio de Nuevos Materiales, a Salomé Galeas y Orlando Campaña, por apoyarme en la resolución de todos los problemas que aparecieron a lo largo de esta investigación, por tener siempre los brazos abiertos, por sus valiosos conocimientos y por ser mis guías en este proyecto, sin ustedes no lo hubiera podido realizar.

A todas las personas involucradas en el proyecto PIS 15-18 por su inmensa ayuda.

Al laboratorio de Nuevos Materiales, Docente de Ingeniería Ambiental, Cerámicos, Fundición, Operaciones Unitarias y al Centro de Investigación y Control Ambiental de la Escuela Politécnica Nacional, por su apertura y apoyo para la realización de este proyecto.

A las personas que han encontrado la manera de trascender la trivial condición de seres humanos mediante su creatividad e imaginación.

A la música por ser eterna fuente de motivación y energía.

DEDICATORIA

A mi segunda madre Mariana Tapia, cuya alma partió de este mundo hace seis años; sin embargo, ella sigue presente en nuestra memoria y corazón.

CONTENIDO

DECLARACIÓN	II
CERTIFICACIÓN	III
AUSPICIO	IV
AGRADECIMIENTOS	V
DEDICATORIA.....	VI
CONTENIDO	VII
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABLAS.....	XIII
ABREVIATURAS	XV
RESUMEN.....	XVII
ABSTRACT	XVIII
PRESENTACIÓN	XIX
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 ANTECEDENTES.....	1
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	3
1.3 ALCANCE.....	4
1.4 OBJETIVOS.....	4
1.4.1 Objetivo general	4
1.4.2 Objetivos específicos.....	4
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	6
2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES.....	6
2.1.1 Generalidades	6
2.1.2 Cafeína	8
2.1.3 Irgasán.....	9
2.1.4 Problemática ambiental	10
2.1.5 Remoción de contaminantes emergentes en aguas residuales.....	14
2.2 ADSORCIÓN	16

2.2.1 Adsorción con residuos lignocelulósicos	17
2.2.2 Isotermas de adsorción	20
2.3 REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO	21
2.3.1 Materiales modificados con Nanopartículas de dióxido de titanio	22
2.4 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES Y NANOMATERIALES	23
2.4.1 Espectroscopia Infrarroja por transformada de fourier (FTIR).....	24
2.4.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	24
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA.....	25
3.1 IMPREGNACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO	26
3.1.1 Acondicionamiento de residuos lignocelulósicos	26
3.1.2 Obtención de los materiales compuestos.....	27
3.1.3 Caracterización de los materiales Compuestos	29
3.2 ENSAYOS DE ADSORCIÓN	31
3.2.1 Obtención de las curvas de calibración	31
3.2.2 Determinación del tiempo de contacto óptimo	32
3.2.3 Determinación de la Dosis óptima de material compuesto	33
3.2.4 Influencia de la adición de NP-TiO ₂ en la adsorción de contaminantes	33
3.2.5 Influencia de la radiación UV	34
3.2.6 Influencia del contenido de NP-TiO ₂ del material compuesto	34
3.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN: MODELOS DE FREUNDLICH Y LANGMUIR	35
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES	36
4.1.1 Composición química y Análisis próximoal de los residuos lignocelulósicos	36
4.1.2 Caracterización del material Compuesto.....	41
4.2 ENSAYOS DE ADSORCIÓN	51
4.2.1 Curvas de calibración	51
4.2.2 Efecto del Tiempo de contacto	52
4.2.3 Dosis óptima de material compuesto	55
4.2.4 Efecto de la adición de NP-TiO ₂ en la adsorción de los contaminantes	57
4.2.5 Influencia de la radiación UV	61
4.2.6 Influencia del contenido de NP-TiO ₂ del material compuesto	64

4.3	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	65
4.3.1	Isotermas de Adsorción de Cafeína	65
4.3.2	Isotermas de Adsorción de Triclosán	65
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		73
5.1	CONCLUSIONES	73
5.2	RECOMENDACIONES.....	75
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		76
ANEXOS		90
ANEXO I. IMPREGNACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO Y		
CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO.....		
		88
AI.1	Acondicionamiento de los residuos lignocelulósicos de moringa, bambú y laurel.....	88
AI.2	Obtención del material compuesto.....	89
AI.3	Determinación del contenido de extractivos en agua de los residuos lignocelulósicos	90
AI.4	Determinación del contenido de extractivos en etanol - tolueno de los residuos lignocelulósicos	91
AI.5	Determinación del contenido de lignina en los residuos lignocelulósicos.....	92
AI.6	Determinación del contenido de hemicelulosa en los residuos lignocelulósicos	93
ANEXO II. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE.....		94
AI.1	Composición química y Análisis proximal de los residuos lignocelulósicos.....	94
ANEXO III. ENSAYOS DE ADSORCIÓN		99
AIII.1	Mediciones realizadas para la obtención de las curvas de calibración.....	99
AIII.2	Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de cafeína.....	100
AIII.3	Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de triclosán	101
AIII.4	Efecto de la dosis de material compuesto en la adsorción de cafeína	104
AIII.5	Efecto de la dosis de material compuesto en la adsorción de triclosán.....	105
ANEXO IV. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN		106
AIV.1	Datos obtenidos para la elaboración de las Isotermas de Langmuir para la adsorción de cafeína.....	106
AIV.2	Datos obtenidos para la elaboración de las Isotermas de Langmuir para la adsorción de triclosán	107

AIV.3 Datos obtenidos para la elaboración de las Isotermas de Freundlich para la adsorción de cafeína.....	109
AIV.4 Datos obtenidos para la elaboración de las Isotermas de Freundlich para la adsorción de triclosán	110
AIV.5 Gráficas y determinación de los parámetros de las isotermas de Langmuir para la adsorción de cafeína.....	112
AIV.6 Gráficas y determinación de los parámetros de las isotermas de Freundlich para la adsorción de cafeína.....	115
AIV.7 Gráficas y determinación de los parámetros de las isotermas de Langmuir para la adsorción de Triclosán.....	118
AIV.8 Gráficas y determinación de los parámetros de las isotermas de Freundlich para la adsorción de triclosán.....	120

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	FUENTES Y DESTINO DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES EN EL AMBIENTE.....	7
FIGURA 2.2	ESTRUCTURA MOLECULAR DE LA CAFEÍNA	8
FIGURA 2.3	ESTRUCTURA MOLECULAR DEL TRICLOSÁN.....	9
FIGURA 2.4	PROCESO DE ADSORCIÓN	16
FIGURA 2.5	BOSQUE DE BAMBÚ	17
FIGURA 2.6	LAUREL (<i>CORDIA ALLIODORA</i>).....	18
FIGURA 2.7	ÁRBOL DE MORINGA	19
FIGURA 3.1	METODOLOGÍA UTILIZADA	25
FIGURA 3.2	RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS.....	26
FIGURA 4.1	MICROGRAFÍA MEB DEL RESIDUO DE LAUREL Y DEL MATERIAL COMPUESTO.....	41
FIGURA 4.2	MICROGRAFÍA MEB DEL RESIDUO DE BAMBÚ Y DEL MATERIAL COMPUESTO.....	42
FIGURA 4.3	MICROGRAFÍA MEB DEL RESIDUO DE MORINGA Y DEL MATERIAL COMPUESTO	43
FIGURA 4.4	ESPECTROSCOPIA DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS DE BAMBÚ Y SUS RESPECTIVOS MATERIALES MODIFICADOS EN TRES DISTINTOS TAMAÑOS DE PARTÍCULA.....	45
FIGURA 4.5	ESPECTROSCOPIA DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS DE LAUREL Y SUS RESPECTIVOS MATERIALES MODIFICADOS EN TRES DISTINTOS TAMAÑOS DE PARTÍCULA.....	46
FIGURA 4.6	ESPECTROSCOPIA DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS DE MORINGA Y SUS RESPECTIVOS MATERIALES MODIFICADOS EN TRES DISTINTOS TAMAÑOS DE PARTÍCULA.....	47
FIGURA 4.7	CURVAS DE CALIBRACIÓN	51
FIGURA 4.8	EFFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO EN LA ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES	53
FIGURA 4.9	EFFECTO DE LA DOSIS DE MATERIAL COMPUESTO EN LA ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES	55
FIGURA 4.10	INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA Y EL CONTENIDO DE LIGNINA Y CELULOSA EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE TRICLOSÁN Y CAFEÍNA.....	57

FIGURA 4.11	EFFECTO DE LA ADICIÓN DE NP-TiO ₂ EN LA ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES	60
FIGURA 4.12	INFLUENCIA DE LA ILUMINACIÓN EN LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES	62
FIGURA 4.13	EFFECTO DEL CONTENIDO DE NP-TiO ₂ DEL MATERIAL COMPUESTO EN LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES.....	65
FIGURA 4.14	ISOTERMAS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH PARA LA ADSORCIÓN DE CAFEÍNA	66
FIGURA 4.15	ISOTERMAS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH PARA LA ADSORCIÓN DE TRICLOSÁN.....	70
FIGURA AI. 1	ESQUEMA FOTOGRÁFICO DEL ACONDICIONAMIENTO DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS.....	88
FIGURA AI. 2	ESQUEMA FOTOGRÁFICO DE LA IMPREGNACIÓN DE NP-TiO ₂ EN LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS	89
FIGURA AI. 3	REGISTRO FOTOGRÁFICO DEL ENSAYO DE DETERMINACIÓN DE EXTRACTIVOS EN AGUA.....	90
FIGURA AI. 4	REGISTRO FOTOGRÁFICO DEL ENSAYO DE DETERMINACIÓN DE EXTRACTIVOS EN ETANOL-TOLUENO	91
FIGURA AI. 5	REGISTRO FOTOGRÁFICO DEL ENSAYO DE DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE LIGNINA	92
FIGURA AI. 6	REGISTRO FOTOGRÁFICO DEL ENSAYO DE DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HEMICELULOSA PRESENTE EN LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS.....	93
FIGURA AIV. 1	ISOTERMAS DE LANGMUIR PARA LA ADSORCIÓN DE CAFEÍNA	112
FIGURA AIV. 3	ISOTERMAS DE FREUNDLICH PARA LA ADSORCIÓN DE CAFEÍNA.....	115
FIGURA AIV. 4	ISOTERMAS DE LANGMUIR PARA LA ADSORCIÓN DE TRICLOSÁN	118
FIGURA AIV. 5	ISOTERMAS DE FREUNDLICH PARA LA ADSORCIÓN DE TRICLOSÁN.....	120

LISTA DE TABLAS

TABLA 2.1	CONCENTRACIONES DE CAFEÍNA EN DISTINTAS MATRICES AMBIENTALES	9
TABLA 2.2	CONCENTRACIÓN PROMEDIO MUNDIAL DE TRICLOSÁN	10
TABLA 2.3	VALORES DE EC ₅₀ DE CAFEÍNA EN DISTINTOS ORGANISMOS	11
TABLA 2.4	VALORES DE LC ₅₀ DE TRICLOSÁN EN DISTINTOS ORGANISMOS.....	13
TABLA 3.1	PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LAS NP-TiO ₂	27
TABLA 3.2	DOSIS DE MATERIAL COMPUESTO PARA LA ADSORCIÓN DE TRICLOSÁN Y CAFEÍNA	33
TABLA 3.3	CONCENTRACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE CONTAMINANTE.....	35
TABLA 4.1	COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS	36
TABLA 4.2	ANÁLISIS PRÓXIMAL DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS	37
TABLA 4.3	CONTENIDO DE EXTRACTIVOS EN LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS.....	37
TABLA 4.4	EFICIENCIA DE LA IMPREGNACIÓN.....	49
TABLA 4.5	PARÁMETROS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN PARA LA REMOCIÓN DE CAFEÍNA	68
TABLA 4.6	PARÁMETROS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN PARA LA REMOCIÓN DE TRICLOSÁN	71
TABLA AII.1	CONTENIDO DE HUMEDAD DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS	94
TABLA AII.2	CONTENIDO DE EXTRACTIVOS EN ETANOL - TOLUENO DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS.....	95
TABLA AII.3	CONTENIDO DE EXTRACTIVOS EN AGUA DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS.....	96
TABLA AII. 4	CONTENIDO DE MATERIA VOLÁTIL PRESENTE EN LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS.....	96
TABLA AII. 5	CONTENIDO DE CENIZAS DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS.....	97
TABLA AII. 6	CONTENIDO DE HEMICELULOSA PRESENTE EN LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS.....	97
TABLA AII. 7	CONTENIDO DE LIGNINA PRESENTE EN LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS.....	98
TABLA AIII.1	MEDICIONES DE ABSORBANCIA DE CAFEÍNA	99
TABLA AIII. 2	MEDICIONES DE ABSORBANCIA DE CAFEÍNA	99
TABLA AIII.3	EFFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO EN LA ADSORCIÓN DE CAFEÍNA	100
TABLA AIII.12	EFFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO EN LA ADSORCIÓN DE TRICLOSÁN	102

TABLA AIII. 21	EFFECTO DE LA DOSIS DE MATERIAL COMPUESTO EN LA ADSORCIÓN DE CAFEÍNA	104
TABLA AIII. 30	EFFECTO DE LA DOSIS DE MATERIAL COMPUESTO EN LA ADSORCIÓN DE TRICLOSÁN	105
TABLA AIV.1	DATOS ISOTERMA DE LANGMUIR PARA LA ADSORCIÓN DE CAFEÍNA.....	106
TABLA AIV.2	DATOS ISOTERMA DE LANGMUIR PARA LA ADSORCIÓN DE TRICLOSÁN.....	107
TABLA AIV.3	DATOS ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA LA ADSORCIÓN DE CAFEÍNA	109
TABLA AIV.4	DATOS ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA LA ADSORCIÓN DE TRICLOSÁN	111

ABREVIATURAS

ADN	Ácido desoxirribonucleico
BET	Isoterma de Brunauer, Emmett y Teller
APS	Aerodynamic particle sizer (Medidor aerodinámico de partículas)
PVDF	Polifluoruro de vinilideno
ASTM	American Society of Testing Materials (Asociación Americana de Ensayo de Materiales)
EC₅₀	Concentración efectiva media
EDC's	Endocrine disruptors (Disruptores endócrinos)
FDA	Food and Drug Administration (Administración de Medicamentos y Alimentos)
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy (Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier)
LC₅₀	Dosis letal para el 50 % de la población
MAGAP	Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca
MDF	Medium Density Fibreboard (Tablero de fibra de densidad media)
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MTCS	Metil triclosán
NOEC	No observed effect concentration (Concentración a la cual no se observan efectos)
NP-TiO₂	Nanopartículas de dióxido de titanio
NP's	Nanopartículas
OIC	Organización Internacional del Café
TCS	Triclosán
PCDD	Polychlorinated dibenzodioxins (Policlorodibenzo-p-dioxinas)
PPCP's	Pharmaceuticals and personal care products (Productos farmacéuticos y de cuidado personal)
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
TiO₂	Dióxido de titanio

UV-VIS	Región de radiación ultravioleta-visible
GSA	Geometric Surface Area (Área específica geométrica)

RESUMEN

La presente investigación estudió la adsorción de los contaminantes emergentes cafeína e irgasán de soluciones sintéticas utilizando materiales compuestos de residuos lignocelulósicos impregnados con nanopartículas de dióxido de titanio con un área específica de $160 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, tamaño de partícula de 50 nm y fase cristalina rutilo.

La impregnación se realizó sobre residuos lignocelulósicos de bambú, laurel y moringa, en tres distintos tamaños de partícula 45, 75 y 149 μm utilizando la técnica de impregnación en húmedo propuesta por Abou-Gamra y Ahmed (2016) y Kresnadipayana et al. (2017). La composición química de los residuos lignocelulósicos fue obtenida mediante normas ASTM (D 4442 – 92, D 1107 – 96, D 1110 – 84, D 1106 – 96, D 1106 – 96, D 1102 – 84 y E 872 – 82), mientras que los materiales compuestos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los ensayos de adsorción fueron de tipo batch y se evaluaron distintos tiempos de contacto (15, 30, 45, 60, 120 y 240 min), dosis de material adsorbente (entre 0,1 y 10 g.L^{-1}), contenido de nanopartículas e influencia de la luz. La metodología utilizada para la obtención de las isothermas de Freundlich y Langmuir fue propuesta por Medina (2011).

El residuo con mayor contenido de lignina y celulosa fue el laurel con un 32,54% y 49,73% respectivamente. La impregnación de las nanopartículas sobre la matriz lignocelulósica se comprobó mediante MEB y FTIR. La adsorción alcanzó el equilibrio a los 240 minutos. La adsorción de cafeína podría ajustarse tanto al modelo de Langmuir como al de Freundlich; mientras que la adsorción de irgasán se ajusta mejor al modelo de Freundlich, con un coeficiente de correlación promedio de 0,9824. La máxima capacidad de remoción alcanzada fue de $37,09 \text{ mg.g}^{-1}$ (98,9 %) en el caso de la adsorción de cafeína, mientras que para el irgasán fue de $55,28 \text{ mg.g}^{-1}$ (99,93 %) y se obtuvieron utilizando material compuesto con matriz de laurel con un tamaño de partícula de 45 μm .

ABSTRACT

In the present research work the adsorption of the emerging pollutants caffeine and triclosan by modified lignocellulosic wastes with titanium dioxide nanoparticles from aqueous synthetic solutions was studied. The nanoparticles had a surface area of $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, primary particle size of 50 nm and rutile phase.

Three different lignocellulosic wastes were used: bamboo, laurel and moringa, each one in three particle size: 45, 75 and 149 μm . The nanoparticles impregnation on the lignocellulosic matrix was achieved based on the wet impregnation technique developed by Abou-Gamra and Ahmed (2016) and Kresnadipayana et al. (2017). The chemical composition of the lignocellulosic wastes was determined using the base line of ASTM standards (D 4442 – 92, D 1107 – 96, D 1110 – 84, D 1106 – 96, D 1106 – 96, D 1102 – 84 y E 872 – 82), meanwhile the physicochemical properties of modified materials were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The adsorption was carried out in batch systems as a function of adsorbent concentration (from 0,1 to 10 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), contact time (15, 30, 45, 60, 120 y 240 min), nanoparticles content and light influence. The isotherm models of Langmuir and Freundlich were obtained using the base line developed by Medina (2011).

The lignocellulosic waste with the highest lignin and cellulose content was laurel with 32,54% and 49,73% respectively. The impregnation on the lignocellulosic matrix was confirmed by SEM and FTIR.

The adsorption equilibrium time was 240 minutes. The experimental data was used to get the adsorption isotherm models of Langmuir and Freundlich, caffeine adsorption was well fitted to the Langmuir and Freundlich models; however, triclosan adsorption was well fitted to the Freundlich model with a mean regression coefficient of 0,9824. The maximum adsorption capacity of caffeine was 37,09 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (98,9 %) and 55,28 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (99,93 %) for triclosan, both of them were obtained using modified material with matrix of laurel with a particle size of 45 μm .

PRESENTACIÓN

Este estudio consta de cinco capítulos, los cuales se estructuran de la siguiente forma:

En el Capítulo 1 se señalan los antecedentes sobre la problemática asociada a los contaminantes cafeína e irgasán, además los objetivos planteados para este estudio y el alcance del mismo.

El Capítulo 2 contiene una revisión bibliográfica de todos los temas contemplados en este estudio, se presentan las características de los contaminantes estudiados, las fuentes, el destino y los problemas que provocan en el ambiente; además se señalan algunos de los tratamientos a los cuales son sometidos actualmente para su remoción junto con las limitaciones que presenta cada uno; también se enumeran los conceptos básicos de la adsorción, los materiales adsorbentes modificados con nanomateriales y las técnicas de caracterización de estos materiales.

En el Capítulo 3 se muestra la metodología seguida en la realización de este estudio, se señalan las normas ASTM utilizadas para la caracterización de los residuos lignocelulósicos y el principio en el que se basan, además se detalla la técnica de impregnación en húmedo y el procedimiento de los ensayos de adsorción realizados hasta obtener las isotermas para la adsorción de cada contaminante.

El Capítulo 4 muestra los resultados obtenidos en cada etapa de este estudio e incluye la discusión de los mismos.

El Capítulo 5 contiene las conclusiones a las que se llegaron tras el estudio y propone algunas recomendaciones para posteriores investigaciones.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

El moderno estándar de vida ha hecho que la producción y el consumo de productos farmacéuticos y de cuidado y aseo personal hayan aumentado significativamente en las últimas décadas. Como resultado de esto, nuevas sustancias químicas han ingresado al ambiente las cuales se engloban bajo el término de “contaminantes emergentes”, los cuales se caracterizan por tener una variada gama de compuestos e ingredientes activos con potencial ecotoxicológico y además ser capaces de resistir los tratamientos convencionales de aguas residuales o bien generar sub-productos aún más peligrosos (Luo et al., 2014; Yang et al., 2017).

Según datos estadísticos internacionales, el sector farmacéutico produjo 956 billones de dólares en 2011, mientras que en 2015 esta cifra aumentó hasta 1.2 trillones; se estima que el mercado farmacéutico mundial está creciendo a una tasa del 5 al 8 % anual. El porcentaje de ventas de farmacéuticos en las distintas regiones se estima en: EEUU 36%, Europa 31,5%, Japón 11,3%, Asia, África y Australia 12,7%, América Latina 5,7% y Canadá 2,8% (ITA, 2010).

La elaboración de productos de aseo y cuidado personal es otro sector de la economía que ha tenido un enorme crecimiento en las últimas décadas, estos productos incluyen un variado catálogo de artículos de consumo diario como cremas hidratantes, lociones, dentífricos, desinfectantes, repelentes de insectos, protectores solares, entre otros. Los cuales contienen diversas sustancias en pequeñas concentraciones como fragancias, estimulantes, bactericidas, colorantes, etc. Dentro de estas sustancias destacan la cafeína, por ser el estimulante de mayor consumo a nivel mundial y el irgasán, debido a sus propiedades ecotoxicológicas (Vlachogianni y Valanaidis, 2013).

Debido a la gran variedad de compuestos químicos presentes en estos productos y a las bajas concentraciones en las cuales están presentes en el ambiente, se ha realizado un gran esfuerzo para desarrollar nuevas metodologías para identificar y cuantificar su presencia, propiedades químicas y potencial de degradación. La mayoría de estos métodos se basan en cromatografía avanzada de gases o líquidos, trabajando conjuntamente con la espectrometría de masas (Suárez et al., 2008).

Con los avances en los métodos de detección, todos estos compuestos químicos han sido monitoreados y se ha confirmado su presencia en la mayoría de cuerpos de agua y otras matrices ambientales como sedimentos y tejidos de seres vivos, probando así que estas sustancias están siendo descargadas en el ambiente. Esto se debe principalmente a una incompleta remoción durante el tratamiento de aguas residuales y a descargas directas accidentales o intencionales de estos químicos. En los ecosistemas, estos químicos podrían causar problemas en organismos acuáticos y terrestres, bioacumularse y contaminar las fuentes de agua (Brausch y Rand, 2011).

Así mismo, el desarrollar nuevos métodos de remoción de contaminantes emergentes ha sido un motivo de preocupación en la comunidad científica; técnicas avanzadas como la ozonificación, fotocatalisis, bioreactores, procesos de membrana, procesos foto – Fenton, ósmosis inversa y adsorción con carbón activado han probado ser eficaces en la remoción de contaminantes; sin embargo, cada una presenta sus propias limitaciones de costo o diseño (Yang et al., 2017).

En varias investigaciones se ha evaluado la remoción de cafeína e irgasán utilizando materiales adsorbentes combinados con las propiedades fotocatalíticas de las nanopartículas, entre éstos se tiene: la degradación del 75% del triclosán utilizando nanopartículas de óxido de titanio (NP-TiO₂) fijado en rocas volcánicas porosas (Martínez et al., 2014), mientras que Arfanis et. al. (2016), lograron cerca del 50% de remoción de cafeína, empleando nanotubos de TiO₂, estos ensayos se realizaron utilizando radiación UV artificial (Arfanis et al., 2016).

1.2 JUSTIFICACIÓN

Ante la evidencia de que los métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales no pueden eliminar los contaminantes emergentes, se necesitan tratamientos alternativos que sean sencillos de implementar, de bajo costo y eficientes. En este estudio se evaluará la remoción de cafeína e irgasán mediante adsorción en residuos lignocelulósicos impregnados con dióxido de titanio expuestos a luz visible, para determinar si es un proceso viable para este fin.

Los materiales utilizados en este estudio pueden ser una opción para remover cafeína e irgasán, debido a sus propiedades intrínsecas, en el caso de las NP-TiO₂, estabilidad química, alta reactividad en superficie, capacidad de adsorción, bajo costo y simplicidad de producción; y en el caso de los residuos lignocelulósicos de bambú, laurel y moringa: abundancia en la naturaleza, alta porosidad y mínima necesidad de procesamiento (Kanna et al., 2010; Sriprang et al., 2014).

El beneficio de utilizar los materiales lignocelulósicos es que se aprovecha el desecho de otras industrias, por lo que se minimiza la inversión económica y los costos por tratamiento o disposición final. Según cifras del MAGAP (2015) la industria de la madera aserrada ocupa unas 164.000 hectáreas de plantaciones forestales, cuyos principales productos son aglomerados, tableros, MDF, entre otros; los cuales pueden resultar en la generación de enormes cantidades de desechos, se estima que alrededor de un 56% de materia prima termina siendo parte de estos residuos.

En este estudio se busca obtener información de la composición química, características morfológicas y superficiales de un material compuesto por residuos lignocelulósicos de moringa, bambú y laurel, con tres distintos tamaños de partícula (45, 75 y 149 μm), al ser modificados con NP-TiO₂, mediante la técnica de impregnación en húmedo. Posteriormente se estudiarán las propiedades de adsorción de este material mediante ensayos experimentales con el fin de evaluar la capacidad de adsorción de los contaminantes emergentes: cafeína e irgasán de

soluciones sintéticas; adicionalmente se estudiará la adsorción de ambos contaminantes, determinando tiempos de contacto, dosis óptimas de material y finalmente se modelarán las isothermas de adsorción para cada contaminante (Muñoz et al., 2011).

1.3 ALCANCE

El propósito de la presente investigación es proponer un nuevo material adsorbente compuesto de material lignocelulósico y NP-TiO₂, con el fin de desarrollar una nueva tecnología eficiente, fácil de implementar y económica para la remoción de contaminantes emergentes. Los resultados obtenidos del presente estudio podrían servir como base para el diseño o implementación de tratamientos de agua residual no convencionales.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la adsorción de la cafeína y el irgasán utilizando residuos lignocelulósicos modificados con dióxido de titanio para remover estos contaminantes de soluciones sintéticas.

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar ensayos de adsorción de cafeína e irgasán, en soluciones sintéticas, con diferentes tiempos de contacto y dosis de material adsorbente, con el fin de determinar las condiciones más favorables para la remoción de estos contaminantes.

- Obtener un material compuesto de residuos lignocelulósicos de moringa, bambú y laurel modificados con nanopartículas de dióxido de titanio mediante la técnica de impregnación en húmedo, para ser utilizado como adsorbente de cafeína e irgasán.
- Caracterizar el material compuesto a través de técnicas instrumentales de análisis (Espectroscopia infrarroja por Transformadas de Fourier y Microscopia electrónica de barrido) para conocer sus características morfológicas y superficiales.
- Elaborar el modelo de ajuste entre las isothermas de adsorción de Freundlich y Langmuir para el proceso de adsorción de cafeína e irgasán respectivamente, utilizando los datos obtenidos en los ensayos experimentales.
- Establecer la eficiencia de remoción de cafeína e irgasán mediante el proceso de adsorción con residuos lignocelulósicos de moringa, bambú y laurel modificados con nanopartículas de dióxido de titanio, con el fin de establecer si es un tratamiento viable para aguas residuales.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

2.1.1 GENERALIDADES

Durante las últimas décadas se acuñó el término de “contaminantes emergentes” para englobar a un grupo de sustancias químicas heterogéneas que no se encuentran en la regulación de ningún país y por tanto no requieren de monitoreo ni control. Está compuesto por: productos farmacéuticos y de cuidado y aseo personal (PPCP's, por sus siglas en inglés), esteroides y hormonas, drogas, fragancias, retardantes de llama, compuestos perfluorados, agentes complejantes, entre otros; de los cuales los PPCP's y aquellos compuestos identificados como disruptores endócrinos tienen especial importancia debido a sus características químicas y toxicológicas y a su persistencia en los sistemas acuáticos (Katsigiannis et al., 2015).

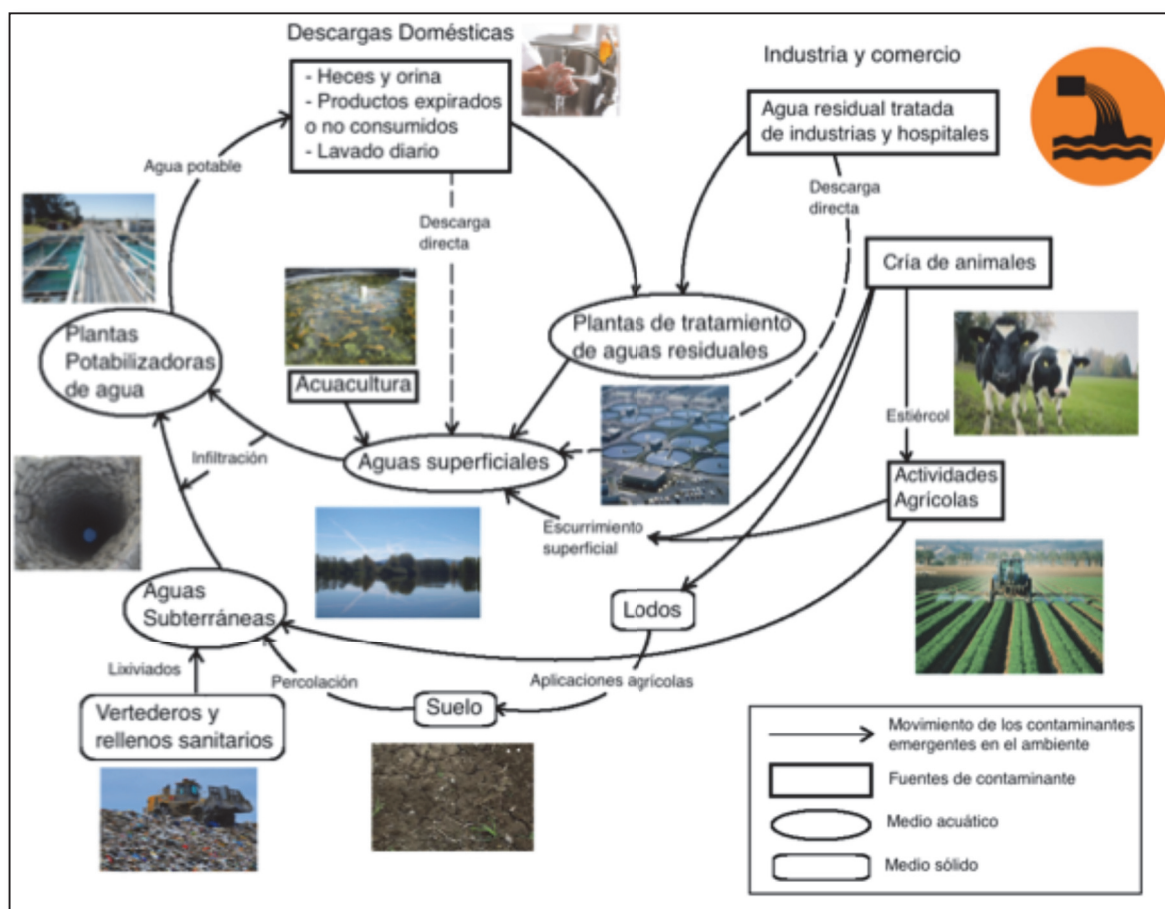
Los PPCP's ingresan al ambiente a través de las aguas residuales domésticas, residuos industriales, la disposición incorrecta de fármacos no usados o caducados, actividades agrícolas, uso veterinario y desechos hospitalarios. Dentro de este grupo se incluyen productos como: antibióticos, antigripales, analgésicos, antiinflamatorios, desinfectantes, antisépticos, entre otros; cuya presencia ha sido identificada en los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, aguas superficiales, aguas subterráneas y en la biota (da Silva et al., 2012).

Por otro lado, los disruptores endócrinos (EDC's por sus siglas en inglés) abarcan un amplio espectro de sustancias químicas con capacidad de alterar las funciones hormonales y homeostáticas de los organismos; pueden ser de origen natural o artificial. Los EDC's naturales son los estrógenos, andrógenos y fitoestrógenos; mientras que los EDC's artificiales son principalmente químicos industriales y sus

subproductos, como hidrocarburos aromáticos policíclicos, bifenilos policlorados, bifenilos polibromados, dioxinas, furanos, alquilfenoles, PPCP's y pesticidas. Todos estos compuestos se utilizan en la fabricación de fragancias, pinturas, surfactantes, plásticos, detergentes, desinfectantes, textiles, selladores y accesorios eléctricos. Todas estas aplicaciones producen descargas de EDC's desde diversas fuentes puntuales y dispersas; durante la producción, uso y aplicación y disposición final (Wee y Aris, 2017).

Un resumen de las fuentes de descarga y el destino de los contaminantes emergentes en el ambiente se presenta en la Figura 2.1.

Figura 2.1 Fuentes y destino de los contaminantes emergentes en el ambiente



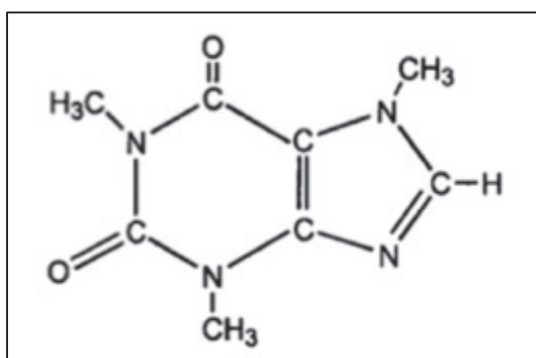
Fuente: Modificado de Yang et al. (2017)

Elaboración: León Gonzalo

2.1.2 CAFEÍNA

La cafeína, 1,3,7-trimetilxantina ($C_8H_{10}N_4O_2$) (Figura 2.2), es un alcaloide natural presente en los granos de café, hojas de té, granos de cacao, algunos tipo de nueces y otras plantas. Es el estimulante de mayor consumo a nivel mundial, se encuentra en numerosos alimentos y bebidas, además es añadido a medicamentos de uso común, como analgésicos y antigripales para potenciar sus efectos; se estima un consumo mundial de 100 millones de kilogramos al año según la Organización Internacional del Café (OIC) (Zarelli et al., 2014).

Figura 2.2 Estructura molecular de la cafeína



Fuente: Zhang et. al. (2014).

La cafeína después de ser ingerida por el ser humano es rápida y casi completamente absorbida por el tracto gastrointestinal, llegando después al torrente sanguíneo. La mayor parte del metabolismo se realiza en el hígado donde este compuesto es metabolizado a 1-metilxantina y 1-ácido metilúrico; sin embargo, entre el 1 y el 5% de la cafeína ingerida es expulsada sin alteraciones a través de la orina (Nawroot et al., 2003).

La cafeína se encuentra persistentemente en cuerpos de agua debido a su alta solubilidad (21.6 g.L^{-1}) y bajo coeficiente de partición octanol – agua ($\log K_{ow} = 0.16$). El tiempo de vida media de la cafeína ha sido estimado en bibliografía desde 3.5 hasta más de 100 días, dependiendo de las condiciones climáticas. Las

concentraciones de este contaminante en distintas matrices ambientales se señalan en la Tabla 2.1 (Álvarez-Torellas et al., 2016).

Tabla 2.1 Concentraciones de cafeína en distintas matrices ambientales

Matriz Ambiental	Concentración (mínima – máxima)
Aguas residuales [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	20 – 300
Efluente PTAR [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	0,1 – 20
Ríos, lagos y mares [ng.g^{-1}]	3 – 1.500
Aguas subterráneas [ng.L^{-1}]	10 – 80

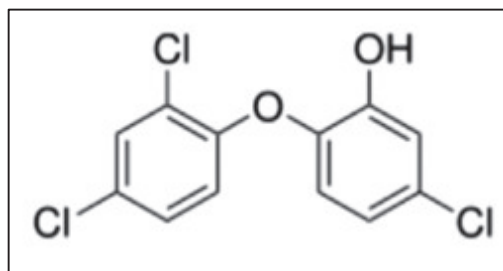
Fuente: Álvarez-Torellas et al. (2016)

Elaboración: León Gonzalo

2.1.3 IRGASÁN

El irgasán es el nombre comercial del triclosán (TCS) o 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol ($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$) (Figura 2.3), el cual es un fungicida y antibiótico de amplio espectro que ha sido usado por más de 30 años, se estima que en el mundo se producen 1500 toneladas anualmente (Martínez et al., 2014). Se utiliza en la fabricación de pasta dental, enjuague bucal, detergente, cremas, lociones, champú y jabón, así como en la desinfección de instrumental médico, está también presente en ropa deportiva, sábanas, zapatos y alfombras; en estos productos la concentración de TCS no debe sobrepasar el 0.3% (w/w) en peso, según la FDA (Sharipova et al., 2016).

Figura 2.3 Estructura molecular del triclosán



Fuente: Zhang et al. (2014).

La solubilidad del TCS en agua es $<10^{-6}$ g.mL^{-1} , sin embargo esta solubilidad incrementa a medida que el pH toma valores más altos. El coeficiente de partición

($\log P_{ow} = 5.4$) señala que este compuesto es lipofílico. A pesar de su baja solubilidad, diversas investigaciones han demostrado la presencia de triclosán en el ambiente, especialmente en aguas residuales, efluentes de plantas de tratamiento, ríos y sedimentos. Su tiempo de vida medio es muy variable y depende de las condiciones climáticas (Montaseri y Forbes, 2016).

El rango de concentración promedio mundial de triclosán en el ambiente se detalla en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Concentración promedio mundial de triclosán

Matriz Ambiental	Concentración (mínima – máxima)
Aguas superficiales [ng.L^{-1}]	1,4 – 40.000
Aguas residuales [ng.L^{-1}]	20 – 86.161
Efluente PTAR [ng.L^{-1}]	23 – 5.370
Lodos activados de PTAR [$\mu\text{g.kg}^{-1}$]	580 – 15.600
Agua marina [ng.L^{-1}]	<0,001 – 100
Sedimentos (ríos y lagos) [$\mu\text{g.kg}^{-1}$]	<100 – 53.000
Sedimentos marinos [$\mu\text{g.kg}^{-1}$]	0,02 – 35

Fuente: Montaseri y Forbes (2016)

Elaboración: León Gonzalo

2.1.4 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

2.1.4.1 Problemática ambiental asociada a la cafeína

La cafeína es un potencial indicador de contaminación por aguas residuales domésticas, ya que es un compuesto de origen antropogénico usualmente encontrado en aguas superficiales y subterráneas. Una característica importante de la cafeína es su resistencia al tratamiento convencional de aguas residuales, debido a su dificultad de oxidarse foto-químicamente y adsorberse en lodos y en el suelo. Se han encontrado concentraciones de 0.1 a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cafeína en los efluentes de plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) (Álvarez-Torellas et. al., 2016).

La presencia de cafeína en los distintos tipos de cuerpos de agua comprueba el hecho de que la misma no está siendo removida completamente durante el tratamiento convencional de aguas residuales. Por el contrario, se ha encontrado una mayor o completa remoción de cafeína durante la fase de cloración en el tratamiento de potabilización de agua (Boleda, Galceran y Ventura, 2011). A pesar de esta eficiencia en la remoción, la cloración también presenta un importante inconveniente ya conocido y que no está asociado solamente a la cafeína, sino a toda la materia orgánica, que es el apareamiento de sub-productos clorados. Zarrelli et. al. (2014) encontraron que el derivado clorado 8-clorocafeína, formado durante el proceso de cloración con hipoclorito de sodio, inhibe la reproducción en rotíferos cuando se encuentra en concentraciones mayores a 3.5 mg.L⁻¹ y presenta potenciales efectos mutagénicos.

Algunas investigaciones han concluido que los efectos ecotoxicológicos de la cafeína en distintas especies marinas no son una amenaza significativa, al menos en períodos cortos de exposición, debido a que se necesitan altas concentraciones para que los efectos sean evidentes (Moore et al., 2008). Se encontró que este compuesto muestra una baja toxicidad crónica y aguda para algunos organismos, esto se muestra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Valores de EC₅₀ de cafeína en distintos organismos

Especie	Grupo trófico	Duración	EC ₅₀ [mg.L ⁻¹]
<i>Brachionus calyciflorus</i>	Rotífero	24, 48 h	1018; 104
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Alga	72	>150
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Invertebrado	7 días	40
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	Alga	72 h	>100

Fuente: OECD (2010)

Elaboración: León Gonzalo

Sin embargo, la continua descarga de este contaminante en el ambiente hace que la cafeína se comporte como si fuese un contaminante pseudo – persistente y esto a su vez podría hacer que apareciesen efectos crónicos en los organismos, por ejemplo una concentración de 104 mg.L⁻¹ logró inhibir la reproducción en rotíferos

(Zarrelli et. al., 2014). Lawrence et al. (2012) estudiaron los efectos de la cafeína en la microfauna acuática de ríos, encontrando una disminución significativa en la biomasa de algas y bacterias. Pires et al. (2016) demostraron que la cafeína puede producir efectos subletales como estrés oxidativo y peroxidación lipídica en los poliquetos *Diopatra neapolitana* y *Arenicola marina* cuando estos fueron expuestos a concentraciones típicas de este contaminante en el ambiente durante un período de 28 días.

2.1.4.2 Problemática ambiental asociada al irgasán

Una fracción del triclosán que ingresa a las plantas de tratamiento de aguas residuales no puede ser removido, por lo que es descargada al ambiente, el resto es adsorbido por los lodos activados y biodegradado, debido a su baja solubilidad y biodegradabilidad media, los microorganismos degradan el triclosán hasta metil triclosán (MTCS), el cual es un compuesto mucho más persistente, lipofílico y tiende a bioacumularse (Leiker et al., 2009). El MTCS ha sido detectado frecuentemente, junto con el triclosán, en aguas superficiales, aguas residuales, sedimentos, fluidos humanos, peces, etc. (Bedoux et al., 2011). Es importante señalar que este compuesto ha sido encontrado en aguas superficiales en concentraciones superiores al NOEC (concentración sin efectos observados) de las algas (Tohidi y Cai, 2016).

Numerosos ensayos de laboratorio y varias investigaciones in situ muestran claramente que el triclosán es tóxico para las especies acuáticas como peces, algas y crustáceos. Otras pruebas muestran que este químico puede también bioacumularse y persistir en el ambiente (Coogan et al., 2007). Así mismo, sus propiedades como disruptor endócrino han sido demostradas ampliamente (Raunt y Angus, 2010). El triclosán tiene especial afinidad con los tejidos ricos en lípidos de humanos y animales; el aumento en la concentración de este químico en la sangre y leche materna ha sido asociado con el aumento en el consumo de productos de cuidado personal que contienen este fungicida (Kumar et. al., 2010).

Los efectos ecotoxicológicos del irgasán incluyen genotoxicidad, citotoxicidad en organismos acuáticos, daño del ADN, daño en hematocitos e incremento en el estrés oxidativo. También se ha observado la generación de clorodioxinas y cloroformo a partir del triclosán en presencia de radiación solar y cloro (Cao et al., 2008). Se conoce que se forman principalmente cinco derivados clorados del irgasán durante la etapa de desinfección con cloro en las plantas de tratamiento incluyendo: 2,4-diclorofenol (2,4-DCP), 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) y los tetra- y penta-clorados. El 2,4,6-TCP es un conocido disruptor endócrino, potencial cancerígeno, que causa defectos de nacimiento y desórdenes durante el crecimiento, mientras que el 2,4-DCP puede llegar a ser letal en concentraciones mayores a 1.2 mg.L^{-1} (Canosa et al., 2005). Posteriormente estos derivados se transforman en policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDD por sus siglas en inglés) que son conocidas como sustancias carcinogénicas (Liu et. al., 2013). Otros valores de toxicidad de este compuesto para varios organismos se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Valores de LC_{50} de triclosán en distintos organismos

Especie	Grupo trófico	Duración	LC_{50} [mg.L^{-1}]
<i>D. Magna</i>	Invertebrado	48 h	0,39
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Invertebrado	24, 48 h	0,2 – 125
<i>Pimephales promelas</i>	Pez	24, 48, 72, 96 h	0,36; 0,27; 0,27; 0,26
<i>Lepomis macrochirus</i>	Pez	24, 48, 96 h	0,44; 0,41; 0,37
<i>Oryzias latipes</i>	Pez	96 h	0,602 (larvas), 0,399 (embriones)
<i>Xenopus laevis</i>	Anfibio	96 h	0,259
<i>Acris blanchardii</i>	Anfibio	96 h	0,367
<i>Bufo woodhousii</i>	Anfibio	96 h	0,152
<i>Rana sphenoccephala</i>	Anfibio	96 h	0,562
<i>Pseudokirch-neriella subcapitata</i>	Alga	72 h	0,53 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

Fuente: Brausch y Rand (2011)

Elaboración: León Gonzalo

2.1.5 REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES

Como se señaló anteriormente, la remoción de los contaminantes emergentes es incompleta en las PTAR convencionales; por tanto se necesitan de tratamientos alternativos que incrementen el porcentaje de remoción de estos compuestos peligrosos e indeseables con el fin de evitar su descarga al ambiente. Entre los tratamientos alternativos más prometedores para este fin se encuentran: ozonificación, fotocatalisis, bioreactores de membrana, procesos de membrana, procesos foto – Fenton, ósmosis inversa y adsorción (Yang et al., 2017).

2.1.5.1 Remoción de cafeína

Dentro de los tratamientos que han sido utilizados para remover cafeína de aguas residuales se incluye: biodegradación, ozonización, adsorción utilizando carbón activado, procesos foto-Fenton, foto-oxidación, foto-electrólisis y oxidación electroquímica. Sin embargo, estas tecnologías tienen baja eficiencia, alto consumo de energía y degradación incompleta, lo que hace inviable su aplicación para este fin (Wang et al., 2016).

Se ha logrado conseguir una remoción completa de cafeína mediante la técnica de oxidación con ion ferrato ($(\text{FeO}_4)^{-2}$) utilizando dióxido de silicio (SiO_2) como medio poroso; este compuesto ha sido utilizado ampliamente en el tratamiento de numerosos contaminantes como organosulfurados, nitrogenados, metales, virus y bacterias, debido a sus propiedades de oxidación, desinfección y coagulación. Pero para alcanzar esta eficiencia fue necesario utilizar dióxido de silicio (SiO_2) en forma de sílica gel a una concentración de 4 g.L^{-1} ; este material sólido logró acelerar las reacciones de los compuestos orgánicos (Manoli et al., 2017).

Miralles-Cuevas et al. (2016) evaluaron económicamente una planta piloto para el tratamiento de contaminantes emergentes (fenazona, cafeína, ciprofloxacina, carbamazepina y sulfametoxazol) en aguas residuales sintéticas mediante los

procesos de oxidación avanzada utilizando radiación UV natural y artificial, combinada con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y con el ion peroxodisulfato ($(S_2O_8)^{2-}$); concluyendo que para obtener una eficiencia del 90% se produce un aumento muy significativo en los costos de operación, asociados al gasto de energía eléctrica, llegando a necesitar una inversión anual de 0,72 € por metro cúbico de agua residual.

2.1.5.2 Remoción de irgasán

El irgasán es susceptible a oxidarse y biodegradarse; la oxidación se puede realizar utilizando ozono o cloro y luz solar, mientras que la biodegradación se realiza por parte de microorganismos. Varios estudios han mostrado que la biodegradación es un mecanismo eficiente para remover irgasán de aguas residuales (SCCS, 2010).

Se han reportado eficiencias de remoción de triclosán entre el 58 y el 90% en PTAR, dependiendo de las capacidades técnicas de la planta (NICNAS, 2009). En estas plantas se utilizó un proceso convencional de lodos activados, en el cual se encontró que entre el 40 y el 60% de triclosán se biodegradó, mientras que la fracción restante se adsorbió en los lodos (Ying et al., 2007). Sin embargo, estos lodos quedan saturados con el bactericida y después al ser utilizados como acondicionadores de suelo se convierten en otra vía de descarga de triclosán al ambiente (Chalew y Halden, 2009).

Los principales mecanismos de degradación del triclosán son la división del enlace de éter y la cloración del enlace fenólico; la cloración, como se señaló anteriormente, produce cinco subproductos clorados de los cuales al menos dos tienen efectos tóxicos o cancerígenos (Zarrelli et. al., 2014).

La ozonización también puede usarse para eliminar completamente el triclosán del agua residual; durante este tratamiento el TCS se convierte en 2,4-diclorofenol, clorocatecol, mono-hidrox-triclosán y di-hidrox-triclosán, de los cuales sólo el primer compuesto es considerado como peligroso para los organismos acuáticos;

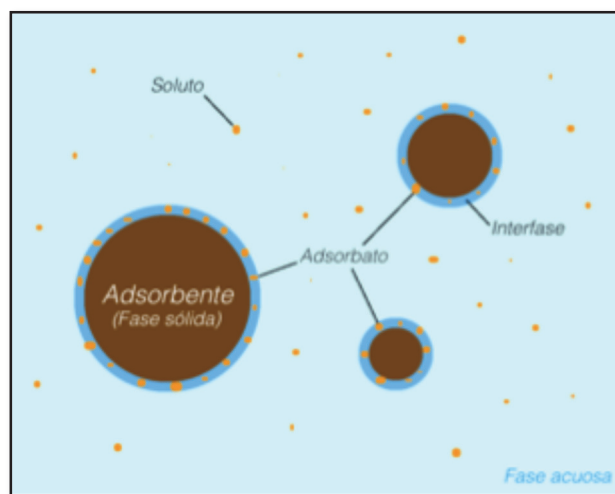
sin embargo, se requiere elevar la dosis de ozono y el tiempo de retención en los reactores para que los sub-productos sean también eliminados (Chen et al., 2012).

2.2 ADSORCIÓN

Existen numerosos métodos para remover los contaminantes emergentes de las aguas residuales, estos tratamientos generalmente son efectivos y tienen alta eficiencia; sin embargo, también presentan problemas relacionados con elevados costos de mantenimiento, consumo de energía, remoción incompleta y la formación de sub productos más persistentes, estables y tóxicos (Tominaga et al., 2015). La adsorción es un tratamiento alternativo más simple, económico y versátil que la mayoría de tratamientos convencionales y no convencionales (Moro et al., 2017).

La adsorción es el proceso en el cual los átomos, iones y moléculas de gases, líquidos o sólidos disueltos se adhieren o unen a una superficie; en este caso el material acumulado en la interfase es el adsorbato y la superficie sólida es el adsorbente (Figura 2.4). Si durante la adsorción se forma en la interfase un compuesto estable se define como un complejo (Gadd, 2009).

Figura 2.4 Proceso de adsorción



Elaboración: León Gonzalo

El proceso de adsorción es una tecnología efectiva para el tratamiento de agua cruda y aguas residuales, el material adsorbente más utilizado y más común ha sido el carbón activado; sin embargo, este material es costoso, a pesar de que es posible regenerarlo y reutilizarlo. Debido a esto, en los últimos años en abundantes investigaciones se ha buscado nuevos adsorbentes más económicos (Ahmed, 2011).

2.2.1 ADSORCIÓN CON RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS

Se ha comprobado ampliamente que residuos de origen vegetal (lignocelulósico) tienen la capacidad de remover sustancias disueltas en el agua, como metales pesados, contaminantes orgánicos, colorantes, entre otros; debido al contenido de lignina y celulosa. Adicionalmente se tiene un beneficio ambiental al estar aprovechando desechos procedentes de otras industrias como la maderera (Magalhaes y Neves, 2011; Pino y Torem, 2011).

2.2.1.1 Bambú (*Guadua Angustifolia*)

Esta planta pertenece a la subfamilia *Bambusoidea* que incluye cerca de 1500 especies en aproximadamente 119 géneros. Es nativa de todos los continentes excepto la Antártida y Europa. Se estima que el área total de bosques de bambú (Figura 2.5) en el mundo es de 37 millones de hectáreas (Buckingham, 2011).

Figura 2.5 Bosque de bambú



Fuente: Buckingham (2011)

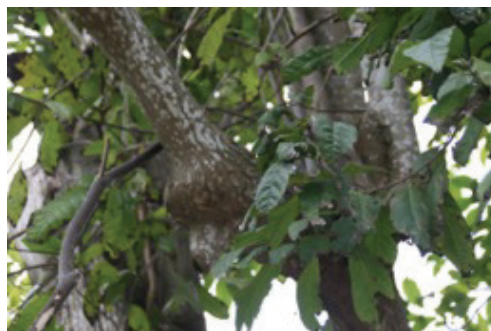
En muchos casos el bambú logra sustituir a la madera debido a sus cañas lignificadas, rápido crecimiento y a su intrincado sistema de rizomas que hace que retoñe y se multiplique con facilidad. El cultivo de bambú podría situarse al mismo nivel de otros tan importantes como el arroz, maíz, trigo y caña de azúcar, ya que provee de materiales para la construcción de refugios, elaboración de papel, entre otras aplicaciones (Clark, Londoño y Ruiz-Sanchez, 2015).

Como material adsorbente, el bambú ha sido generalmente utilizado como materia prima para la elaboración de carbón activado debido a su alto contenido de carbono (44%). Este carbón activado ha sido utilizado ampliamente para el tratamiento de contaminantes gaseosos, efluentes de industrias y sistemas de filtración para el tratamiento de agua cruda y aguas residuales (Cheung et al., 2017).

2.2.1.2 Laurel (Cordia Alliodora)

El laurel (Figura 2.6) es una planta *Boraginaceae* y es la especie más extendida dentro del género *Cordia*. Es una especie de hoja caduca y presenta un crecimiento muy rápido, tiene presencia en una amplia zona geográfica, se encuentra desde México hasta el norte de Argentina, incluyendo las islas del Caribe y el sur de Brasil. Además, tiene una importancia muy alta en los bosques secos de algunos países como Colombia y Ecuador ya que posee gran valor económico y ecológico, esta especie es muy apetecida para la industria forestal (Briceño, Rangel y Bogino, 2016).

Figura 2.6 Laurel (*Cordia alliodora*)



Fuente: Stang (2007)

Asimbaya (2016) utilizó residuos de esta planta modificados con nanopartículas de magnetita, logrando una remoción de zinc de hasta $28,65 \text{ mg.g}^{-1}$. Sin embargo, las propiedades de adsorción del material lignocelulósico de esta planta aún no ha sido evaluadas para la remoción de contaminantes emergentes como el triclosán y la cafeína.

2.2.1.3 *Moringa (Moringa Oleífera)*

Es un árbol tropical perteneciente a la familia *Moringaceae*, originario de la India y presente también en Asia, África, las islas del Caribe, América Central y Sudamérica. Es un árbol de madera blanda que crece rápidamente y puede alcanzar una altura de 10 metros (Figura 2.7). Esta especie ha sido ampliamente utilizada debido a su valor nutricional, propiedades medicinales y al alto contenido de aceite que puede ser extraído de sus semillas (Meneghel et al., 2014).

Figura 2.7 Árbol de moringa



Fuente: Hualin (2015)

Por otro lado, en los últimos años esta planta se ha considerado como un bio-material de bajo costo para el tratamiento de agua y aguas residuales debido a sus propiedades clarificantes, coagulantes, floculantes y de adsorción (Crini y Badot, 2008). Beltrán y Sánchez (2008) utilizaron el polvo de *M. Oleífera* para la remoción de surfactantes y metales pesados de aguas residuales. Según Varsha y Punita

(2010), el polvo de moringa se combina con cualquier material o contaminante y forma flóculos que posteriormente precipitan.

2.2.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Se han establecido varios modelos o isotermas de adsorción para representar el equilibrio que se alcanza, a cierta temperatura, entre la concentración de adsorbato presente en la fase acuosa y la que ha sido adsorbida en la superficie del material adsorbente; esta curva también expresa la capacidad adsorbente del material. Entre las isotermas más utilizadas y conocidas se encuentran los modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET), Freundlich y Langmuir (Quispe, 2010).

2.2.2.1 *Isoterma de Freundlich*

Es un modelo empírico que representa al proceso ideal de adsorción por formación de multicapas en superficies heterogéneas, en este caso se considera que los sitios activos son ocupados primeramente por enlaces fuertes y que esta fuerza irá decreciendo conforme se vayan ocupando los sitios activos para adsorción (Campos et al., 2011).

La ecuación linealizada de este modelo se muestra a continuación (2.1):

$$\log q_e = \frac{1}{n} * \log C_e + \log K_F \quad (2.1)$$

Donde:

- q_e representa la cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de material adsorbente (mg.g^{-1}),
- C_e corresponde a la concentración en el equilibrio de la solución analizada (mg.L^{-1})
- K_F es la constante de la ecuación de Freundlich (mg.g^{-1})
- $\frac{1}{n}$ es el coeficiente de la ecuación de Freundlich

2.2.2.2 *Isoterma de Langmuir*

Es el modelo más aplicado en los procesos de adsorción de solutos en soluciones acuosas, además puede ser aplicado en procesos donde se busca adsorber diversos contaminantes; en este caso se supone que el soluto formará una monocapa sobre la superficie del adsorbente (Campos et al., 2011).

La ecuación linealizada de este modelo corresponde a (2.2).

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{1}{Q * b} + \frac{1}{Q} * C_e \quad (2.2)$$

Donde:

- C_s representa la cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de material adsorbente (mg.g^{-1}),
- C_e corresponde a la concentración en el equilibrio de la solución analizada (mg.L^{-1})
- Q indica la cantidad necesaria del soluto para formar una monocapa por peso unitario de adsorbente (mg.g^{-1})
- b es la constante empírica de la ecuación de Langmuir (L.mg^{-1})

2.3 REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO

Durante los últimos años se ha demostrado que la nanotecnología y los nanomateriales tienen el potencial para proveer de soluciones técnicas en los retos asociados a la calidad y cantidad de agua (Theron et al., 2008). La aparición continua de nuevos contaminantes químicos en los ecosistemas acuáticos ha hecho que la investigación se enfoque en encontrar nuevas tecnologías para el tratamiento de agua (Marques et al., 2013). Las NP-TiO₂ han sido ampliamente utilizadas como fotocatalizador en diversos procesos de descontaminación de

aguas debido a su relativa baja toxicidad, bajo costo y estabilidad, pero sobretodo porque genera especies muy oxidantes cuando es excitado bajo radiación UV o UV cercano (Benedix et al., 2000).

2.3.1 MATERIALES MODIFICADOS CON NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO

En los últimos años se ha desarrollado la síntesis de NP-TiO₂ mediante la asistencia de “matrices”. Esta técnica es la más aplicada cuando se busca modificar las propiedades superficiales de un material; además evita posibles aglomeraciones de nanopartículas y mejora su estabilidad. Se forman sitios activos en la superficie de los materiales modificados y con esto mejoran sus propiedades. Generalmente las matrices se dividen en dos categorías: suaves y duras. Sólidos porosos como zeolitas y materiales mesoporosos inorgánicos pueden considerarse matrices duras. Mientras que las matrices suaves consisten generalmente de moléculas orgánicas, polímeros, agregados supermoleculares, surfactantes, geles y diferentes tipos de especies biológicas. El uso de matrices suaves ha demostrado ayudar a sintetizar nanopartículas más dispersas y con buena distribución de tamaño (Qiao, Liu y Lu, 2011).

La presencia de grupos hidroxilos superficiales en todos los residuos lignocelulósicos los convierte en un sustrato adecuado para el depósito de finas capas de óxidos metálicos. Adicionalmente, la amplia red de puentes de hidrógeno en la estructura de la celulosa crea un especie de “cámara” para la formación de nanomateriales inorgánicos y al mismo tiempo es un sustrato hidrofílico que posibilita la formación y el crecimiento de partículas inorgánicas; todas estas características hacen que los materiales lignocelulósicos sean una matriz adecuada para el diseño y la fabricación de nuevos nanomateriales (El-Sayed et al., 2016).

Adicionalmente las NP-TiO₂ consiguen aumentar el área específica de los materiales lignocelulósicos, lo cual resulta en materiales con mayor capacidad de adsorción. Jiang et al. (2003) estudiaron la influencia de las NP-TiO₂ en el tamaño

y la distribución de poros en una matriz lignocelulósica y obtuvieron que al utilizar un 60 % w/w de material lignocelulósico en la síntesis de NP-TiO₂ se mejoraba algunas características del material matriz como la distribución de los poros, además se aumentaba el área específica y el tamaño de poro casi no sufría ninguna disminución.

Ramimoghadam et al. (2014) lograron sintetizar con éxito NP-TiO₂ utilizando cascarilla de arroz como matriz y demostraron que las propiedades de las nanopartículas como el tamaño y la distribución mejoraron en relación directa con la adición del material lignocelulósico. Lu et al. (2013) sintetizaron NP-TiO₂ sobre fibras de bambú y demostraron que al utilizar el material lignocelulósico como matriz se facilitaba la síntesis y se mejoraba la morfología y el tamaño de las nanopartículas.

2.4 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES Y NANOMATERIALES

El desarrollo de las técnicas instrumentales de análisis ha sido muy importante dentro de la nanotecnología debido a que permiten observar y entender los fenómenos que tienen lugar a escalas nanométricas. Para la tecnología de nanopartículas, los métodos de caracterización cumplen un papel fundamental ya que permiten comprobar que la forma, distribución de tamaños y composición de las partículas concuerda con lo esperado. Entre las técnicas más utilizadas para caracterizar nanopartículas están: Difracción de rayos X, Espectroscopia infrarroja por Transformadas de Fourier, Microscopia Electrónica de Transmisión y Microscopia Electrónica de Barrido (Dávila et al., 2011).

A continuación se detalla el fundamento de las técnicas de caracterización utilizadas en esta investigación.

2.4.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier es una técnica que se basa en la medición de la luz que ha sido absorbida por la muestra a diferentes longitudes de onda. El objetivo principal de esta técnica es determinar los grupos funcionales que están presentes en la muestra, la cual podrá ser sólida, líquida o gaseosa. Un haz de luz infrarroja es absorbido por una molécula cuando la energía que incide iguala a la necesaria para producir un cambio de vibración en la molécula. Debido a que cada tipo de enlace químico absorbe la radiación infrarroja a una frecuencia distinta se obtiene un espectrograma único para cada molécula, esto resulta de enorme utilidad para conocer la composición del material (Skoog, Holler y Nieman, 2001).

2.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La microscopía electrónica reemplaza la luz visible por un haz de electrones de alta energía, con una longitud de onda de aproximadamente $0,5 \text{ \AA}$, con el que se examina y caracteriza objetos en dimensiones nanométricas. Estos electrones son acelerados utilizando altos voltajes y trabaja en condiciones de presión muy bajas (alto vacío) con el fin de que los electrones que viajan con una trayectoria fijada anteriormente no se desvíen debido a interacciones con otros átomos o moléculas extrañas (Soler, 2009). En la microscopía electrónica de barrido se trabaja con un haz de electrones entre 1 y 100 mm de diámetro, con un tensión entre 10 y 40 keV, con este haz se realiza un barrido punto por punto por toda la superficie de la muestra. Como resultado de la interacción de los electrones con la muestra se producen electrones secundarios o retrodifundidos, los cuales son atrapados por un detector conectado con un amplificador capaz de enviar señales digitales a una pantalla, con esto se logra visualizar la textura y forma de los materiales en tres dimensiones. Con esta técnica se puede realizar un aumento de hasta 100.000 veces, logrando observar objetos con tamaños entre 15 y 100 nm (Murashov y Howard, 2011).

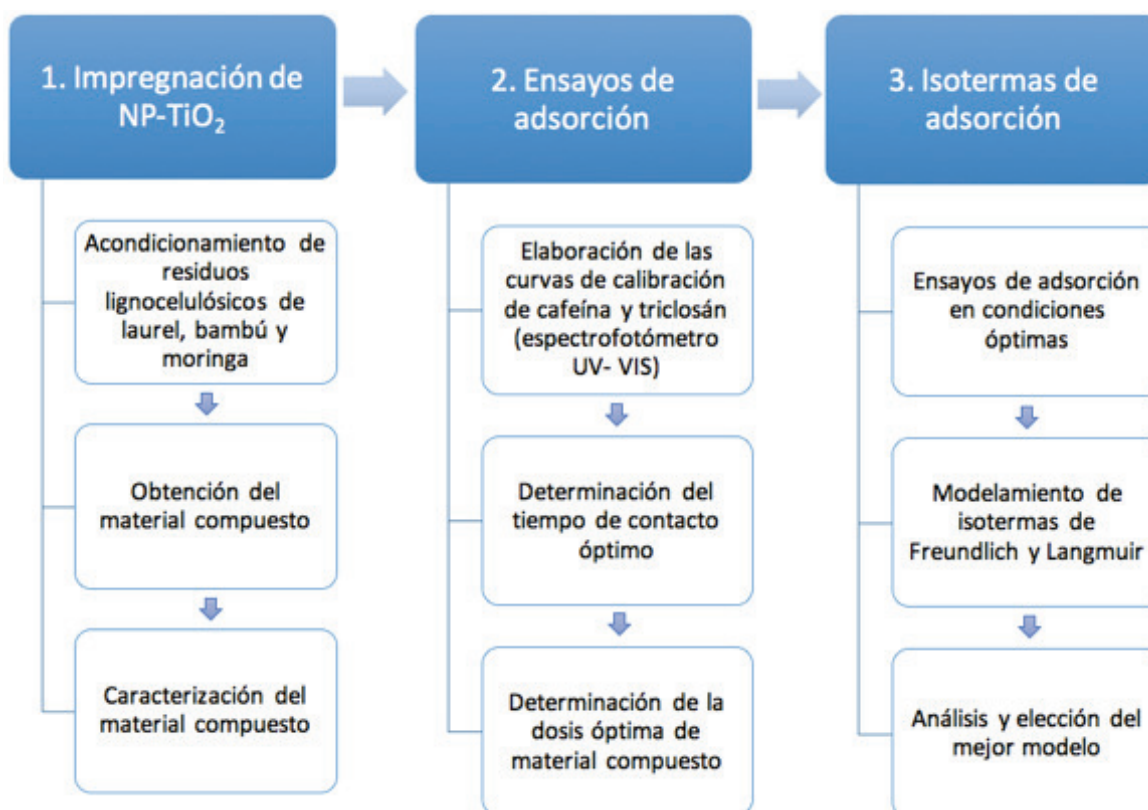
CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

La fase experimental de este estudio puede dividirse en tres etapas principales: impregnación de NP-TiO₂ en los residuos lignocelulósicos, ensayos de adsorción de cafeína y triclosán y finalmente el modelamiento de las isotermas de adsorción de Freundlich y Langmuir.

La Figura 3.1 presenta de manera secuencial y sintetizada el procedimiento aplicado y todas las actividades realizadas dentro de cada etapa.

Figura 3.1 Metodología utilizada



Elaboración: León Gonzalo

3.1 IMPREGNACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO

3.1.1 ACONDICIONAMIENTO DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS

Se realizó el acondicionamiento de tres residuos lignocelulósicos: bambú (*Guadua angustifolia*), moringa (*Moringa oleifera*) y laurel (*Cordia allidora*) (Figura 3.2).

Figura 3.2 Residuos lignocelulósicos



a) Bambú; b) Moringa; c) Laurel

Elaboración: León Gonzalo

Las muestras de laurel y bambú fueron recolectadas de un aserradero ubicado al noroccidente de la provincia de Pichincha y son residuos procedentes de la elaboración de productos madereros; mientras que la muestra de moringa es una mezcla de desechos procedentes tanto de la etapa de prensado de semillas para la extracción de aceite, como de la cosecha y molienda de hojas, la recolección se realizó en la empresa Ecuamoringa, la cual se dedica a la elaboración de diversos productos alimenticios a partir de esta planta.

El acondicionamiento de estos materiales se basó en la metodología propuesta por Asimbaya (2016). El primer paso para el acondicionamiento consistió en la molienda de los materiales con el fin de reducir el tamaño de partícula, esto se realizó utilizando un molino de bolas marca RETSCH modelo PM400 trabajando a 500 rpm durante 3 minutos.

De los residuos lignocelulósicos se separaron, mediante tamizaje, tres tamaños distintos: 45, 75 y 149 μm utilizando los tamices ASTM N° 325, 200 y 100

respectivamente, este procedimiento se realizó utilizando una tamizadora mecánica.

Luego se lavaron los materiales con agua desionizada, con el fin de eliminar posibles impurezas, utilizando una placa filtrante y posteriormente fueron secados en una estufa a 100 °C por 12 horas; excepto la moringa, la cual se secó solamente a 50 °C por 7 horas con el fin de evitar la posible pérdida de sus propiedades.

Se colocaron las muestras en un desecador para su enfriamiento y finalmente se almacenaron en recipientes herméticos.

El esquema fotográfico del procedimiento se muestra en el Anexo I.1.

3.1.2 OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

Las NP-TiO₂ utilizadas fueron compradas a la empresa Nanostructured & Amorphous Materials Inc. Sus principales características se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Principales características de las NP-TiO₂

<i>Característica</i>	<i>Medición</i>
<i>Pureza (%)</i>	99
<i>Principal tamaño de partícula (APS) (nm)</i>	50
<i>Área específica (GSA) (m².g⁻¹)</i>	160
<i>Fase cristalina</i>	Rutilo

Elaboración: León Gonzalo

Para la impregnación de NP-TiO₂ en los residuos lignocelulósicos se utilizó inicialmente el método de impregnación en húmedo propuesto por Abou-Gamra y Ahmed (2016); sin embargo, la técnica no funcionó ya que se observó, mediante micrografías MEB, que las NP-TiO₂ se desprendieron de los residuos al realizar el

lavado del material compuesto; por lo que se utilizaron los tiempos de agitación y temperaturas establecidos por Kresnadipayana, Wahyuni y Santosa (2017).

Para esto se pesaron 6 g de residuo lignocelulósico que fue previamente acondicionado. Se añadieron 50 ml de alcohol isopropílico al residuo y se colocó esta mezcla en agitación a 150 min^{-1} . Se añadieron lentamente 4 g de NP-TiO₂ a la solución anterior, procurando una mezcla completa. Esta mezcla se mantuvo en agitación magnética por 16 horas a 500 min^{-1} y temperatura ambiente.

Una vez transcurrido el tiempo de agitación, se filtró la mezcla al vacío para separar la mayor cantidad posible de alcohol. Después se colocó el material filtrado en un crisol y se secó en la estufa a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. Posteriormente se colocó el crisol en el desecador y se dejó enfriar.

Luego se realizó una serie de lavados sucesivos del material compuesto con agua desionizada para eliminar el exceso de NP-TiO₂ o aquellas que no han sido fijadas en el residuo lignocelulósico. Una vez lavado el material se secó en la estufa por 3 horas a $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Finalmente se dejó enfriar el material compuesto en el desecador y fue almacenado en un recipiente hermético.

Se repitió el mismo procedimiento para todos los residuos lignocelulósicos.

Un esquema del procedimiento, materiales utilizados y registro fotográfico se muestra en el Anexo I.2.

3.1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

3.1.3.1 Análisis proximal y determinación de la composición química de los residuos lignocelulósicos mediante normas técnicas ASTM

a) Determinación del contenido de humedad

Este ensayo tiene como objetivo determinar el contenido de humedad presente en los residuos lignocelulósicos. La metodología utilizada fue el Método A propuesto en la norma ASTM D 4442 – 92 “Método estándar para la determinación del contenido de humedad en madera y materiales basados en madera”.

b) Determinación del contenido de extractivos

Este ensayo tiene como objetivo determinar el contenido de componentes extraíbles que están presentes en los residuos lignocelulósicos, tanto aquellos solubles en una mezcla de etanol-tolueno, como pueden ser grasas, ceras, aceites, resinas, taninos y ciertos componentes insolubles en éter, así como aquellos solubles en agua, como taninos, gomas, azúcares, almidones y sustancias colorantes. La metodología utilizada fue la propuesta en la norma ASTM D 1107 – 96 “Método estándar para la determinación de la solubilidad de la madera en etanol-tolueno” y la norma ASTM D 1110 – 84 “Método estándar para la determinación de la solubilidad de la madera en agua”.

Un esquema del procedimiento, materiales utilizados y registro fotográfico se muestra en el Anexo I.3 y en el Anexo I.4.

c) Determinación del contenido de lignina

Este ensayo tiene como objetivo determinar el contenido de lignina ácido-insoluble presente en los residuos lignocelulósicos a través de la hidrolización de los carbohidratos, la cual ocurre al someter la muestra a un tratamiento con un ácido fuerte. La metodología utilizada fue la propuesta en la norma ASTM D 1106 – 96 “Método estándar para la determinación de lignina ácido-insoluble en madera”.

Un esquema del procedimiento, materiales utilizados y registro fotográfico se muestra en el Anexo I.5.

d) Determinación del contenido de hemicelulosa y celulosa

Este ensayo tiene como objetivo determinar el contenido de hemicelulosa y celulosa degradada presente en los residuos lignocelulósicos, a través de la extracción con una solución álcali. La metodología utilizada fue la propuesta en la norma ASTM D 1106 – 96 “Método estándar para la determinación de la solubilidad de la madera en hidróxido de sodio (1%)”.

El contenido de celulosa se calculó por diferencia.

Un esquema del procedimiento, materiales utilizados y registro fotográfico se muestra en el Anexo I.6.

e) Determinación del contenido de cenizas

Este ensayo tiene como objetivo determinar, de una forma aproximada, el contenido de minerales y otras materias inorgánicas que están presentes en los residuos lignocelulósicos a través de una oxidación a 600 ° C. La metodología utilizada fue la propuesta en la norma ASTM D 1102 – 84 “Método estándar para la determinación de ceniza en madera”.

f) Determinación del contenido de materia volátil y carbón fijo

Este ensayo tiene como objetivo determinar el contenido de productos gaseosos que están presentes en los residuos lignocelulósicos. La metodología utilizada fue la propuesta en la norma ASTM E 872 – 82 “Método estándar para la determinación de materia volátil en el análisis de combustibles de madera particulados”.

El contenido de carbón fijo se calculó por diferencia.

3.1.3.2 Caracterización de los materiales compuestos mediante técnicas instrumentales

a) Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectrogramas de los materiales compuestos fueron obtenidos utilizando un espectrómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100, trabajando en un rango de 4000 a 450 cm^{-1} .

b) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las imágenes MEB fueron tomadas utilizando un microscopio marca ASPEX modelo PSEM Express, trabajando con un voltaje de 20 kV y una presión de $2,7 \times 10^{-5}$ torr.

3.2 ENSAYOS DE ADSORCIÓN

Los ensayos de adsorción fueron de tipo batch y se realizaron utilizando una placa de agitación de 15 puntos marca Thermo Scientific modelo Cimarec i Multipoint.

3.2.1 OBTENCIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN

Con el fin de determinar la concentración de cafeína y de triclosán después de cada ensayo de adsorción se elaboraron las curvas de calibración, para los dos contaminantes, en un espectrofotómetro UV-VIS Shimadzu modelo UV – 1601. El procedimiento consideró la metodología propuesta por Muñoz et al. (2011).

Se preparó una solución madre de 25 ppm de cafeína a partir de un estándar con el 99% de pureza, después se prepararon 50 mL de soluciones de concentración: 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 ppm. Luego en el espectrofotómetro UV-VIS se realizó un barrido de cada estándar en un rango de 400 a 200 nm, utilizando una celda de cuarzo de 1 cm y agua desionizada como blanco, con el fin de obtener los picos máximos de absorbancia para identificar la longitud de onda máxima, después se realizaron las mediciones con este parámetro. Posteriormente se obtuvieron los valores de

absorbancia para cada estándar de concentración. Finalmente se graficaron los datos medidos en función de la concentración y se realizó un análisis de regresión lineal.

Se repitió el mismo procedimiento para el triclosán.

3.2.2 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO ÓPTIMO

El procedimiento seguido en este ensayo se basó en la metodología propuesta por Asimbaya (2016).

A partir de una solución madre de 10 ppm de contaminante se prepararon 50 ml de diluciones con una concentración de 1 ppm. Se añadieron 0.5 g de material compuesto en cada una de las diluciones para el caso de la adsorción de cafeína.

Se colocaron las muestras en agitación magnética a 150 min^{-1} , temperatura ambiente ($18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente) y $\text{pH} = 7$, se evaluaron inicialmente los tiempos de 15, 30, 45, 60, 120 y 180 minutos; sin embargo al no alcanzar el máximo porcentaje de remoción se realizaron los ensayos hasta los 240 minutos.

Después del tiempo de contacto definido, se filtraron las muestras gravimétricamente utilizando papel Whatman No.2 y después se filtraron utilizando filtros de membrana de polifluoruro de vinilideno (PVDF) con un tamaño de poro de $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ y se procedió a medir absorbancia en el espectrofotómetro.

Se repitió el mismo procedimiento para el triclosán; sin embargo, se añadieron solamente 0,05 g de material compuesto para realizar la adsorción.

Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

3.2.3 DETERMINACIÓN DE LA DOSIS ÓPTIMA DE MATERIAL COMPUESTO

El procedimiento seguido en este ensayo se basó en la metodología propuesta por Asimbaya (2016). Se prepararon 100 mL de cuatro soluciones de 20 ppm de cafeína y cuatro de triclosán. Las dosis de material compuesto que fueron evaluadas se señalan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Dosis de material compuesto para la adsorción de triclosán y cafeína

<i>Contaminante</i>	<i>Dosis de material compuesto evaluadas [g.L⁻¹]</i>			
<i>Cafeína</i>	1	5	7	10
<i>Triclosán</i>	0,1	0,5	0,7	1

Fuente: León Gonzalo

Se colocó la solución con la dosis de material compuesto en agitación magnética a 150 min^{-1} , temperatura ambiente ($18 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente) y $\text{pH} = 7$, durante el tiempo de contacto óptimo determinado anteriormente. Una vez transcurrido el tiempo establecido, se filtraron las muestras gravimétricamente, después se filtraron utilizando filtros PVDF con un tamaño de poro de $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ y luego se midió la absorbancia del filtrado.

Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

3.2.4 INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE NP-TiO₂ EN LA ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES

La influencia de las NP-TiO₂ en el proceso de adsorción se evaluó realizando ensayos en los cuales se utilizó como adsorbente los residuos lignocelulósicos sin ninguna modificación y por otro lado, se realizaron ensayos utilizando como adsorbente solamente la fracción de NP-TiO₂ que estaría presente en el material compuesto. Estos ensayos fueron realizados tomando como condiciones ideales de tiempo y dosis de adsorbente los parámetros obtenidos anteriormente para los materiales compuestos. Al igual que en los ensayos anteriores se trabajó con

agitación magnética de 150 min^{-1} , temperatura ambiente y $\text{pH} = 7$. Una vez transcurrido el tiempo establecido, se filtraron las muestras gravimétricamente, después se filtraron utilizando filtros PVDF con un tamaño de poro de $0,1 \mu\text{m}$ y luego se midió la absorbancia del filtrado.

Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

3.2.5 INFLUENCIA DE LA RADIACIÓN UV

Con el fin de determinar la influencia de la radiación UV en la remoción de contaminantes se realizaron ensayos trabajando con los materiales que lograron el mayor porcentaje de remoción dentro de cada tipo de residuo, en condiciones ideales de tiempo y dosis de adsorbente. Se colocó un grupo de muestras en un reactor sometido a radiación UV utilizando una lámpara de 210 W; mientras que otro grupo trabajó en paralelo en un reactor oscuro, ambos grupos fueron sometidos a agitación magnética de 150 min^{-1} , temperatura ambiente y $\text{pH} = 7$. Una vez transcurrido el tiempo establecido, se filtraron las muestras gravimétricamente, después se filtraron utilizando filtros PVDF con un tamaño de poro de $0,1 \mu\text{m}$ y luego se midió la absorbancia del filtrado.

Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

3.2.6 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE NP-TiO₂ DEL MATERIAL COMPUESTO

Para evaluar la influencia del contenido de NP-TiO₂ del material compuesto en la remoción de los contaminantes se modificó el porcentaje de nanopartículas presentes en la matriz lignocelulósica. De los materiales compuestos que lograron los mayores porcentajes de remoción, dentro de cada tipo de residuo, se disminuyó la relación de NP-TiO₂, la cual era inicialmente de $40 \% \text{ w/w}$ y se evaluaron los porcentajes de 30 y $20 \% \text{ w/w}$. Se trabajó en condiciones ideales de tiempo y dosis

de adsorbente, agitación magnética de 150 min^{-1} , temperatura ambiente y $\text{pH} = 7$. Una vez transcurrido el tiempo establecido, se filtraron las muestras gravimétricamente, después se filtraron utilizando filtros PVDF con un tamaño de poro de $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ y luego se midió la absorbancia del filtrado.

Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

3.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN: MODELOS DE FREUNDLICH Y LANGMUIR

El procedimiento seguido en este ensayo está basado en la metodología propuesta por Medina (2011). Se modelaron las isothermas de adsorción tanto para los materiales compuestos como para las NP-TiO₂ y los residuos lignocelulósicos utilizados individualmente. Se prepararon soluciones de contaminante de distinta concentración, de acuerdo con la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Concentración de las soluciones de contaminante

<i>Contaminante</i>	<i>Concentraciones [ppm]</i>					
<i>Cafeína</i>	25	50	100	150	200	300
<i>Triclosán</i>	1	5	10	20	30	40

Elaboración: León Gonzalo

Los ensayos se realizaron en condiciones óptimas de dosis de material compuesto y tiempo de contacto. Se colocó la solución con el material compuesto en agitación magnética a 150 min^{-1} , temperatura ambiente y $\text{pH} = 7$. Una vez transcurrido el tiempo de contacto, se filtraron las muestras gravimétricamente, después se filtraron utilizando filtros PVDF con un tamaño de poro de $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ y luego se midió la absorbancia del filtrado. Todos los ensayos se realizaron por duplicado. Posteriormente con los datos obtenidos se realizó el modelamiento de las isothermas de Freundlich y Langmuir, mediante las fórmulas linealizadas y finalmente se seleccionó el modelo de adsorción con base en el coeficiente de correlación más cercano a 1,0.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES

4.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ANÁLISIS PRÓXIMAL DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS

En la Tabla 4.1 se muestra la composición química de los residuos lignocelulósicos de moringa, bambú y laurel, determinados en base seca.

Tabla 4.1 Composición química de los residuos lignocelulósicos

<i>Material</i>	<i>Componente (%)</i>			
	<i>Celulosa</i>	<i>Hemicelulosa</i>	<i>Lignina</i>	<i>Extractivos</i>
<i>Moringa</i>	15,90 ± 0,69	12,22 ± 0,03	4,80 ± 0,15	67,08 ± 0,34
<i>Bambú</i>	41,23 ± 0,66	22,93 ± 0,14	24,03 ± 0,08	11,82 ± 0,05
<i>Laurel</i>	49,73 ± 0,69	12,75 ± 0,04	32,54 ± 0,17	4,99 ± 0,21

Elaboración: León Gonzalo

De acuerdo con los valores obtenidos los residuos de bambú y laurel tienen una composición muy similar y es la típica encontrada en maderas, cuyos tres principales componentes son celulosa, hemicelulosa y lignina (Montaño, 2014).

Los componentes de mayor concentración corresponden a celulosa y hemicelulosa, la suma de estos dos componentes representa la fracción total de polisacáridos y se denomina holocelulosa, con el 64,16 % en el caso del bambú y 62,48 % en el caso del laurel. El porcentaje de lignina presente en los residuos varía entre el 4,8 y el 32,54 %, el material que más lignina posee en su composición es el laurel con un 32,54 %, seguido del bambú con un 24,03 % y finalmente se encuentra la moringa con sólo 4,8 %. El contenido de extractivos es el componente con menos cantidad y representa el 11,82 % del total en el caso del bambú y 4,99 % en el caso del laurel, siendo este último el material con menor concentración de extractivos en su composición. Por otro lado, en el caso de la moringa el componente principal

corresponde a extractivos con un 67,08 % del total, mientras que el contenido de holocelulosa representa solamente el 28,12 %. En la Tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos del análisis proximal de los residuos lignocelulósicos de moringa, bambú y laurel, determinados en base seca.

Tabla 4.2 Análisis proximal de los residuos lignocelulósicos

<i>Material</i>	<i>Componente (%)</i>			
	<i>Materia volátil</i>	<i>Carbón fijo</i>	<i>Humedad</i>	<i>Cenizas</i>
<i>Moringa</i>	81,53 ± 0,17	7,69 ± 0,92	5,53 ± 0,17	5,25 ± 0,09
<i>Bambú</i>	84,21 ± 0,16	6,86 ± 0,74	6,73 ± 0,18	2,21 ± 0,12
<i>Laurel</i>	71,06 ± 0,12	17,99 ± 0,52	9,58 ± 0,10	1,38 ± 0,02

Elaboración: León Gonzalo

El análisis proximal muestra que en todos los residuos la mayor concentración corresponde a materia volátil, llegando a un 84,21 % en el caso del bambú, seguido de la moringa con un 81,53 % y por último el laurel con un 71,06 %. El material con mayor contenido de carbón fijo es el laurel con un 17,99 %; mientras que el contenido de componentes inorgánicos, representado por el porcentaje de cenizas, varía entre el 1,38 y el 5,25 %. En el Anexo II.1 se muestran los datos obtenidos en los ensayos de composición química y análisis proximal.

4.1.1.1 Contenido de extractivos

El contenido de extractivos presentes en los residuos lignocelulósicos se muestra en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Contenido de extractivos en los residuos lignocelulósicos

<i>Material</i>	<i>Extractivos etanol-tolueno (%)</i>	<i>Extractivos en agua (%)</i>	<i>Total extractivos (%)</i>
<i>Moringa</i>	27,10 ± 0,02	39,98 ± 0,34	67,08 ± 0,34
<i>Bambú</i>	7,03 ± 0,01	4,79 ± 0,05	11,82 ± 0,05
<i>Laurel</i>	2,35 ± 0,05	2,64 ± 0,20	4,99 ± 0,21

Elaboración: León Gonzalo

El residuo lignocelulósico de moringa presenta un 67,08 % de extractivos en su composición, de los cuales un 27,1% corresponde a extractivos solubles en etanol-tolueno, este valor indica un elevado contenido de grasas y aceites y está dentro del rango promedio encontrando habitualmente en las semillas de esta planta, el cual están entre el 25 y el 40 % (Winthachai et al., 2015). Este porcentaje podría compararse con las semillas de girasol (del 22 al 37,5 %) y es mayor al que se encuentra en las semillas de soya (del 18 al 22,63 %) (Corpas, 2008; Sabín, 2014). Esta elevada cantidad de extractivos se debe a que gran parte de la muestra recolectada corresponde a las semillas que fueron prensadas para la obtención de aceite. La fracción restante de extractivos (39,98 %) corresponde a materia soluble en agua caliente y también es considerada como un valor elevado, esto se debe al gran contenido de carbohidratos, flavonoides, taninos, triterpenoides, almidones y a la presencia de proteínas solubles en agua, las cuales son también responsables de las propiedades coagulantes – floculantes de esta planta (Tenorio, Nuñez y Guzmán, 2008).

Por otro lado, el contenido de extractivos presentes en el bambú y el laurel oscila entre el 11,82 y el 4,99 % lo cual corresponde con valores típicos encontrados en especies madereras (Bonilla y Moya, 2014; Chiluiza y Hernández, 2009).

La presencia de extractivos disminuye la capacidad de adsorción de los materiales, lo cual ocurre porque estas sustancias pueden estar ocupando los poros del adsorbente, impidiendo así el contacto entre las moléculas de adsorbato y los sitios activos, por esto se esperaría que el material con menor capacidad de remoción sea el material compuesto de moringa (Pholosi et al., 2013).

4.1.1.2 Contenido de lignina

Los residuos de moringa poseen el menor contenido de lignina en su composición con solamente un 4,8 %, este porcentaje es incluso más bajo que el contenido de lignina presente en algunos pastos, los cuales tienen entre el 10 y 30 %. Debido a

esto la moringa no ha sido considerada como una especie maderable ya que la madera es muy blanda, frágil y se destaja fácilmente (Montaño, 2014; Sabín, 2014).

Los porcentajes de lignina presentes en los residuos de bambú y laurel corresponden con valores típicos de maderas duras, entre el 18 y el 35 %. Un mayor contenido de lignina aporta más rigidez a la pared celular del material lignocelulósico (Chiluiza y Hernández, 2009; Montaño, 2014).

La lignina es un polímero orgánico que contiene grupos funcionales polares que pueden interactuar con cationes, influyendo así en la adsorción de contaminantes; debido a esto, mientras mayor sea el contenido de lignina en la composición del material, mayor será también la capacidad de adsorción (De Gisi et al., 2016).

4.1.1.3 Contenido de hemicelulosa y celulosa

El residuo con mayor contenido de hemicelulosa es el bambú con un 22,93 %, esta característica es típica de esta planta y se debe al alto contenido de microfibras de hemicelulosa con pentosanas que rodean a la celulosa y cumplen la función de material de soporte (Chiluiza y Hernández, 2009).

Mientras que el laurel es el residuo con mayor contenido de celulosa de los tres materiales estudiados con un 49,73 %, seguido del bambú con un 41,23 %, estos valores están dentro del rango promedio para maderas duras (40 y 55%) (Montaño, 2014).

El porcentaje de hemicelulosa encontrado en el residuo de moringa coincide con el contenido promedio presente en las hojas de esta planta (< 13 %); sin embargo, el contenido de celulosa es más bajo que el promedio (42%) (Sabín, 2014). Este bajo contenido de celulosa se debe a la composición de la muestra analizada la cual, como se señaló antes, está formada en gran parte por semillas cuyo componente principal son las sustancias denominadas extractivos.

La celulosa es un biopolímero con una gran cantidad de grupos hidroxilos en su estructura que se encuentra unida a la hemicelulosa mediante puentes de hidrógeno, esta red forma una superficie altamente reactiva con capacidad de interactuar con cationes; de manera que, el contenido de celulosa afecta positivamente a los procesos de adsorción, mientras mayor sea el contenido de celulosa presente en el adsorbente mayor será su capacidad de remoción de sustancias (El-Sayed et al., 2016).

4.1.1.4 Contenido de cenizas

El residuo de moringa tiene el mayor contenido de materia inorgánica (5,25 %), el cual está dentro del rango promedio de estas semillas (entre el 4 y el 9 %); esto se debe al alto contenido de minerales presentes en las semillas de esta planta, el cual es mayor al de otros alimentos como el chocho que tiene 3,5 %, la arveja con un 2,4 y el fréjol con un 3,5 % (Alvarez, 2017).

En el caso del laurel y el bambú los valores encontrados fueron de 1,38 y 2,21 % respectivamente. En general la madera puede tener entre el 4 y el 10 % de cenizas en su composición y este porcentaje se debe generalmente a la presencia de sílice, potasio, calcio, magnesio y manganeso. El porcentaje de cenizas presente en el bambú es ligeramente mayor al de laurel y al de cualquier otra madera, debido a que esta planta posee un mayor contenido de sílice en sus nudos y epidermis (Li, 2004).

El contenido de cenizas en los residuos lignocelulósicos no influye significativamente en los procesos de adsorción por lo que se consideran a estas sustancias como material indeseable, según Zegong et al. (2010) la capacidad de adsorción que tienen los minerales es menor a la que tienen los compuestos de carbono. Por esto se espera que mientras más alto sea el contenido de cenizas menor sea la capacidad de adsorción del material.

4.1.1.5 Contenido de materia volátil y carbón fijo

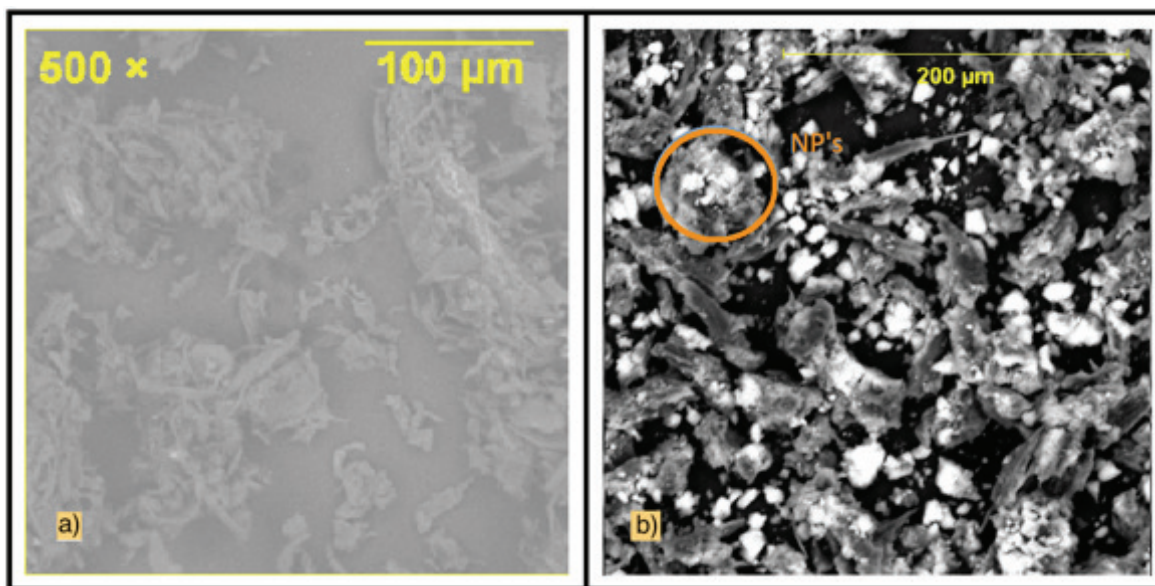
El contenido de materia volátil es alto para los tres residuos, con valores de 81,53; 84,21 y 71,06 % para la moringa, el bambú y el laurel respectivamente. Por otro lado, el contenido de carbón fijo va desde 6,86 % en el caso del bambú hasta 17,99 % en el caso del laurel. En los materiales adsorbentes, mientras más alto sea el contenido de carbón fijo mayor será la capacidad de adsorción ya que todas las estructuras que tienen como base el carbono son aquellas que poseen los grupos funcionales capaces de interactuar con los contaminantes. Respecto al contenido de materia volátil su presencia es considerada indeseable ya que corresponde generalmente a materia orgánica volátil, la cual podría alterar la calidad del agua después del tratamiento (Das, 2014; Wartelle y Marshall, 2001).

4.1.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

4.1.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las figuras 4.1.a y 4.1.b muestran las micrografías del residuo lignocelulósico de laurel (45 μm) y del material compuesto obtenido tras la impregnación.

Figura 4.1 Micrografía MEB del residuo de laurel y del material compuesto



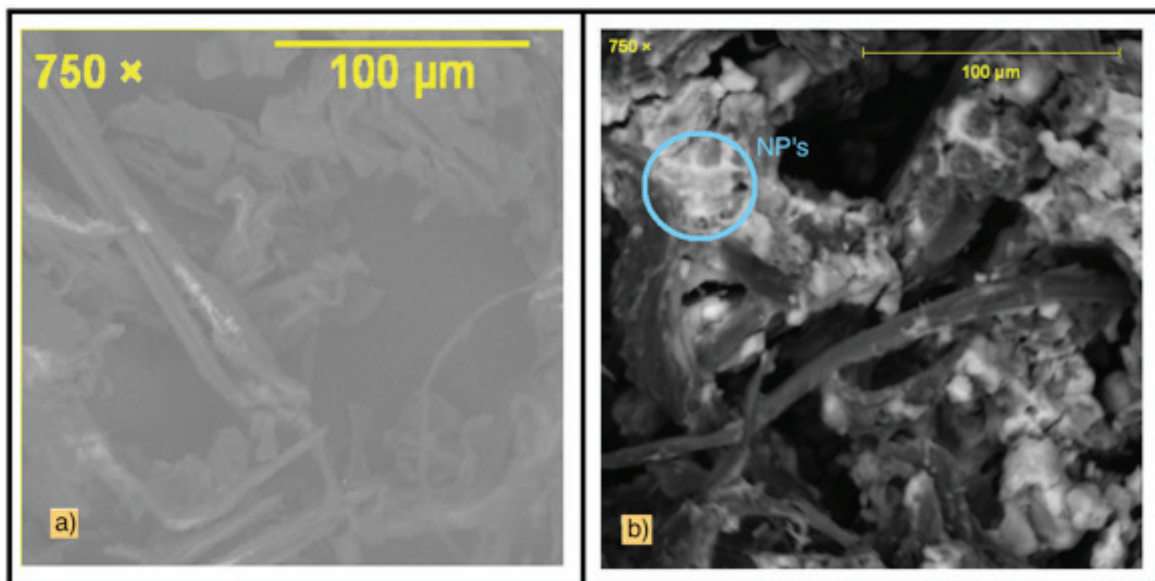
a) Residuo sin modificar; b) material compuesto

Elaboración: León Gonzalo

En la Figura 4.1.a se observa que el residuo sin ninguna modificación no presenta áreas decoloradas, solamente se observan superficies grisáceas que corresponden a la matriz lignocelulósica y la presencia de fibras. En la Figura 4.1.b se observan áreas claras que indican la presencia de nanopartículas, esta coloración se debe a la conductividad de los materiales, se observa una distribución uniforme de las nanopartículas sobre toda la matriz lignocelulósica de laurel, aunque también se observa la formación de aglomerados y cúmulos en algunas partes del material. La Figura 4.1.b muestra que se ha depositado una capa rugosa sobre el material lignocelulósico y ya no se consigue observar las fibras naturales del material por lo que se comprueba que se ha conseguido una impregnación uniforme, esto podría deberse a que la superficie del laurel es relativamente homogénea en cuanto a porosidad y grupos hidroxilos superficiales (Wang et al., 2013). Algo similar ocurre en los otros materiales compuestos de laurel en los tamaños de 75 y 149 μm .

Las figuras 4.2.a y 4.2.b muestran las micrografías del residuo lignocelulósico de bambú (149 μm) y del material compuesto obtenido tras la impregnación.

Figura 4.2 Micrografía MEB del residuo de bambú y del material compuesto



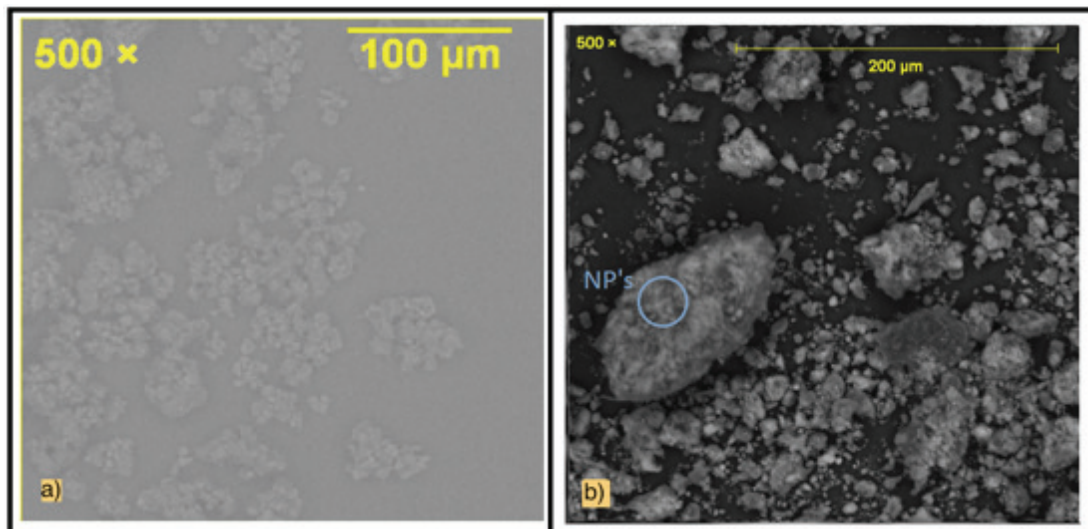
a) Residuo sin modificar; b) material compuesto

Elaboración: León Gonzalo

La Figura 4.2.a muestra la matriz lignocelulósica y la presencia de fibras en el residuo sin ninguna modificación. En cuanto al material compuesto, la micrografía muestra que en este material las NP's tienden a formar aún más aglomerados y cúmulos, en la Figura 4.2.b se observa que existen ciertos sectores dentro de la matriz lignocelulósica donde se han depositado mayores cantidades de NP's. La Figura 4.2.b muestra que las NP's se han depositado en las partes más porosas e irregulares del bambú y a diferencia del laurel, en este caso se pueden observar todavía las superficies lisas de las fibras de este material por lo que la impregnación no resulto tan uniforme, mostrando que la distribución de los grupos funcionales y la porosidad en la superficie del bambú no es uniforme; la presencia de estas aglomeraciones también podría ocurrir por el tamaño de partícula de la matriz lignocelulósica (149 μm) la cual es mayor al anterior caso, esto demuestra que la uniformidad de la impregnación será mayor en matrices con menor tamaño de partícula (Wang et al., 2013). Se puede apreciar el mismo fenómeno para los otros materiales compuestos de bambú en los tamaños de 45 y 75 μm .

Las figuras 4.3.a y 4.3.b muestran las micrografías del residuo lignocelulósico de moringa (75 μm) y del material compuesto obtenido tras la impregnación.

Figura 4.3 Micrografía MEB del residuo de moringa y del material compuesto



a) Residuo sin modificar; b) material compuesto

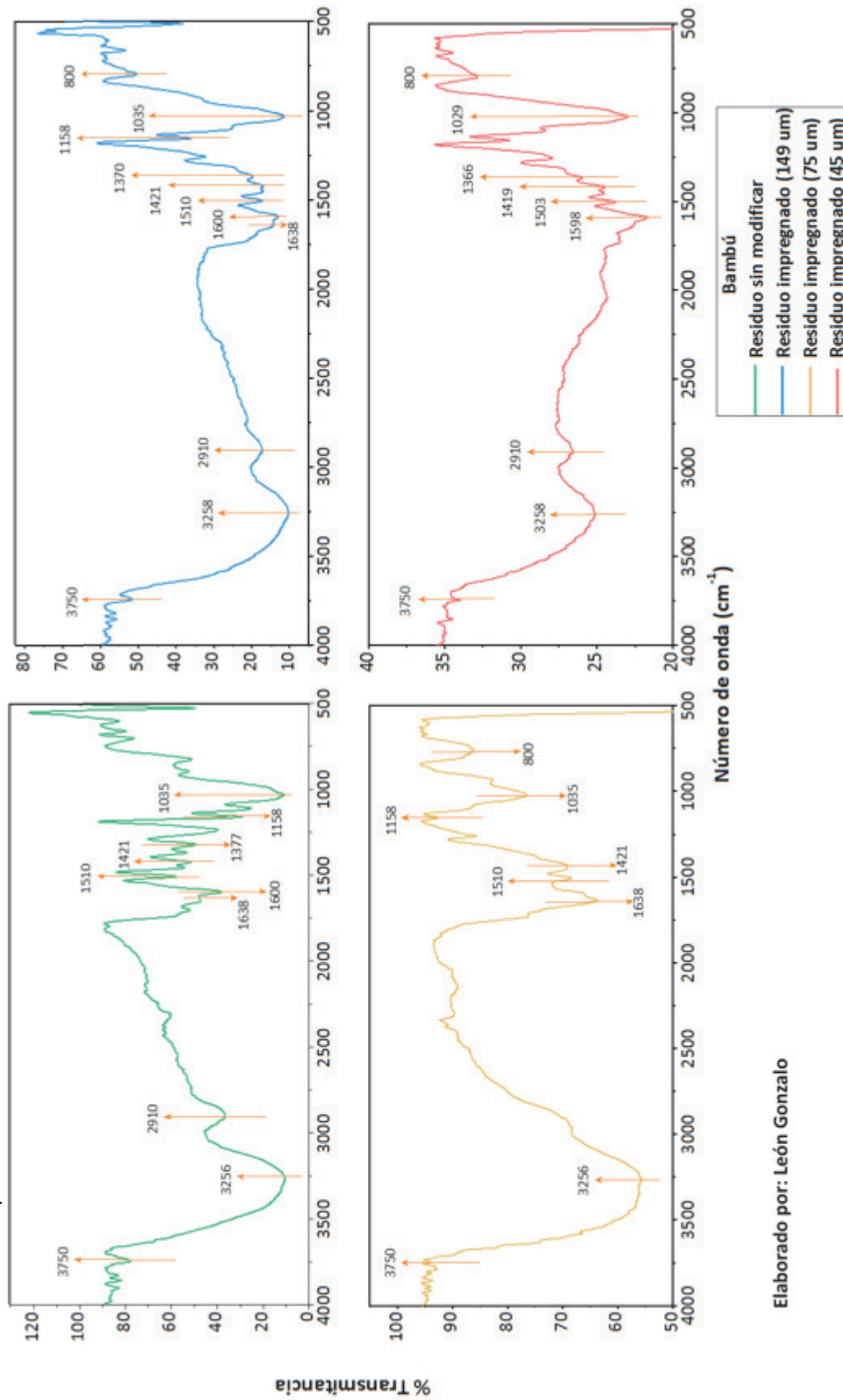
Elaboración: León Gonzalo

La Figura 4.3.a muestra que el residuo de moringa no es fibroso y forma pequeños cúmulos. Después de la impregnación se logra apreciar la formación de aglomerados de más de 150 μm (Figura 4.3.b), las partículas de este material tienden a unirse entre sí, cosa que no ocurre en los materiales anteriores (laurel y bambú), debido a esto podría decirse que la molienda y el tamizaje de este material no tuvieron un efecto significativo ya que el material se agrupó nuevamente después de estos procesos; a pesar de esto, como se puede ver en la Figura 4.3.b, la impregnación de NP-TiO₂ ocurrió de igual manera, se puede observar una superficie rugosa que cubre al residuo lignocelulósico. Sin embargo, esta aglomeración de material influirá negativamente en la adsorción ya que será más difícil que los contaminantes entren en contacto con los sitios activos del adsorbente (Yean et al., 2005). Este mismo fenómeno se observa para los materiales con base de moringa en los tamaños de 45 y 149 μm .

4.1.2.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

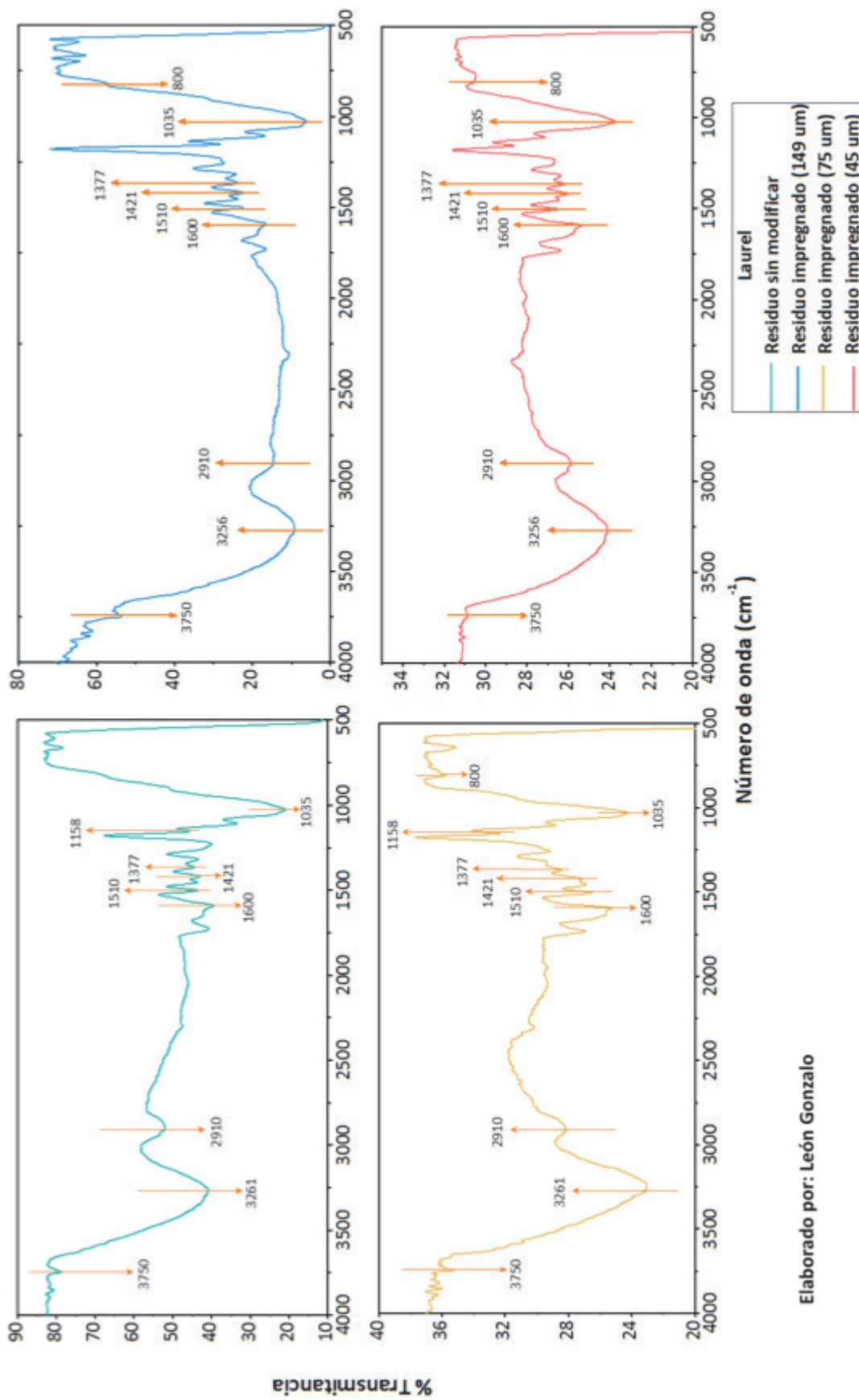
A continuación se muestran los espectrogramas FTIR de los residuos lignocelulósicos y de sus respectivos materiales modificados con NP-TiO₂ en sus tres distintos tamaños: bambú (Figura 4.4), laurel (Figura 4.5) y moringa (Figura 4.6).

Figura 4.4 Espectroscopia de los residuos lignocelulósicos de bambú y sus respectivos materiales modificados en tres distintos tamaños de partícula



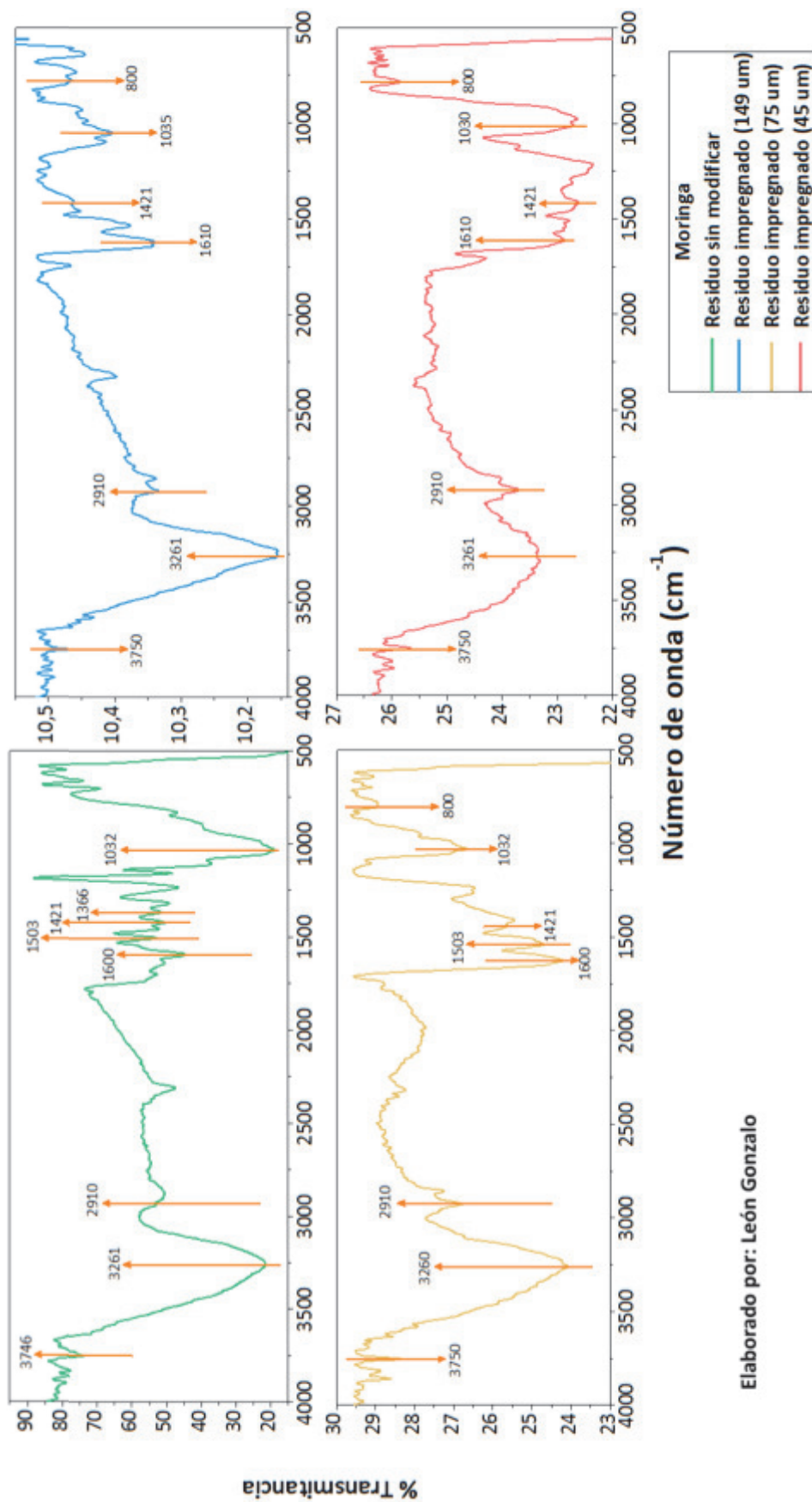
Elaborado por: León Gonzalo

Figura 4.5 Espectroscopia de los residuos lignocelulósicos de laurel y sus respectivos materiales modificados en tres distintos tamaños de partícula



Elaborado por: León Gonzalo

Figura 4.6 Espectroscopia de los residuos lignocelulósicos de moringa y sus respectivos materiales modificados en tres distintos tamaños de partícula



Elaborado por: León Gonzalo

Para todos los espectros se tienen picos de transmitancia alrededor de 3750 y 1638 cm^{-1} los cuales indican la presencia de grupos hidroxilo (OH^-) en la superficie de los materiales (Luo, 2009). Los picos de 3256, 3261 y 3258 cm^{-1} y de 1158, 1154 y 1156 cm^{-1} , en los espectros del bambú, laurel y moringa respectivamente, están asociados a la presencia de celulosa; los primeros corresponden al estiramiento de los enlaces O-H, mientras que los segundos se atribuyen principalmente al estiramiento anti-simétrico de los enlaces C-O-C glucósidos de la celulosa (Guerfali et al., 2018). La presencia de picos entre 2910 y 2879 cm^{-1} se debe a la deformación axial del enlace C-H, mientras que los picos entre 1503 y 1598 cm^{-1} se deben al estiramiento en los enlaces C=C; por otro lado, los picos de 1035, 1032 y 1031 cm^{-1} se deben al “movimiento de tijera” asociado típicamente a los grupos CH_2 presentes en la celulosa (Khan et al., 2018).

Los picos de 1600, 1510 y 1421 cm^{-1} ; de 1600, 1503 y 1421 cm^{-1} y de 1639, 1598 y 1419 cm^{-1} que se encuentran en los espectrogramas de los materiales de bambú, laurel y moringa respectivamente, corresponde al típico patrón asociado a la lignina y a la vibración de sus anillos aromáticos (Zhang et al., 2017). Los picos entre 1377 y 1366 cm^{-1} están asociados a la vibración y al estiramiento del enlace C-H presente en la celulosa y en la hemicelulosa de los materiales (Rao et al., 2018). Finalmente, la existencia de picos a los 800 cm^{-1} en los espectros de los materiales modificados y la ausencia de los mismos en los residuos lignocelulósicos sólo, comprueban la impregnación de dióxido de titanio en estos residuos ya que este pico esta asociado a la vibración de los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti (Luo, 2009).

4.1.2.3 Eficiencia de la impregnación de NP-TiO₂ en la matriz lignocelulósica

La Tabla 4.4 muestra los resultados del proceso de calcinación al que fueron sometidos los materiales compuestos con el fin de comprobar el porcentaje de NP-TiO₂ que lograron ser fijadas en la matriz lignocelulósica.

Tabla 4.4 Eficiencia de la impregnación

Material	Muestra	Tamaño	Residuo calcinación (%)	Cenizas (%)	TiO ₂ fijado (%)	TiO ₂ perdido (%)	Eficiencia impregnación (%)	Promedio	Desviación estándar
Moringa	1	45	42,17	5,25	39,96	0,04	99,91	97,70	1,88
	2		42,17		39,96	0,04	99,90		
	1	75	41,40		39,19	0,81	97,98		
	2		40,86		38,66	1,34	96,64		
	1	149	40,45		38,25	1,75	95,62		
	2		40,68		38,47	1,53	96,17		
Bambú	1	45	42,18	2,21	39,97	0,03	99,92	98,81	0,95
	2		42,18		39,97	0,03	99,93		
	1	75	41,27		39,06	0,94	97,65		
	2		41,44		39,23	0,77	98,08		
	1	149	41,57		39,36	0,64	98,40		
	2		41,76		39,55	0,45	98,89		
Laurel	1	45	35,30	1,38	33,09	6,91	82,73	81,20	1,37
	2		35,44		33,23	6,77	83,09		
	1	75	34,34		32,13	7,87	80,33		
	2		34,11		31,90	8,10	79,75		
	1	149	34,50		32,29	7,71	80,73		
	2		34,43		32,22	7,78	80,55		

Elaborado por: León Gonzalo

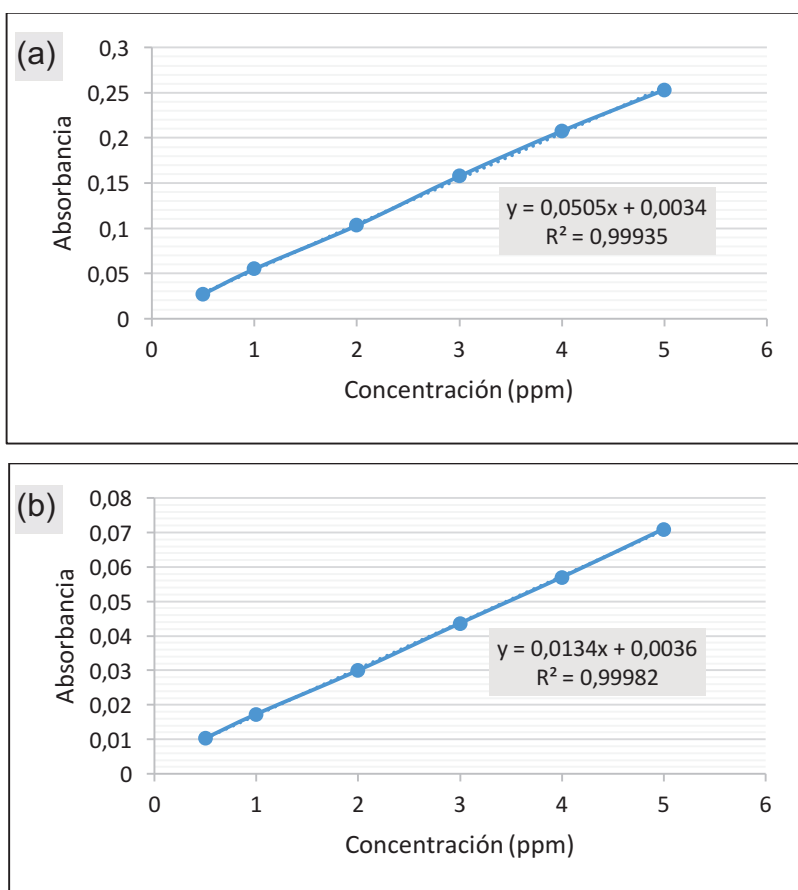
La Tabla 4.4 muestra que se alcanzó una eficiencia en la impregnación de más del 80% en todos los materiales, comprobando que la metodología utilizada fue la adecuada, además se logra observar que las NP-TiO₂ tienden a fijarse de manera más eficiente en matrices con menor tamaño de partícula ya que en todos los casos se registran los mejores porcentajes para materiales de 45 μm. Esto se debe a que un menor tamaño de partícula de la matriz puede facilitar el contacto entre las NP-TiO₂ y los sitios donde éstas se depositan (El-Sayed et al., 2016).

4.2 ENSAYOS DE ADSORCIÓN

4.2.1 CURVAS DE CALIBRACIÓN

Las curvas de calibración obtenidas para la cafeína y el triclosán en el espectrofotómetro UV-VIS se muestran en la Figura 4.7.a y Figura 4.7.b respectivamente.

Figura 4.7 Curvas de calibración



a) Cafeína ($\lambda=273$ nm); b) triclosán ($\lambda=280$ nm)

Elaboración: León Gonzalo

Se obtuvo un pico máximo de absorbancia con una longitud de onda de 273 nm en el caso de la cafeína, lo cual concuerda con la bibliografía (Kaur et al., 2017). Para el triclosán se obtuvo un pico máximo a 280 nm, lo cual también coincide con las fuentes bibliográficas, además se observa que las dos curvas cumplen la ley de

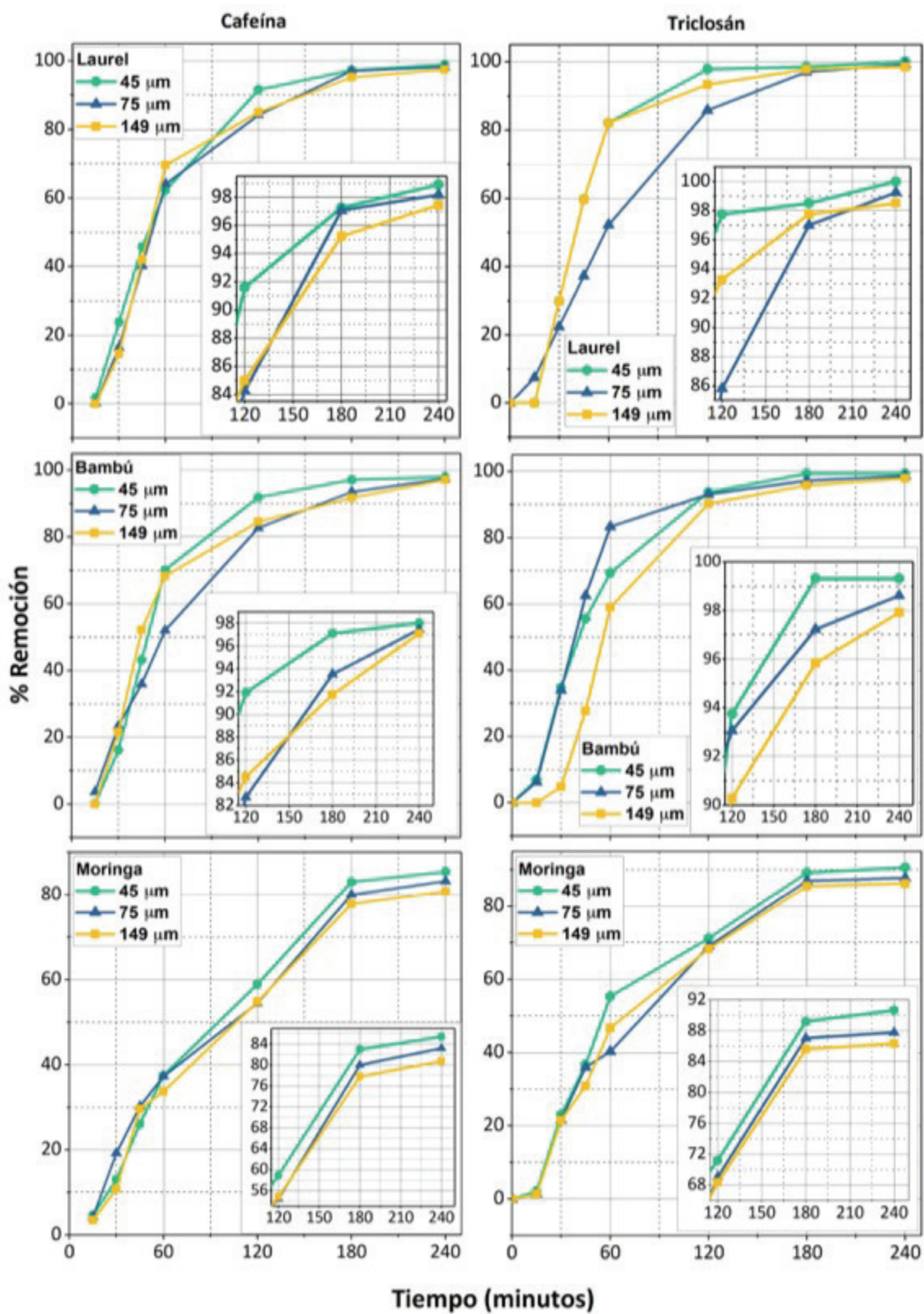
Beer-Lambert-Bouguer ya que existe una relación directamente proporcional entre la concentración de la sustancia y la absorbancia medida (Sharipova et al., 2016). Las curvas de calibración se obtuvieron de un promedio de seis series de mediciones en el caso de la cafeína y de once series en el caso del triclosán, esto se realizó con el fin de obtener un coeficiente de correlación (r^2) más alto ($>0,999$) y asegurar la confiabilidad de las mediciones.

Todas las mediciones realizadas para obtención de las curvas de calibración de cafeína y de triclosán se detallan en el Anexo III.1.

4.2.2 EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO

El efecto del tiempo de contacto en la adsorción de cafeína y triclosán utilizando material compuesto de laurel, bambú y moringa en sus tres distintos tamaños se muestra en la Figura 4.8. En cada figura se efectuó una ampliación de la escala para el intervalo entre 120 y 240 minutos.

Figura 4.8 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de contaminantes



a) Laurel; b) bambú; c) moringa
 Elaboración: León Gonzalo

En las gráficas se puede observar que existe un patrón que se repite tanto para el laurel como para el bambú compuesto en sus tres distintos tamaños, esto se puede describir como una elevada tasa de adsorción que se mantiene hasta los 120 minutos, donde se alcanza en la mayoría de los casos más del 90 % de remoción de contaminante, después de este tiempo la tasa de adsorción decae significativamente y se observa claramente que se alcanza el equilibrio entre los 180 y 240 minutos donde ya no existe un aumento significativo en la remoción.

Según Krishnani et al. (2008) este fenómeno ocurre debido a que al principio del tratamiento y durante los primeros minutos el material adsorbente tiene disponibles numerosos sitios activos, donde las moléculas de cafeína y de triclosán son retenidas, los cuales van disminuyendo al ser ocupados, adicionalmente estas moléculas que han sido adsorbidas actúan como una barrera de repulsión hacia otras moléculas al tener una carga superficial similar.

La diferencia en el caso de los materiales compuestos de moringa es que el elevado aumento en la tasa de adsorción se mantiene hasta los 180 minutos; sin embargo, llega al porcentaje de remoción máximo de igual forma a los 240 minutos, por lo que se elige un período de 240 minutos como el tiempo de contacto óptimo para la adsorción tanto para cafeína como para triclosán.

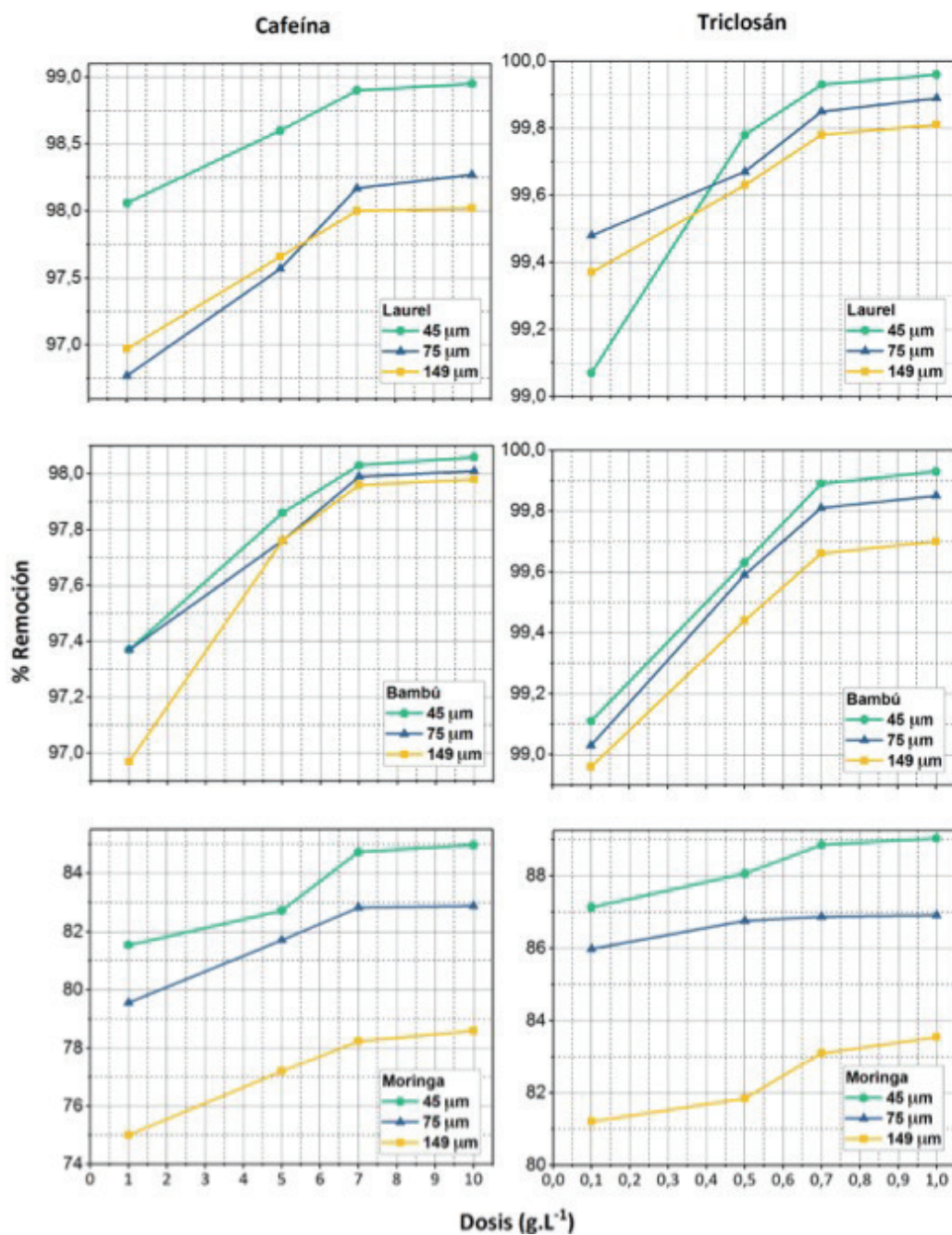
Cabe señalar que el aumento promedio en el porcentaje de remoción desde los 180 hasta los 240 minutos fue de 2,64% en el caso de la cafeína y de 1,2 % en el caso del triclosán por lo que no son necesarios los 60 minutos adicionales si se buscan optimizar los costos de tratamiento ya que el aumento en la eficiencia no es significativo.

Todos los datos obtenidos en los ensayos del efecto del tiempo de contacto en la adsorción de cafeína y triclosán se muestran en el Anexo III.2.

4.2.3 DOSIS ÓPTIMA DE MATERIAL COMPUESTO

El efecto de la dosis de material compuesto de laurel, bambú y moringa en la adsorción de cafeína y triclosán se muestra en la Figura 4.9.

Figura 4.9 Efecto de la dosis de material compuesto en la adsorción de contaminantes



Elaboración: León Gonzalo

En la Figura 4.9 se puede observar la misma tendencia en los tres materiales compuestos (laurel, bambú y moringa), en el caso de la cafeína el porcentaje de remoción aumenta en relación directa con el incremento en la dosis de adsorbente, esto ocurre hasta llegar a la dosis de 7 g.L^{-1} , después de la cual ya no existe un aumento significativo en la remoción y la gráfica tiende a convertirse en asintótica por lo que no se justifica utilizar dosis mayores a ésta y se elije como dosis óptima.

En el caso de la adsorción de triclosán, las figuras muestran la misma tendencia en los tres materiales compuestos (laurel, bambú y moringa), existe un aumento en la tasa de remoción en relación directa con el incremento en la dosis de adsorbente, esto ocurre hasta llegar a la dosis de $0,7 \text{ g.L}^{-1}$, después de la cual la gráfica tiende a convertirse en asintótica, esto quiere decir que ya no existirá un aumento significativo en el porcentaje de remoción por lo que no se justifica utilizar dosis mayores a ésta y se elije como dosis óptima.

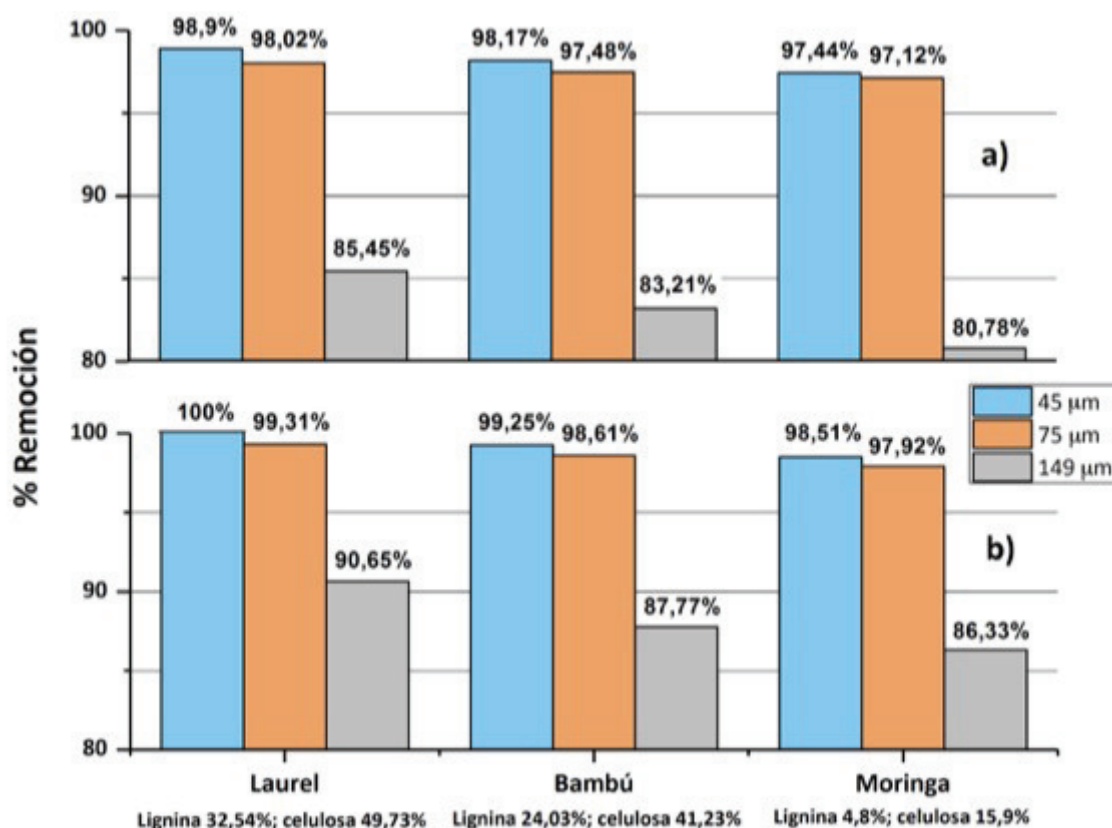
El aumento del porcentaje de remoción en relación directa con el aumento en la dosis de material compuesto, se justifica debido a que al incrementar la masa de adsorbente se incrementa también la superficie de contacto con el adsorbato y los sitios activos disponibles y esto a su vez incrementa el número de grupos funcionales capaces de adsorber los contaminantes; sin embargo, esto ocurre solamente hasta alcanzar la dosis óptima de material adsorbente, tras lo cual un aumento en esta dosis provoca un exceso de sitios activos disponibles los cuales empiezan a competir entre sí y esto a su vez podría provocar procesos de desorción de moléculas de contaminante, también el aumento en la masa de adsorbente facilita la formación de agregados que disminuyen el área específica y dificultan los procesos de adsorción (Żółtowska-Aksamitowska et al., 2018; Shukla, 2002).

Los resultados obtenidos en cuanto al efecto de la dosis de material compuesto ratifican la influencia del tamaño de partícula del adsorbente; sin embargo, no existe una relación directa entre el contenido de lignina y celulosa del residuo lignocelulósico y la adsorción tanto de cafeína como de triclosán. Se observa la influencia negativa del contenido de extractivos, cenizas y materia volátil en la

adsorción; y la relación directa entre el contenido de carbón fijo y el porcentaje de remoción alcanzado solamente se cumple para los materiales compuestos de laurel.

En la Figura 4.10.a se muestra la influencia del tamaño de partícula del material adsorbente y del contenido de lignina y celulosa de la matriz en el proceso de adsorción de cafeína y para la adsorción de triclosán en la Figura 4.10.b.

Figura 4.10 Influencia del tamaño de partícula y el contenido de lignina y celulosa en el proceso de adsorción de triclosán y cafeína



a)Cafeína; b) triclosán

Elaboración: León Gonzalo

Se pueden observar dos fenómenos en la adsorción de los contaminantes, por un lado se aprecia la influencia del tamaño de partícula, para un mismo residuo lignocelulósico el material compuesto con menor tamaño de partícula (45 μm) es el que alcanza el mayor porcentaje de remoción, esto ocurre tanto para triclosán como

para cafeína. Esto se debe a que mientras menor sea el tamaño de partícula del adsorbente sus sitios activos estarán más expuestos y esto permitirá que los adsorbatos entren en contacto más fácilmente con estos sitios (Yean et al., 2005). Por otro lado, la relación entre el contenido de lignina y celulosa del residuo y la remoción alcanzada no es directamente proporcional ya que los materiales compuestos de bambú y laurel alcanzan similares porcentajes de remoción. La mayoría de investigaciones realizadas se han enfocado solamente en proponer nuevos materiales para la adsorción de los contaminantes emergentes, como la cafeína y el triclosán, es por esto que aún no se conocen en detalle la química de adsorción y la cinética de los compuestos que están involucrados en estos procesos (Tohidi y Cai, 2016). Los resultados obtenidos mostrarían que a diferencia de los procesos de adsorción de metales y compuestos orgánicos, los grupos hidroxilos superficiales, grupos funcionales como taninos u otros compuestos fenólicos presentes en la lignina y celulosa, que pueden provocar procesos tanto físicos como químicos para la remoción de contaminantes, los cuales incluyen intercambio iónico, quelación, microprecipitación y complejación, no son completamente responsables de interactuar con las moléculas de cafeína y triclosán (Esteves, 2017; Shukla, 2002).

Se comprobó que mientras más alto sea el contenido de extractivos, cenizas y materia volátil menor es la capacidad de remoción ya que el residuo de moringa es el que tiene el mayor contenido de estos compuestos y es el que menos cantidad de contaminante remueve. La influencia del contenido de carbón fijo se observó solamente en el laurel ya que es el residuo con mayor contenido de éste en su composición y es el material que logra mayor porcentaje de remoción; sin embargo esto no ocurre en el caso del bambú y la moringa (Das, 2014; Wartelle y Marshall, 2001).

En el caso de la adsorción de cafeína, para cada tipo de material los máximos porcentajes de remoción se lograron con el tamaño de partícula de 45 μm y fueron de 98,9; 98,02 y 85,45 % para el laurel, bambú y moringa respectivamente. Y en general los mejores porcentajes de remoción fueron de 98,9; 98,17 y 98,02 %

logrados con los materiales laurel de 45 μm , laurel de 75 μm y bambú de 45 μm (Figura 4.10.a).

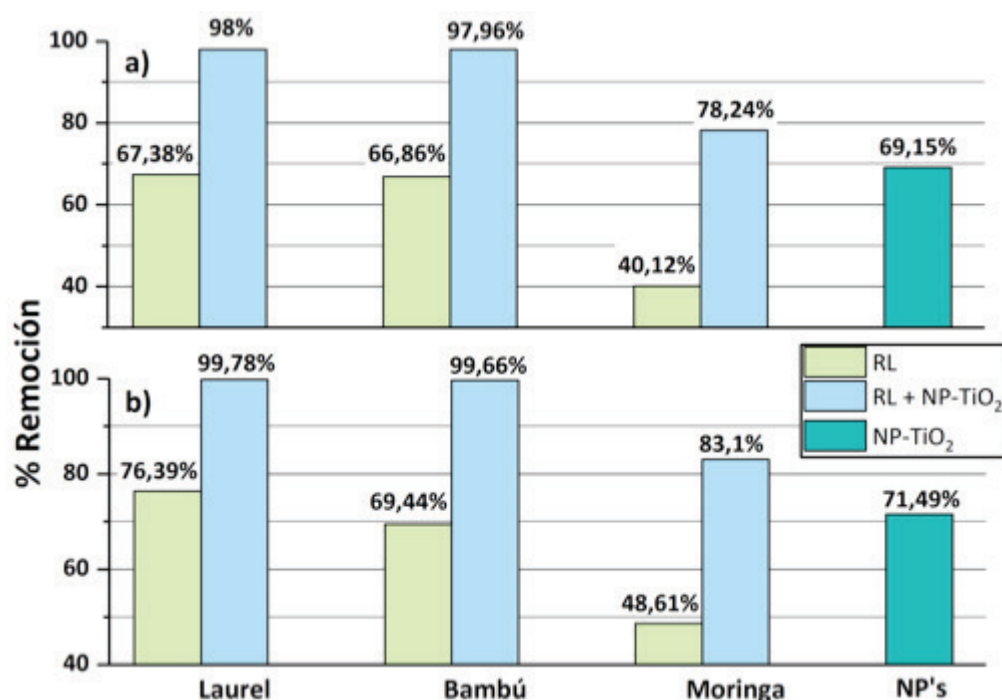
Para cada tipo de material los máximos porcentajes de remoción de triclosán se lograron con el tamaño de partícula de 45 μm y fueron de 100; 99,31 y 90,65 % para el laurel, bambú y moringa respectivamente. Y en general los mejores porcentajes de remoción fueron de 100; 99,31 y 99,25 % logrados con los materiales laurel de 45 μm , bambú de 45 μm y laurel de 75 μm respectivamente (Figura 4.10.b).

Adicionalmente se puede identificar que el contaminante más susceptible de ser adsorbido es el triclosán, alcanzando una remoción total utilizando material modificado a base de laurel con un tamaño de partícula de 45 μm , esto sucede ya que el triclosán es menos soluble en agua que la cafeína, 10^{-6} g.mL⁻¹ frente a 21.6 g.L⁻¹ y también a que este compuesto tiene un coeficiente de partición octanol – agua más alto, 5.4 frente a 0.16 (Montaseri y Forbes, 2016; Álvarez-Torellas et al., 2016). Tohidi y Cai (2016) observaron que la mayor parte del triclosán presente en aguas residuales es adsorbido durante el tratamiento con lodos activados en las PTAR, mientras que menos de un 2 % de la concentración inicial de cafeína es adsorbida después de este tipo de tratamiento según Siu et al. (2010).

4.2.4 EFECTO DE LA ADICIÓN DE NP-TiO₂ EN LA ADSORCIÓN DE LOS CONTAMINANTES

La Figura 4.11.a muestra la influencia de añadir NP-TiO₂ sobre la matriz lignocelulósica en la adsorción de cafeína y para la adsorción de triclosán en la Figura 4.11.b, además se muestran los porcentajes de remoción alcanzados al utilizar solamente NP-TiO₂ como material adsorbente.

Figura 4.11 Efecto de la adición de NP-TiO₂ en la adsorción de contaminantes



a) Cafeína; b) triclosán

(RL: Residuos lignocelulósicos solos; RL+ NP-TiO₂: Residuos impregnados)

Elaboración: León Gonzalo

En las gráficas se puede observar el aumento en la eficiencia de remoción tanto de cafeína como de triclosán, esta eficiencia aumenta del 67,38% al 98% en el caso de la adsorción de cafeína y en el caso del triclosán aumenta del 76,39% hasta el 99,78%, utilizando laurel de 45 μm . Este aumento en el porcentaje de remoción se debe a que las NP-TiO₂ aumentan el área específica del material matriz, mejora la distribución de los poros y además añade una capa de grupos hidroxilos sobre la superficie del material los cuales son altamente reactivos y pueden facilitar la interacción entre los contaminantes y los grupos funcionales de la matriz lignocelulósica (Jiang et al., 2003; Nethaji et al., 2013).

Adicionalmente durante la impregnación de las NP-TiO₂ algunas de las sustancias denominadas extractivos, como algunos taninos, resinas, pigmentos y colorantes, podrían solubilizarse y separarse de la matriz lignocelulósica (debido al uso de los solventes etanol y tolueno), liberando los poros del material que estaban ocupados por estos compuestos, aumentando el número de sitios activos disponibles para el

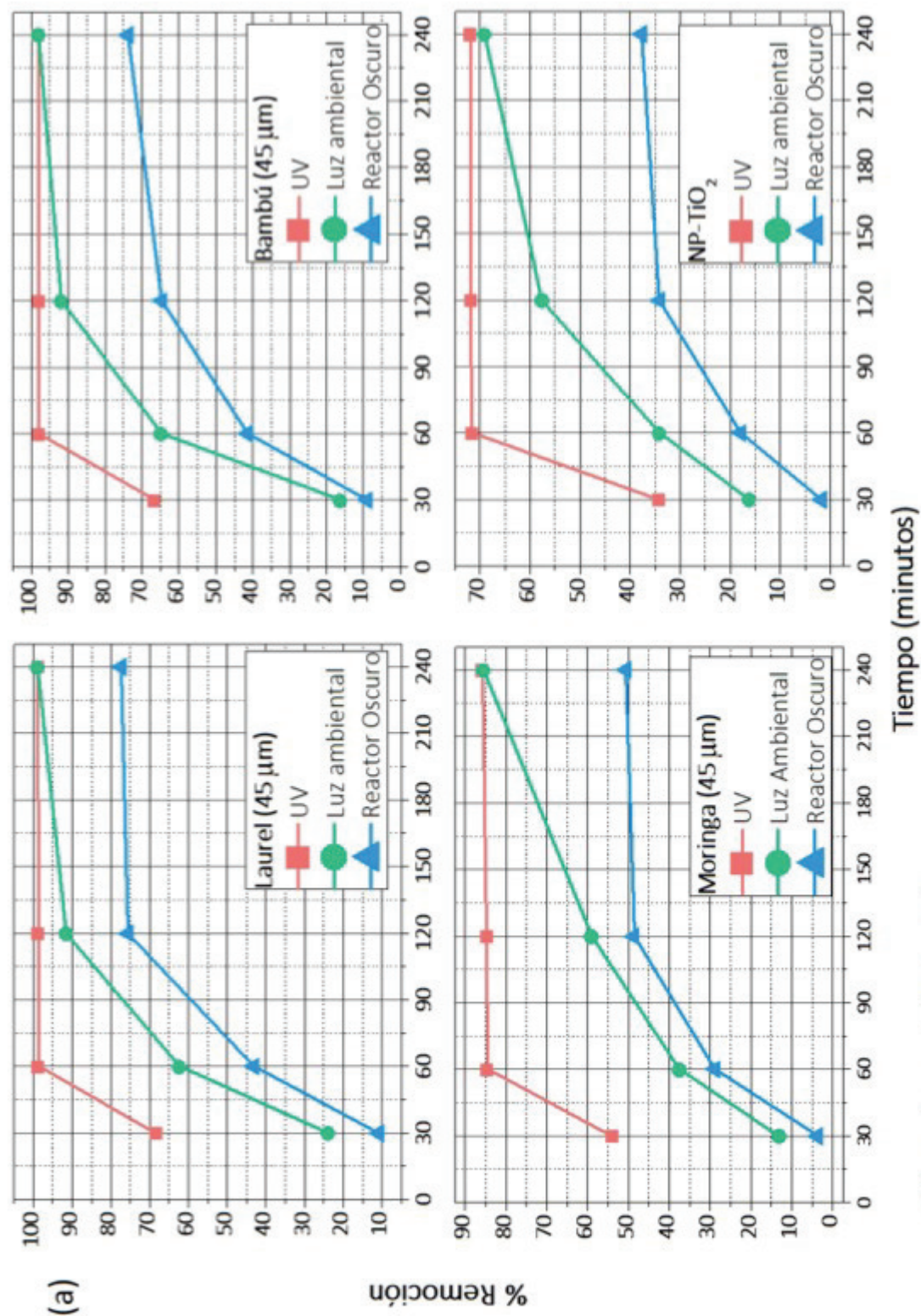
contacto con los adsorbatos y aumentando así la superficie energéticamente activa disponible para la adsorción de sustancias (Pholosi et al., 2013). Papadopoulos et al. (2010) demostraron que el tratamiento con etanol-tolueno en un material lignocelulósico mejora su superficie y su capacidad como adsorbente, esto se debe al aumento de la actividad en los grupos funcionales hidroxilos y carboxilos.

La Figura 4.11 muestra que los porcentajes de remoción máximos alcanzados son de 69,15 % para la cafeína y de 71,49 % para el caso del triclosán. Se observa también que la capacidad de remoción de las NP-TiO₂ es mayor a la de los residuos lignocelulósicos sin modificación, esto se puede asociar a que las nanopartículas tienen mayor área específica; sin embargo, los materiales compuestos son los adsorbentes con la mayor capacidad de remoción, esto coincide con lo esperado y se explica por el mejoramiento que sufre el material lignocelulósico en cuanto a área específica, tamaño de poro y distribución de los mismos (Liu et. al., 2013; Ramimoghadam et al., 2014).

4.2.5 INFLUENCIA DE LA RADIACIÓN UV

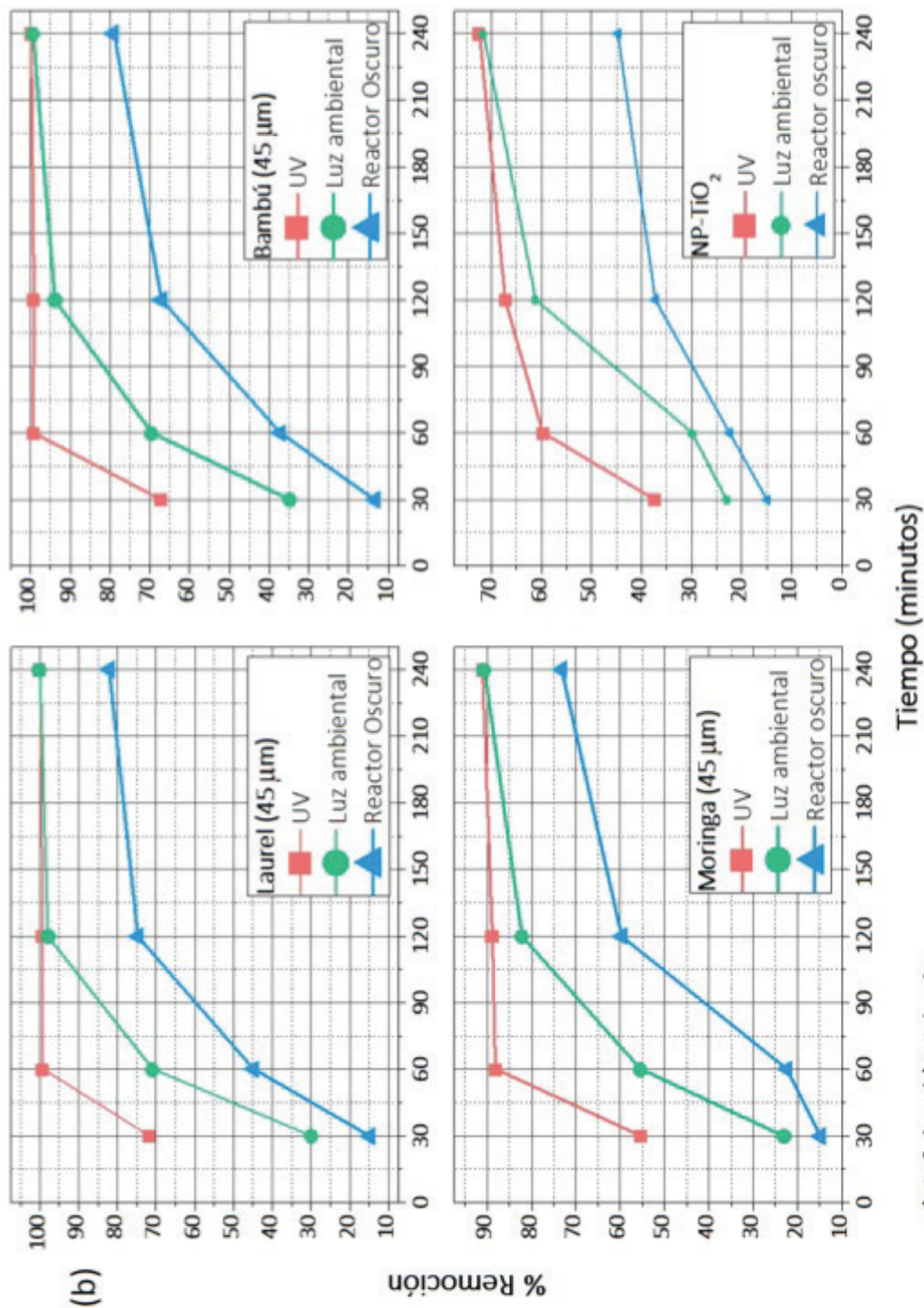
A continuación se muestran los porcentajes de remoción alcanzados por los materiales adsorbentes con una matriz lignocelulósica con un tamaño de partícula de 45 μm, los cuales alcanzaron la mayor capacidad de adsorción dentro de cada tipo de residuo, bajo diferentes condiciones de iluminación y en distintos tiempos de contacto. También se muestran los valores obtenidos para las NP-TiO₂ utilizadas de manera individual. La Figura 4.12.a muestra los porcentajes de remoción de cafeína y la Figura 4.12.b muestra los valores para el triclosán.

Figura 4.12 Influencia de la iluminación en la remoción de contaminantes



Elaborado por: León Gonzalo

Figura 4.12 (continuación)



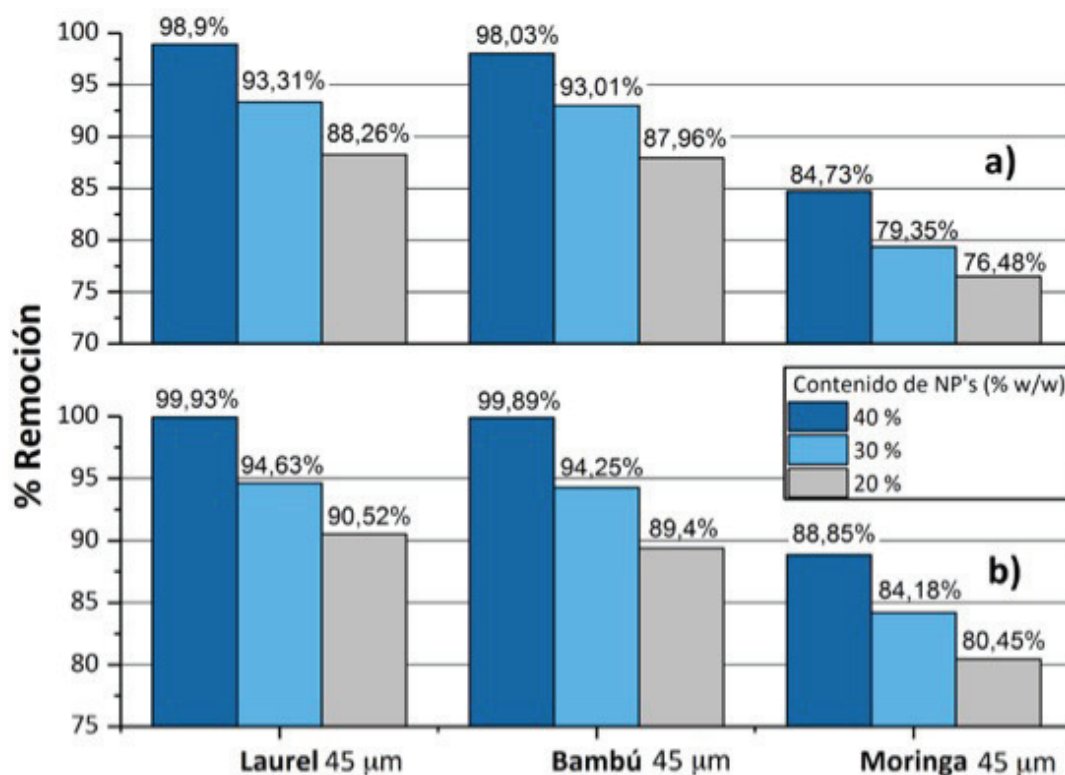
a) Cafeína; b) triclosán
Elaborado por: León Gonzalo

La Figura 4.12 muestra que al utilizar una fuente artificial de radiación UV el tiempo de contacto necesario para la adsorción de cafeína y triclosán se reduce hasta una cuarta parte ya que con una hora de tratamiento se alcanza casi completamente el máximo porcentaje de remoción, 98,71 y 99,25 % para la cafeína y el triclosán respectivamente utilizando material compuesto de laurel de 45 μm . Esto se debe a las propiedades fotocatalizadoras de las NP- TiO_2 ; cuando éstas son sometidas a radiación UV se forma sobre ellas una superficie muy reactiva debido a la presencia de electrones excitados, los cuales generan especies altamente oxidantes como el grupo hidroxilo (OH^\cdot) y el anión superóxido (O_2^\cdot), estos radicales libres pueden oxidar completamente los contaminantes orgánicos hasta especies inocuas como dióxido de carbono (CO_2) y agua (Marques et al., 2013).

4.2.6 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE NP- TiO_2 DEL MATERIAL COMPUESTO

La Figura 4.13.a muestra el efecto del contenido de NP- TiO_2 del material compuesto de laurel, bambú y moringa, en la remoción de cafeína y para el triclosán en la Figura 4.13.b.

Figura 4.13 Efecto del contenido de NP-TiO₂ del material compuesto en la remoción de contaminantes



a) Cafeína; b) triclosán

Elaboración: León Gonzalo

La Figura 4.13 muestra que mientras mayor sea el contenido de NP-TiO₂ en el material compuesto mayor será su capacidad de remoción. Estos resultados corroboran el hecho de que las nanopartículas mejoran las propiedades adsorbentes del material lignocelulósico como el área específica, tamaño de poro y distribución de los mismos y el número de sitios activos disponibles (Liu et. al., 2013; Ramimoghadam et al., 2014).

4.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

4.3.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CAFEÍNA

La Figura 4.14.a muestra la isoterma de Langmuir y la Figura 4.14.b muestra la isoterma de Freundlich, obtenidas para la adsorción de cafeína correspondientes al

material compuesto que logró la mayor eficiencia de remoción de contaminante (laurel de 45 μm + NP-TiO₂). Mientras que la Figura 4.14.c muestra la isoterma de Langmuir y la Figura 4.14.d muestra la isoterma de Freundlich, obtenidas para la adsorción de cafeína utilizando solamente nanopartículas. Adicionalmente se muestran las isotermas obtenidas al utilizar como adsorbente el residuo de laurel sin modificar (Figura 4.14.e y Figura 4.14.f).

Figura 4.14 Isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de cafeína

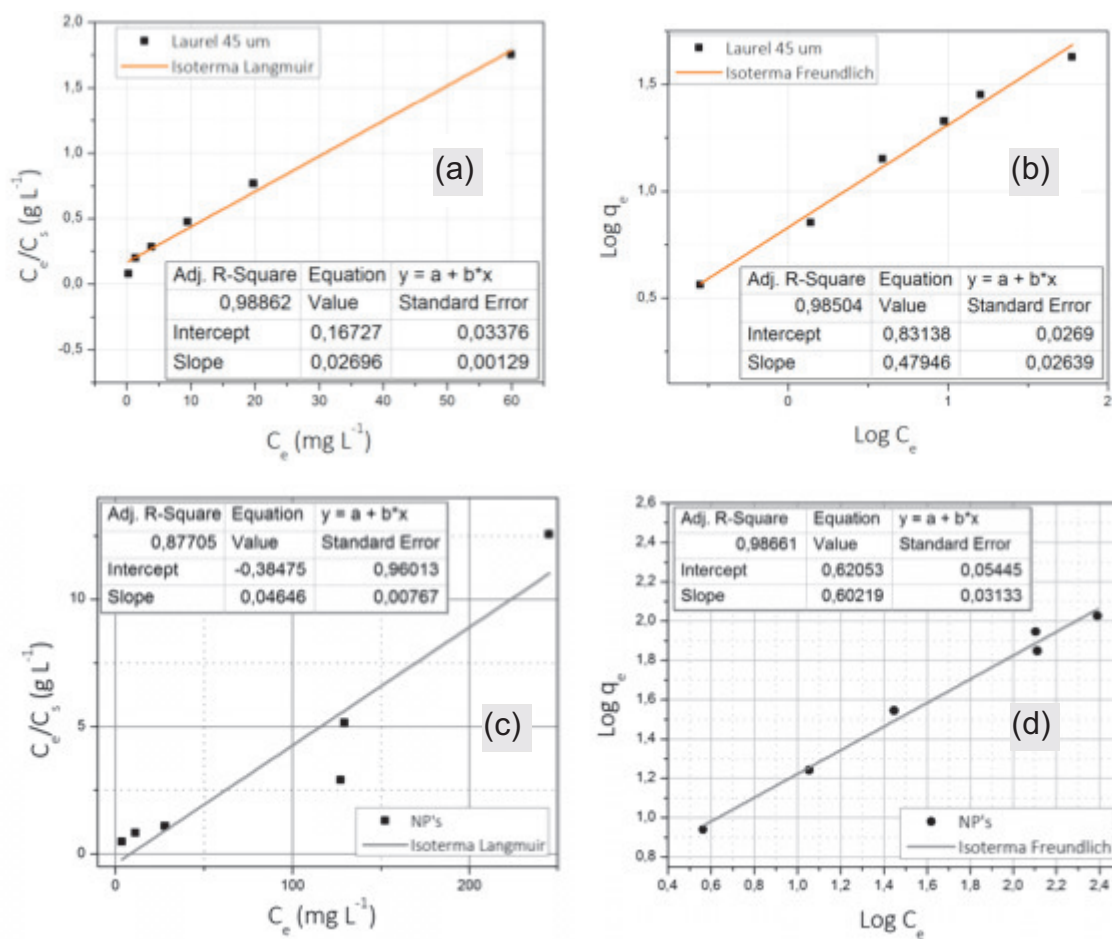
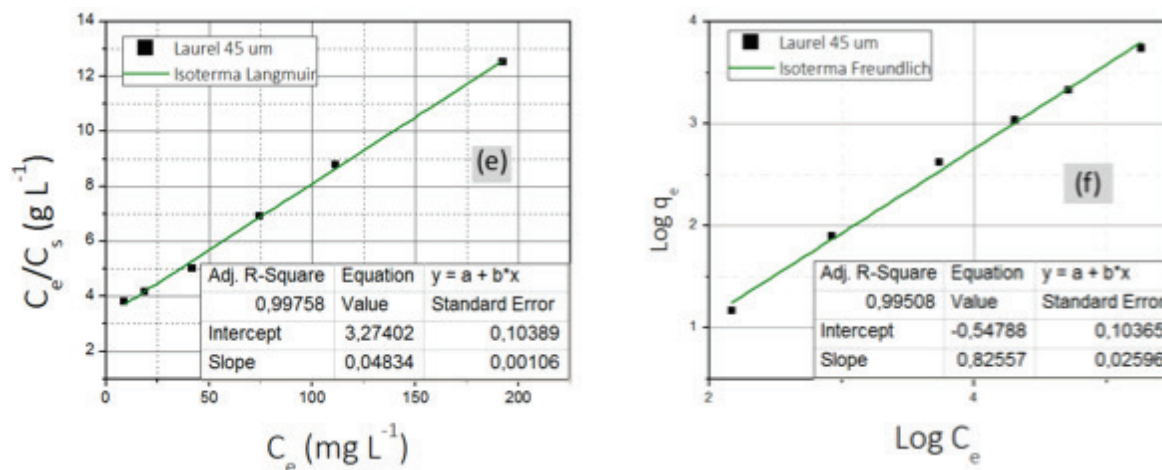


Figura 4.14 (continuación)



a) Modelo Langmuir para la adsorción con laurel; b) modelo de Freundlich para la adsorción con laurel; c) modelo Langmuir para la adsorción con nanopartículas; d) modelo de Freundlich para la adsorción con nanopartículas; e) Modelo Langmuir para la adsorción con laurel sin modificar; f) Modelo Freundlich para la adsorción con laurel sin modificar

Elaboración: León Gonzalo

Para todos los materiales compuestos y los residuos lignocelulósicos sin modificar, los coeficientes de correlación (R^2) obtenidos son altos para ambos modelos ($>0,98$), implicando que la adsorción de cafeína podría ajustarse a cualquiera de las dos isothermas. Esto ya se ha encontrado en otros estudios, como los realizados por Bahrami et al. (2017), Lee et al. (2014) y Liu et al. (2012). Esto significa que la adsorción de cafeína se puede explicar tanto por la formación de una monocapa como de una multicapa de contaminante sobre la superficie del adsorbente; se ha observado que esto ocurre solamente cuando las moléculas del adsorbato son muy pequeñas, ya que un menor tamaño de molécula facilita la formación de una multicapa de adsorción (Liu et al., 2012). Por otro lado la adsorción utilizando solamente nanopartículas se ajusta mejor al modelo de Freundlich, esto indica que durante la adsorción los sitios activos disponibles en el adsorbente son ocupados primeramente por enlaces fuertes y que esta fuerza va decreciendo conforme se van ocupando estos sitios. (Campos et al., 2011).

La Tabla 4.5 muestra los parámetros de las isothermas de adsorción para la remoción de cafeína utilizando materiales compuestos (40 % w/w NP-TiO₂) en tres tamaños distintos, utilizando los modelos de Freundlich y Langmuir. También se muestran los parámetros obtenidos para la adsorción de cafeína utilizando solamente nanopartículas y residuos lignocelulósicos sin modificar.

Tabla 4.5 Parámetros de las isothermas de adsorción para la remoción de cafeína

Material	Tamaño de partícula (μm)	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		Q (mg.g⁻¹)	b	R²	n	K_f	R²
Laurel + NP-TiO₂	45	37,0920	0,1612	0,9886	2,0857	6,7823	0,9850
	75	35,2237	0,1352	0,9901	2,0231	5,7315	0,9858
	149	35,3732	0,1036	0,9877	1,9309	4,9486	0,9869
Bambú + NP-TiO₂	45	35,2734	0,1046	0,9889	1,9427	5,0090	0,9731
	75	34,0716	0,1180	0,9927	1,9735	5,1471	0,9761
	149	33,6361	0,0987	0,9901	1,9048	4,5550	0,9793
Moringa + NP-TiO₂	45	32,4149	0,0354	0,9891	1,4298	1,7767	0,9655
	75	32,3939	0,0280	0,9843	1,3607	1,4293	0,9683
	149	32,1440	0,0227	0,9787	1,2986	1,1516	0,9751
NP-TiO₂	-	21,5239	0,1208	0,8771	1,6606	4,1738	0,9866
Laurel (sin modificar)	45	20,6868	0,0148	0,9980	1,2113	0,2832	0,9950
	75	20,4207	0,0144	0,9994	1,2067	0,2657	0,9960
	149	20,3128	0,0133	0,9973	1,1844	0,2164	0,9950
Bambú (sin modificar)	45	19,7628	0,0128	0,9983	1,1741	0,1900	0,9960
	75	19,3498	0,0117	0,9993	1,1609	0,1595	0,9970
	149	17,8827	0,0118	0,9990	1,1543	0,1405	0,9970
Moringa (sin modificar)	45	8,4495	0,0179	0,9992	1,1384	0,0787	0,9980
	75	8,0528	0,0155	0,9999	1,1123	0,0590	0,9994
	149	6,0591	0,0198	0,9999	1,1106	0,0525	0,9997

Elaboración: León Gonzalo

Analizando los valores obtenidos para el coeficiente de capacidad máxima de remoción (Q) de la isoterma de Langmuir se observa que los mayores porcentajes de remoción de cafeína se lograron utilizando materiales compuestos de laurel, dentro de los cuales el que logra la mayor adsorción es el material con menor tamaño de partícula (45 μm), alcanzando una capacidad de remoción máxima de 37,09 mg.g⁻¹, corroborando la influencia tanto del contenido de lignina y de celulosa

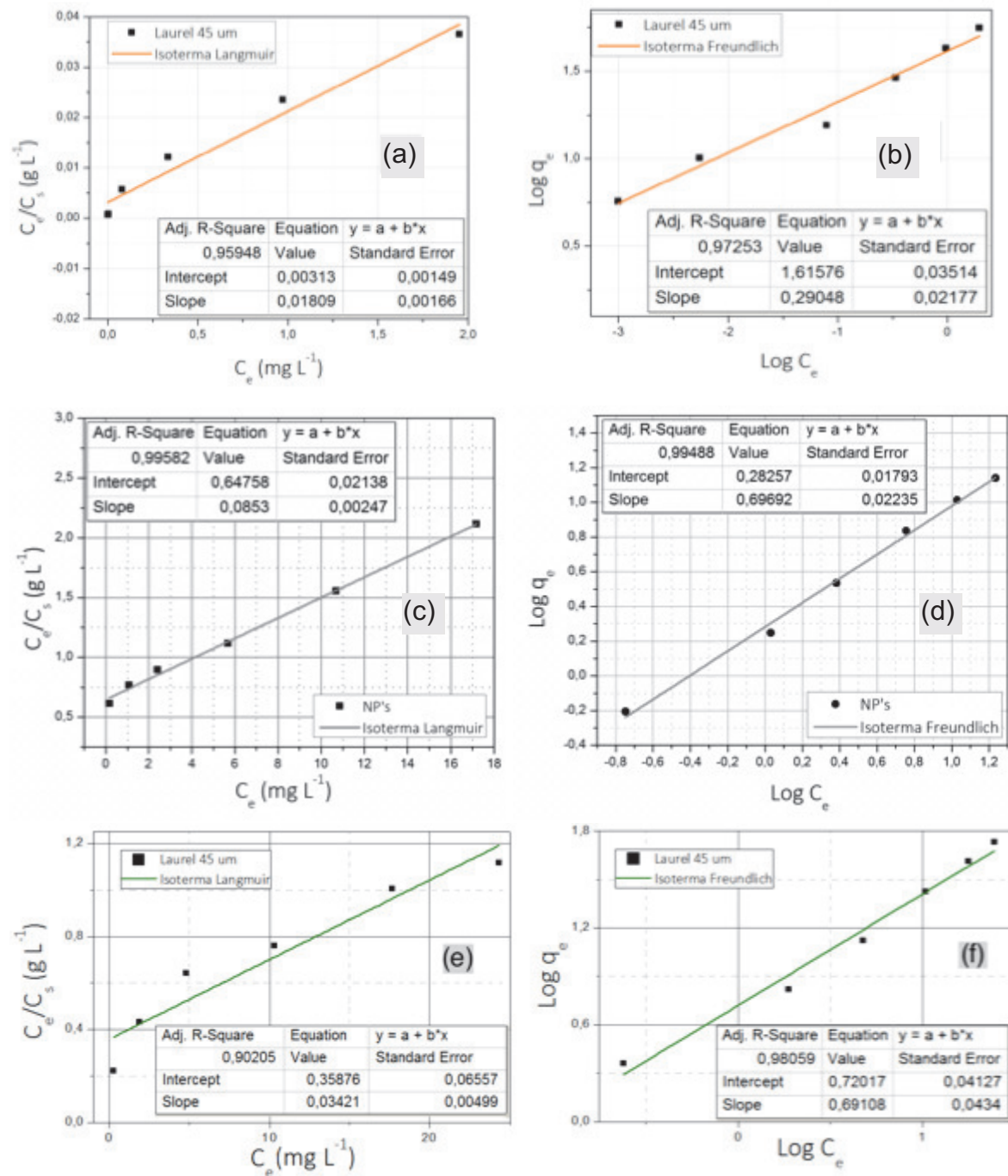
como del tamaño de partícula que se observaron en los análisis anteriores. De igual manera se comprueba que las nanopartículas y los residuos solos no alcanzan la misma capacidad de remoción que los materiales compuestos, esto podría deberse a que los materiales compuestos tienen mayor área específica que las nanopartículas solas por lo que hay más sitios activos disponibles (Pholosi et al., 2013).

En cuanto a los parámetros de las isothermas de Freundlich, el coeficiente de la ecuación (n) muestra que el proceso de adsorción de cafeína es más bien físico y además que este proceso es favorable ya que para todos los materiales compuestos el valor de este coeficiente es mayor a 1 y menor a 10 (Tohidi y Cai, 2016).

4.3.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE TRICLOSÁN

La Figura 4.15.a muestra la isoterma de Langmuir y la Figura 4.15.b muestra la isoterma de Freundlich, obtenidas para la adsorción de triclosán correspondientes al material compuesto que logró la mayor eficiencia de remoción de contaminante (laurel de 45 μm + NP-TiO₂). Mientras que la Figura 4.15.c muestra la isoterma de Langmuir y la Figura 4.15.d muestra la isoterma de Freundlich, obtenidas para la adsorción de triclosán utilizando solamente nanopartículas. Adicionalmente se muestran las isothermas obtenidas al utilizar como adsorbente el residuo de laurel sin modificar (Figura 4.15.e y Figura 4.15.f).

Figura 4.15 Isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de triclosán



a) Modelo Langmuir para la adsorción con laurel compuesto; b) modelo de Freundlich para la adsorción con laurel compuesto; c) modelo Langmuir para la adsorción con nanopartículas; d) modelo de Freundlich para la adsorción con nanopartículas; e) Modelo Langmuir para la adsorción con laurel sin modificar; f) Modelo Freundlich para la adsorción con laurel sin modificar

Elaboración: León Gonzalo

Los coeficientes de correlación (R^2) muestran que el proceso de adsorción de triclosán se ajusta mejor al modelo de Freundlich, esto indica que los sitios activos disponibles en el adsorbente son ocupados primeramente por enlaces fuertes y que esta fuerza va decreciendo conforme se van ocupando estos sitios. Además, existe disponible una superficie energéticamente heterogénea sobre el material adsorbente, en la cual los sitios activos presentan diferentes capacidades de adsorción. Al utilizar residuos lignocelulósicos sin modificar se comprueba que la adsorción se ajusta también al modelo Freundlich. Por otro lado la adsorción utilizando solamente nanopartículas se ajusta mejor al modelo de Langmuir, esto indica que durante la adsorción se forma una monocapa de contaminante sobre la superficie del adsorbente (Campos et al., 2011).

La Tabla 4.6 muestra los parámetros de las isothermas de adsorción para la remoción de triclosán utilizando materiales compuestos (40 % w/w NP-TiO₂) en tres tamaños distintos, utilizando los modelos de Freundlich y Langmuir. También se muestran los parámetros obtenidos para la adsorción de triclosán utilizando solamente nanopartículas y residuos lignocelulósicos.

Tabla 4.6 Parámetros de las isothermas de adsorción para la remoción de triclosán

Material	Tamaño de partícula (μm)	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		Q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	b	R^2	n	K_f	R^2
Laurel + NP-TiO₂	45	55,2792	5,7796	0,9595	3,4426	41,2819	0,9725
	75	54,2594	4,1138	0,9622	3,2237	37,3078	0,9811
	149	53,5906	3,2565	0,9684	2,8866	34,7840	0,9843
Bambú + NP-TiO₂	45	49,8753	2,8807	0,9436	3,7734	31,3762	0,9689
	75	49,1159	2,8515	0,9638	3,5164	31,0027	0,9772
	149	48,3559	2,5097	0,9496	3,1895	29,5386	0,9935
Moringa + NP-TiO₂	45	44,1306	0,2445	0,9847	1,5189	10,0809	0,9863
	75	43,9947	0,1935	0,9763	1,4492	8,7561	0,9880
	149	43,8789	0,1560	0,9545	1,3782	7,6068	0,9900
NP-TiO₂	-	11,7233	0,1317	0,9958	1,4349	1,9168	0,9948
Laurel (sin modificar)	45	29,2398	0,0953	0,9021	1,4470	5,2501	0,9806
	75	28,0899	0,0904	0,8648	1,4259	4,9740	0,9735
	149	26,4550	0,0959	0,9026	1,4037	4,8462	0,9892

Tabla 4.6 (continuación)

<i>Material</i>	<i>Tamaño de partícula (μm)</i>	<i>Modelo de Langmuir</i>			<i>Modelo de Freundlich</i>		
		<i>Q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)</i>	<i>b</i>	<i>R²</i>	<i>n</i>	<i>K_f</i>	<i>R²</i>
<i>Bambú (sin modificar)</i>	45	25,7732	0,1296	0,9417	1,3285	4,7711	0,9891
	75	24,6063	0,0910	0,9601	1,3470	4,3102	0,9882
	149	23,4742	0,0831	0,9430	1,3274	4,0507	0,9868
<i>Moringa (sin modificar)</i>	45	16,9779	0,1057	0,8722	1,3285	4,7711	0,9891
	75	14,7558	0,1092	0,8625	1,3470	4,3102	0,9882
	149	13,7552	0,1036	0,8165	1,3274	4,0507	0,9868

Elaboración: León Gonzalo.

En este caso, al observar los valores obtenidos para el coeficiente de capacidad máxima de remoción (Q) de la isoterma de Langmuir se observa que los mayores porcentajes de remoción se lograron utilizando materiales compuestos de laurel, dentro de los cuales el que logra la mayor adsorción es el material con menor tamaño de partícula ($45 \mu\text{m}$), igual que en el caso de la adsorción de cafeína, alcanzando una capacidad de remoción máxima de $55,28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, comprobando la influencia tanto del contenido de lignina y de celulosa como del tamaño de partícula que se observaron en los análisis anteriores. De igual manera se comprueba que las nanopartículas solas no alcanzan la misma capacidad de remoción que los materiales compuestos. En el caso de los residuos lignocelulósicos sin modificar se observa una menor capacidad de remoción que los materiales compuestos y mayor que las nanopartículas. Al analizar los parámetros obtenidos de las isotermas de Freundlich, se observa que el coeficiente de la ecuación (n) es mayor a 1 en todos los casos, por lo que la adsorción de triclosán puede ser considerado como un proceso físico y además que este proceso es favorable ya que para todos los materiales compuestos el valor de este coeficiente es mayor a 1 y menor a 10 (Tohidi y Cai, 2016).

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- Se logró adsorber cafeína e irgasán (triclosán) de soluciones sintéticas utilizando residuos lignocelulósicos modificados con nanopartículas de dióxido de titanio (NP-TiO₂).
- Se obtuvo un material compuesto de residuos lignocelulósicos de bambú, laurel y moringa en tres distintos tamaños de partícula (45, 75 y 149 μm) modificados con (NP-TiO₂) mediante la técnica de impregnación en húmedo con una eficiencia de hasta 99,9 % y pudo ser utilizado como material adsorbente de cafeína y triclosán.
- La impregnación de (NP-TiO₂) sobre la matriz lignocelulósica fue comprobada mediante las técnicas MEB y FTIR, con la microscopía se pudo observar directamente la aparición de una capa de dióxido de titanio sobre los residuos, mientras que en el caso de la espectroscopia se evidenció la impregnación por la aparición de un nuevo pico de transmitancia con un número de onda de 800 cm^{-1} , el cual corresponde a la vibración de los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti.
- El tiempo de equilibrio de adsorción fue de 240 minutos para ambos contaminantes y las dosis óptimas de material adsorbente fueron de 7 g.L^{-1} para la remoción de cafeína y de 0.7 g.L^{-1} para la remoción de triclosán.
- Al someter el proceso a radiación UV se logró disminuir cuatro veces el tiempo de contacto necesario para alcanzar la máxima remoción de contaminantes.

- Se encontró una relación directamente proporcional entre el contenido de nanopartículas de dióxido de titanio de los materiales compuestos y la capacidad de remoción de contaminantes.
- Mediante la modelación de las isotermas de adsorción, se concluye que la adsorción de cafeína se podría ajustar tanto al modelo de Langmuir como al de Freundlich, mientras que la adsorción de triclosán se ajusta mejor al modelo de Freundlich.
- Las capacidades máximas de remoción de cafeína y de triclosán fueron de $37,09 \text{ mg.g}^{-1}$ y de $55,28 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivamente y se lograron utilizando materiales modificados con matriz lignocelulósica de laurel con un tamaño de partícula de $45 \mu\text{m}$.
- Las nanopartículas de dióxido de titanio lograron una capacidad de remoción máxima de $21,53 \text{ mg.g}^{-1}$ en el caso de la adsorción de cafeína y de $11,72 \text{ mg.g}^{-1}$ para el triclosán, estos valores son menores a aquellos conseguidos con los materiales compuestos por lo que se puede concluir que una matriz lignocelulósica mejora las propiedades de adsorción de este compuesto.
- Debido a las altas eficiencias de remoción (98,9 % y 99,99 %), a la facilidad en la síntesis del material compuesto, a la sencillez del tratamiento y al beneficio ambiental de utilizar desechos procedentes de otras industrias se puede concluir que la adsorción de cafeína y triclosán utilizando residuos lignocelulósicos modificados con NP-TiO₂ es un tratamiento viable para la remoción de estos contaminantes desde un punto de vista ambiental y técnico.

5.2 RECOMENDACIONES

- Se debería realizar la síntesis de las NP-TiO₂ en el laboratorio con el fin de corroborar la viabilidad de los residuos lignocelulósicos como matriz para este fin y caracterizarlas para compararlas con nanopartículas comerciales.
- Se podría evaluar la influencia del pH, temperatura y velocidad de agitación en la adsorción de cafeína y triclosán con el fin de obtener las condiciones ideales.
- Sería aconsejable probar el material compuesto en un lecho filtrante, esto con el fin de no tener la necesidad de realizar filtrados de las muestras para separar el material adsorbente.
- Con el fin de mejorar las propiedades adsorbentes de los residuos lignocelulósicos, éstos deberían ser sometidos a un proceso de extracción con etanol-tolueno como parte de su acondicionamiento previo, esto eliminaría sustancias que podrían interferir en la adsorción.
- Cuantificar la concentración de cafeína y triclosán por otras técnicas analíticas, ya que la medición de absorbancia utilizada en este estudio es muy susceptible a ser alterada por cualquier sustancia que puede desprendirse del material adsorbente y esto puede provocar errores en las mediciones.
- Para ampliar esta investigación se debería realizar el análisis de factibilidad económica y comparar los resultados con tratamientos convencionales como adsorción en carbón activado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abramović, B. F., Despotović, V. N., Šojić, D. V., Orčić, D. Z., Csanádi, J. J., & Četojević-Simin, D. D. (2013). Photocatalytic degradation of the herbicide clomazone in natural water using TiO₂: Kinetics, mechanism, and toxicity of degradation products. *Chemosphere*, 93(1), 166-171.
- Abou-Gamra, Z. M., & Ahmed, M. A. (2016). Synthesis of mesoporous TiO₂-curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 160, 134-141.
- Ahmed, S. A. (2011). "Batch and fixed-bed column techniques for removal of Cu (II) and Fe (III) using carbohydrate natural polymer modified complexing agents". *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1470-1478.
- Álvarez-Torrellas, S., Rodríguez, A., Ovejero, G., Gómez, J. M., y García, J. (2016). "Removal of caffeine from pharmaceutical wastewater by adsorption: influence of NOM, textural and chemical properties of the adsorbent". *Environmental technology*, 37(13), 1618-1630.
- Alvarez, A. (2017). "Valor nutricional de la Moringa oleífera: mito o realidad". Bachelor's thesis, Quito: USFQ.
- Arfanis, M. K., Adamou, P., Moustakas, N. G., Triantis, T. M., Kontos, A. G. y Falaras, P. (2017). Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 310, 525-536.
- Asimbaya, G. (2016). Obtención de materiales compuestos con propiedades magnéticas para la remoción de zinc a partir de residuos lignocelulósicos. Escuela Politécnica Nacional. Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria. Ecuador.

- Bahrami, M., Amiri, M. J., Mahmoudi, M. R., y Koochaki, S. (2017). Modeling caffeine adsorption by multi-walled carbon nanotubes using multiple polynomial regression with interaction effects. *Journal of water and health*, 15(4), 526-535.
- Bonilla-Chaves, R., & Moya-Roque, R. (2014). Determinación de los extractivos y su correlación con el peso específico básico de diez especies utilizadas como sombra en cafetales de Costa Rica. *Revista Forestal Mesoamericana Kurú*, 11(27), 34-46.
- Boleda, M. R., Galceran, M. T., y Ventura, F. (2011). "Behavior of pharmaceuticals and drugs of abuse in a drinking water treatment plant (DWTP) using combined conventional and ultrafiltration and reverse osmosis (UF/RO) treatments". *Environmental pollution*, 159(6), 1584-1591.
- Brausch, J. M., y Rand, G. M. (2011). "A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity". *Chemosphere*, 82(11), 1518-1532.
- Buckingham, K., Jepson, P., Wu, L., Rao, I. R., Jiang, S., Liese, W., y Fu, M. (2011). "The potential of bamboo is constrained by outmoded policy frames". *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 40(5), 544-548.
- Campos, E., Gómez, A., y Velázquez, A. (2011). "Estudio de la remoción del colorante azul de metileno empleando la biomasa de la *Moringa Citrocifolia* L.". *Quivera*, 13(2).
- Canosa, P., Morales, S., Rodriguez, I., Rubi, E., Cela, R., y Gomez, M. (2005). "Aquatic degradation of triclosan and formation of toxic chlorophenols in presence of low concentrations of free chlorine". *Analytical and bioanalytical chemistry*, 383(7-8), 1119-1126.

- Cao, G. Q., Chen, Z. L., y Song, Q. J. (2008). "Analysis of the photodegradation products of triclosan and the safety study of related daily-used chemical products" [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 8, 018.
- Clark, L. G., Londoño, X., y Ruiz-Sanchez, E. (2015). "Bamboo taxonomy and hábitat". In Bamboo (pp. 1-30). Springer International Publishing.
- Coogan, M. A., Edziyie, R. E., La Point, T. W., y Venables, B. J. (2007). "Algal bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyl-triclosan in a North Texas wastewater treatment plant receiving stream". Chemosphere, 67(10), 1911-1918.
- Crini, G., y Badot, P. M. (2008). "Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literatura". Progress in polymer science, 33(4), 399-447.
- Chalew, T. E., y Halden, R. U. (2009). "Environmental exposure of aquatic and terrestrial biota to triclosan and triclocarban". JAWRA Journal of the American Water Resources Association, 45(1), 4-13.
- Chen, X., Richard, J., Liu, Y., Dopp, E., Tuerk, J., y Bester, K. (2012). "Ozonation products of triclosan in advanced wastewater treatment". Water research, 46(7), 2247-2256.
- Cheung, A. W., Chan, C. L., Lau, K. S., Allen, S. J., & McKay, G. (2017). "Production of high surface area-activated carbons from waste bamboo scaffolding". HKIE Transactions, 24(3), 133-140.

Chiluiza, C. I., & Hernández, J. P. (2009). *Elaboración de papel artesanal de caña guadua (Guadua angustifolia K). Escuela Politécnica Nacional. Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria. Ecuador.*

Da Silva, A. K., Amador, J., Cherchi, C., Miller, S. M., Morse, A. N., Pellegrin, M. L., y Wells, M. J. (2013). "Emerging pollutants—part I: occurrence, fate and transport". *Water Environment Research*, 85(10), 1978-2021.

Das, S. (2014). "Characterization of activated carbon of coconut shell, rice husk and Karanja oil cake" (Doctoral dissertation).

Dávila, J. L., Galeas, S., Guerrero, V. H., Pontón, P., Rosas, N. M., Sotomayor, V., y Valdivieso, C. (2011). "Nuevos materiales: aplicaciones estructurales e industriales". Primera Edición, Quito, Ecuador.

De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M. y Notarnicola, M. (2016). "Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review". *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10-40.

El-Sayed, A. A., Salama, M., El-Rafie, M. H., y Emam, H. E. (2017). "Modified Rice Straw as a Template in Syntheses of Nano TiO₂ Loaded on Wool Fibers for Wastewater Treatment". *Journal of Natural Fibers*, 14(2), 297-309.

Esteves, B., Cruz-Lopes, L., Figueirinha, A., de Lemos, L. T., Ferreira, J., Pereira, H. y Domingos, I. (2017). "Heat-treated wood as chromium adsorption material". *European Journal of Wood and Wood Products*, 1-7.

Fouseki, M. M., Damianakos, H., Karikas, G. A., Roussakis, C., Gupta, M. P., y Chinou, I. (2016). "Chemical constituents from *Cordia alliodora* and *C. colloccoca* (Boraginaceae) and their biological activities". *Fitoterapia*, 115, 9-14.

- Soler, G. (2009). "Nanotecnología: el desafío del siglo XXI". Buenos Aires, Argentina: Eudeba.
- Gadd, G. M. (2009). "Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment". Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 84(1), 13-28.
- Guerfali, M., Ayadi, I., Belhassen, A., Gargouri, A., y Belghith, H. (2018). "Single cell oil production by *Trichosporon cutaneum* and lignocellulosic residues bioconversion for biodiesel synthesis". Process Safety and Environmental Protection, 113, 292-304.
- Ibhadon, A. O., y Fitzpatrick, P. (2013). "Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications". Catalysts, 3(1), 189-218.
- International Trade Administration Office of Health and Consumer Goods (ITA). (2010). Pharmaceutical Industry Profile. Trade. <http://ita.doc.gov/td/health/PharmaceuticalIndustryProfile2010.pdf>
- Jiang, K. J., Kitamura, T., Wada, Y. y Yanagida, S. (2003). "Pore size distribution and porosities of nano-TiO₂ films made by using cellulosic thickener and their influence on performance of dye-sensitized solar cells". Bulletin of the Chemical Society of Japan, 76(12), 2415-2418.
- Kanna, M., Wongnawa, S., Buddee, S., Dilokkhunakul, K. y Pinpithak, P. (2010). "Amorphous titanium dioxide: a recyclable dye remover for water treatment". Journal of sol-gel science and technology, 53(2), 162-170.
- Katsigiannis, A., Noutsopoulos, C., Mantziaras, J., y Gioldasi, M. (2015). "Removal of emerging pollutants through granular activated carbón". Chemical Engineering Journal, 280, 49-57.

- Kaur, H., Bansiwala, A., Hippargi, G. y Pophali, G. R. (2017). "Effect of hydrophobicity of pharmaceuticals and personal care products for adsorption on activated carbon: Adsorption isotherms, kinetics and mechanism". *Environmental Science and Pollution Research*, 1-13.
- Khan, A. S., Man, Z., Bustam, M. A., Nasrullah, A., Ullah, Z., Sarwono, A. y Muhammad, N. (2018). "Efficient conversion of lignocellulosic biomass to levulinic acid using acidic ionic liquids". *Carbohydrate polymers*, 181, 208-214.
- Kresnadipayana, D., Wahyuni, E. T. y Santosa, S. J. (2017, January). Preparation of TiO₂ photocatalyst with the matrix of palm wood (*Arenga pinnata*) waste in the photodegradation of batik wastewater. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 795, No. 1, p. 012064). IOP Publishing.
- Krishnani, K. K., Meng, X., Christodoulatos, C. y Boddu, V. M. (2008). Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1222-1234.
- Kumar, K. S., Priya, S. M., Peck, A. M., y Sajwan, K. S. (2010). "Mass loadings of triclosan and triclocarbon from four wastewater treatment plants to three rivers and landfill in Savannah, Georgia, USA". *Archives of environmental contamination and toxicology*, 58(2), 275-285.
- Lawrence, J. R., Zhu, B., Swerhone, G. D., Roy, J., Tumber, V., Waiser, M. J., y Korber, D. R. (2012). "Molecular and microscopic assessment of the effects of caffeine, acetaminophen, diclofenac, and their mixtures on river biofilm communities". *Environmental toxicology and chemistry*, 31(3), 508-517.
- Lee, Y., Gerrity, D., Lee, M., Bogeat, A. E., Salhi, E., Gamage, S. y Von Gunten, U. (2013). Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal

wastewater effluents: use of kinetic and water specific information. Environmental science & technology, 47(11), 5872-5881.

Leiker, T. J., Abney, S. R., Goodbred, S. L., y Rosen, M. R. (2009). "Identification of methyl triclosan and halogenated analogues in male common carp (*Cyprinus carpio*) from Las Vegas Bay and semipermeable membrane devices from Las Vegas Wash, Nevada". Science of the total environment, 407(6), 2102-2114.

Li, X. (2004). "Physical, chemical, and mechanical properties of bamboo and its utilization potential for fiberboard manufacturing". Universidad Estatal de Luisiana, Luisiana, EEUU.

Liu, H., Cao, X., Liu, G., Wang, Y., Zhang, N., Li, T., & Tough, R. (2013). Photoelectrocatalytic degradation of triclosan on TiO₂ nanotube arrays and toxicity change. Chemosphere, 93(1), 160-165.

Luo, Y. B., Wang, X. L., Xu, D. Y., y Wang, Y. Z. (2009). "Preparation and characterization of poly (lactic acid)-grafted TiO₂ nanoparticles with improved dispersions". Applied Surface Science, 255(15), 6795-6801.

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., y Wang, X. C. (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, 619-641.

Manoli, K., Nakhla, G., Feng, M., Sharma, V. K., y Ray, A. K. (2017). "Silica gel-enhanced oxidation of caffeine by ferrate (VI)". Chemical Engineering Journal.

Marques, R. R., Sampaio, M. J., Carrapiço, P. M., Silva, C. G., Morales-Torres, S., Dražić, G., y Silva, A. M. (2013). "Photocatalytic degradation of caffeine:

Developing solutions for emerging pollutants". *Catalysis today*, 209, 108-115.

Martínez, S., Morales-Mejía, J. C., Hernández, P. P., Santiago, L., & Almanza, R. (2014). Solar photocatalytic oxidation of Triclosan with TiO₂ immobilized on volcanic porous stones on a CPC pilot scale reactor. *Energy Procedia*, 57, 3014-3020.

Medina, E. C., Hinojos, A. M. G., & Rodríguez, A. V. (2011). Estudio de la remoción del colorante azul de metileno empleando la biomasa de la *Morinda citrocifolia* L. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, México.

Meneghel, A. P., Gonçalves, A. C., Tarley, C. R. T., Stangarlin, J. R., Rubio, F., y Nacke, H. (2014). "Studies of Pb²⁺ adsorption by *Moringa oleifera* Lam. seeds from an aqueous medium in a batch system". *Water Science and Technology*, 69(1), 163-169.

Miralles-Cuevas, S., Darowna, D., Wanag, A., Mozia, S., Malato, S., y Oller, I. (2017). "Comparison of UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻, solar/Fe (II)/H₂O₂ and solar/Fe (II)/S₂O₈²⁻ at pilot plant scale for the elimination of micro-contaminants in natural water: An economic assessment". *Chemical Engineering Journal*, 310, 514-524.

Montaño, H. F. (2014). "Producción de bioetanol a partir de material lignocelulósico de *moringa oleífera*". Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Colombia.

Montaseri, H., y Forbes, P. B. (2016). "A review of monitoring methods for triclosan and its occurrence in aquatic environments". *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 85, 221-231.

- Moore, M. T., Greenway, S. L., Farris, J. L., y Guerra, B. (2008). "Assessing caffeine as an emerging environmental concern using conventional approaches". Archives of environmental contamination and toxicology, 54(1), 31-35.
- Moro, T. R., Henrique, F. R., Malucelli, L. C., de Oliveira, C. M. R., da Silva Carvalho Filho, M. A., y de Vasconcelos, E. C. (2017). "Adsorption of pharmaceuticals in water through lignocellulosic fibers synergism". Chemosphere, 171, 57-65.
- Muñoz, J., Celerino, M., Reyes, K., Gómez, R., Torres, M. (2011). "Determinación y cuantificación de ácido acetil salicílico y cafeína en tabletas de 'cafiaspirina' de bayer por espectrofotometría en la región ultravioleta". Xochimilco, México.
- Murashov, V., y Howard, J. (Eds.). (2011). "Nanotechnology standards". Estados Unidos: Springer Science & Business Media.
- Nassef, M., Matsumoto, S., Seki, M., Khalil, F., Kang, I. J., Shimasaki, Y., y Honjo, T. (2010). "Acute effects of triclosan, diclofenac and carbamazepine on feeding performance of Japanese medaka fish (*Oryzias latipes*)". Chemosphere, 80(9), 1095-1100.
- Nawrot, P., Jordan, S., Eastwood, J., Rotstein, J., Hugenholtz, A., y Feeley, M. (2003). "Effects of caffeine on human health". Food Additives & Contaminants, 20(1), 1-30.
- Nethaji, S., Sivasamy, A., Kumar, R. V., y Mandal, A. B. (2013). Preparation of char from lotus seed biomass and the exploration of its dye removal capacity through batch and column adsorption studies. Environmental Science and Pollution Research, 20(6), 3670-3678.

- NICNAS. (2009). "Priority existing chemical assessment report no. 30". National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme, Department of Health and Ageing, Australian Government, Sydney, Australia.
- Organization for Economic Co-operation and Development – OECD (2010). "Test No. 487: In Vitro Mammalian Cell Micronucleus Test". OECD Publishing, Paris.
- Pholosi, A., Ofomaja, A. E, y Naidoo, E. B. (2013). "Effect of chemical extractants on the biosorptive properties of pine cone powder: influence on lead (II) removal mechanism". Journal of Saudi Chemical Society, 17(1), 77-86.
- Pires, A., Almeida, Â., Calisto, V., Schneider, R. J., Esteves, V. I., Wrona, F. J., y Freitas, R. (2016). "Long-term exposure of polychaetes to caffeine: Biochemical alterations induced in *Diopatra neapolitana* and *Arenicola marina*". Environmental Pollution, 214, 456-463.
- Posom, J., y Sirisomboon, P. (2017). "Evaluation of the higher heating value, volatile matter, fixed carbon and ash content of ground bamboo using near infrared spectroscopy". Journal of Near Infrared Spectroscopy, 25(5), 301-310.
- Qiao, S. Z., Liu, J., y Lu, G. Q. M. (2011). "Synthetic chemistry of nanomaterials". Modern Inorganic Synthetic Chemistry (pp. 479-506).
- Ramimoghadam, D., Bagheri, S., & Abd Hamid, S. B. (2014). Biotemplated synthesis of anatase titanium dioxide nanoparticles via lignocellulosic waste material. BioMed research international, 2014.
- Rao, J., Bao, L., Wang, B., Fan, M. y Feo, L. (2018). "Plasma surface modification and bonding enhancement for bamboo composites". Composites Part B: Engineering, 138, 157-167.

- Raut, S. A., y Angus, R. A. (2010). "Triclosan has endocrine-disrupting effects in male western mosquitofish, *Gambusia affinis*". *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(6), 1287-1291.
- Sabín, C. A. (2014). "Estudio de las posibles zonas de introducción de la *Moringa oleifera* Lam. en la Península Ibérica, Islas Baleares e Islas Canarias". UPM, Madrid, España.
- SCCS (2010). "Opinion on triclosan – antimicrobial resistance". *Scientific Committee on Consumer Safety*. p. 1-56.
- Sharipova, A. A., Aidarova, S. B., Bekturganova, N. E., Tleuova, A., Schenderlein, M., Lygina, O., Lyubchik, S., y Miller, R. (2016). "Triclosan as model system for the adsorption on recycled adsorbent materials". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 505, 193-196.
- Shukla, A., Zhang, Y. H., Dubey, P., Margrave, J. L., y Shukla, S. S. (2002). "The role of sawdust in the removal of unwanted materials from wáter". *Journal of Hazardous Materials*, 95(1), 137-152.
- Skoog, D., Holler, F., y Nieman, T. (2001) "Principios de Análisis Instrumental". Madrid, España: McGraw-Hill.
- Sriprang, P., Wongnawa, S. y Sirichote, O. (2014). Amorphous titanium dioxide as an adsorbent for dye polluted water and its recyclability. *Journal of sol-gel science and technology*, 71(1), 86-95.
- Suárez, S., Carballa, M., Omil, F., y Lema, J. M. (2008). "How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters?". *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(2), 125-138.

- Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., & Fan, Q. (2010). "Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China". Water research, 44(2), 417-426.
- Tenorio, E., Núñez, E., & Guzmán, R. (2008). "Validación de la aplicación de la semilla de *Moringa oleífera* producida en el sur de Honduras como coagulante natural del agua destinada a consumo humano en la Región del Yeguaré, Honduras". Francisco Morazán, Honduras.
- Teoh, W. Y., Scott, J. A., y Amal, R. (2012). "Progress in heterogeneous photocatalysis: from classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors". The journal of physical chemistry letters, 3(5), 629-639.
- Theron, J., Walker, J. A., y Cloete, T. E. (2008). "Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities". Critical reviews in microbiology, 34(1), 43-69.
- Tohidi, F., & Cai, Z. (2016). Adsorption isotherms and kinetics for the removal of triclosan and methyl triclosan from wastewater using inactivated dried sludge. Process Biochemistry, 51(8), 1069-1077.
- Tominaga, F.K., Boiani, N.F., Granieri, R.I., y Borrelly, S.I. (2015). "Ecotoxicological study of pharmaceutical mixture in water solution and its treatability". International Nuclear Atlantic Conference - Inac 2015 São Paulo, Sp, Brazil, October 4-9.
- Vlachogianni, T., y Valavanidis, A. (2013). "Pharmaceuticals and Personal Care Products As Contaminants in the Aquatic Environment". PHARMAKEFTIKI 25(1):16-23.

- Wang, J., Sun, Y., Jiang, H., y Feng, J. (2017). "Removal of caffeine from water by combining dielectric barrier discharge (DBD) plasma with goethite". Journal of Saudi Chemical Society, 21(5), 545-557.
- Wartelle, L. H., y Marshall, W. E. (2001). "Nutshells as granular activated carbons: physical, chemical and adsorptive properties". Journal of chemical technology and biotechnology, 76(5), 451-455.
- Wee, S. Y., y Aris, A. Z. (2017). "Endocrine disrupting compounds in drinking water supply system and human health risk implication". Environment International.
- Winthachai, S., Vaithanomsat, P., y Punsuvon, V. (2015). "Determination of Oil, Fatty Acid, Tocopherol and Antioxidant Properties of Moringa oleifera Seed Oil Varieties for Commercial Plantation". Asian Journal of Chemistry, 27(9), 3507.
- Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K. H., Kwon, E. E., y Tsang, Y. F. (2017). "Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review". Science of the Total Environment, 596, 303-320.
- Yean, S., Cong, L., Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Yu, W. W., Kan, A. T. y Tomson, M. B. (2005). "Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate". Journal of Materials Research, 20(12), 3255-3264.
- Ying, G. G., Yu, X. Y., y Kookana, R. S. (2007). "Biological degradation of triclocarban and triclosan in a soil under aerobic and anaerobic conditions and comparison with environmental fate modelling". Environmental Pollution, 150(3), 300-305.

- Zarrelli, A., DellaGreca, M., Iesce, M. R., Lavorgna, M., Temussi, F., Schiavone, L., y Isidori, M. (2014). "Ecotoxicological evaluation of caffeine and its derivatives from a simulated chlorination step". Science of The Total Environment, 470, 453-458.
- Zegong, L., Kicki, J., Xinzhu, H., Shujie, Y., Guanglong, D. y Sobczyk, E. (2010). "Mine safety and efficient exploitation facing challenges of the 21st century". S.I: CRC Press.
- Zhang, Y., Hou, Q., Xu, W., Qin, M., Fu, Y., Wang, Z. y Xu, C. (2017). "Revealing the structure of bamboo lignin obtained by formic acid delignification at different pressure levels". Industrial Crops and Products, 108, 864-871.
- Żółtowska-Aksamitowska, S., Bartczak, P., Zembrzuska, J., y Jesionowski, T. (2018). "Removal of hazardous non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solutions by biosorbent based on chitin and lignin". Science of The Total Environment, 612, 1223-1233.

ANEXOS

ANEXO I. IMPREGNACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

AI.1 ACONDICIONAMIENTO DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS DE MORINGA, BAMBÚ Y LAUREL

La figura Al.1 muestra el procedimiento seguido para el acondicionamiento de los residuos lignocelulósicos y los equipos utilizados.

Figura Al. 1 Esquema fotográfico del acondicionamiento de los residuos lignocelulósicos



Elaboración: León Gonzalo

AI.2 OBTENCIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

La figura AI.2 muestra el procedimiento seguido para obtener el material compuesto de residuos lignocelulósicos y NP-TiO₂, mediante la técnica de impregnación en húmedo, además se detallan los equipos utilizados.

Figura AI. 2 Esquema fotográfico de la impregnación de NP-TiO₂ en los residuos lignocelulósicos



Elaboración: León Gonzalo

AI.3 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE EXTRACTIVOS EN AGUA DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS

La figura AI.3 muestra el registro fotográfico del ensayo de determinación de extractivos en agua presentes en los residuos lignocelulósicos.

Figura AI. 3 Registro fotográfico del ensayo de determinación de extractivos en agua



a) Digestión de la muestra con agua; b) Filtración y lavado con agua caliente; c) secado de la muestra en la estufa

Elaboración: León Gonzalo

AI.4 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE EXTRACTIVOS EN ETANOL-TOLUENO DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS

La figura AI.4 muestra el registro fotográfico del ensayo de determinación de extractivos en etanol-tolueno presentes en los residuos lignocelulósicos

Figura AI. 4 Registro fotográfico del ensayo de determinación de extractivos en etanol-tolueno



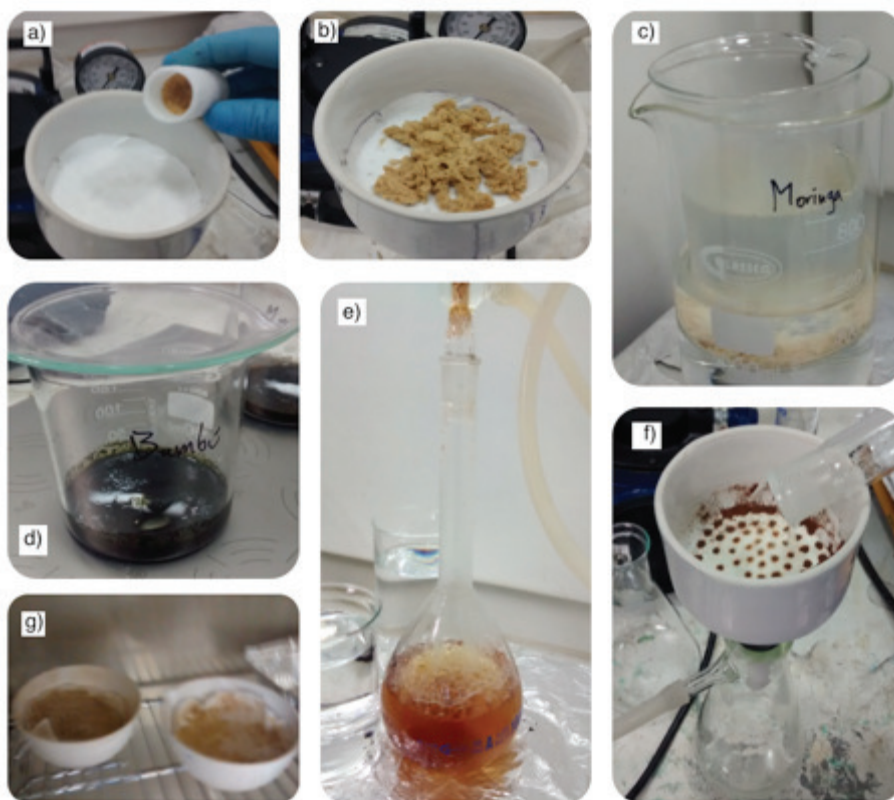
a) Extracción en el equipo Soxhlet; b) Detalle del cartucho de extracción; c) Extracto secado

Elaboración: León Gonzalo

AI.5 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE LIGNINA EN LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS

La figura AI.5 muestra el registro fotográfico del ensayo de determinación del contenido de lignina presente en los residuos lignocelulósicos

Figura AI. 5 Registro fotográfico del ensayo de determinación del contenido de lignina



a) Filtración del contenido del cartucho después de la extracción; b) Lavado y filtración con etanol para remover el tolueno sobrante; c) Extracción en agua; d) Tratamiento de la muestra con ácido sulfúrico concentrado; e) Digestión de la muestra con ácido diluido; f) filtración y lavado del precipitado sobrante de la digestión.

Elaboración: León Gonzalo

AL.6 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HEMICELULOSA EN LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS

La figura Al.6 muestra el registro fotográfico del ensayo de determinación del contenido de hemicelulosa presente en los residuos lignocelulósicos.

Figura Al. 6 Registro fotográfico del ensayo de determinación del contenido de hemicelulosa presente en los residuos lignocelulósicos



a) Extracción de la muestra con solución álcali; b) Filtrado y lavado de la muestra;
c) Lavado con ácido acético; d) Secado en la estufa

Elaboración: León Gonzalo

ANEXO II. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE

AII.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ANÁLISIS PRÓXIMAL DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS

En las siguientes tablas se muestran los resultados de los análisis de composición química realizados en los residuos lignocelulósicos de laurel, bambú y moringa.

El contenido de humedad se muestra en la tabla AII.1.

Tabla AII.1 Contenido de humedad de los residuos lignocelulósicos

<i>Material</i>	<i>Muestra</i>	<i>Peso húmedo (g)</i>	<i>Peso seco (g)</i>	<i>Humedad (%)</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación estándar</i>
<i>Moringa</i>	1	2,09270	1,9796	5,7133	5,5297	0,1705
	2	2,00800	1,9034	5,4954		
	3	2,16740	2,0559	5,4234		
	4	2,03820	1,9336	5,4096		
	5	2,03200	1,9272	5,4379		
	6	2,00230	1,8931	5,7683		
	7	2,07180	1,9675	5,3011		
	8	2,03250	1,9231	5,6887		
<i>Bambú</i>	1	2,0571	1,9235	6,9457	6,7270	0,1821
	2	2,0421	1,916	6,5814		
	3	2,0984	1,9696	6,5394		
	4	2,0686	1,9346	6,9265		
	5	2,0271	1,9004	6,6670		
	6	2,0721	1,9379	6,9250		
	7	2,0370	1,9088	6,7163		
	8	2,0569	1,9311	6,5144		

Tabla AII.1 (continuación)

<i>Material</i>	<i>Muestra</i>	Peso húmedo (g)	Peso seco (g)	Humedad (%)	Promedio	Desviación estándar
<i>Laurel</i>	1	2,03370	1,8552	9,6216	9,5758	0,1001
	2	2,0876	1,9067	9,4876		
	3	2,0571	1,8784	9,5134		
	4	2,0335	1,8529	9,7469		
	5	2,0234	1,8482	9,4795		
	6	2,0298	1,8512	9,6478		
	7	2,0618	1,8833	9,4780		
	8	2,0557	1,8751	9,6315		

Elaboración: León Gonzalo

El contenido de componentes extractivos en etanol-tolueno de los residuos lignocelulósicos de laurel, bambú y moringa se muestra en la tabla AII.2.

Tabla AII.2 Contenido de extractivos en etanol-tolueno de los residuos lignocelulósicos

<i>Material</i>	<i>Muestra</i>	<i>Peso inicial (g)</i>	<i>Peso seco (g)</i>	<i>Peso extracto (g)</i>	<i>Extractivos etanol-tolueno (%)</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación estándar</i>
<i>Moringa</i>	1	2,1252	2,0026	0,5424	27,0846	27,1012	0,0235
	2	2,1250	2,0031	0,5432	27,1178		
<i>Bambú</i>	1	2,1449	1,9889	0,1399	7,0339	7,0261	0,0111
	2	2,1452	1,9877	0,1395	7,0182		
<i>Laurel</i>	1	2,1376	1,9340	0,0461	2,3837	2,3480	0,0505
	2	2,1157	1,9158	0,0443	2,3123		

Elaboración: León Gonzalo

El contenido de componentes extractivos en agua de los residuos lignocelulósicos de moringa, laurel y bambú se muestra en la tabla All.3.

Tabla All.3 Contenido de extractivos en agua de los residuos lignocelulósicos

<i>Material</i>	<i>Muestra</i>	<i>Peso inicial (g)</i>	<i>Peso seco (g)</i>	<i>Peso extracto (g)</i>	<i>Extractivos en agua (%)</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación estándar</i>
Moringa	1	2,0023	1,8931	1,1318	40,2145	39,9773	0,3354
	2	2,0019	1,8933	1,1409	39,7401		
Bambú	1	2,0476	1,9088	1,818	4,7569	4,7892	0,0457
	2	2,0482	1,9081	1,8161	4,8216		
Laurel	1	2,0018	1,8277	1,7821	2,4949	2,6373	0,2014
	2	2,0041	1,8311	1,7802	2,7797		

Elaboración: León Gonzalo

El contenido de materia volátil presente en los residuos lignocelulósicos de moringa, laurel y bambú se muestra en la tabla All.4.

Tabla All. 4 Contenido de materia volátil presente en los residuos lignocelulósicos

<i>Muestra</i>	<i>Peso crisol (g)</i>	<i>Peso crisol + muestra (g)</i>	<i>Peso final (g)</i>	<i>Masa perdida (%)</i>	<i>Materia volátil (%)</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación estándar</i>
Moringa							
1	55,2657	56,3212	55,4010	87,1814	81,6517	81,5318	0,1695
2	56,1281	57,1777	56,3232	81,4120	81,4120		
Bambú							
1	53,4173	54,4451	53,5093	91,0488	84,3219	84,2101	0,1580
2	53,9214	54,9540	54,0856	84,0984	84,0984		
Laurel							
1	54,5687	55,6361	54,7763	80,5509	70,9751	71,0595	0,1194
2	53,6711	54,7149	53,9723	71,1439	71,1439		

Elaboración: León Gonzalo

El contenido de cenizas de los residuos lignocelulósicos de moringa, laurel y bambú se muestra en la tabla AII.5.

Tabla AII. 5 Contenido de cenizas de los residuos lignocelulósicos

<i>Muestra</i>	<i>Peso inicial (g)</i>	<i>Peso seco (g)</i>	<i>Humedad (%)</i>	<i>Peso cenizas (g)</i>	<i>Cenizas (%)</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación estándar</i>
Moringa							
1	2,0718	1,9675	5,3011	0,1021	5,1893	5,2504	0,0864
2	2,0081	1,9034	5,5007	0,1011	5,3115		
Bambú							
1	2,0271	1,9004	6,6670	0,0435	2,2890	2,2067	0,1163
2	2,0686	1,9346	6,9265	0,0411	2,1245		
Laurel							
1	2,0572	1,8784	9,5187	0,0256	1,3629	1,3774	0,0206
2	2,0556	1,8751	9,6262	0,0261	1,3919		

Elaboración: León Gonzalo

El contenido de hemicelulosa presente en los residuos lignocelulósicos de moringa, laurel y bambú se muestra en la tabla AII.6.

Tabla AII. 6 Contenido de hemicelulosa presente en los residuos lignocelulósicos

<i>Muestra</i>	<i>Peso inicial (g)</i>	<i>Peso seco (g)</i>	<i>Humedad (%)</i>	<i>Peso extracto (g)</i>	<i>Hemicelulosa (%)</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación estándar</i>
Moringa							
1	2,0382	1,9336	5,4096	0,2367	12,2414	12,2202	0,0300
2	2,0320	1,9272	5,4379	0,2351	12,1990		
Bambú							
1	2,0873	1,9383	7,6871	1,4919	23,0305	22,9335	0,1372
2	2,0568	1,9101	7,6802	1,4739	22,8365		
Laurel							
1	2,0336	1,8529	9,7523	1,6172	12,7206	12,7504	0,0422
2	2,0338	1,8552	9,6270	1,6181	12,7803		

Elaboración: León Gonzalo

El contenido de lignina presente en los residuos lignocelulósicos de moringa, laurel y bambú se muestra en la tabla AII.7.

Tabla AII. 7 Contenido de lignina presente en los residuos lignocelulósicos

<i>Muestra</i>	<i>Peso inicial (g)</i>	<i>Peso seco (g)</i>	<i>Humedad (%)</i>	<i>Peso lignina (g)</i>	<i>Lignina (%)</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación estándar</i>
<i>Moringa</i>							
1	2,1252	2,0026	5,7683	0,0983	4,9086	4,8031	0,1491
2	2,1250	2,0031	5,7360	0,0941	4,6977		
<i>Bambú</i>							
1	2,1449	1,9889	7,2716	0,4767	23,9676	24,0254	0,0817
2	2,1452	1,9877	7,3424	0,4787	24,0832		
<i>Laurel</i>							
1	2,1376	1,9340	9,5256	0,6269	32,4150	32,5374	0,1731
2	2,1157	1,9158	9,4479	0,6257	32,6598		

Elaboración: León Gonzalo

ANEXO III. ENSAYOS DE ADSORCIÓN

AIII.1 MEDICIONES REALIZADAS PARA LA OBTENCIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN

La tabla AIII.1 muestra las mediciones realizadas para la obtención de la curva de calibración de cafeína y la tabla AIII.2 para el triclosán.

Tabla AIII. 1 Mediciones de absorbancia de cafeína

	Concentración (ppm)	0,5	1	2	3	4	5
Absorbancia	Medición 1	0,029	0,061	0,131	0,201	0,264	0,328
	Medición 2	0,033	0,064	0,108	0,158	0,208	0,244
	Medición 3	0,028	0,052	0,09	0,138	0,197	0,231
	Medición 4	0,029	0,061	0,10	0,161	0,199	0,250
	Medición 5	0,020	0,039	0,091	0,145	0,184	0,224
	Medición 6	0,023	0,052	0,098	0,142	0,193	0,241
	Promedio	0,027	0,055	0,103	0,158	0,208	0,253
	Desviación estándar	0,005	0,009	0,015	0,023	0,029	0,038

Longitud de onda = 273 nm.

Elaboración: León Gonzalo

Tabla AIII.2 Mediciones de absorbancia de cafeína

	Concentración (ppm)	0,5	1	2	3	4	5
Absorbancia	Medición 1	0,017	0,023	0,026	0,054	0,049	0,07
	Medición 2	0,009	0,017	0,033	0,048	0,059	0,078
	Medición 3	0,008	0,020	0,033	0,052	0,046	0,059
	Medición 4	0,007	0,015	0,027	0,057	0,044	0,064
	Medición 5	0,016	0,043	0,073	0,077	0,114	0,130
	Medición 6	0,005	0,014	0,020	0,047	0,053	0,074
	Medición 7	0,019	0,027	0,039	0,055	0,066	0,080
	Medición 8	0,007	0,015	0,019	0,032	0,055	0,073
	Medición 9	0,013	0,028	0,051	0,056	0,066	0,078
	Medición 10	0,007	0,023	0,034	0,049	0,068	0,073
	Medición 11	0,003	0,008	0,018	0,028	0,046	0,055
	Promedio	0,010	0,021	0,034	0,050	0,061	0,076
Desviación estándar	0,005	0,009	0,016	0,013	0,020	0,020	

Longitud de onda = 280 nm.

Elaboración: León Gonzalo

AIII.2 EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO EN LA ADSORCIÓN DE CAFEÍNA

La Tabla AIII.3 contiene los datos obtenidos al evaluar el efecto del tiempo de contacto en la adsorción de cafeína utilizando residuos lignocelulósicos modificados con NP-TiO₂ en tres distintos tamaños de partícula.

Tabla AIII.3 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de cafeína

<i>Material compuesto</i>	<i>Tamaño de partícula (μm)</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>Absorbancia Promedio</i>	<i>Concentración (ppm)</i>	<i>Remoción (%)</i>
<i>Bambú</i>	45	15	0,0589	1,0990	0,18
		30	0,0500	0,9228	16,19
		45	0,0350	0,6257	43,17
		60	0,0200	0,3287	70,14
		120	0,0079	0,0891	91,91
		180	0,0050	0,0317	97,12
		240	0,0045	0,0218	98,02
	75	15	0,0570	1,0614	3,60
		30	0,0460	0,8436	23,38
		45	0,0390	0,7050	35,97
		60	0,0301	0,5287	51,98
		120	0,0130	0,1901	82,73
		180	0,0070	0,0713	93,53
		240	0,0048	0,0277	97,48
	149	15	0,0590	1,1010	0,00
		30	0,0470	0,8634	21,58
		45	0,0300	0,5267	52,16
		60	0,0210	0,3485	68,35
		120	0,0120	0,1703	84,53
		180	0,0080	0,0911	91,73
		240	0,0050	0,0317	97,12
<i>Laurel</i>	45	15	0,0570	1,0614	1,83
		30	0,0450	0,8238	23,81
		45	0,0330	0,5861	45,79
		60	0,0240	0,4079	62,27
		120	0,0080	0,0911	91,58
		180	0,0049	0,0297	97,25
		240	0,0040	0,0119	98,90
	75	15	0,0579	1,0792	0,18
		30	0,0490	0,9030	16,48
		45	0,0360	0,6455	40,29
		60	0,0230	0,3881	64,10
		120	0,0120	0,1703	84,25
		180	0,0050	0,0317	97,07
		240	0,0044	0,0198	98,17

Tabla AIII.3 (continuación)

<i>Material compuesto</i>	<i>Tamaño de partícula (μm)</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>Absorbancia Promedio</i>	<i>Concentración (ppm)</i>	<i>Remoción (%)</i>
<i>Laurel</i>	149	15	0,0580	1,0812	0,00
		30	0,0500	0,9228	14,65
		45	0,0350	0,6257	42,12
		60	0,0200	0,3287	69,60
		120	0,0116	0,1624	84,98
		180	0,0060	0,0515	95,24
		240	0,0048	0,0277	97,44
<i>Moringa</i>	45	15	0,0545	1,0119	4,66
		30	0,0500	0,9228	13,06
		45	0,0430	0,7842	26,12
		60	0,0369	0,6634	37,50
		120	0,0254	0,4356	58,96
		180	0,0125	0,1802	83,02
		240	0,0112	0,1545	85,45
	75	15	0,0547	1,0158	4,29
		30	0,0467	0,8574	19,22
		45	0,0408	0,7406	30,22
		60	0,0370	0,6653	37,31
		120	0,0278	0,4832	54,48
		180	0,0141	0,2119	80,04
		240	0,0124	0,1782	83,21
	149	15	0,0551	1,0238	3,54
		30	0,0512	0,9465	10,82
		45	0,0411	0,7465	29,66
		60	0,0389	0,7030	33,77
		120	0,0276	0,4792	54,85
		180	0,0153	0,2356	77,80
		240	0,0137	0,2040	80,78

Elaboración: León Gonzalo

AIII.3 EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO EN LA ADSORCIÓN DE TRICLOSÁN

La Tabla AIII.4 contiene los datos obtenidos al evaluar el efecto del tiempo de contacto en la adsorción de triclosán utilizando residuos lignocelulósicos modificados con NP-TiO₂ en tres distintos tamaños de partícula.

Tabla AIII.4 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de triclosán

<i>Material compuesto</i>	<i>Tamaño de partícula (μm)</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>Absorbancia Promedio</i>	<i>Concentración (ppm)</i>	<i>Remoción (%)</i>
<i>Bambú</i>	45	15	0,0170	1,00	6,94
		30	0,0130	0,70	34,72
		45	0,0100	0,48	55,56
		60	0,0080	0,33	69,44
		120	0,0045	0,07	93,75
		180	0,0037	0,01	99,31
		240	0,0037	0,01	99,31
	75	15	0,0171	1,01	6,25
		30	0,0131	0,71	34,03
		45	0,0090	0,40	62,50
		60	0,0060	0,18	83,33
		120	0,0046	0,07	93,06
		180	0,0040	0,03	97,22
		240	0,0038	0,01	98,61
	149	15	0,0180	1,07	0,00
		30	0,0173	1,02	4,86
		45	0,0140	0,78	27,78
		60	0,0095	0,44	59,03
		120	0,0050	0,10	90,28
		180	0,0042	0,04	95,83
		240	0,0039	0,02	97,92
<i>Laurel</i>	45	15	0,0170	1,0000	0,00
		30	0,0130	0,7015	29,85
		45	0,0090	0,4030	59,70
		60	0,0060	0,1791	82,09
		120	0,0039	0,0224	97,76
		180	0,0038	0,0149	98,51
		240	0,0011	0,0000	100,00
	75	15	0,0160	0,9254	7,46
		30	0,0140	0,7761	22,39
		45	0,0120	0,6269	37,31
		60	0,0100	0,4776	52,24
		120	0,0055	0,1418	85,82
		180	0,0040	0,0299	97,01
		240	0,0037	0,0075	99,25

Tabla AIII.4 (continuación)

<i>Material compuesto</i>	<i>Tamaño de partícula (μm)</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>Absorbancia Promedio</i>	<i>Concentración (ppm)</i>	<i>Remoción (%)</i>
<i>Laurel</i>	149	15	0,0170	1,0000	0,00
		30	0,0130	0,7015	29,85
		45	0,0090	0,4030	59,70
		60	0,0060	0,1791	82,09
		120	0,0045	0,0672	93,28
		180	0,0039	0,0224	97,76
		240	0,0038	0,0149	98,51
<i>Moringa</i>	45	15	0,0172	1,0149	2,16
		30	0,0143	0,7985	23,02
		45	0,0124	0,6567	36,69
		60	0,0098	0,4627	55,40
		120	0,0076	0,2985	71,22
		180	0,0051	0,1119	89,21
		240	0,0049	0,0970	90,65
	75	15	0,0173	1,0224	1,44
		30	0,0145	0,8134	21,58
		45	0,0125	0,6642	35,97
		60	0,0119	0,6194	40,29
		120	0,0079	0,3209	69,06
		180	0,0054	0,1343	87,05
		240	0,0053	0,1269	87,77
	149	15	0,0173	1,0224	1,44
		30	0,0145	0,8134	21,58
		45	0,0125	0,6642	35,97
		60	0,0119	0,6194	40,29
		120	0,0079	0,3209	69,06
		180	0,0054	0,1343	87,05
		240	0,0053	0,1269	87,77

Elaboración: León Gonzalo

AIII.4 EFECTO DE LA DOSIS DE MATERIAL COMPUESTO EN LA ADSORCIÓN DE CAFEÍNA

La Tabla AIII.5 contiene los datos obtenidos al evaluar el efecto de la dosis de material adsorbente en la adsorción de cafeína utilizando residuos lignocelulósicos modificados con NP-TiO₂ en tres distintos tamaños de partícula.

Tabla AIII.5 Efecto de la dosis de material compuesto en la adsorción de cafeína

<i>Material</i>	<i>Tamaño de partícula (μm)</i>	<i>Dosis (g.L⁻¹)</i>	<i>Abs. Promedio</i>	<i>Concentración (ppm)</i>	<i>Remoción (%)</i>
<i>Bambú</i>	45	1	0,0300	0,5267	97,37
		5	0,0250	0,4277	97,86
		7	0,0233	0,3941	98,03
		10	0,0230	0,3881	98,06
	75	1	0,0300	0,5267	97,37
		5	0,0260	0,4475	97,76
		7	0,0237	0,4020	97,99
		10	0,0235	0,3980	98,01
	149	1	0,0340	0,6059	96,97
		5	0,0260	0,4475	97,76
		7	0,0240	0,4079	97,96
		10	0,0238	0,4040	97,98
<i>Laurel</i>	45	1	0,0230	0,3881	98,06
		5	0,0176	0,2812	98,60
		7	0,0145	0,2198	98,90
		10	0,0140	0,2099	98,95
	75	1	0,0360	0,6455	96,77
		5	0,0280	0,4871	97,57
		7	0,0219	0,3663	98,17
		10	0,0209	0,3465	98,27
	149	1	0,0340	0,6059	96,97
		5	0,0270	0,4673	97,66
		7	0,0236	0,4000	98,00
		10	0,0234	0,3960	98,02
<i>Moringa</i>	45	1	0,1900	3,6950	81,54
		5	0,1781	3,4594	82,72
		7	0,1578	3,0574	84,73
		10	0,1554	3,0099	84,97
	75	1	0,2100	4,0911	79,56
		5	0,1883	3,6614	81,71
		7	0,1770	3,4376	82,83
		10	0,1765	3,4277	82,88
	149	1	0,2560	5,0020	75,01
		5	0,2340	4,5663	77,19
		7	0,2234	4,3564	78,24
		10	0,2198	4,2851	78,60

Elaboración: León Gonzalo

AIII.5 EFECTO DE LA DOSIS DE MATERIAL COMPUESTO EN LA ADSORCIÓN DE TRICLOSÁN

La Tabla AIII.6 contiene los datos obtenidos al evaluar el efecto de la dosis de material adsorbente en la adsorción de triclosán utilizando residuos lignocelulósicos modificados con NP-TiO₂ en tres distintos tamaños de partícula.

Tabla AIII.6 Efecto de la dosis de material compuesto en la adsorción de triclosán

<i>Material</i>	<i>Tamaño de partícula (μm)</i>	<i>Dosis (g.L⁻¹)</i>	<i>Abs. Promedio</i>	<i>Concentración (ppm)</i>	<i>Remoción (%)</i>
<i>Bambú</i>	45	0,1	0,0060	0,18	99,11
		0,5	0,0046	0,07	99,63
		0,7	0,0039	0,02	99,89
		1	0,0038	0,01	99,93
	75	0,1	0,0062	0,19	99,03
		0,5	0,0047	0,08	99,59
		0,7	0,0041	0,04	99,81
		1	0,0040	0,03	99,85
	149	0,1	0,0064	0,21	98,96
		0,5	0,0051	0,11	99,44
		0,7	0,0045	0,07	99,66
		1	0,0044	0,06	99,70
<i>Laurel</i>	45	0,1	0,0061	0,19	99,07
		0,5	0,0042	0,04	99,78
		0,7	0,0038	0,01	99,93
		1	0,0037	0,01	99,96
	75	0,1	0,0050	0,10	99,48
		0,5	0,0045	0,07	99,67
		0,7	0,0040	0,03	99,85
		1	0,0039	0,02	99,89
	149	0,1	0,0053	0,13	99,37
		0,5	0,0046	0,07	99,63
		0,7	0,0042	0,04	99,78
		1	0,0041	0,04	99,81
<i>Moringa</i>	45	0,1	0,0381	2,57	87,13
		0,5	0,0356	2,39	88,06
		0,7	0,0335	2,23	88,85
		1	0,0330	2,19	89,03
	75	0,1	0,0412	2,81	85,98
		0,5	0,0391	2,65	86,76
		0,7	0,0388	2,63	86,87
		1	0,0387	2,62	86,91
	149	0,1	0,0540	3,76	81,20
		0,5	0,0523	3,63	81,84
		0,7	0,0489	3,38	83,10
		1	0,0477	3,29	83,55

Elaboración: León Gonzalo

ANEXO IV. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

AIV.1 DATOS OBTENIDOS PARA LA ELABORACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE LANGMUIR PARA LA ADSORCIÓN DE CAFEÍNA

La Tabla AIV.1 contiene los datos obtenidos y utilizados para la elaboración de las isotermas de Langmuir para la adsorción de cafeína.

Tabla AIV.1 Datos isoterma de Langmuir para la adsorción de cafeína

<i>Material</i>	<i>Tamaño de partícula (μm)</i>	<i>Co (ppm)</i>	<i>Ce (ppm)</i>	<i>Masa adsorbente (g)</i>	<i>X = (Co - Ce)·V</i>	<i>Cs (mg·g⁻¹)</i>	<i>Ce·Cs⁻¹ (g·L⁻¹)</i>
<i>Bambú</i>	45	25	0,4975	0,7014	2,4503	3,4934	0,1424
		50	2,9400	0,7011	4,7060	6,7123	0,4380
		100	6,5500	0,7009	9,3450	13,3329	0,4913
		150	12,0300	0,7012	13,7970	19,6763	0,6114
		200	26,4400	0,7002	17,3560	24,7872	1,0667
		300	77,9400	0,7009	22,2060	31,6821	2,4601
	75	25	0,5475	0,7006	2,4453	3,4902	0,1569
		50	2,4400	0,7009	4,7560	6,7856	0,3596
		100	5,0100	0,7010	9,4990	13,5506	0,3697
		150	13,6650	0,7011	13,6335	19,4459	0,7027
		200	28,2600	0,7019	17,1740	24,4679	1,1550
		300	80,9700	0,7009	21,9030	31,2498	2,5911
	149	25	0,7500	0,7007	2,4250	3,4608	0,2167
		50	2,6150	0,7011	4,7385	6,7587	0,3869
		100	5,7900	0,7009	9,4210	13,4413	0,4308
		150	16,9650	0,7003	13,3035	18,9969	0,8930
		200	33,3400	0,7014	16,6660	23,7610	1,4031
		300	84,9900	0,7009	21,5010	30,6763	2,7705
<i>Laurel</i>	45	25	0,2825	0,7011	2,4718	3,5255	0,0801
		50	1,3850	0,7009	4,8615	6,9361	0,1997
		100	3,8900	0,7005	9,6110	13,7202	0,2835
		150	9,4950	0,7007	14,0505	20,0521	0,4735
		200	16,0400	0,7014	18,3960	26,2275	0,6116
		300	59,9700	0,7018	24,0030	34,2021	1,7534
	75	25	0,4975	0,7003	2,4503	3,4989	0,1422
		50	1,4350	0,7009	4,8565	6,9289	0,2071
		100	5,1300	0,7011	9,4870	13,5316	0,3791
		150	11,4150	0,7007	13,8585	19,7781	0,5772
		200	26,2200	0,7016	17,3780	24,7691	1,0586
		300	71,6400	0,7008	22,8360	32,5856	2,1985
	149	25	0,5575	0,7013	2,4443	3,4853	0,1600
		50	2,4050	0,7009	4,7595	6,7906	0,3542
		100	6,7900	0,7003	9,3210	13,3100	0,5101
		150	12,4350	0,7011	13,7565	19,6213	0,6337
		200	29,6200	0,7004	17,0380	24,3261	1,2176
		300	75,6600	0,7010	22,4340	32,0029	2,3642

Tabla AIV.1 (continuación)

Material	Tamaño de partícula (μm)	Co (ppm)	Ce (ppm)	Masa adsorbente (g)	$X = (Co - Ce) \cdot V$	Cs ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$Ce \cdot Cs^{-1}$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
Moringa	45	25	3,2825	0,7007	2,1718	3,0994	1,0591
		50	7,3300	0,7012	4,2670	6,0853	1,2045
		100	15,4300	0,7008	8,4570	12,0676	1,2786
		150	25,6950	0,7009	12,4305	17,7351	1,4488
		200	54,8800	0,7017	14,5120	20,6812	2,6536
		300	117,000	0,7019	18,3000	26,0721	4,4876
	75	25	4,1525	0,7006	2,0848	2,9757	1,3955
		50	8,7200	0,7014	4,1280	5,8854	1,4816
		100	18,3500	0,7009	8,1650	11,6493	1,5752
		150	30,0900	0,7014	11,9910	17,0958	1,7601
		200	60,2600	0,7013	13,9740	19,9259	3,0242
		300	124,980	0,7003	17,5020	24,9921	5,0008
	149	25	4,9975	0,7009	2,0003	2,8538	1,7512
		50	10,4350	0,7004	3,9565	5,6489	1,8473
		100	21,6600	0,7014	7,8340	11,1691	1,9393
		150	36,1950	0,7019	11,3805	16,2138	2,2324
		200	61,9800	0,7007	13,8020	19,6974	3,1466
		300	134,310	0,7012	16,5690	23,6295	5,6840

Elaboración: León Gonzalo

AIV.2 DATOS OBTENIDOS PARA LA ELABORACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE LANGMUIR PARA LA ADSORCIÓN DE TRICLOSÁN

La Tabla AIV.2 contiene los datos obtenidos y utilizados para la elaboración de las isotermas de Langmuir para la adsorción de triclosán.

Tabla AIV.2 Datos isoterma de Langmuir para la adsorción de triclosán

Material	Tamaño de partícula (μm)	Co (ppm)	Ce (ppm)	Masa adsorbente (g)	$X = (Co - Ce) \cdot V$	Cs ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$Ce \cdot Cs^{-1}$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
Bambú	45	1	0,0011	0,0356	0,0499	1,4029	0,0008
		5	0,0105	0,0357	0,2495	6,9881	0,0015
		10	0,1570	0,0351	0,4922	14,0214	0,0112
		20	0,9080	0,0357	0,9546	26,7395	0,0340
		30	2,6970	0,0359	1,3652	38,0265	0,0709
		40	4,3960	0,0353	1,7802	50,4306	0,0872

Tabla AIV.2 (continuación)

Material	Tamaño de partícula (μm)	Co (ppm)	Ce (ppm)	Masa adsorbente (g)	$X = (Co - Ce) \cdot V$	Cs ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$Ce \cdot Cs^{-1}$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
	75	1	0,0022	0,0356	0,0499	1,4014	0,0016
		5	0,0095	0,0357	0,2495	6,9895	0,0014
		10	0,1440	0,0351	0,4928	14,0399	0,0103
		20	0,9620	0,0356	0,9519	26,7388	0,0360
		30	2,8350	0,0352	1,3583	38,5866	0,0735
		40	5,1560	0,0357	1,7422	48,8011	0,1057
	149	1	0,0032	0,0354	0,0498	1,4079	0,0023
		5	0,0230	0,0356	0,2489	6,9902	0,0033
		10	0,1330	0,0357	0,4934	13,8193	0,0096
		20	1,1320	0,0351	0,9434	26,8775	0,0421
		30	3,2970	0,0359	1,3352	37,1908	0,0887
		40	5,2480	0,0354	1,7376	49,0847	0,1069
Laurel	45	1	0,0010	0,0351	0,0500	1,4231	0,0007
		5	0,0055	0,0359	0,2497	6,9561	0,0008
		10	0,0790	0,0358	0,4961	13,8561	0,0057
		20	0,3360	0,0354	0,9832	27,7740	0,0121
		30	0,9720	0,0351	1,4514	41,3504	0,0235
		40	1,9520	0,0356	1,9024	53,4382	0,0365
	75	1	0,0018	0,0354	0,0499	1,4099	0,0013
		5	0,0100	0,0351	0,2495	7,1083	0,0014
		10	0,1110	0,0356	0,4945	13,8890	0,0080
		20	0,4220	0,0359	0,9789	27,2674	0,0155
		30	1,4640	0,0354	1,4268	40,3051	0,0363
		40	2,8000	0,0352	1,8600	52,8409	0,0530
	149	1	0,0027	0,0354	0,0499	1,4086	0,0019
		5	0,0340	0,0356	0,2483	6,9747	0,0049
		10	0,1130	0,0351	0,4944	14,0840	0,0080
		20	0,4680	0,0357	0,9766	27,3557	0,0171
		30	1,7970	0,0358	1,4102	39,3897	0,0456
		40	3,2800	0,0353	1,8360	52,0113	0,0631
Moringa	45	1	0,1313	0,0357	0,0434	1,2167	0,1079
		5	0,7330	0,0354	0,2134	6,0268	0,1216
		10	1,5430	0,0351	0,4229	12,0470	0,1281
		20	3,4260	0,0352	0,8287	23,5426	0,1455
		30	8,2320	0,0355	1,0884	30,6592	0,2685
		40	15,6000	0,0357	1,2200	34,1737	0,4565
	75	1	0,1661	0,0351	0,0417	1,1879	0,1398
		5	0,8720	0,0356	0,2064	5,7978	0,1504
		10	1,8350	0,0356	0,4083	11,4677	0,1600
		20	4,0120	0,0351	0,7994	22,7749	0,1762
		30	9,0390	0,0357	1,0481	29,3571	0,3079
		40	16,6640	0,0358	1,1668	32,5922	0,5113

Tabla AIV.2 (continuación)

Material	Tamaño de partícula (μm)	Co (ppm)	Ce (ppm)	Masa adsorbente (g)	$X = (C_o - C_e) \cdot V$	$C_s (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$C_e \cdot C_s^{-1} (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
Moringa	149	1	0,1999	0,0357	0,0400	1,1206	0,1784
		5	1,0435	0,0356	0,1978	5,5569	0,1878
		10	2,1660	0,0351	0,3917	11,1595	0,1941
		20	4,8260	0,0352	0,7587	21,5540	0,2239
		30	9,2970	0,0354	1,0352	29,2415	0,3179
		40	18,0520	0,0356	1,0974	30,8258	0,5856

Elaboración: León Gonzalo

AIV.3 DATOS OBTENIDOS PARA LA ELABORACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE FREUNDLICH PARA LA ADSORCIÓN DE CAFEÍNA

La Tabla AIV.3 contiene los datos obtenidos para la elaboración de las isotermas de Freundlich para la adsorción de cafeína

Tabla AIV.3 Datos isoterma de Freundlich para la adsorción de cafeína

Material	Tamaño de partícula (μm)	Co (ppm)	Ce ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\log(C_e)$	Masa adsorbente (g)	$X = (C_o - C_e) \cdot V$	$q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$\log(q_e)$
Bambú	45	25	0,4975	-0,3032	0,7014	2,5303	3,6075	0,5572
		50	2,9400	0,4683	0,7011	4,9532	7,0648	0,8491
		100	6,5500	0,8162	0,7009	9,9184	14,1509	1,1508
		150	12,0300	1,0803	0,7012	14,8920	21,2378	1,3271
		200	26,4400	1,4223	0,7002	19,8578	28,3601	1,4527
		300	77,9400	1,8918	0,7009	29,8108	42,5322	1,6287
	75	25	0,5475	-0,2616	0,7006	2,5262	3,6057	0,5570
		50	2,4400	0,3874	0,7009	4,9613	7,0784	0,8499
		100	5,0100	0,6998	0,7010	9,9300	14,1655	1,1512
		150	13,6650	1,1356	0,7011	14,8864	21,2330	1,3270
		200	28,2600	1,4512	0,7019	19,8549	28,2873	1,4516
		300	80,9700	1,9083	0,7009	29,8092	42,5298	1,6287
	149	25	0,7500	-0,1249	0,7007	2,5125	3,5857	0,5546
		50	2,6150	0,4175	0,7011	4,9583	7,0721	0,8495
		100	5,7900	0,7627	0,7009	9,9237	14,1586	1,1510
		150	16,9650	1,2296	0,7003	14,8770	21,2438	1,3272
		200	33,3400	1,5230	0,7014	19,8477	28,2973	1,4517
		300	84,9900	1,9294	0,7009	29,8071	42,5268	1,6287
Laurel	45	25	0,2825	-0,5490	0,7011	2,5549	3,6441	0,5616
		50	1,3850	0,1414	0,7009	4,9859	7,1135	0,8521
		100	3,8900	0,5899	0,7005	9,9410	14,1913	1,1520
		150	9,4950	0,9775	0,7007	14,9023	21,2677	1,3277
		200	16,0400	1,2052	0,7014	19,8795	28,3426	1,4524
		300	59,9700	1,7779	0,7018	29,8222	42,4939	1,6283

Tabla AIV.3 (continuación)

Material	Tamaño de partícula (μm)	C_0 (ppm)	C_e (mg.L^{-1})	$\log(C_e)$	Masa adsorbente (g)	$X = (C_0 - C_e) \cdot V$	q_e (mg.g^{-1})	$\log(q_e)$
Laurel	75	25	0,4975	-0,3032	0,7003	2,5303	3,6132	0,5579
		50	1,4350	0,1569	0,7009	4,9843	7,1113	0,8519
		100	5,1300	0,7101	0,7011	9,9290	14,1620	1,1511
		150	11,4150	1,0575	0,7007	14,8943	21,2562	1,3275
		200	26,2200	1,4186	0,7016	19,8581	28,3041	1,4518
		300	71,6400	1,8552	0,7008	29,8145	42,5435	1,6288
	149	25	0,5575	-0,2538	0,7013	2,5254	3,6010	0,5564
		50	2,4050	0,3811	0,7009	4,9619	7,0793	0,8500
		100	6,7900	0,8319	0,7003	9,9168	14,1608	1,1511
		150	12,4350	1,0946	0,7011	14,8905	21,2388	1,3271
		200	29,6200	1,4716	0,7004	19,8528	28,3450	1,4525
		300	75,6600	1,8789	0,7010	29,8121	42,5280	1,6287
Moringa	45	25	3,2825	0,5162	0,7007	2,4484	3,4942	0,5433
		50	7,3300	0,8651	0,7012	4,9135	7,0073	0,8455
		100	15,4300	1,1884	0,7008	9,8812	14,0998	1,1492
		150	25,6950	1,4098	0,7009	14,8590	21,1999	1,3263
		200	54,8800	1,7394	0,7017	19,8261	28,2543	1,4511
		300	117,000	2,0682	0,7019	29,7932	42,4465	1,6278
	75	25	4,1525	0,6183	0,7006	2,4382	3,4801	0,5416
		50	8,7200	0,9405	0,7014	4,9059	6,9945	0,8448
		100	18,3500	1,2636	0,7009	9,8736	14,0871	1,1488
		150	30,0900	1,4784	0,7014	14,8522	21,1750	1,3258
		200	60,2600	1,7800	0,7013	19,8220	28,2646	1,4512
		300	124,980	2,0968	0,7003	29,7903	42,5394	1,6288
	149	25	4,9975	0,6988	0,7009	2,4301	3,4671	0,5400
		50	10,4350	1,0185	0,7004	4,8982	6,9934	0,8447
		100	21,6600	1,3357	0,7014	9,8664	14,0668	1,1482
		150	36,1950	1,5586	0,7019	14,8441	21,1485	1,3253
		200	61,9800	1,7923	0,7007	19,8208	28,2871	1,4516
		300	134,310	2,1281	0,7012	29,7872	42,4803	1,6282

Elaboración: León Gonzalo

AIV.4 DATOS OBTENIDOS PARA LA ELABORACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE FREUNDLICH PARA LA ADSORCIÓN DE TRICLOSÁN

La Tabla AIV.4 contiene los datos obtenidos y utilizados para la elaboración de las isotermas de Freundlich para la adsorción de triclosán.

Tabla AIV.4 Datos isoterma de Freundlich para la adsorción de triclosán

Material	Tamaño de partícula (μm)	C_0 (ppm)	C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\log(C_e)$	Masa adsorbente (g)	$X = (C_0 - C_e)\cdot V$	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$\log(q_e)$
Bambú	45	1	0,0011	-2,9586	0,0356	0,1979	5,5598	0,7451
		5	0,0105	-1,9788	0,0357	0,3489	9,7742	0,9901
		10	0,1570	-0,8041	0,0351	0,5402	15,3905	1,1873
		20	0,9080	-0,0419	0,0357	1,0021	28,0699	1,4482
		30	2,6970	0,4309	0,0359	1,4785	41,1826	1,6147
		40	4,3960	0,6431	0,0353	1,9678	55,7464	1,7462
	75	1	0,0022	-2,6576	0,0356	0,1829	5,1370	0,7107
		5	0,0095	-2,0223	0,0357	0,3511	9,8351	0,9928
		10	0,1440	-0,8416	0,0351	0,5421	15,4439	1,1888
		20	0,9620	-0,0168	0,0356	1,0008	28,1135	1,4489
		30	2,8350	0,4526	0,0352	1,4774	41,9708	1,6229
		40	5,1560	0,7123	0,0357	1,9644	55,0248	1,7406
	149	1	0,0032	-2,4949	0,0354	0,1747	4,9362	0,6934
		5	0,0230	-1,6383	0,0356	0,3319	9,3234	0,9696
		10	0,1330	-0,8761	0,0357	0,5438	15,2327	1,1828
		20	1,1320	0,0538	0,0351	0,9973	28,4133	1,4535
		30	3,2970	0,5181	0,0359	1,4741	41,0611	1,6134
		40	5,2480	0,7200	0,0354	1,9640	55,4802	1,7441
Laurel	45	1	0,0010	-3,0000	0,0351	0,2000	5,6980	0,7557
		5	0,0055	-2,2596	0,0359	0,3630	10,1109	1,0048
		10	0,0790	-1,1024	0,0358	0,5551	15,5061	1,1905
		20	0,3360	-0,4737	0,0354	1,0237	28,9176	1,4612
		30	0,9720	-0,0123	0,0351	1,5006	42,7526	1,6310
		40	1,9520	0,2905	0,0356	1,9855	55,7718	1,7464
	75	1	0,0018	-2,7447	0,0354	0,1872	5,2892	0,7234
		5	0,0100	-2,0000	0,0351	0,3500	9,9715	0,9988
		10	0,1110	-0,9547	0,0356	0,5477	15,3858	1,1871
		20	0,4220	-0,3747	0,0359	1,0187	28,3770	1,4530
		30	1,4640	0,1655	0,0354	1,4917	42,1391	1,6247
		40	2,8000	0,4472	0,0352	1,9776	56,1830	1,7496
	149	1	0,0027	-2,5686	0,0354	0,1784	5,0404	0,7025
		5	0,0340	-1,4685	0,0356	0,3234	9,0850	0,9583
		10	0,1130	-0,9469	0,0351	0,5473	15,5939	1,1930
		20	0,4680	-0,3298	0,0357	1,0165	28,4730	1,4544
		30	1,7970	0,2545	0,0358	1,4873	41,5439	1,6185
		40	3,2800	0,5159	0,0353	1,9742	55,9265	1,7476
Moringa	45	1	0,1313	-0,8817	0,0357	0,0941	2,6355	0,4209
		5	0,7330	-0,1349	0,0354	0,2567	7,2527	0,8605
		10	1,5430	0,1884	0,0351	0,4906	13,9767	1,1454
		20	3,4260	0,5348	0,0352	0,9733	27,6494	1,4417
		30	8,2320	0,9155	0,0355	1,4542	40,9641	1,6124
		40	15,6000	1,1931	0,0357	1,9403	54,3514	1,7352
	75	1	0,1661	-0,7796	0,0351	0,0890	2,5351	0,4040
		5	0,8720	-0,0595	0,0356	0,2530	7,1060	0,8516
		10	1,8350	0,2636	0,0356	0,4868	13,6747	1,1359
		20	4,0120	0,6034	0,0351	0,9698	27,6305	1,4414
		30	9,0390	0,9561	0,0357	1,4522	40,6777	1,6094
		40	16,6640	1,2218	0,0358	1,9389	54,1595	1,7337

Tabla AIV.4 (continuación)

Material	Tamaño de partícula (μm)	C_0 (ppm)	C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\log(C_e)$	Masa adsorbente (g)	$X = (C_0 - C_e)\cdot V$	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$\log(q_e)$
Moringa	149	1	0,1999	-0,6992	0,0357	0,0850	2,3798	0,3765
		5	1,0435	0,0185	0,0356	0,2491	6,9965	0,8449
		10	2,1660	0,3357	0,0351	0,4832	13,7669	1,1388
		20	4,8260	0,6836	0,0352	0,9658	27,4381	1,4384
		30	9,2970	0,9683	0,0354	1,4516	41,0052	1,6128
		40	18,0520	1,2565	0,0356	1,9372	54,4150	1,7357

Elaboración: León Gonzalo

AIV.5 GRÁFICAS Y DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LAS ISOTERMAS DE LANGMUIR PARA LA ADSORCIÓN DE CAFEÍNA

A continuación se muestran las gráficas de las isotermas de Langmuir obtenidas para la adsorción de cafeína.

Figura AIV. 1 Isotermas de Langmuir para la adsorción de cafeína

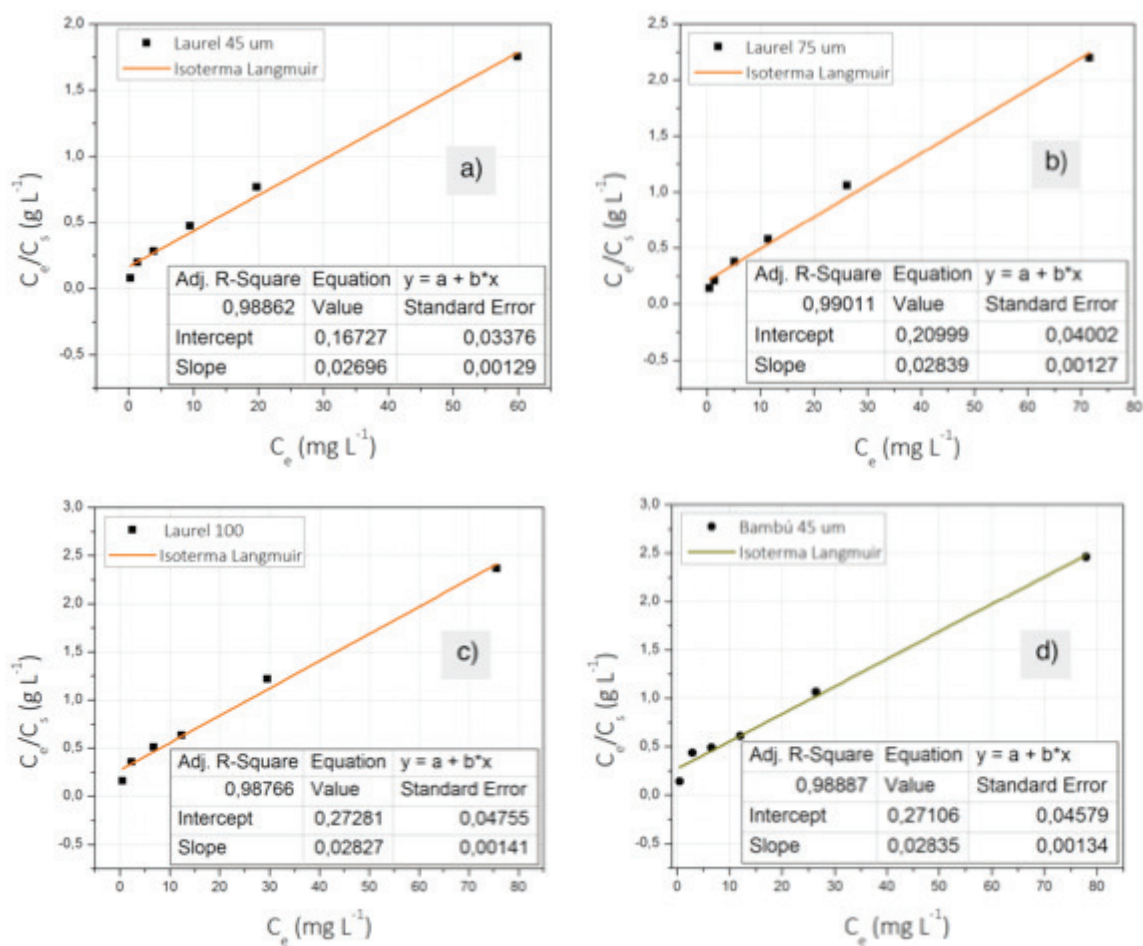
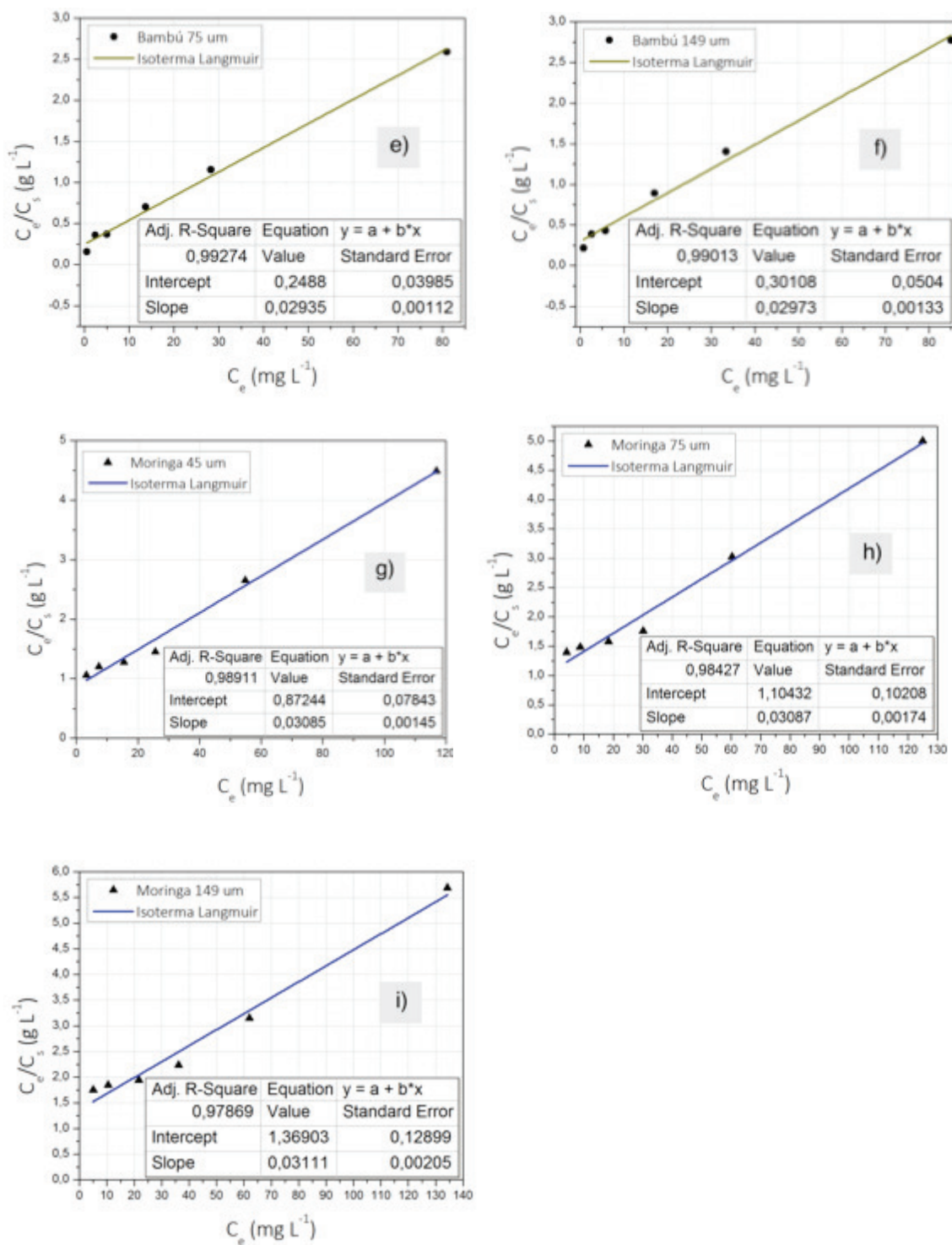


Figura AIV.1 (continuación)



Elaboración: León Gonzalo

Ejemplo de cálculo de los parámetros de la isoterma de Langmuir

$$y = a + b * x$$

$$y = 0,16727 + 0,02696x$$

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{1}{Q * b} + \frac{1}{Q} * C_e$$

a. Cálculo de Q

$$\frac{1}{Q} = 0,02696$$

$$Q = 37,09$$

b. Calculo de b

$$\frac{1}{Q * b} = 0,16727$$

$$b = \frac{1}{37,09 * 0,16727}$$

$$b = 0,1612$$

AIV.6 GRÁFICAS Y DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LAS ISOTERMAS DE FREUNDLICH PARA LA ADSORCIÓN DE CAFEÍNA

A continuación se muestran las gráficas de las isothermas de Freundlich obtenidas para la adsorción de cafeína.

Figura AIV. 2 Isothermas de Freundlich para la adsorción de cafeína

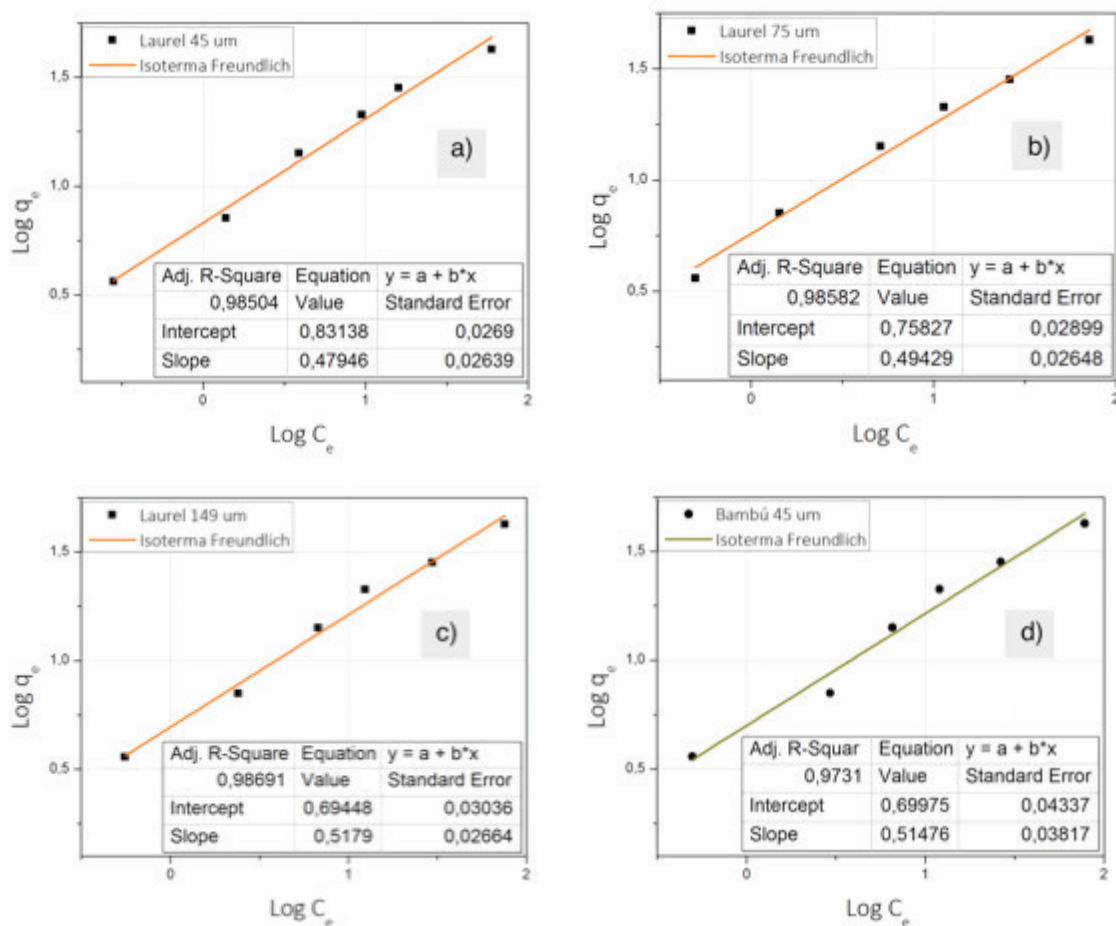
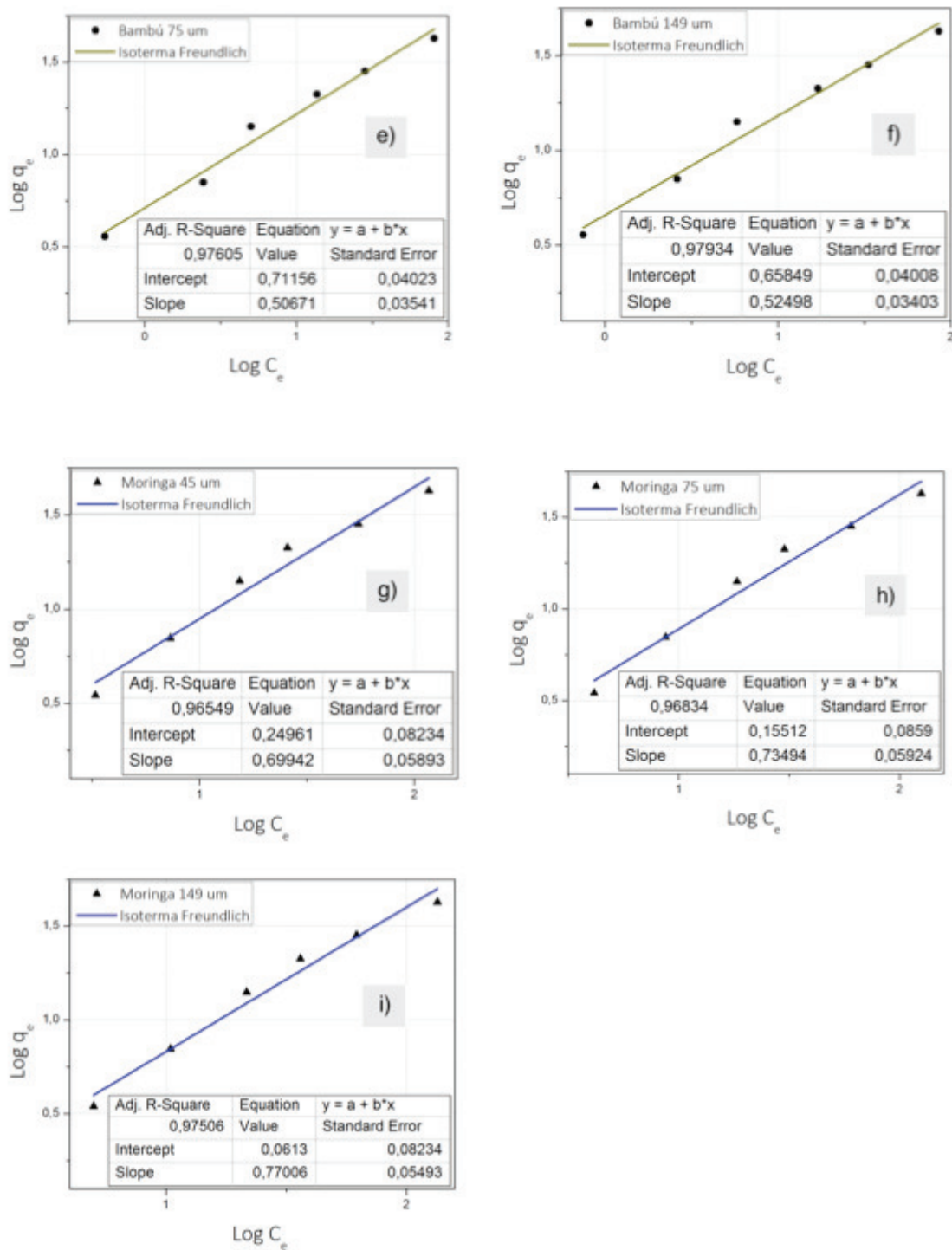


Figura AIV. 2 (continuación)



Elaboración: León Gonzalo

Ejemplo de cálculo de los parámetros de la isoterma de Freundlich

$$y = a + b * x$$

$$y = 0,83138 + 0,47946x$$

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

a. Cálculo de K_F

$$\log k_F = 0,83138$$

$$k_F = (10)^{0,83138}$$

$$k_F = 6,7823$$

b. Cálculo de n

$$\frac{1}{n} = 0,47946$$

$$n = 2,0857$$

AIV.7 GRÁFICAS Y DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LAS ISOTERMAS DE LANGMUIR PARA LA ADSORCIÓN DE TRICLOSÁN

A continuación se muestran las gráficas de las isoterms de Langmuir obtenidas para la adsorción de triclosán.

Figura AIV. 3 Isothermas de Langmuir para la adsorción de triclosán

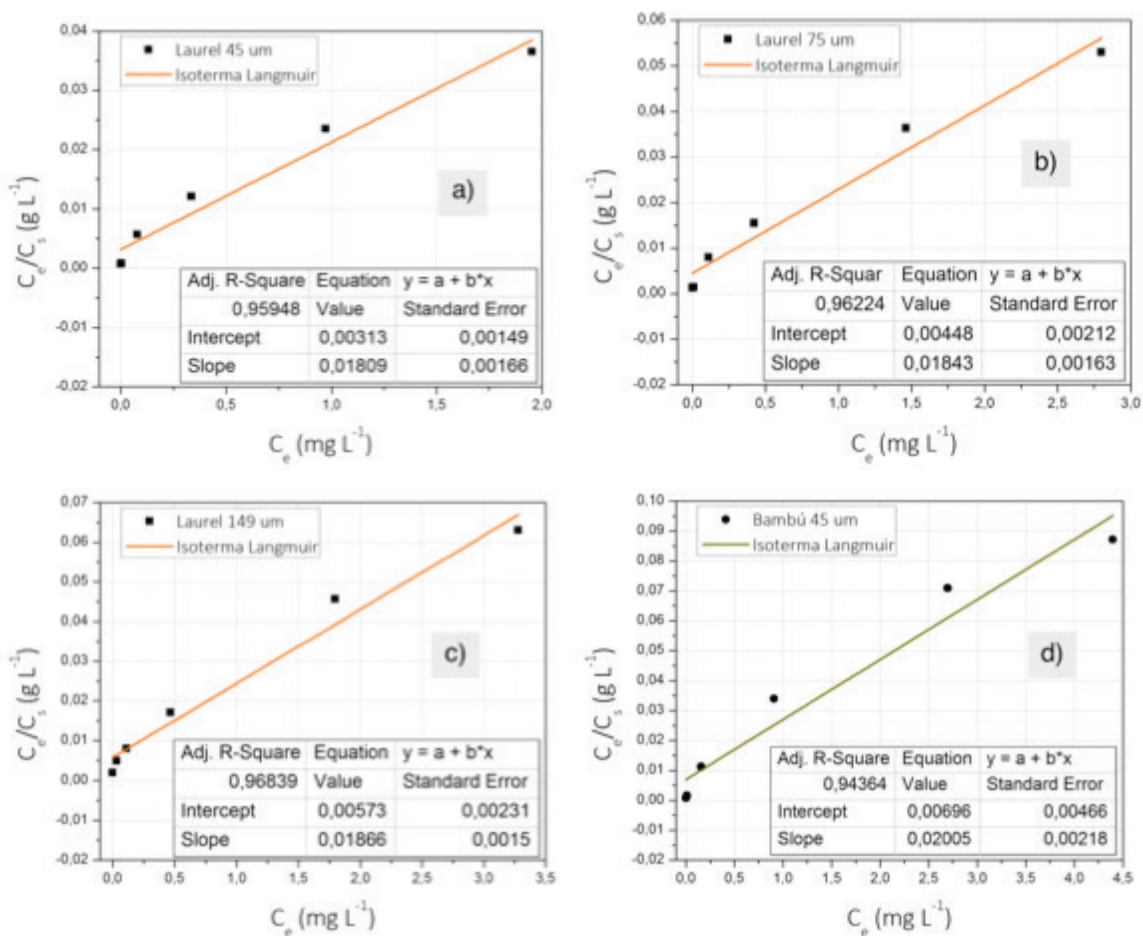
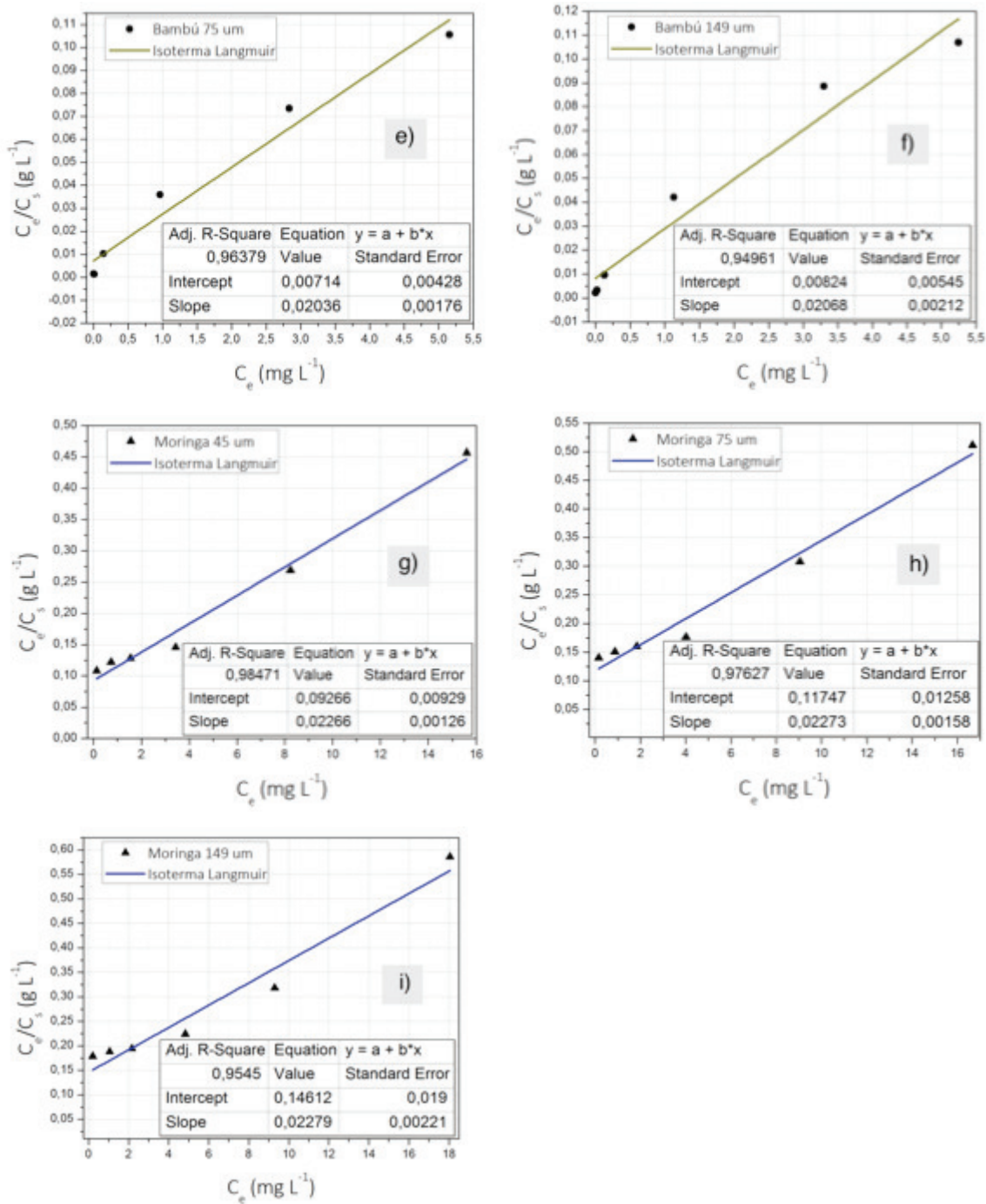


Figura AIV.3 (continuación)



Elaboración: León Gonzalo

AIV.8 GRÁFICAS Y DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LAS ISOTERMAS DE FREUNDLICH PARA LA ADSORCIÓN DE TRICLOSÁN

A continuación se muestran las gráficas de las isoterms de Freundlich obtenidas para la adsorción de triclosán.

Figura AIV. 4 Isothermas de Freundlich para la adsorción de triclosán

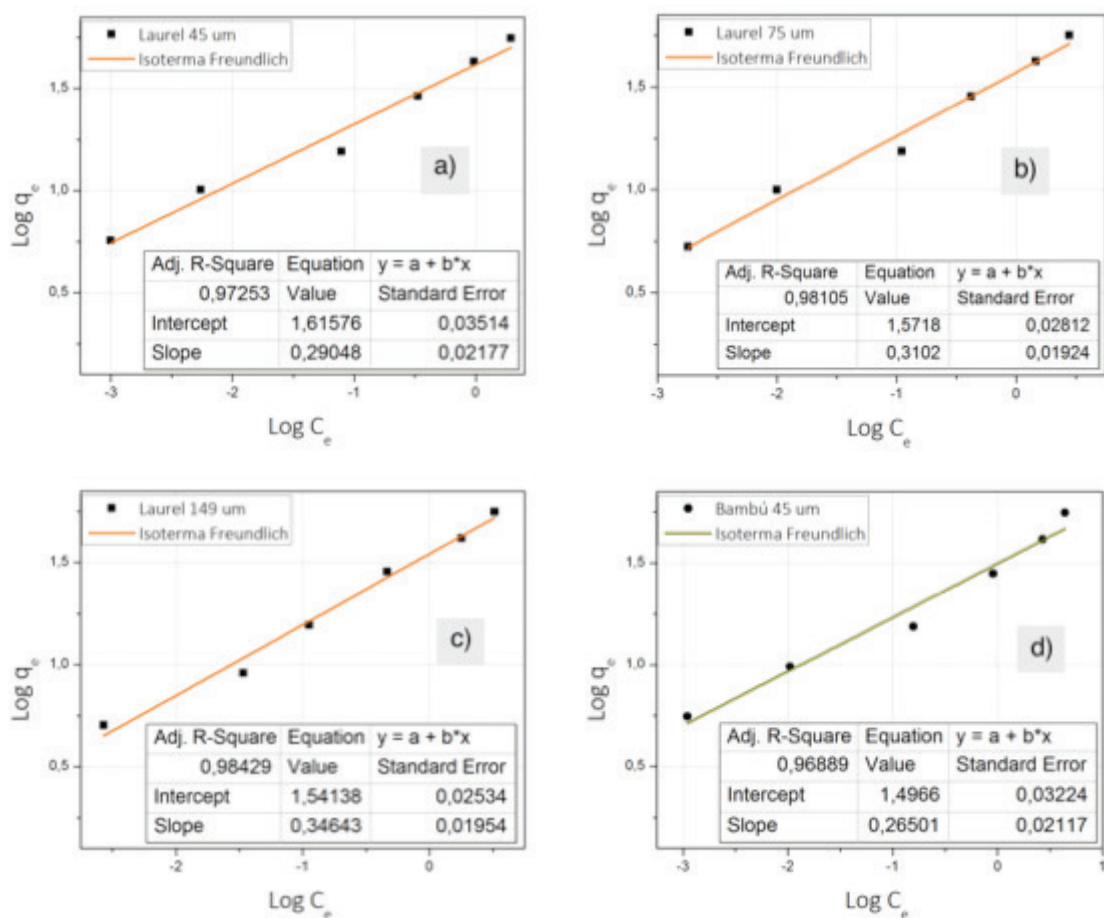
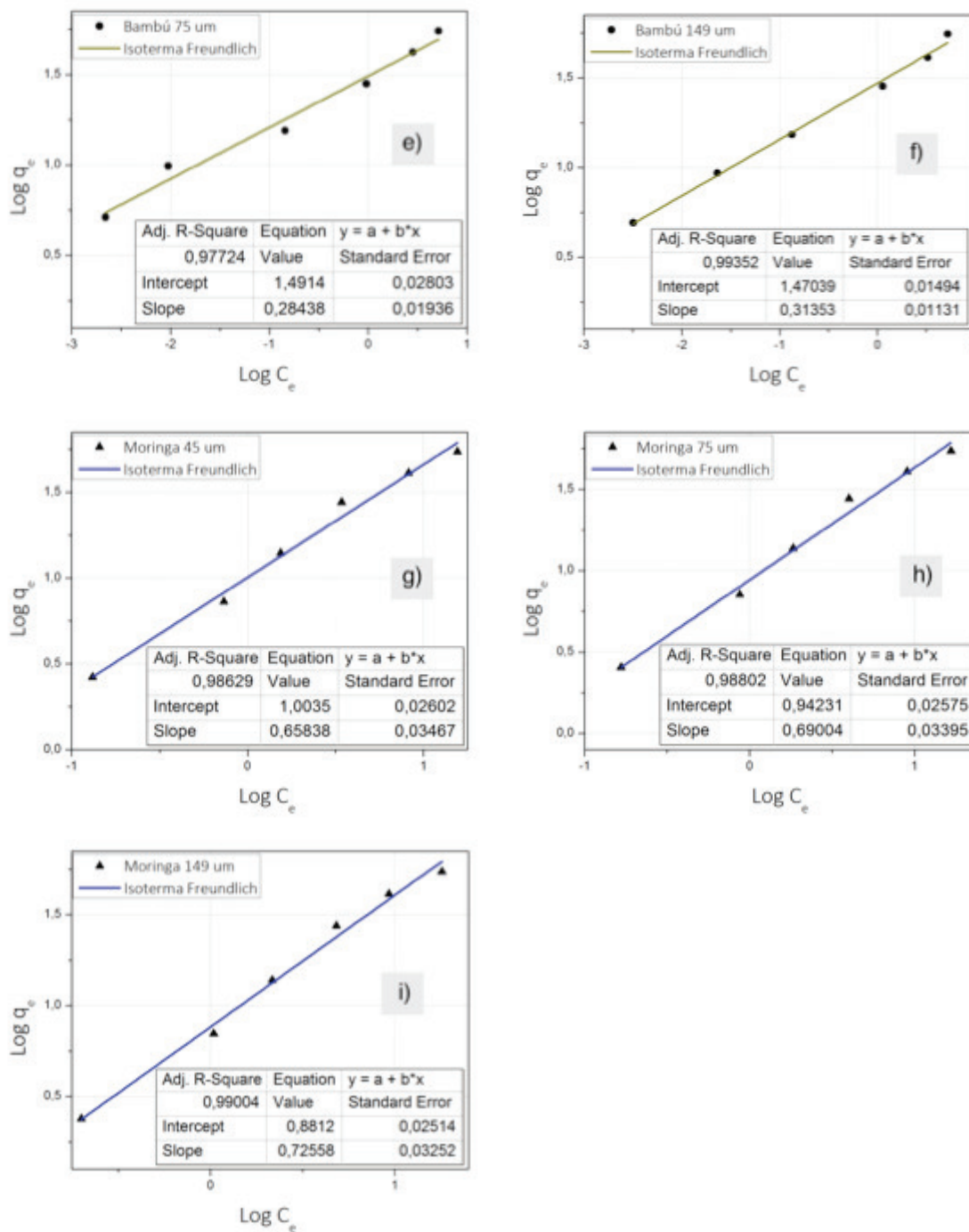


Figura AIV. 4 (continuación)



Elaboración: León Gonzalo