

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL**

**EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA CASCARILLA DE  
ARROZ PARA ELIMINAR CAFEÍNA Y TRICLOSÁN DE AGUA  
RESIDUAL SINTÉTICA MEDIANTE ADSORCIÓN**

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

**JENIFFER ESTEFANIA CUESTAS FLORES**  
jeniffer.cuestas@epn.edu.ec

**DIRECTOR: ING. CRISTINA ELIZABETH ALMEIDA**  
cristina.almeidan@epn.edu.ec  
**CODIRECTOR: ING. MARÍA BELÉN ALDÁS**  
maria.aldas@epn.edu.ec

**Quito, Mayo 2020**

## **DECLARACIÓN**

Yo, Jeniffer Estefania Cuestas Flores, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional, puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

---

**JENIFFER ESTEFANIA CUESTAS FLORES**

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Jeniffer Estefania Cuestas Flores bajo mi supervisión.

---

**ING. CRISTINA ALMEIDA. M.Sc.**  
**DIRECTORA DEL PROYECTO**

---

**ING. MARÍA BELÉN ALDÁS. M.Sc.**  
**CO-DIRECTORA DEL PROYECTO**

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios que me ha dado todo lo que tengo, Él es y será el centro de mi vida, cada día he visto su mano obrando a mi favor, he podido disfrutar de todas las bendiciones que me ha dado y sé que grandes cosas están por venir.

A mi tío Ángel, ya que él me apoyó en el sueño de entrar a esta prestigiosa institución y lo considero como un segundo padre, el cual ha estado siempre pendiente de mi familia.

A mis padres, por su apoyo incondicional en el área emocional, espiritual y económica, ellos me han ayudado a culminar esta etapa, agradezco todo su esfuerzo y cuidado, su sacrificio fue y será siempre el motor que me impulsa a cumplir mis sueños, todas sus enseñanzas me han llevado a ser la mujer que soy. Ellos me han enseñado que el amor puede lograr muchas cosas y superar muchos obstáculos.

A Gabriel y Andrés, por ser unos hermanos extraordinarios, que sin importar la diferencia de edad siempre me hicieron participe de sus ocurrencias, han sido mis mejores amigos y han estado siempre apoyándome en todo, cuidándome, aconsejándome, son mi ejemplo a seguir. A mi cuñada Jenny, gracias por ser la hermana que nunca tuve, sus consejos y amor han llenado mi corazón, Dios fue quien te trajo a la vida de mi hermano y a la vida de nuestra familia.

A toda mi familia y amigos, por sus palabras y apoyo constante para poder culminar esta etapa, a mi abuelita Carmelina que siempre ha estado pendiente, desde lejos he podido sentir su amor y respaldo.

A la ingeniera Cristina Almeida, por su apoyo y paciencia durante este proceso, ya que fue una parte fundamental para obtener mi título universitario, a la Ing. María Belén por sus consejos y palabras de ánimo, a la Dra. Alejandra Villamar por

brindarme la oportunidad de conocer otro país, lo cual me ayudó en mi formación profesional y personal.

A Mayrita que siempre ha estado en las buenas y en las malas, me ha demostrado que la amistad no tiene límites y que la determinación logra muchas cosas, sus palabras me han levantado en los momentos más difíciles, cada día he podido aprender de ella y sé que lograré cosas extraordinarias.

A mis amigos de carrera Paulina, Viviana, Tami, Pepe, Karlita, Darwin y Fabricio que siempre me mostraron su apoyo y compañerismo en todo momento durante este tiempo, con sus palabras, ocurrencias y bullying amistoso han hecho de este camino algo divertido e inolvidable. A Eri, Oswy y Miriam, quien siempre estuvieron pendientes en toda la carrera.

A mis mejores amigos del prepo, ya que gracias a ellos evidencio lo que significa una verdadera amistad, a Jaime por sus consejos y cariño incondicional, su amistad es un regalo muy valioso que ha llenado mi corazón, su responsabilidad e integridad han sido de mucha inspiración para mí. A Patty por ser mi mejor amiga por compartir conmigo momentos inolvidables, por todas esas risas y lágrimas que hemos compartido y por motivarme a ser mejor cada día.

A todos los ingenieros y técnicos que nos ayudaron en la ejecución de este trabajo de titulación, ya que nos supieron guiar de la manera adecuada y resolvieron todas las inquietudes que se presentaron durante el desarrollo del presente trabajo de titulación.

A los diferentes laboratorios de la Escuela Politécnica Nacional: LANUM, CIAP y LDIA por prestarnos sus equipos e instalaciones, ya que esto permitió el desarrollo de este proyecto de titulación.

## **DEDICATORIA**

A mi abuelita Delia, su amor me acompañó en todo momento y sé que todo lo que me enseñó será un legado para mis futuras generaciones.

A mis padres, por ser el motor que me impulsa a cumplir mis sueños.

A mis hermanos, por ser mi ejemplo a seguir.

## CONTENIDO

<b>DECLARACIÓN</b> .....	I
<b>CERTIFICACIÓN</b> .....	II
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	III
<b>DEDICATORIA</b> .....	I
<b>CONTENIDO</b> .....	II
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	V
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	VI
<b>ÍNDICE DE ANEXOS</b> .....	VII
<b>SIMBOLOGÍA Y SIGLAS</b> .....	VIII
<b>RESUMEN</b> .....	IX
<b>ABSTRACT</b> .....	X
<b>PRESENTACIÓN</b> .....	XI
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	1
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1. ANTECEDENTES.....	1
1.2. OBJETIVOS.....	2
1.2.1. OBJETIVO GENERAL.....	2
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
1.3. ALCANCE.....	3
1.4. HIPÓTESIS.....	3
1.5. JUSTIFICACIÓN.....	3
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	5
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	5
2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES.....	5
2.1.1. ORIGEN.....	5
2.1.2. MOVILIDAD DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES.....	6
a) Contaminantes emergentes en plantas de tratamiento de agua residual.....	6
b) Contaminantes emergentes en cuerpos de agua.....	7

2.1.3. CAFEÍNA.....	8
a) Propiedades físico-químicas.....	8
b) Fuentes de contaminación con cafeína .....	9
c) Efectos de la cafeína en los cuerpos de agua .....	10
2.1.4. TRICLOSÁN .....	10
a) Propiedades físico-químicas.....	10
b) Fuentes de contaminación con triclosán .....	11
c) Efectos del triclosán en los cuerpos de agua .....	11
2.2. MÉTODOS DE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES...	12
2.3. ADSORCIÓN.....	13
2.3.1. TIPOS DE ADSORCIÓN .....	14
2.3.2. FACTORES QUE AFECTAN EL PROCESO DE ADSORCIÓN.....	15
2.3.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN .....	16
a) Modelo de pseudo-primer orden .....	17
b) Modelo de pseudo-segundo orden .....	18
2.3.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	19
2.3.5. ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES CON RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS.....	21
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>24</b>
<b>METODOLOGÍA</b> .....	<b>24</b>
3.1. ACONDICIONAMIENTO DEL MATERIAL.....	24
3.2. ANÁLISIS PROXIMAL DE LA CASCARILLA DE ARROZ.....	25
3.2.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	25
3.2.2. CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL.....	26
3.3. ENSAYOS DE ADSORCIÓN.....	27
3.3.1. CURVA DE CALIBRACIÓN.....	27
3.3.2. DOSIS ÓPTIMA DE ADSORBENTE .....	27
3.3.3. TIEMPO DE CONTACTO ÓPTIMO.....	29
3.3.4. CUANTIFICACIÓN DE LA EFICIENCIA DE ADSORCIÓN. ....	29
3.4. CINÉTICA E ISOTERMA DE ADSORCIÓN .....	29
3.5. MEDICIÓN DE MUESTRAS DE CAFEÍNA Y TRICLOSÁN.....	29
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>31</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>31</b>
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARILLA DE ARROZ .....	31
4.1.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA .....	31
4.1.2. CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL.....	32
A) SEM.....	32
B) FTIR.....	33

4.2.	ENSAYOS DE ADSORCIÓN CON SOLUCIONES CONTAMINANTES	36
4.2.1.	CURVA DE CALIBRACIÓN DE CAFEÍNA Y TRICLOSÁN.....	36
4.2.2.	DOSIS ÓPTIMA DE ADSORBENTE .....	37
4.2.3.	TIEMPO DE CONTACTO ÓPTIMO.....	39
4.2.4.	CUANTIFICACIÓN DE LA EFICIENCIA DE ADSORCIÓN .....	41
4.3.	DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN .....	42
4.4.	DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	44
4.5.	ANÁLISIS DE COSTOS .....	48
4.5.1.	COMPARACIÓN DE COSTOS ENTRE LA CASCARILLA DE ARROZ Y CARBÓN ACTIVADO GRANULAR .....	52
<b>CAPÍTULO 5</b>	.....	<b>54</b>
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	.....	<b>54</b>
5.1.	CONCLUSIONES.....	54
5.2	. RECOMENDACIONES.....	55
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	.....	<b>57</b>
<b>ANEXOS</b>	.....	<b>66</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 3.1 RANGOS DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE CASCARILLA DE ARROZ .....	25
TABLA 3.2 ESTÁNDARES ASTM EMPLEADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA CASCARILLA DE ARROZ.....	26
TABLA 3.3 DOSIS EMPLEADAS DE CASCARILLA DE ARROZ SEGÚN EL TAMAÑO DE PARTÍCULA .....	28
TABLA 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARILLA DE ARROZ .....	31
TABLA 4.2 PARÁMETROS ESTIMADOS PARA LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN PARA CAFEÍNA Y TRICLOSÁN.....	44
TABLA 4.3 PARÁMETROS ESTIMADOS DE LAS ISOTERMAS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH PARA REMOCIÓN DE CAFEÍNA .....	45
TABLA 4.4 ADSORBENTES EMPLEADOS PARA LA REMOCIÓN DE CAFEÍNA Y TRICLOSÁN CON SU RESPECTIVA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN .....	47
TABLA 4.5 CANTIDAD DE CASCARILLA DE ARROZ A EMPLEARSE EN EL TRATAMIENTO DE 1 METRO CÚBICO DE AGUA .....	49
TABLA 4.6 COSTOS DIRECTOS DEL ACONDICIONAMIENTO DE LA CASCARILLA DE ARROZ A NIVEL LABORATORIO.....	50
TABLA 4.7 COSTO DIRECTO DEL TRATAMIENTO DE 1 METRO CÚBICO DE AGUA RESIDUAL SINTÉTICA NIVEL A LABORATORIO .....	51
TABLA 4.8 COMPARACIÓN DE COSTOS ENTRE VARIOS ADSORBENTES.....	52
TABLA 4.9 COMPARACIÓN DE COSTOS DE ACONDICIONAMIENTO TRATAMIENTO DE 1 METRO CÚBICO DE AGUA RESIDUAL SINTÉTICA. .	53

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 ORIGEN Y RUTA DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTE.....	6
FIGURA 2.2 ESTRUCTURA DE LA MOLÉCULA DE CAFEÍNA .....	9
FIGURA 2.3 ESTRUCTURA DE LA MOLÉCULA DE TRICLOSÁN .....	11
FIGURA 2.4 COMPONENTES DE LA ADSORCIÓN.....	14
FIGURA 2.5 PROCESO DE ADSORCIÓN .....	17
FIGURA 2.6 COMPUESTOS QUE SE ENCUENTRAN EN LA CASCARILLA DE ARROZ.....	22
FIGURA 3.1 DIAGRAMA DE LA METODOLOGÍA.....	24
FIGURA 4.1 MICROGRAFÍA MEB CASCARILLA DE ARROZ .....	33
FIGURA 4.2 ESPECTROGRAMA FTIR CASCARILLA DE ARROZ.....	35
FIGURA 4.3 CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA CAFEÍNA Y TRICLOSÁN .....	36
FIGURA 4.4 DOSIS ÓPTIMA DE CA POR TAMAÑO DE PARTÍCULA .....	38
FIGURA 4.5 TIEMPO DE CONTACTO ÓPTIMO PARA REMOCIÓN DE CAFEÍNA Y TRICLOSÁN.....	40
FIGURA 4.6 COMPARACIÓN DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE CAFEÍNA Y TRICLOSÁN ENTRE LOS TRES TAMAÑOS DE PARTÍCULA .....	42

## ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1. ACONDICIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARILLA DE ARROZ.....	67
ANEXO 2 ANÁLISIS DE LAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS Y FÍSICAS DE LA CASCARILLA DE ARROZ. ....	74
ANEXO 3. ENSAYOS DE ADSORCIÓN.....	78
ANEXO 4. CINÉTICA DE ADSORCIÓN .....	92
ANEXO 5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	100
ANEXO 6. ANÁLISIS DE COSTOS.....	108

## **SIMBOLOGÍA Y SIGLAS**

<b>AR</b>	Agua residual
<b>CA</b>	Cascarilla de arroz
<b>CAF</b>	Cafeína
<b>CEs</b>	Contaminantes emergentes
<b>FTIR</b>	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
<b>OMS</b>	Organización Mundial de la Salud
<b>SEM</b>	Microscopia electrónica de barrido
<b>TCS</b>	Triclosán

## RESUMEN

La presente investigación evaluó la capacidad de adsorción de la cascarilla de arroz en diferentes tamaños de partícula, para eliminar cafeína y triclosán presentes en agua residual sintética, analizando la influencia de la dosis y tiempo de contacto, simultáneamente se determinó el modelo de isoterma y cinética de adsorción que se ajustó mejor al proceso de remoción de contaminantes. Se acondicionó la cascarilla de arroz sin alterar su estructura original para aprovechar sus características naturales (área superficial, grupos funcionales en la superficie y composición). Se emplearon normas ASTM (D1107-96, D 4442-92, D 1110-84, D 1106-96, D 1109-84, D 1102-84, E 872-82) para la caracterización físico-química de la cascarilla de arroz. La morfología de la superficie del adsorbente se determinó con un análisis SEM y mediante un análisis FTIR se identificó los grupos funcionales que influyen en la eliminación de cafeína y triclosán, presentes en la superficie de la cascarilla de arroz. Para analizar la capacidad adsorbente de la cascarilla de arroz se realizaron ensayos tipo batch variando la dosis del material (1g/L-50 g/L) y tiempo óptimo de contacto (5, 15, 30, 60, 120, 180, 240 y 300 minutos). El porcentaje máximo de remoción de cafeína fue de 96.5% y de triclosán fue del 100.0 %. El modelo de cinética de adsorción al cual se ajustó el proceso de remoción de cafeína y triclosán corresponde a una cinética de pseudo-segundo orden. De igual manera, la adsorción de contaminantes se ajustó a la isoterma de Freundlich con coeficientes de correlación mayores a 0.95, presentando capacidades de adsorción máxima para cafeína de 8.77 mg/g y de triclosán de 53.76 mg/g. La cascarilla de arroz posee una capacidad adsorbente que depende del tamaño de partícula que se emplee, ya que a mayor tamaño existe menos área superficial disponible para la adsorción. Es por ello que se necesita una mayor dosis de material para remover los contaminantes del agua residual sintética. La disponibilidad y el acondicionamiento de la cascarilla de arroz, la hacen un adsorbente económico y de fácil acceso a diferencia de otras tecnologías empleadas en la adsorción de contaminantes emergentes.

**Palabras Clave:** Adsorción, cascarilla de arroz, capacidad, cafeína y triclosán

## ABSTRACT

This work investigation evaluated the adsorption capacity of the rice husk in different particle sizes, to eliminate caffeine and triclosan present in synthetic residual water, analyzing the influence of the dose, contact time of the agricultural residue. The rice husk was conditioned without altering its original structure to take advantage of its natural characteristics (surface area, functional groups present on the surface and composition). ASTM standards (D1107-96, D 4442-92, D 1110-84, D 1106-96, D 1109-84, D 1102-84, E 872-82) were used for the physical-chemical characterization of rice husk. The morphology of the surface of the adsorbent was determined with an SEM analysis and by means of an FTIR analysis the functional groups that influence the elimination of caffeine and triclosan, present on the surface of the rice husk, were identified. In order to evaluate the adsorbent capacity of the rice husk, batch tests were carried out, varying the dose of the material (1g/L-50g/L) and optimal contact time (5, 15, 30, 60, 120, 180, 240 and 300 minutes). The maximum percentage of caffeine removal was 96.5% and that of triclosan was 100.0%. The adsorption kinetics model to which the caffeine and triclosan removal process was adjusted corresponds to a pseudo-second order kinetics. Likewise, the adsorption of contaminants was adjusted to the Freundlich isotherm with correlation coefficients greater than 0.95, presenting maximum adsorption capacities for caffeine of 8.77 mg/g and triclosan of 53.76 mg/g. The rice husk has an adsorbent capacity that depends on the particle size that is used, since the larger there is the less surface area available for adsorption. This is why a higher dose of material is needed to remove contaminants from synthetic wastewater. The availability and conditioning of rice husk makes it an economical and easily accessible adsorbent unlike other technologies employed in adsorbing emerging pollutants.

**Key words:** Adsorption, rice husk, capacity, caffeine and triclosan.

## **PRESENTACIÓN**

Esta investigación explica la evaluación de la eficiencia de la cascarilla de arroz para eliminar cafeína y triclosán de agua residual sintética mediante adsorción. El trabajo consta de cinco capítulos que se organizan de la siguiente manera:

Capítulo 1: Introducción, se detallan los antecedentes sobre la forma en que los contaminantes emergentes estudiados se han vuelto una problemática actual. Se muestra el objetivo general, objetivos específicos, el alcance y la justificación del proyecto de investigación.

Capítulo 2: En el marco teórico, se detalla la información bibliográfica acerca de los contaminantes emergentes, su origen y movilidad en los ecosistemas, se muestra a detalle las características químicas que poseen la cafeína y el triclosán, los métodos de tratamiento utilizados para eliminar estos contaminantes y se hace énfasis en los procesos de adsorción como alternativa para el tratamiento de agua.

Capítulo 3: Metodología, se detallan los procesos y métodos empleados para realización de este estudio, se indican las normas y protocolos utilizados para el acondicionamiento y caracterización del material, se describen los ensayos de adsorción, métodos de medición de contaminantes y construcción de isothermas de adsorción.

Capítulo 4: Se muestran los resultados y discusión de los datos obtenidos del proceso de adsorción al que fue sometida la cascarilla de arroz para evaluar su capacidad para remover cafeína y triclosán.

Capítulo 5, se muestran las conclusiones a las que llegó la presente investigación y se propone recomendaciones para investigaciones futuras

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. ANTECEDENTES

El desarrollo de la sociedad ha ido dejando una huella en el ambiente, de una manera positiva y negativa. El estilo de vida que lleva la humanidad en la actualidad demanda el uso de ciertos productos químicos que al parecer son inofensivos. Sin embargo su paso por la cadena trófica genera cambios en sus estructuras creando compuestos que se vuelven más tóxicos para el ambiente (Belver et al., 2017).

Los contaminantes emergentes (CEs) son un ejemplo de estas sustancias, este tipo de contaminantes se encuentran en concentraciones bajas (ng/L- $\mu$ g/L) y pueden tener efectos perjudiciales al ambiente. Los CEs no pueden ser eliminados con tratamientos convencionales y se los detecta en los en la salida de las plantas de tratamiento de agua residual y posteriormente son descargados a diversos recursos hídricos (Gavrilescu et al., 2015).

Uno de los CEs de mayor interés es la cafeína, el cual es un indicador de contaminación antropogénica, es decir que proviene de los desechos humanos. En pequeñas concentraciones puede afectar a los organismos que habitan en los cuerpos de agua (Arfanis et al., 2017). Otro contaminante de interés es el triclosán, esta sustancia se encuentra en las aguas residuales domésticas debido a que es el compuesto activo de muchos productos de limpieza e higiene. Estudios demuestran que esta sustancia química puede causar daños endócrinos en organismos que habitan en cuerpos de agua (Tong et al., 2016).

El tratamiento de estos contaminantes y su eliminación del agua residual resulta ser difícil y costosa, ya que requiere de tecnologías avanzadas (Geissen et al., 2015). Es por ello que el uso de bioadsorbentes ha sido una solución económica, ya que es un método alternativo para la eliminación de varios tipos de contaminantes de los sistemas de agua residual (Chaukura et al., 2016).

Los bioadsorbentes pueden ser residuos de la industria agrícola, entre estos se encuentra la cascarilla de arroz, es un material económico de fácil acceso, que posee características favorables para la adsorción de contaminantes. Por ejemplo Balarak et al. (2019) obtuvo una remoción del 99,1% de Bisfenol A y en el estudio realizado por Shen et al.(2017) se alcanzó una remoción del 95% de cobre. Es por ello que el uso de cascarilla de arroz para eliminar cafeína y triclosán resulta interesante y beneficioso para el ambiente. Además se revalorizará uno de los residuos agrícolas, proveniente de una de las industrias de mayor producción a nivel mundial.

## **1.2. OBJETIVOS**

### **1.2.1. OBJETIVO GENERAL**

Evaluar la eficiencia de la cascarilla de arroz para la eliminación de cafeína y triclosán presentes en agua, mediante ensayos experimentales controlados de adsorción.

### **1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Evaluar las características físico-químicas y morfológicas de la cascarilla de arroz, mediante métodos analíticos e instrumentales con el fin de establecer su funcionalidad para ser empleada como adsorbente.
- Determinar la eficiencia de la cascarilla de arroz en la eliminación de cafeína y triclosán en agua mediante ensayos tipo batch y considerando variables que optimicen el proceso, con el fin de determinar la mayor eliminación de estos contaminantes.
- Establecer el modelo de adsorción que más se adapte al proceso, mediante el ajuste de las isothermas de Freundlich y Langmuir con la finalidad de identificar el tipo y características de los procesos de adsorción que ocurre entre la cascarilla de arroz, cafeína y triclosán.

### **1.3. ALCANCE**

La cascarilla de arroz ha sido un material empleado para la remoción de diversos contaminantes como metales pesados y colorantes, pero al momento no existen investigaciones acerca de uso en la remoción de cafeína y triclosán. Es por eso que este estudio pretende obtener información sobre el uso de este desecho agrícola como adsorbente para eliminar estos contaminantes. Se determinará las propiedades, composición y morfología de la cascarilla de arroz que influye de manera positiva en el proceso de adsorción. Se analizarán la dosis óptima, tiempo de contacto y el tamaño de partícula óptima del material que logra el mayor porcentaje de eliminación de contaminantes. Finalmente, se determinarán el tipo de isoterma y la cinética que se ajuste mejor al proceso de adsorción. Según los valores obtenidos en la experimentación, se establecerá el porcentaje de eficiencia del proceso. A la vez se indicará las interferencias presentadas y recomendaciones necesarias para futuras investigaciones.

### **1.4. HIPÓTESIS**

Las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz permiten eliminar cafeína y triclosan contenidos en agua mediante procesos de adsorción.

### **1.5. JUSTIFICACIÓN**

La eliminación de CEs empleando bioadsorbentes es reciente y está en estudio, a escala laboratorio ha demostrado ser efectiva. Por lo tanto el presente estudio pretende evaluar a la cascarilla de arroz en su estado natural como un adsorbente de bajo costo para eliminar cafeína y triclosán de soluciones acuosas.

Este ensayo preliminar brindará información relevante sobre la dosis y el tamaño óptimo de partícula de la cascarilla de arroz que conjuntamente con el tiempo de contacto, indicarán la capacidad adsorbente del residuo agrícola para la eliminación eficiente de dichos contaminantes. Además se generará las isotermas y la cinética de adsorción que se ajusten al proceso para de esta manera determinar las condiciones favorables en la eliminación de cafeína y triclosán.

El desarrollo experimental de esta investigación se divide en tres etapas: la primera etapa consistirá en el acondicionamiento de la cascarilla de arroz antes de los ensayos de adsorción. Se conservará sus características naturales empleando el método propuesto por Rehman et al. (2011).

En la segunda etapa se caracterizará la cascarilla de arroz utilizando estándares ASTM para determinar su composición química, el análisis de su morfología se realizará mediante ensayos de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Para identificar los grupos químicos funcionales responsables de la adsorción que se encuentran en la superficie del adsorbente se realizará ensayos con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), antes y después del proceso de eliminación de contaminantes.

En la tercera etapa se realizará ensayos tipo batch, para determinar la dosis, tiempo y tamaño de partícula óptima para la remoción de cafeína y triclosán. Con los datos obtenidos se analizará el tipo de adsorción, empleando los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich los factores que influyen en la remoción de cafeína y triclosán (Rwiza et al., 2018). Para describir la velocidad en la que ocurre la eliminación de cafeína y triclosán se emplearán los modelos cinética de adsorción de pseudo-primer y pseudo-segundo orden (Sotelo et al., 2014).

Emplear los residuos que provienen de la industria agrícola como la cascarilla arroz mejorará la gestión de este material, ya que es un desecho que se genera en grandes cantidades, siendo en su mayoría almacenado para luego disponerlo como desecho común. Con la realización del presente estudio, los datos obtenidos servirán para desarrollar tecnologías de bajo costo. Se podría complementar los tratamientos convencionales de efluentes urbanos y así reducir el impacto que la cafeína y el triclosán tienen en ecosistemas acuáticos.

## **CAPÍTULO 2**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES**

##### **2.1.1. ORIGEN**

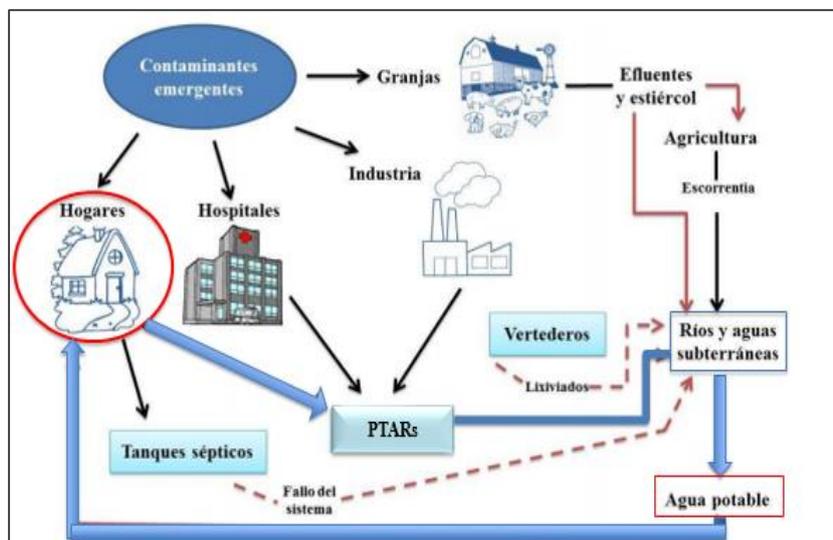
Los CE son sustancias químicas de origen antropogénico que comúnmente no se encuentran reguladas por la legislación en muchos países. Estos compuestos han sido detectados en muy bajas concentraciones (ng/L- µg/L) y han podido ser detectados mediante el uso de equipos que emplean tecnologías analíticas avanzadas (Teodosiu et al., 2018).

En las últimas décadas, los estudios sobre las características del agua residual, han identificado la presencia de estos compuestos traza (en su mayoría orgánicos). Estas sustancias tienen un impacto negativo en la vida acuática y terrestre, así como en la salud humana (Bui et al., 2016). Este tipo de contaminantes al pasar por procesos tradicionales de tratamiento de agua, presentan estructuras químicas modificadas, lo que les permite ingresar a la cadena trófica (Gogoi et al., 2018), llegando a ser tóxicos, persistentes y menos biodegradables. Los efectos ambientales más importantes de los CE se refieren a la bioacumulación, biomagnificación, persistencia, toxicidad, potencial de disrupción endocrina, efectos cancerígenos, efectos mutagénicos y teratogénicos (Brack et al., 2017).

Los CE pueden provenir de aguas residuales domésticas, agrícolas, hospitalarias o de laboratorios. Así mismo pueden originarse de las descargas del sector industrial. Los CE se han encontrado en cuerpos de agua superficial, agua subterránea y en agua residual tratada (Cabeza et al., 2012; Samaras et al., 2013). Las aguas residuales urbanas son una de las mayores fuentes de este tipo de contaminantes debido a que los tratamientos utilizados no están diseñados para remover este tipo de compuestos, y cuando el efluente tratado es descargado en ríos o arroyos, los CE logran entrar en contacto con la biota causando graves

daños (Sotelo et al., 2014). En la figura 2.1 se observa el origen y la ruta de los CE en el ciclo de agua.

**FIGURA 2.1 ORIGEN Y RUTA DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES**



**Fuente:** Modificado de Dafouz, R., & Valcárcel, Y. (2017)

**Elaborado por:** Cuestas, 2020

### 2.1.2. MOVILIDAD DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES.

Muchos CE pueden ser encontrados en varios sitios donde nunca fueron usados, esto se debe principalmente a su persistencia en el ambiente, sin que influya los largos tiempos o distancias que recorre en los cuerpos de agua (Geissen et al., 2015). El aumento en la aparición de CE en los cuerpos de agua puede estar relacionado con los cambios en el comportamiento demográfico humano o los cambios en la práctica agrícola e industrial (Abujaber et al., 2018).

#### a) Contaminantes emergentes en plantas de tratamiento de agua residual

En general, los CE deben quedar retenidos en las plantas de tratamiento de agua residual y así disminuir la tasa de liberación al ambiente. Sin embargo, existen estudios que demuestran que estos contaminantes logran llegar a las aguas superficiales naturales por lo que la eficiencia en su eliminación no es adecuada (Arfanis et al., 2017). Por esta razón los CE llegan a las fuentes naturales de agua, debido a la retención por sorción o migración, baja dispersión o volatilización. Sin

embargo, la información sobre la naturaleza, la variabilidad, el transporte y el destino de estos compuestos en las aguas residuales y en las instalaciones de tratamiento debe mejorarse (Brack et al., 2015). Existen pocos estudios dedicados a monitorear y comprender los procesos convencionales o innovadores involucrados en el tratamiento de aguas residuales para eliminar o reducir las concentraciones de varios CE's (Tobajas et al., 2016). Varios estudios sobre CE's se han centrado en las aguas superficiales porque se espera que contengan concentraciones significativas de fuentes como las descargas de las plantas de tratamiento de agua residual (Gavrilescu et al., 2015). Es poco probable que el tratamiento convencional de aguas residuales o agua potable pueda eliminar ciertos CE's, debido a la estabilidad química y estructural de estos compuestos, lo cual afecta su biodegradación (Dimpe & Nomngongo, 2016). Los lodos de aguas residuales municipales también son un depósito de CE's y recientemente se ha realizado un esfuerzo para evaluar su aparición y el potencial de que reciban biotratamiento (Visanji et al., 2018).

#### **b) Contaminantes emergentes en cuerpos de agua**

Las consecuencias originadas por los CE's en los ecosistemas acuáticos son de particular interés, porque los organismos vivos en este medio están expuestos constantemente, logrando que estos compuestos causen impacto (Brack et al., 2015). El problema llega a ser más grave porque los contaminantes están en cuerpos de agua superficial en concentraciones bajas (ng/L- µg/L). Su detección y remoción llega a ser difícil pero necesaria, porque ponen en riesgo el tratamiento de agua residual así como la sostenibilidad de la gestión del ciclo del agua (Mailler et al., 2016). Además, son capaces de presentar riesgos adversos para la salud humana, asociados con el desarrollo de resistencia a patógenos, alteración endocrina y toxicidad crónica (Sánchez & Egea, 2018).

La captación, el modo de acción y los puntos finales biológicos de cada CE's son investigados y documentados últimamente para establecer una correlación entre contaminante y consecuencia (López-Doval et al., 2017). Los recursos de agua potable, como el agua subterránea, a menudo están contaminados por concentraciones extremadamente bajas de CE's, y su origen puede estar asociado

con el impacto de las plantas de tratamiento de agua residual u otras fuentes (Tijani et al., 2016).

### **2.1.3. CAFEÍNA**

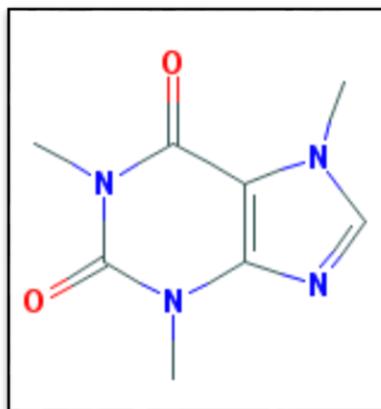
La cafeína (teína o guaranina) es una sustancia que se encuentra en más de 60 especies de plantas. Este compuesto es parte de la dieta diaria y está presente en bebidas como café, chocolate, té, refrescos y en medicamentos. A nivel mundial es considerado el estimulante de mayor consumo (Arfanis et al., 2017)

#### **a) Propiedades físico-químicas**

La cafeína (1, 3, 7-trimetilxantina) es un polvo inodoro, incoloro y amargo. Es un estimulante del sistema nervioso central de la clase de las metilxantinas, se relaciona farmacológicamente con los psicoestimulantes ya que es un componente clave de muchas bebidas (Mahmoud & Hassan, 2018).

La cafeína presenta alta solubilidad en agua (21600 mg/L), un pKa de 14 y baja acumulación en la materia orgánica ya que su valor de  $\log K_{OW}$  (coeficiente de partición octanol-agua)  $\leq 0.5$ . Es por ello que gran parte de la cafeína ingerida se metaboliza en los seres humanos, principalmente a teofilina, teobromina y 1,7-dimetilxantina (paraxantina), las cuales se detectan con frecuencia en el influente y efluente de las plantas de tratamiento de agua residual (Sotelo et al., 2014).

La vida media de la cafeína se ha estimado en la literatura de 3.5 a más de 100 días, dependiendo de las condiciones climáticas (Álvarez-Torrellas et al., 2016), su estructura se muestra en la figura 2.2.

**FIGURA 2.2 ESTRUCTURA DE LA MOLÉCULA DE CAFEÍNA**

**Fuente:** Mahmoud & Hassan, 2018

### **b) Fuentes de contaminación con cafeína**

La cafeína es un indicador químico de las aguas residuales que muestra que la contaminación proviene de descargas domésticas (Elhalil et al., 2018). Los productos como el café, el té, el cacao y las bebidas gaseosas contienen aproximadamente 100, 50, 10 y 40 mg de cafeína por porción, respectivamente.

El consumo promedio al día es de 70 mg de cafeína por persona pero este valor puede variar dependiendo de la región (Gracia-Lor et al., 2017). La cafeína también es un producto de alto interés para la industria farmacéutica, ya que mejora el efecto de ciertos analgésicos en medicinas para la tos y el dolor de cabeza (Portinho et al., 2017). Además, se emplea como estimulante cardiaco, cerebral y respiratorio, es por ello que la cafeína es una de las drogas legales más consumidas a nivel mundial (Arfanis et al., 2017).

La cafeína pura se produce como subproducto del café descafeinado y se incluye en la lista de productos de alto volumen de producción según la Agencia de Protección Ambiental (Gavrilescu et al., 2015). Se ha encontrado concentraciones de cafeína de 20 a 300 µg/L en aguas residuales sin tratar; 0.1–20 µg/L en efluentes de plantas de tratamiento de agua residual; 3–1500 ng/L en ríos, lagos y agua de mar y 10–80 ng/L en aguas subterráneas (Álvarez-Torrellas et al., 2016).

### c) Efectos de la cafeína en los cuerpos de agua

La cafeína se metabolizada en el hígado humano, siendo el porcentaje excretado del 1 al 3% (Dafouz & Valcárcel, 2017), pero forma tres metabolitos principales por desmetilación: 3,7-dimetilxantina (teobromina), 1,7-dimetilxantina (paraxantina) y 1,3-dimetilxantina (teofilina), los cuales se eliminan a través de la orina (Gracia-Lor et al., 2017). La solubilidad que presenta la cafeína y su nula volatilidad lo hace un compuesto persistente en los cuerpos de agua, según la agencia de protección ambiental. La bioacumulación de cafeína no es significativa, pero sus efectos a la exposición crónica son evidentes (Rodríguez-Gil et al., 2018). La cafeína (0.6 mg/L) combinada con otros CEs, como el paracetamol (1 mg/L) puede aumentar la actividad reproductiva de los renacuajos de la especie pipens, alterando la cadena trófica (Dafouz et al., 2018). Por ejemplo puede aumentar los efectos de estrés en los corales, ya que se inhibe el crecimiento del alga *Symbiodinium goreau* que tiene una relación endosimbionte y ayuda al coral a sus procesos de glucólisis y fotosíntesis (González-Alonso et al., 2017).

#### 2.1.4. TRICLOSÁN

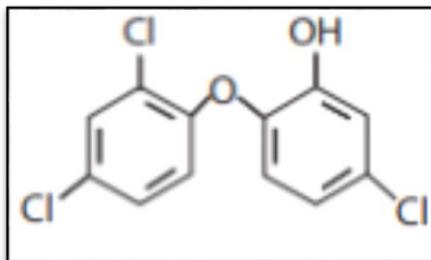
El triclosán, 5 cloro-2- (2,4-diclorofenoxi) fenol, es una sustancia usada en el cuidado de la salud personal desde 1970. Es un agente antimicrobiano sintético, soluble en lípidos, que se ha empleado como antiséptico, desinfectante y constituyente de productos para el cuidado personal como jabones para manos, champús, desodorantes, detergentes y cosméticos (Yueh & Tukey, 2016).

##### a) Propiedades físico-químicas

El triclosán es un polvo cristalino blanquecino con un ligero olor aromático, es lipofílico, tiene una solubilidad en agua de 10 mg/L, posee un pKa de 7.9 y tiene un valor de log  $K_{OW}$  de 4.30 (H. Kaur et al., 2018). Es un compuesto aniónico compatible con muchas materias primas, es biodegradable, fotoinestable y continúa descomponiéndose después de su liberación en el ambiente acuático (Ali & Chew, 2015). Tiene una vida media de aproximadamente 11 días en aguas superficiales y se degrada en suelos aeróbicos con una vida media de 18 días (Montaseri &

Forbes, 2016). Es por estas características que es un compuesto bioacumulable, en la figura 2.3 se puede observar la estructura química del triclosán

**FIGURA 2.3 ESTRUCTURA DE LA MOLÉCULA DE TRICLOSÁN**



**Fuente:** (Yueh & Tukey, 2016).

#### **b) Fuentes de contaminación con triclosán**

El triclosán llega a los sistemas de alcantarillado, debido a que la mayoría de productos que lo contienen son desechados directamente sin ningún tratamiento previo, ya que no está sujeto a alteración metabólica. En el trayecto el triclosán puede estar sometido a dos procesos, la biodegradación y la sorción, es por ello la presencia de este compuesto en aguas superficiales (Guo & Iwata, 2017).

En hábitats acuáticos, el triclosán se acumula en los sedimentos o en lodos residuales que pueden ser depositados en zonas agrícolas (Yueh & Tukey, 2016). La concentración promedio de triclosán en agua varía entre 1.4 - 40000 ng/L en aguas superficiales, 23-5370 ng/L en efluentes de aguas residuales, <0.001 - 100 ng/L en agua de mar y en sedimentos (lago, río y otras aguas superficiales) <100–53,000 µg/kg en peso seco (Montaseri & Forbes, 2016)

#### **c) Efectos del triclosán en los cuerpos de agua**

Varias investigaciones han comprobado que existe contaminación por triclosán en ambientes tanto acuáticos como terrestres. Se ha observado su bioacumulación en caracoles, peces, algas y mamíferos acuáticos (Montes-Grajales et al., 2017), Si se bioacumula e ingresa a los niveles más altos de la cadena trófica, puede causar resistencia microbiana, irritación dérmica, alteración endocrina, daños a la tiroides

y puede influir en el desarrollo de tumores, debido a los derivados del triclosán. Su toxicidad aguda y la falta de regulación al uso de triclosán, hace que su concentración aumente en el ambiente (Dhillon et al., 2015).

En ambientes acuáticos, el triclosán se adsorbe en sólidos y sedimentos suspendidos, lo que es una amenaza potencial para los organismos que habitan este ecosistema (Guo & Iwata, 2017). También se demostró que la exposición a triclosán disminuyó la tasa de aumento de la población en zooplancton (Zhang, Niu y Wang 2016). Los peces pequeños de cabeza de oveja muestran un retraso en el desarrollo del tiempo de eclosión y una reducción en los niveles de la hormona tiroidea, después de estar expuestos a triclosán (Schnitzler et al., 2016). Se observaron alteraciones histológicas en el hígado y en los genes que influyen en el metabolismo de grasas en renacuajos de sapo (Chai et al. 2017).

## **2.2. MÉTODOS DE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

El tratamiento de las descargas domésticas, agrícolas e industriales es necesario para eliminar sustancias tóxicas potenciales, pero los métodos tradicionales de tratamiento de agua no han sido diseñados para tratar CE. Esto debe a la falta de información acerca sus efectos a corto, mediano y largo plazo en la salud humana y su impacto en los ecosistemas acuáticos (Grandclément et al., 2017).

En la actualidad existen pocos estudios dedicados a monitorear los procesos de tratamiento convencional o innovador de aguas residuales para eliminar o reducir la concentración de CE (Gavrilescu et al., 2015). Es por ello que los métodos de tratamiento van desde la implementación de políticas públicas, cambios en los hábitos de consumo y conciencia ambiental, para prevenir y controlar la contaminación (Tijani et al., 2016).

Además, el tratamiento de los CE requiere la implementación de técnicas y procedimientos avanzados que mejoren la calidad de los recursos hídricos a través de tratamientos terciarios (Sousa et al., 2018; Barra Caracciolo et al., 2015). Para

ello es necesario cuantificar los costos generales de los procesos de tratamiento de aguas residuales (incluidas las mejoras tecnológicas en las plantas de tratamiento de aguas residuales) para seleccionar la tecnología adecuada para eliminar los CEs (Bellver-Domingo et al., 2017).

Se ha analizado la eficiencia en el tratamiento de aguas para eliminar CEs mediante diferentes procesos, como la ozonización y la oxidación avanzada (Tang et al., 2014; Mailler et al., 2016; Rosal et al., 2010). Dependiendo de las características del agua residual a ser tratada, todas estas tecnologías pueden reducir sustancialmente la concentración de CEs en el efluente (hasta un 80 %), lo cual podría ser un paso clave para mejorar la calidad del agua y reducir el impacto en los recursos hídricos (Montes-Grajales et al., 2017). Pero los costos de implementación, operación y mantenimiento que implica el uso de este tipo de técnicas avanzadas resultan ser elevados y hacen que no sean accesibles para los países en desarrollo (Chaukura et al., 2016).

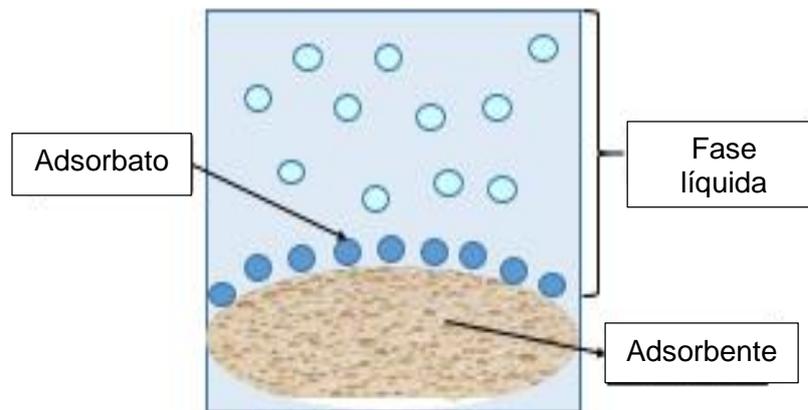
Los tratamientos biotecnológicos de los CEs que involucra la acción de microbios, plantas y animales en condiciones específicas ha demostrado que puede lograr la transformación e inmovilización de estos contaminantes (Bui et al., 2016). En la actualidad se busca emplear tecnologías de bajo costo, que tengan la capacidad de remover CEs de manera efectiva, la adsorción es una opción de bajo costo, ya que no genera productos potencialmente tóxicos y tiene un rendimiento superior que otras técnicas para el tratamiento de agua (Gwenzi & Chaukura, 2018), este proceso se ha complementado con el uso materiales biológicos para potenciar la remoción de contaminantes (Portinho et al., 2017).

### **2.3. ADSORCIÓN**

En este proceso las sustancias químicas (adsorbato) se adhieren a la superficie de un sólido (adsorbente) y puede darse en un medio líquido (Desta, 2013), como se puede observar en la figura 2.4. Las propiedades del adsorbente y adsorbato dependen de sus constituyentes, en el caso de los adsorbentes, los componentes que lo constituyen influyen en la remoción de contaminantes (Shen et al., 2017). La adsorción es un proceso que no agrega subproductos indeseables y resulta ser

mejor que otras tecnologías para el tratamiento de agua residual, en términos de simplicidad de diseño, operación y mantenimiento (Dotto et al., 2016).

### FIGURA 2.4 COMPONENTES DE LA ADSORCIÓN



Elaborado por: Jeniffer Cuestas

#### 2.3.1. TIPOS DE ADSORCIÓN

En la adsorción existe una interacción entre una superficie sólida y las moléculas adsorbidas que puede ser de carácter físico. En este caso, las interacciones se deben a las fuerzas de Van der Waals, las cuales son débiles y hacen que el proceso sea reversible (Morin-Crini et al., 2018).

Por otro lado, si las fuerzas de atracción entre la superficie sólida y las moléculas adsorbidas se deben a enlaces químicos, se produce solo como una monocapa, las sustancias se unen al adsorbente mediante enlace covalente. La superficie del adsorbato quedará saturada, posterior a ello la adsorción adicional solo ocurre sobre la capa presente y es de carácter débil, (Bui et al., 2016).

Ambos procesos pueden ocurrir en condiciones favorables de manera simultánea o alternadamente (Grassi et al., 2012).

Se puede dar el caso del intercambio iónico, en este caso la adsorción conduce al intercambio de especies químicas mediante fuerzas electrostáticas, entre la solución acuosa y la superficie adsorbente (Shang et al., 2016).

### **2.3.2. FACTORES QUE AFECTAN EL PROCESO DE ADSORCIÓN**

La concentración inicial de adsorbato/adsorbente, su naturaleza, el área superficial, el pH de la solución, la temperatura y las sustancias interferentes influyen en la eficiencia del proceso de adsorción (Sophia A. & Lima, 2018)

**Área Superficial:** Al ser la adsorción un fenómeno de superficie, el proceso es proporcional al área de superficie específica, que se define como la porción del área de superficie total disponible para la adsorción (Gwenzi & Chaukura, 2018), Por lo tanto, mientras más pequeño y poroso es el material adsorbente, mayor es el porcentaje de adsorción por unidad de peso, debido a que la contribución principal al área de la superficie se encuentra en los poros de las dimensiones moleculares (Jiang et al., 2017).

**Porosidad del adsorbente:** La eliminación de contaminantes depende de las condiciones de accesibilidad a la superficie del adsorbente, la estructura y conformación de los poros, ya que determina la capacidad de adsorción de sustancias contaminantes. La mayoría de adsorbentes posee una distribución compleja que consiste en poros de diferentes formas y tamaños (Chaukura et al., 2016), que permite la retención de contaminantes.

**Adsorbato:** Dependiendo de la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato, la tasa de remoción puede ser muy rápida, la naturaleza química de la sustancia a ser adsorbida influenciará en las interacciones químicas o físicas que exista en el proceso (Tran et al., 2017). El porcentaje de adsorción disminuye al aumentar la solubilidad del adsorbato (Dias & Petit, 2015).

**Adsorción competitiva:** En el ecosistema acuático natural, se espera que la existencia de adsorbatos múltiples sea más común, por ello puede existir

competencia entre dos o más adsorbatos para un sitio de superficie común de un adsorbente (Sarma & Mahiuddin, 2017).

**Temperatura:** A una menor temperatura, la adsorción puede mejorar debido a las reacciones exotérmicas que ocurren durante el proceso (Balarak, 2016).

**pH:** La adsorción de compuestos orgánicos, es mayor en condiciones neutras, es decir que en la fase líquida existe un equilibrio de cargas positivas y negativas. Los obstáculos de la difusión del contaminante se reducen al neutralizarse las cargas negativas, lo que conlleva a un mayor número de centros de adsorción activos, mejorando el proceso (Park et al., 2017).

### **2.3.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN**

La adsorción se realiza como una operación, de modo discontinuo o continuo, en una columna llena de adsorbentes porosos. Es por ello que los efectos de transferencia masiva son inevitables. El proceso completo de adsorción incluye transferencia de masa y consta de tres pasos (Dolatabadi & Ahmadzadeh, 2018).

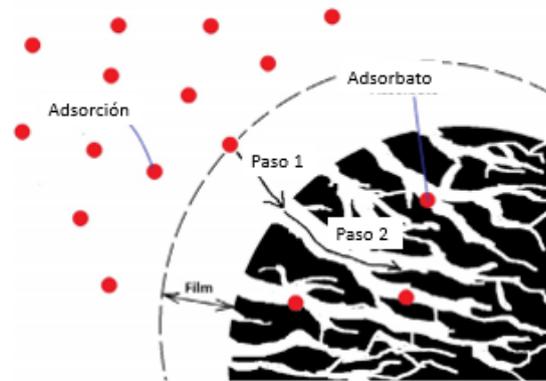
**Paso 1:** Difusión externa: Es la transferencia del contaminante desde la fase líquida hacia la superficie externa del adsorbente.

**Paso 2:** Difusión interna: Es el transporte del adsorbato desde la superficie externa a los poros.

**Paso 3:** Reacción en la superficie: Es la unión del adsorbato con la superficie interna del adsorbente.

La figura 2.5 muestra la representación del proceso de adsorción.

**FIGURA 2.5 PROCESO DE ADSORCIÓN**



**Modificado por:** Jeniffer Cuestas

**Fuente:** Tan & Hameed, 2017

La cinética de adsorción determina la velocidad a la cual se consigue el equilibrio del proceso y el tiempo de permanencia del adsorbato en la interfase sólido-líquido. Permite calcular la velocidad de eliminación de CE's del efluente contaminado (Tan & Hameed, 2017). Para ello es necesario comprender cómo ocurre el proceso de adsorción, mediante experimentación (Largitte & Pasquier, 2016).

En bibliografía existen varios modelos para analizar la cinética de adsorción, estos son ampliamente utilizados debido a su sencillez y fácil interpretación (Jiang et al., 2017; Dotto et al., 2016; Shen et al., 2017).

### **a) Modelo de pseudo-primer orden**

Es un modelo en donde se considera que la adsorción se da debido a la diferencia de concentraciones del adsorbato en el equilibrio y la concentración de adsorbato a un tiempo determinado, se basa en el supuesto de que cada molécula del contaminante posee un sitio de adsorción en el adsorbente (Balarak, 2016), de tal manera que la velocidad de adsorción se determina mediante la siguiente ecuación 2.1.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

Donde

$k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ): Constante de velocidad de pseudo-primer orden.

$q_e$  ( $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ ): Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio.

$q_t$  ( $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ ): Cantidad de soluto adsorbido en un tiempo  $t$ .

Integrando dicha ecuación, teniendo como condiciones límite  $q_t = 0$  cuando  $t=0$  y  $q_t = q_e$  cuando  $t=t$ , se obtiene la ecuación 2.2.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2.2)$$

Con los valores de la pendiente y de la intersección con la ordenada de la gráfica  $\ln(q_e - q_t)$  vs  $t$ , se obtiene el valor de  $k_1$  y  $q_e$ , respectivamente.

### **b) Modelo de pseudo-segundo orden**

En este modelo la capacidad de adsorción se relaciona con el número de centros disponibles del adsorbente. La velocidad de adsorción es controlada por la adsorción química (Tan & Hameed, 2017), se la representa a través de la ecuación 2.3.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$$

Donde

$k_2$  ( $\text{g}^2 \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ): Constante de velocidad de pseudo-segundo orden.

$q_e$  ( $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ ): Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio.

$q_t$  ( $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ ): Cantidad de soluto adsorbido en un tiempo  $t$ .

Integrando dicha ecuación, teniendo como condiciones límite  $q_t = 0$  cuando  $t=0$  y  $q_t = q_e$  cuando  $t=t$ , se obtiene la ecuación 2.4:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.4)$$

Graficando  $t/q_t$  vs  $t$ , a partir de la ordenada y la se consigue los valores de  $k_2$  y  $q_e$ , respectivamente.

#### 2.3.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

En un sistema sólido-líquido se produce la remoción de adsorbatos de la solución y su acumulación en la superficie sólida (Gupta & Nayak, 2012). Mientras que el adsorbato permanece en la solución y alcanza un equilibrio dinámico con lo adsorbido en la superficie del material (Rwiza et al., 2018).

La cantidad de contaminantes que puede retener un adsorbente en función de la temperatura y su concentración, a una temperatura constante  $x$ , se puede describir mediante una isoterma de adsorción (Jiang et al., 2017), de acuerdo a la expresión 2.5.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad 2.5)$$

Donde:

$q_t \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$ : Cantidad de soluto adsorbido en un tiempo  $t$ .

$C_0 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$ : Concentración inicial del adsorbato.

$C_t \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$ : Concentración en momento  $t$  de adsorbato,

$V(\text{L})$ : Volumen de solución.

$m (\text{g})$ : Masa de adsorbente.

El proceso de adsorción puede ser más complejo, es por ello que existen varias propuestas de isotermas de adsorción que son los modelos más utilizados para describir el proceso en fase líquida y en las aplicaciones de aguas residuales (Tran et al., 2017), los modelos a analizar son la Isoterma de Langmuir y Freundlich.

La isoterma de Langmuir es un modelo que se basa en el supuesto de que la adsorción está localizada en una monocapa y que todos los sitios de adsorción en el adsorbente son homogéneos (Matouq et al., 2015), sigue la ecuación 2.6.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.6)$$

Donde:

$q_e$  ( $\frac{mg}{g}$ ): Cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente en equilibrio.

$q_m$  ( $\frac{mg}{g}$ ): Máxima capacidad de adsorción.

$K_L$  ( $\frac{L}{mg}$ ): Constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción.

$C_e$  ( $\frac{mg}{L}$ ): Concentración en fase líquida del adsorbato en equilibrio.

Una vez linealizada la ecuación se obtiene la ecuación 2.7.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L * q_m} \quad (2.7)$$

Los valores de para los parámetros  $K_L$  y  $q_m$  son determinados a partir de la intersección y pendiente de la gráfica lineal  $C_e/q_e$  versus  $C_e$ .

La isoterma de Freundlich describe la relación entre la adsorción no lineal y reversible. Este modelo es aplicable para la adsorción en superficies heterogéneas con la interacción entre las moléculas adsorbidas. La aplicación de la ecuación de Freundlich también sugiere que la energía de sorción disminuye exponencialmente al completar los centros de adsorción del adsorbente (Balarak et al., 2019; Sotelo et al., 2014) y se describe en la ecuación 2.8.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.8)$$

Donde:

$q_e$  ( $\frac{mg}{g}$ ): Cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente en equilibrio.

$K_f$  ( $\frac{mg}{g}$ ) ( $\frac{L}{mg}$ )<sup>1/n</sup>: Constante de capacidad Freundlich.

$\frac{1}{n}$ : Parámetro de intensidad de Freundlich

$C_e$ : Concentración en fase líquida del adsorbato en equilibrio (mg/L)

Una vez linealizada la ecuación se obtiene la ecuación 2.9.

$$\log q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e + \log K_F \quad (2.9)$$

Las constantes en la isoterma de Freundlich pueden determinarse trazando  $\log q_e$  versus  $\log C_e$ .

### **2.3.5. ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES CON RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS**

La bioadsorción para la eliminación de contaminantes resulta interesante porque hay una gran variedad de materiales que pueden ser aprovechados para ser empleados como adsorbentes de cafeína y triclosán (Chaukura et al., 2016; Gavrilesco, 2015). El uso de biosorbentes preparados a partir de desechos y subproductos agrícolas puede reducir una gran cantidad de residuos sólidos (Portinho et al., 2017). También puede ser rentable, ya que entre sus beneficios se incluyen la simplicidad en su preparación y la reducción de costos, en un 20 % en costos operativos, 36% en costos tratamiento y en un 28% en costos totales, comparado con sistemas convencionales usados para estos fines (como ósmosis inversa y filtración) (Noureddine et al., 2013; Ata et al., 2012). Es por ello que se está empleando residuos lignocelulósicos que se generan de la industria agrícola; como bagazo de caña, cascarilla de arroz, pieles de frutas y semillas (Dolatabadi & Ahmadzadeh, 2018).

Los materiales lignocelulósicos son buenos biosorbentes ya que contienen minerales, lípidos, celulosa y polifenoles en su estructura. Estos constituyentes ayudan en la biosorción debido a que sus grupos funcionales actúan como agentes de unión (Rwiza et al., 2018). También se puede emplear diferentes tratamientos físicos o químicos al biosorbente para optimar el proceso de adsorción y de esta manera poder emplearlos en métodos simples y eficientes (Noreen et al., 2013).

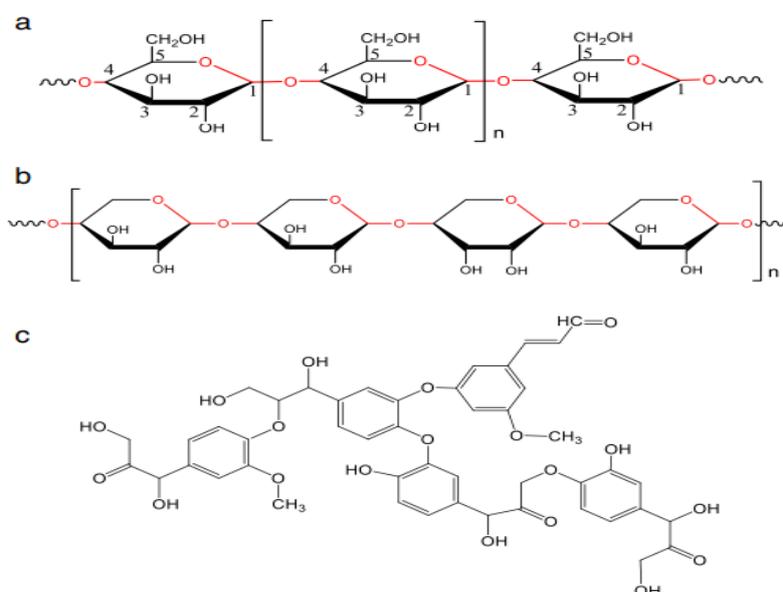
Los materiales lignocelulósicos ofrecen muchos beneficios ambientales cuando se utilizan como adsorbentes, ya que son de fácil adquisición, bajo costo, son

biodegradables y no generan subproductos tóxicos que dañen el ambiente (Chaukura et al., 2016).

La cascarilla de arroz es un desperdicio agrícola que corresponde al 20% en peso del arroz entero (Rwiza et al., 2018). A nivel mundial se produce alrededor de 150.9 millones de toneladas anuales y la producción en el Ecuador es de 306 mil toneladas anuales (FAO, 2016). Además es un material de fácil disponibilidad, insoluble en agua y muy estable, condiciones que lo facultarían como buen adsorbente (Pathak et al., 2016).

Específicamente, está compuesto por 21% de lignina, 20% de sílice, 32% de celulosa, 21% de hemicelulosas y 3% de proteína bruta, características que hacen que los contaminantes se adhieran a su superficie (Sadeek et al., 2015). Posee grupos funcionales tales como hidroxilos y carbonilos que hacen de arroz un material adsorbente (Rehman et al., 2011). La figura 2.6 muestra la estructura de la lignina, celulosa y hemicelulosa que forman la estructura de la cascarilla de arroz.

## FIGURA 2.6 ESTRUCTURAS DE CARBONO PRESENTES EN LA CASCARILLA DE ARROZ



a) Celulosa , b) Hemicelulosa y c) Lignina

**Fuente:** Wei & Meyer, 2016

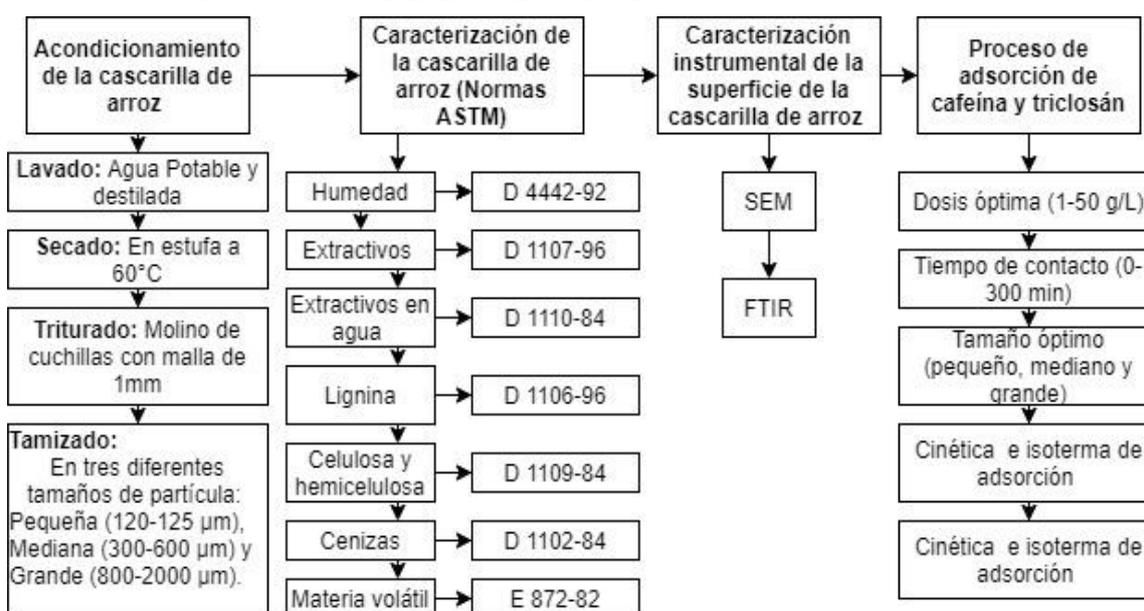
Es por ello que este material se ha utilizado como adsorbente para eliminar CEs del agua, como: antibióticos, colorantes y compuestos con efectos en el ambiente parecidos a la cafeína y el triclosán (Balarak et al., 2019; Rwiza et al., 2018; Shen et al., 2017). En el caso del antibiótico levofloxacin, ha conseguido una eficiencia de eliminación del 80%, empleando cascarilla de arroz lavada, como adsorbente (Chowdhury, 2011). El contenido de cenizas que posee la cascarilla de arroz indica la presencia de sílice, el cual ayuda al material a ser resistente a la abrasión. Este elemento puede constituir un obstáculo en la adsorción, ya que se deposita en la superficie del material formando una membrana. La membrana actúa como una capa protectora y disminuye la afinidad entre los grupos funcionales de los contaminantes con la superficie (Alexander et al., 2017).

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGÍA

La metodología empleada en el proyecto de investigación se resume en la figura 3.1, se puede observar los procedimientos instrumentales y técnicos empleados para analizar los factores que influyen en el proceso de remoción de cafeína y triclosán.

**FIGURA 3.1 DIAGRAMA DE LA METODOLOGÍA**



Elaborado por: Cuestas, 2020

### 3.1. ACONDICIONAMIENTO DEL MATERIAL

La cascarilla de arroz se obtuvo de una procesadora en la provincia de Guayas, para su acondicionamiento se siguió el procedimiento propuesto por Kausar et al., (2017). Se lavó con agua potable para remover impurezas de la superficie, como polvo y residuos de arroz, se hizo un último lavado con agua destilada para garantizar que la superficie del material está libre de impurezas que puedan causar interferencia. Posteriormente, la cascarilla de arroz se secó en una estufa marca Venticell 60 °C (Wei & Meyer, 2016). Se utilizó esta temperatura para no afectar las características físicas (superficie específica) y químicas (grupos funcionales de la superficie) de la cascarilla de arroz. Una vez seco el material se lo trituró en un

molino de cuchillas marca Thomas con una malla de 1 mm. Los tamaños obtenidos van desde los 120  $\mu\text{m}$  a los 2 mm, los cuales han sido empleados en estudios a escala laboratorio para la remoción de contaminantes en ensayos batch (Balarak et al., 2019; Razavi et al., 2014; Sadeek et al., 2015; Zhu et al., 2014) y se han empleado tamaños menores a 5 mm en estudios de biofiltración de contaminantes orgánicos (Forero et al., 2018). El material triturado fue tamizado en cuatro diferentes rangos de tamaño empleando los tamices del Laboratorio de Nuevos Materiales de la Escuela Politécnica Nacional, los números de tamiz empleados fueron: 10, 20, 40, 50, 60, 100 y 120, se obtuvo los rangos de tamaño que se observan en la tabla 3.1

**TABLA 3.1 RANGOS DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE CASCARILLA DE ARROZ**

<b>Tamaño</b>	<b>Rango de tamaño (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>Pequeño</b>	100 a 125
<b>Mediano</b>	300 a 600
<b>Grande</b>	800 a 2000

**Elaborado por:** Cuestas, 2020

También se tamizó el material en un rango de 250 a 450  $\mu\text{m}$ , el cual se empleó para la caracterización del material según normas ASTM.

## **3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARILLA DE ARROZ**

### **3.2.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA**

La caracterización de la cascarilla de arroz se la hizo según estándares ASTM para determinar los grupos funcionales que conforman el adsorbente y como estos influyen en la estructura y capacidad adsorbente. En la tabla 3.2 se muestra los ensayos a los que fue sometido el material y la norma ASTM que se empleó.

**TABLA 3.2 ESTÁNDARES ASTM EMPLEADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA CASCARILLA DE ARROZ.**

<b>Parámetro</b>	<b>Estándar ASTM</b>
<b>Humedad</b>	D 4442-92
<b>Extractivos en solvente orgánico</b>	D 1107-96
<b>Extractivos en agua</b>	D 1110-84
<b>Lignina</b>	D 1106-96
<b>Hemicelulosa y Celulosa</b>	D 1109-84
<b>Cenizas</b>	D 1102-84
<b>Materia Volátil</b>	E 872-82

**Elaborado por:** Cuestas, 2020

### **3.2.2. CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL**

Se empleó un microscopio electrónico de barrido para el análisis de la morfología de la cascarilla para obtener imágenes de alta definición. Se empleó un equipo ASPEX PSEM eXpress<sup>TM</sup>, a una distancia de trabajo (WD) de 20.4 y 15 kV de voltaje de aceleración. Debido a la naturaleza orgánica del adsorbente, la cual crea interferencias, a la par se empleó un microscopio óptico para obtener imágenes detalladas de la superficie del adsorbente.

Para la determinación de los grupos funcionales de superficie del material que influyen en la adsorción, Se utilizó un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier marca PERKIN ELMER FT/IR-6800 empleando un ATR con cristal de diamante. Se realizó 9 barridos en el rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.3. ENSAYOS DE ADSORCIÓN**

#### **3.3.1. CURVA DE CALIBRACIÓN**

Inicialmente para la cafeína, se preparó agua residual sintética con una concentración de 100 mg/L, en el caso del triclosán al ser una sustancia hidrofóbica, primero se diluyó en una solución al 5% de acetona y posteriormente se preparó un agua residual sintética de 100 mg/L (Kaur et al., 2018). A partir de la solución madre, se preparó una solución de 10 mg/L para determinar la longitud de onda de mayor absorbancia (Gil et al., 2019) realizando un barrido con un espectrofotómetro UV-VIS marca Sperecord 50. Para la cafeína y el triclosán se obtuvo longitudes de máxima adsorción de 287 nm y 295 nm, respectivamente, las cuales se encuentran en los rangos empleados en la cuantificación de contaminantes en investigaciones similares (Bahrami et al., 2017; Gil et al., 2018; Iovino et al., 2019; H. Kaur et al., 2018; Yang et al., 2018).

Posteriormente se diluyó la solución madre en concentraciones de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 y 90 mg/L, para obtener valores representativos de absorbancia y así construir las respectivas curvas de calibración por contaminante, antes de realizar los ensayos de adsorción (Beltrame et al., 2018). Se debe tener en cuenta que los datos podrán extrapolarse si se emplea el mismo equipo UV-VIS. El rango de concentraciones analizado se debe a la capacidad de remoción de la cascarilla de arroz reportada en estudios a escala laboratorio, para remoción de otros contaminantes y puede variar según la pureza del estándar empleado en la preparación del agua residual sintética (Portinho et al., 2017). Debido a las limitaciones que presenta el espectrofotómetro UV-VIS para cuantificar las concentraciones trazas de cafeína y triclosán encontradas en agua residual real, las concentraciones analizadas en este estudio son mayores a las concentraciones reales (H. M. Zhang et al., 2009).

#### **3.3.2. DOSIS ÓPTIMA DE ADSORBENTE**

Se preparó agua residual sintética de 30 mg/L de cafeína y triclosán (con el propósito de comparar los resultados obtenidos), dicha concentración se encuentra

en el rango de concentraciones empleadas en otros estudios de adsorción de cafeína y triclosán a nivel laboratorio utilizando otros adsorbentes (0.5 mg/L–100 mg/L) (Sarici-Özdemir & Önal, 2018; Sousa et al., 2018). La sensibilidad del equipo empleado en la cuantificación de la concentración de cafeína y triclosán, no detecta concentraciones traza, es por ello que la concentración inicial es alta, ya que al trabajar con concentraciones pequeñas de contaminantes, después de la adsorción, se obtendrían datos con elevados porcentajes de error (40%). La cascarilla se puso en contacto las soluciones durante 180 minutos. Se adaptaron cuatro vasos de precipitación de 100 mL donde se colocó 20 mL de agua residual sintética y diferentes dosis de cascarilla de arroz desde 1 g/L hasta 50 g/L, con el fin de determinar cuál es la dosis que posee el mayor porcentaje de adsorción (Ata et al., 2012; Kausar et al., 2017; Rehman et al., 2011), dependiendo del tamaño de partícula se tomó en cuenta la facilidad de dispersión. Se colocaron en una plancha magnética multipunto marca CIMAREC con un agitador a 150 rpm. Para cada dosis de material adsorbente se colocó un blanco con agua destilada y su respectivo triplicado. Los ensayos de adsorción se realizaron en oscuridad para evitar la fotodegradación. La fotodegradación es mínima en la cafeína a partir de los 60 minutos, mientras que el triclosán posee una elevada fotodegradación a partir de los 2 minutos al ser expuestos a la luz solar (Wang et al., 2017) . La tabla 3.3 muestra las dosis de material empleadas en la presente investigación.

**TABLA 3.3 DOSIS EMPLEADAS DE CASCARILLA DE ARROZ SEGÚN EL TAMAÑO DE PARTÍCULA**

TAMAÑO DE PARTÍCULA (µm)	Dosis cascarilla de arroz (g/L)											
	<b>Cafeína</b>											
100 -125	1	2	3	4	5	6	8	10	25	45	50	
300-600	1	3	4	7	8	8.5	9	10	25	45	50	
800-2000	1	4	8.5	12	14	16	18	20	25	45	50	
<b>Triclosán</b>												
100 -125	0.2	0.3	0.7	0.9	1	1.5	--					
300-600	0.1	0.3	0.7	1	2	2.5	3					
800-2000	2	4	6	7	8	10	12					

Elaborado por: Cuestas, 2020

### **3.3.3. TIEMPO DE CONTACTO ÓPTIMO**

Una vez obtenida la dosis óptima de cascarilla de arroz para cada rango de tamaño, se determinó el tiempo de contacto óptimo. Se utilizó agua residual sintética, con la misma concentración a diferentes tiempos (desde 15 hasta 360 minutos), con una agitación de 150 rpm. Para la cafeína se utilizó tiempos de 15 a 360 minutos y para el triclosán se utilizó tiempos de 5 a 180 minutos.

### **3.3.4. CUANTIFICACIÓN DE LA EFICIENCIA DE ADSORCIÓN.**

Se determinó la dosis óptima por tamaño de partícula, con la que se obtuvo la máxima adsorción de contaminantes, debido a que las dosis empleadas tenían porcentajes de adsorción similares, se realizó un análisis estadístico ANOVA con el software MINITAB. Para determinar la mejor eficiencia de adsorción se realizó un análisis comparativo entre la eficiencia obtenida por tamaño de partícula y la dosis de cascarilla de arroz empleada en la remoción de cafeína y triclosán, se usó el software OriginPro 8.5.

## **3.4. CINÉTICA E ISOTERMA DE ADSORCIÓN**

Obtenida la dosis óptima de adsorbente y tiempo de contacto óptimo por tamaño de partícula, se puso en agitación la cascarilla de arroz en una solución de 20 mL de agua residual sintética de cafeína y triclosán de 30mg/L, a diferentes tiempos (menores al tiempo de contacto óptimo), y se determinó el modelo que más se ajusta al proceso de adsorción

Para construir las isotermas de adsorción se utilizó la dosis óptima de adsorbente y el tiempo óptimo de contacto por tamaño de partícula. Se empleó agua residual sintética con concentraciones de 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mg/L para los dos contaminantes y se las puso en agitación a 150 rpm.

## **3.5. MEDICIÓN DE MUESTRAS DE CAFEÍNA Y TRICLOSÁN**

Después del proceso de adsorción, se separó la cascarilla de la fase líquida utilizando un filtro liso de celulosa marca Milipore de 0.25  $\mu\text{m}$ , con la ayuda de una bomba de vacío marca Milipore. La solución obtenida se guardó en frascos color

ámbar, con cierres herméticos. Se cuantificó la absorción de las muestras resultantes de los ensayos de adsorción utilizando un equipo UV-VIS marca Sperscord 50. Para la medición del agua residual sintética con cafeína se empleó como blanco agua destilada ultrapura con adsorbente y en el caso del triclosán una solución de acetona al 5%.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. ANÁLISIS PROXIMAL DE LA CASCARILLA DE ARROZ

##### 4.1.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

La caracterización físico-química de la cascarilla de arroz se muestra en la tabla 4.1.

**TABLA 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARILLA DE ARROZ**

Parámetro	Concentración obtenida (%)	Concentración promedio bibliografía (%)	Referencia bibliográfica
Humedad	8.8±4.5	6.6±1.5	Chakraborty et al., 2011
Cenizas	18.2±4.6	15.7±1.7	Eliche-Quesada et al., 2017
Solubilidad en Agua	11.4±2.3	8.1±2.3	Rehman et al., 2011; Chakraborty et al., 2011
Volátiles	63.5±2.4	56.1±5.2	Rehman et al., 2011
Celulosa	35.2±1.5	35.1±1.0	
Hemicelulosa	24.7±3.8	20.27±3.9	
Extractivos	1.8±3.9	1.7±3.8	Eliche-Quesada et al., 2017
Lignina	20.2±0.1	24.5±3.0	Chakraborty et al., 2011
Carbono fijo	9.5±4.5	17.3±5.5	Rehman et al., 2011

**Elaboración:** Cuestas, 2020

Los valores obtenidos en la caracterización del adsorbente, muestran que el material posee una composición físico-química similar a la de los estudios realizados por Eliche-Quesada et al. (2017) y Prasara-A & Gheewala, (2017). El contenido de lignina (20.2%), hemicelulosa (24.7%) y celulosa (35.2%), que posee la cascarilla de arroz, forman una estructura fibrosa, que crea espacios en la superficie del material. Los espacios formados influyen en el proceso de adsorción (Colpas C. et al., 2017; Değermenci et al., 2019). En el estudio realizado por

Chakraborty et al. (2011), se menciona que la celulosa presente en la cascarilla de arroz, favorece la formación de enlaces entre las partículas del material y hace que este se aglomere, reduciendo el área superficial disponible. La hemicelulosa en combinación con la celulosa en cambio forma celdas donde se alojan los contaminantes que están en contacto con la cascarilla de arroz (Wu et al., 2017). La lignina presente en el adsorbente posee grupos funcionales como fenoles, carboxilos y grupos metilo, que proporcionan al material cargas positivas y negativas que se encargan de retener los contaminantes (Tejada et al., 2015).

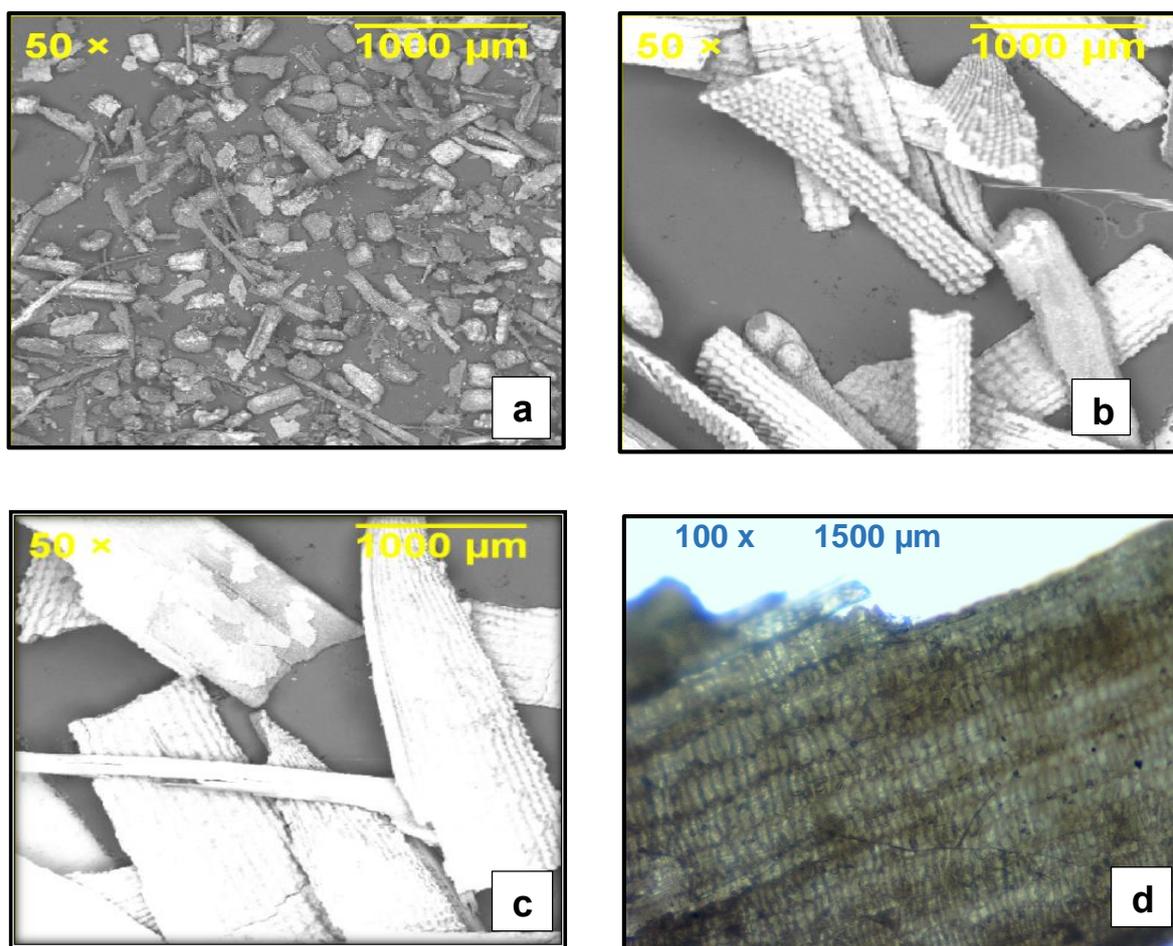
El contenido de cenizas que posee la cascarilla de arroz (18.2%), indica la presencia de sílice, el cual ayuda al material a ser resistente a la abrasión (Alexander et al., 2017). La concentración de material volátil y carbón fijo obtenidas es mayor a otros materiales lignocelulósicos. Esto sugiere que posee una mejor capacidad adsorbente, ya que existe una mayor cantidad estructuras de carbono, que corresponden a grupos funcionales que ayudan al proceso de adsorción (Das, 2014).

#### **4.1.2. CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL**

##### **a) SEM**

Las figuras 4.1a, 4.1b y 4.1c corresponden a la superficie de las partículas pequeña, mediana y grande, respectivamente. Debido a la sensibilidad del equipo, la calidad de las imágenes no muestra a detalle la morfología de la superficie, ya que al ser un material orgánico, la presencia de grupos carbonilo crean una interferencia entre el haz de electrones con la superficie del material. Es por ello en la figura 4.1d se muestra la imagen captada con un microscopio óptico, en donde el material presenta una superficie estriada e irregular, en donde los contaminantes se pueden depositar, esto concuerda con lo reportado por Qu et al. (2018) y Shen et al. (2017).

FIGURA 4.1 MORFOLOGÍA DE LA CASCARILLA DE ARROZ



a) Partícula pequeña b) Partícula mediana c) Partícula grande d) Imagen microscopio óptico

Elaboración: Cuestas, 2020

## b) FTIR

En la figura 4.2, se puede observar los picos de transmitancia de la cascarilla de arroz antes y después de la adsorción de cafeína y triclosán, desde 450 hasta los 4000  $\text{cm}^{-1}$ . En el rango de 3200-4000  $\text{cm}^{-1}$ , de la figura 4.2 se puede observar la presencia de grupos hidroxilo libres que corresponden a fenoles y alcoholes. Según Alexander et al., (2017) esto influye en la adsorción tipo monocapa de los contaminantes, la vibración de estiramiento en el punto de 2900  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de un grupo funcional alcano. En la región entre 3300-2500  $\text{cm}^{-1}$  hay la presencia de grupos carboxílicos (Daffalla et al., 2010). Los picos alrededor de

1639-1723  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento C=O que puede atribuirse a los grupos aromáticos de hemicelulosa y lignina (Shen et al., 2017). El grupo C=C está presente en vibraciones entre 1509-1639  $\text{cm}^{-1}$ , indicativo de alquenos y grupos funcionales aromáticos. Los picos alrededor de 1454  $\text{cm}^{-1}$  muestran que existe grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ , mientras que aquellos a 1370.18  $\text{cm}^{-1}$  son indicativos de  $\text{CH}_3$  (Rwiza et al., 2018). Un pico en la banda de 1375.01  $\text{cm}^{-1}$  puede atribuirse a las estructuras aromáticas de C-H y carboxil-carbonato. Los picos en los 1039-1370  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la vibración del grupo CO en lactonas.

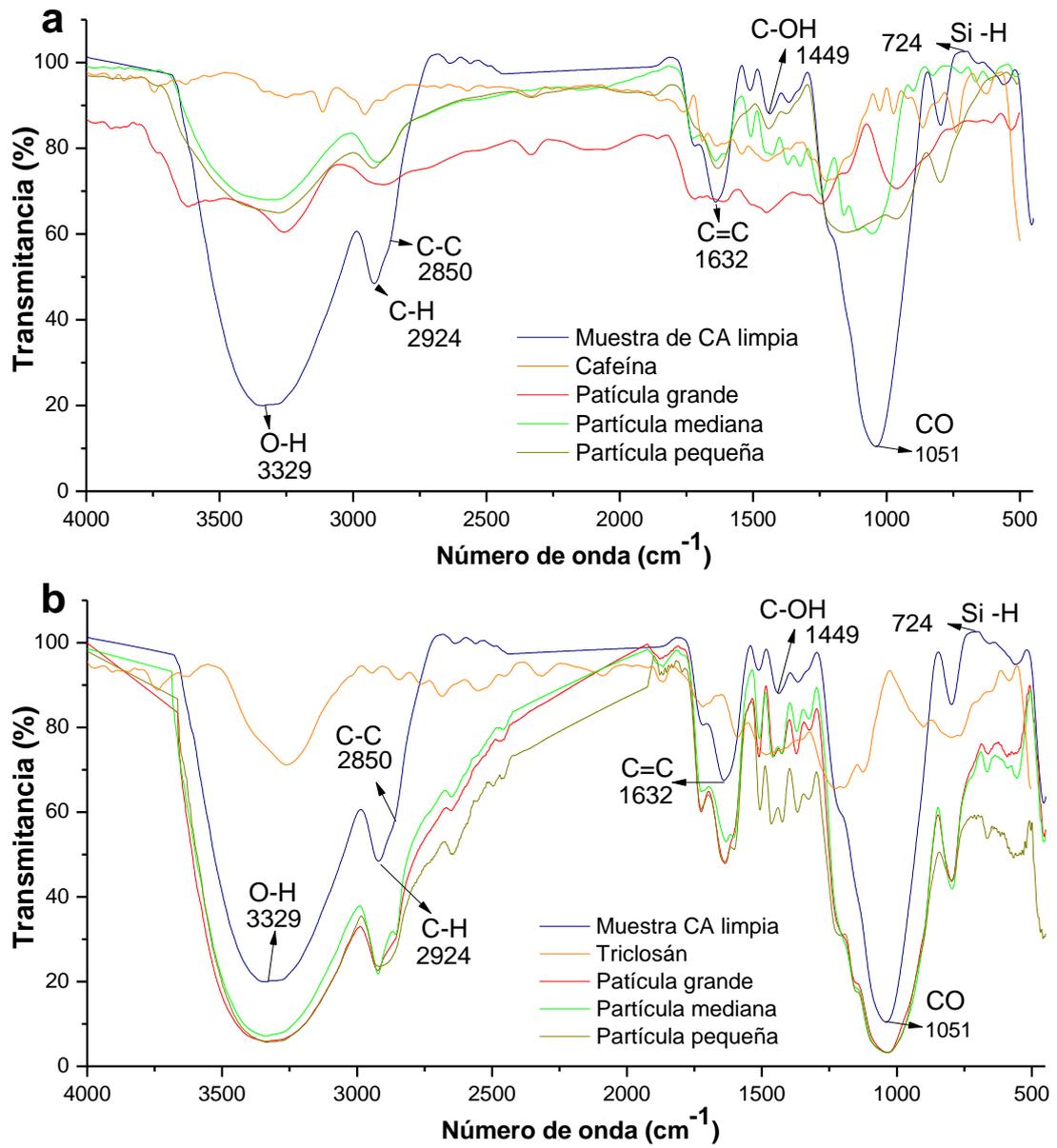
Los picos alrededor de 1230 ,1080.6 y 724.528-458.975  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento de CH-OH, el estiramiento de Si-O-Si y los grupos de Si-H, respectivamente. Es probable que la presencia de grupos polares en la superficie proporcione una capacidad considerable de intercambio de cationes al adsorbente (Razavi et al., 2014).

La figura 4.2a muestra los espectros FTIR del adsorbente, antes y después de la adsorción de cafeína. Se puede apreciar la vibración y el estiramiento en el pico de 1632  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo carbonilo. Según el estudio de Bahrami et al., (2017) esto se debe a la presencia de C=C en los anillos aromáticos de la cafeína que se encuentran en la superficie del adsorbente. Al observar los espectros, se puede ver una mayor transmitancia en el pico de 2924  $\text{cm}^{-1}$ , asignado a los grupos de estiramiento de ácido carboxílico O-H y de estiramiento de alquilo C-H. Estos picos muestran reacciones químicas entre las moléculas de cafeína y la superficie de cascarilla de arroz (Portinho et al., 2017).

Los espectros FTIR de la cascarilla de arroz antes y después de la adsorción de triclosán se muestran en la figura 4.2b, se observan nuevos picos entre 2300  $\text{cm}^{-1}$  a 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Según Zhang et al. (2016), es un indicador de que el triclosán fue adsorbido por la cascarilla de arroz. El pico pequeño a 1598  $\text{cm}^{-1}$  y los picos fuertes a 1490  $\text{cm}^{-1}$  y 1470  $\text{cm}^{-1}$  indican que existe un estiramiento de C=C del anillo aromático. Además, el pico a 1230  $\text{cm}^{-1}$  (estiramiento de C-O) muestra que el grupo hidroxilo fenólico se introduce en el adsorbente después de la reacción con

triclosán, lo que confirma que la cascarilla de arroz adsorbe con éxito el triclosán, lo que coincide con lo reportado por Mohd Khori et al.(2018).

**FIGURA 4.2 ESPECTROGRAMA FTIR CASCARILLA DE ARROZ**



a) CA con CAF b) CA con TCS

Elaborado por: Cuestas, 2020

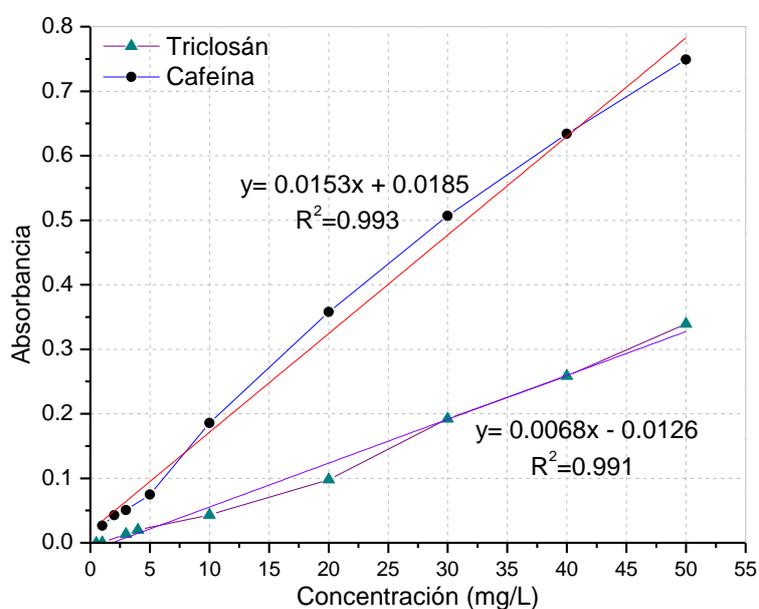
## 4.2. ENSAYOS DE ADSORCIÓN CON SOLUCIONES CONTAMINANTES

### 4.2.1. CURVA DE CALIBRACIÓN DE CAFEÍNA Y TRICLOSÁN

La curva de calibración para la cafeína y triclosán se construyó con la absorbancia que tuvo máxima longitud de onda. Para la cafeína fue de 287 nm, este valor se encuentra en el rango utilizado en estudios similares de adsorción (273 nm-290 nm) (Bahrami et al., 2017; Gil et al., 2018; Yang et al., 2018). Se obtuvo un factor de correlación de 0.993 en la curva de calibración de la cafeína.

Para el triclosán la longitud de máxima absorbancia fue de 295 nm, que se encuentra en el rango de datos reportados (280 nm-300 nm), en los estudios de lovino et al.,(2019) y Kaur et al., (2018). La curva de calibración del triclosán tuvo un factor de correlación de 0.991. La figura 4.3 muestra las curvas de calibración obtenidas para cafeína y triclosán respectivamente. Con las ecuaciones obtenidas en las curvas de calibración se calculó la eficiencia de eliminación de cafeína y de triclosán durante los ensayos de adsorción.

**FIGURA 4.3 CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA CAFEÍNA Y TRICLOSÁN**



Elaborado por: Cuestas, 2020

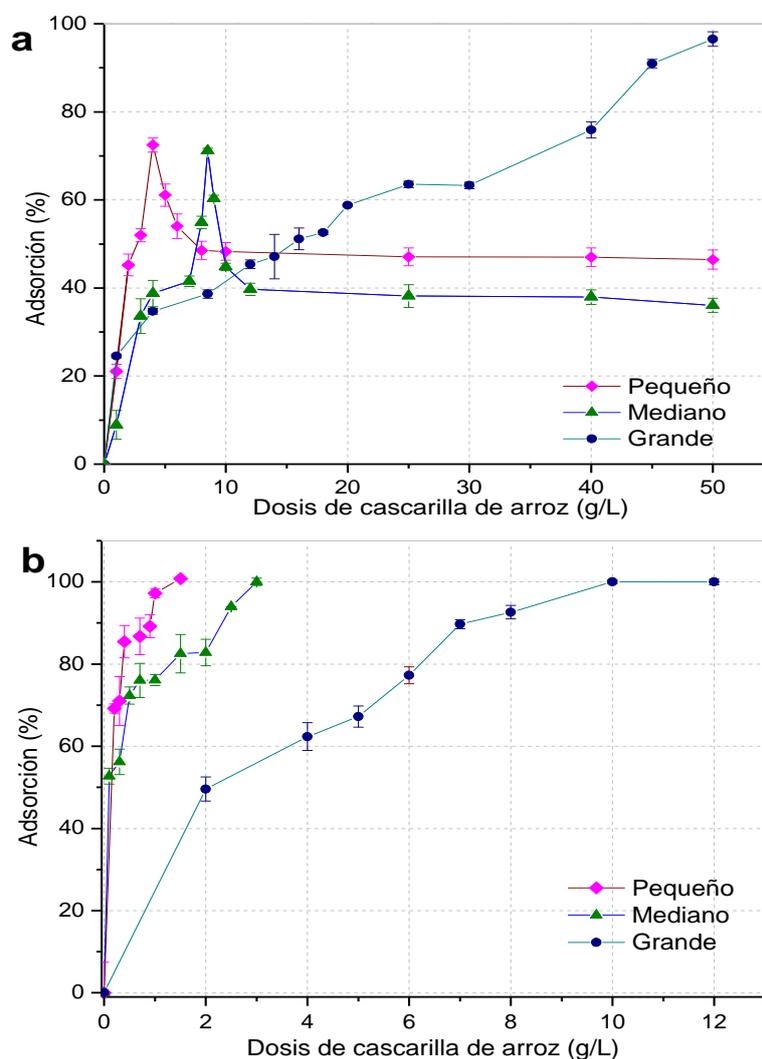
#### 4.2.2. DOSIS ÓPTIMA DE ADSORBENTE

Mediante un análisis ANOVA se verificó que las diferencias entre las cantidades empleadas para la adsorción sean significativas y se determinaron las dosis óptimas de cascarilla de arroz (para cada tamaño de partícula) en la eliminación de cafeína y triclosán. En el caso de la cafeína la dosis óptima para la partícula pequeña fue de 4 g/L, con un porcentaje de adsorción máximo de 72.46%. Para la partícula mediana, la dosis óptima fue de 8.5 g/L, con un porcentaje de adsorción máximo de 71.13%. Después de alcanzar la adsorción máxima, en los dos casos, al aumentar la dosis de cascarilla de arroz, el porcentaje de adsorción se redujo entre 20 y 30 %. Se puede observar que los dos tamaños de partícula no alcanzaron a remover el 100% de contaminantes y después de alcanzar la máxima adsorción los valores obtenidos no seguían una tendencia en la curva de adsorción, lo que indica que dichas granulometrías no podrían ser empeladas. Debido principalmente a la disponibilidad de sitios de adsorción, ya que en el momento de la experimentación, al aumentar la cantidad de adsorbente, se podía observar que el material se aglutinaba. En los estudios elaborados por Rehman et al. (2011) al emplear cascarilla de arroz, esto sucedía por la interacción entre las partículas del adsorbente, lo que redujo el área superficial e influyó en el proceso de adsorción y concuerda con los datos reportados por Balarak (2016). Para el tamaño de partícula grande, la dosis óptima fue de 50 g/L, con un porcentaje de adsorción máxima de 96.53%. En este caso, la dosis de cascarilla de arroz aumentó considerablemente y no se observó el aglutinamiento del adsorbente. Los estudios de Zazouli et al. (2015) muestran que la eliminación de cafeína mejora con la dosis creciente de cascarilla de arroz, debido a la mayor disponibilidad de área superficial. En la figura 4.4a se muestra la dosis de cascarilla de arroz empleada y el porcentaje de adsorción de cafeína por tamaño de partícula.

Para el triclosán se determinó que la dosis óptima para la partícula pequeña fue de 1.5 g/L, para la partícula mediana fue de 2.5 g/L y para la partícula grande fue de 10.0 g/L. Las tres dosis alcanzaron un 100% de remoción de triclosán. A menor tamaño de partícula, la dosis de adsorbente que se necesita es menor, debido a que existe más sitios de adsorción disponibles, como lo menciona Rwiza et al.,

(2018). En este caso no se observó aglutinamiento del adsorbente con las dosis empleadas por tamaño de partícula, debido a que las dosis empleadas eran menores a las usadas en la adsorción de cafeína. En la figura 4.4b, se observa la dosis de cascarilla de arroz empleada y el porcentaje de adsorción de triclosán por tamaño de partícula.

**FIGURA 4.4 DOSIS ÓPTIMA DE CA POR TAMAÑO DE PARTÍCULA**



a) Cafeína y b) Triclosán/ Tiempo de contacto: 180 min

**Elaborado por:** Cuestas, 2020

Con los datos de dosis óptima obtenidos, se puede observar que se necesita una menor cantidad de adsorbente para remover triclosán a diferencia de la cafeína, esto se debe a las propiedades químicas de los contaminantes (Álvarez-Torrellas

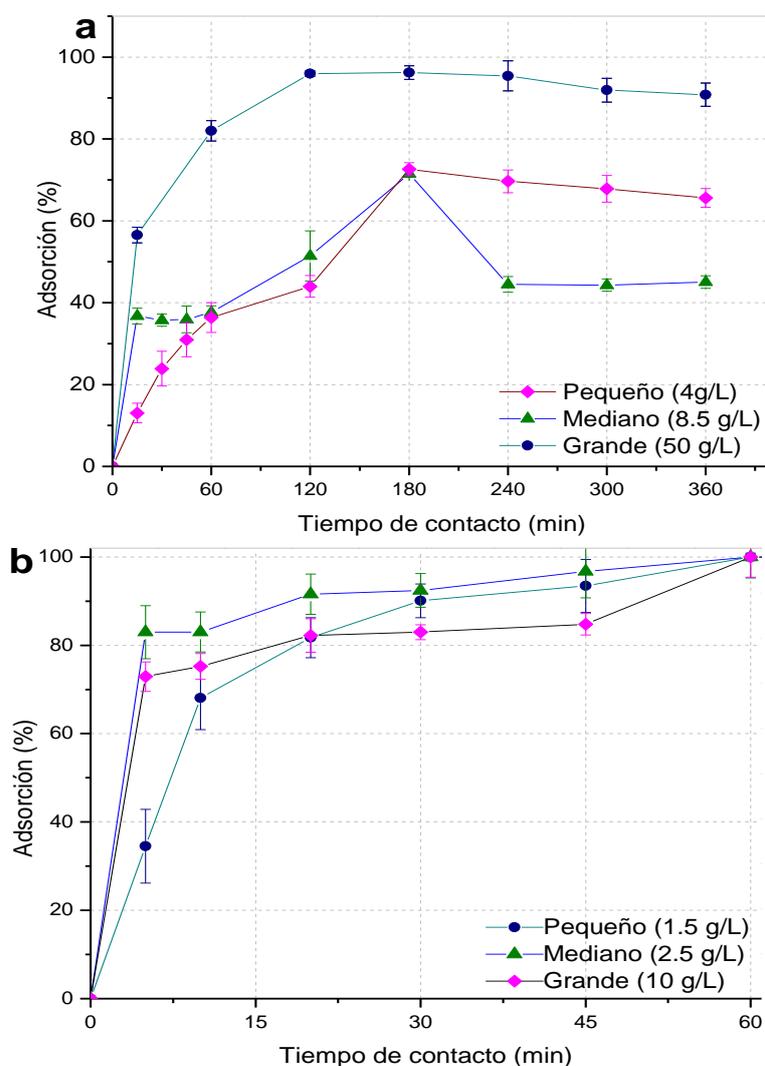
et al., 2016; Guo & Iwata, 2017). La alta solubilidad de la cafeína en agua hace que su adsorción se dificulte ya que no se retiene fácilmente en la superficie del material (Rodríguez-Gil et al., 2018), es por ello que se requiere una mayor cantidad de cascarilla para mejorar el proceso de adsorción. En cambio el triclosán posee baja solubilidad en agua y mayor afinidad química a la superficie de la cascarilla que le permite alcanzar altos porcentajes de adsorción con menor dosis de adsorbente (H. Kaur et al., 2018).

#### **4.2.3. TIEMPO DE CONTACTO ÓPTIMO**

Definida la dosis óptima, en el caso de la cafeína, el tiempo óptimo de contacto para las partículas pequeña, mediana y grande fue de 180 minutos. En ese punto se logró el mayor porcentaje de remoción, una vez transcurrido ese tiempo la eficiencia disminuyó. Según Balarak (2016) el incremento en la eficiencia de adsorción al inicio se debe a que existen abundantes sitios adsorbentes vacíos en la superficie, pero al aumentar el tiempo de contacto, la disponibilidad de espacios vacíos en la superficie adsorbente para retener cafeína es limitada, lo que hace que la eficiencia de adsorción disminuya. La figura 4.5a muestra la influencia del tiempo de contacto en la eficiencia de adsorción de cafeína.

En el caso del triclosán el tiempo de contacto óptimo para las partículas: pequeña, mediana y grande fue de 60 minutos. Se alcanzó un 100 % de remoción de triclosán. En la figura 4.5b se puede observar que en los tres casos, el porcentaje de adsorción es mayor al 60% en los primeros 12 minutos. Esto se debe a la afinidad del triclosán con los grupos funcionales que están en la superficie del material adsorbente (Dhillon et al., 2015). Posteriormente se logra la remoción total a un mayor tiempo de contacto. Esto se debe a que existen menos sitios disponibles para que el triclosán se deposite, ya que la mayor parte de sitios de adsorción han sido ocupados en los primeros minutos (H. Kaur et al., 2018).

**FIGURA 4.5 TIEMPO DE CONTACTO ÓPTIMO PARA REMOCIÓN DE CAFÉINA Y TRICLOSÁN**



a) Cafeína y b) Triclosán

**Elaborado por:** Cuestas, 2020

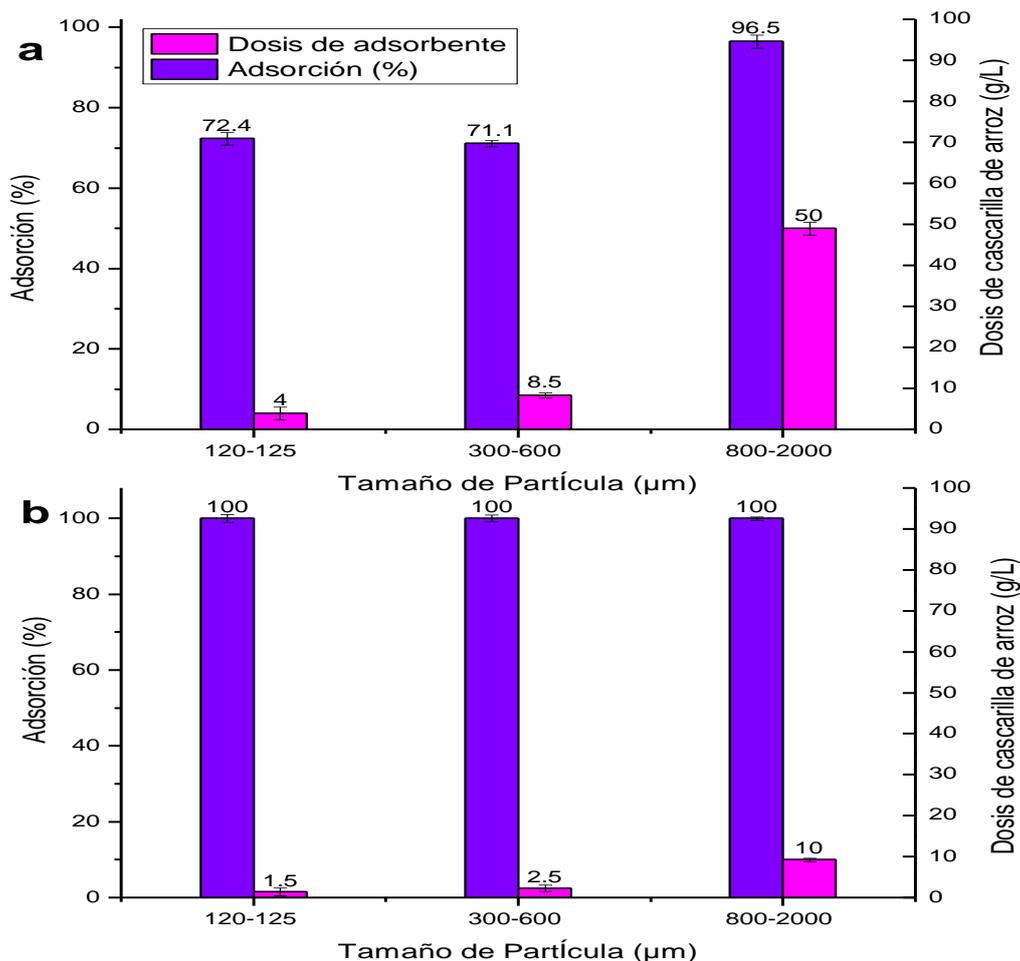
El tiempo óptimo de adsorción para el triclosán resulta ser menor que el de la cafeína, debido a que valor de  $\log K_{ow}$ , del triclosán es mayor, según el estudio realizado por H. Kaur et al., (2018), la capacidad de adsorción de los contaminantes tiene una relación directa con su  $\log K_{ow}$ , ya que al ser más lipofílico tiene una mayor afinidad con el material adsorbente, lo que le permite depositarse rápidamente en la superficie del adsorbente.

#### **4.2.4. CUANTIFICACIÓN DE LA EFICIENCIA DE ADSORCIÓN**

En la figura 4.6a y 4.6b se muestra la dosis de adsorbente y la eficiencia de adsorción para cafeína y triclosán, correspondientemente. En ambos casos el tiempo de contacto es el óptimo (180 y 60 min para cafeína y triclosán, respectivamente). En el caso de la cafeína, se observa que la partícula grande tiene el mayor porcentaje de adsorción. Esto se debe a que la dosis de adsorbente que se empleó fue mayor que en los otros dos tamaños utilizados. Se puede observar que los tamaños pequeño y mediano son más eficientes a una menor dosis, esto se debe a que el área de superficie específica disponible para la interacción con los contaminantes es mayor (Rehman et al., 2011), pero en estos tamaños la interacción entre las partículas del adsorbente hace que se aglutine disminuyendo el área superficial disponible para la adsorción (Prasara-A & Gheewala, 2017).

En el caso del de triclosán, en los tres casos el porcentaje de adsorción alcanza un 100% en un tiempo determinado. Los tres tamaños de partícula alcanzan el 100% de remoción, pero se evidencia que se necesita una mayor dosis de material mientras aumenta la granulometría, esto se puede atribuir al igual que con la cafeína a la mayor área superficial disponible (Li et al., 2019). Para remover triclosán se requiere una dosis menor de adsorbente y un menor tiempo de contacto óptimo en comparación con la cafeína, ya que las características químicas que poseen lo hacen más afín a la cascarilla de arroz (H. Kaur et al., 2018). Las características como la solubilidad, dispersión y coeficiente de partición octanol agua intervienen en el tiempo de contacto y en la dosis que se emplee para la eliminación de estos contaminantes.

**FIGURA 4.6 COMPARACIÓN DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE CAFEÍNA Y TRICLOSÁN ENTRE LOS TRES TAMAÑOS DE PARTÍCULA**



a) Cafeína y b) Triclosán

Elaborado por: Cuestas, 2020

### 4.3. DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN

En el anexo IV se observan los modelos de cinética de adsorción del adsorbente para eliminar cafeína y triclosán de los tres tamaños de partícula empleados en la presente investigación. En la tabla 4.2, se puede observar los parámetros empleados para la determinación de la cinética de adsorción. El valor  $R^2$  de la tabla 4.2 muestra que para la remoción de cafeína y triclosán, el proceso se ajusta mejor a la cinética de pseudo-segundo orden, debido a que los coeficientes de correlación obtenidos (0.941-0.998 y 0.980-0.999, respectivamente). Esto coincide con los estudios realizados por Pathak et al. (2016), Qu et al. (2018) y Sadeek et al. (2015),

sus investigaciones señalan que la velocidad a la que se remueven los contaminantes está controlada por un mecanismo de adsorción química, que implica el intercambio de y transferencia de electrones entre adsorbente y adsorbato.

Los valores de  $k_2$  de cafeína indican que la velocidad de remoción aumenta mientras incrementa el tamaño de partícula ya que existe mayor cantidad de sitios activos que están disponibles para la adsorción (Rwiza et al., 2018), en el caso del triclosán, los valores de  $k_2$  es mayor en la partícula grande debido a la facilidad que posee triclosán para alojarse en la superficie de la cascarilla de arroz por la afinidad que posee el contaminante con la materia orgánica (Dhillon et al., 2015 y Razavi et al., 2014).

Para la cafeína y el triclosán, la mayor capacidad de adsorción en el equilibrio se logra con la partícula pequeña ( $q_e$  Cafeína =7.13 mg/g, ( $q_e$  Triclosán =34.21 mg/g). Esto, debido a la facilidad del contaminante para ocupar los espacios disponibles para la adsorción, el valor de  $q_e$  del triclosán es mayor por las características químicas que posee, mencionadas anteriormente. Los valores de  $k_2$  y  $q_e$  reportados en diferentes estudios para la cafeína varían según el adsorbente empleado:  $k_2=1.96$  (g/mg·min) y  $q_e =4.99$  mg/g con nanotubos de carbón (Bahrami et al., 2017) y  $k_2=0.22$  (g/mg·min) y  $q_e =15.33$  mg/g con *Luffa aegyptiaca* (Anastopoulos & Pashalidis, 2019). En dichas investigaciones se menciona que el material usado para la adsorción ha sido sometido a tratamientos físicos y químicos que mejoran su capacidad adsorbente y le dan al material propiedades que mejoran el proceso de remoción.

En el caso del triclosán, los valores de  $k_2$  y  $q_e$  reportados en diferentes estudios varían según el adsorbente empleado:  $k_2=0.148$  (g/mg·min) y  $q_e=2.020$  mg/g con pulpa de coco (Mohd Khori et al., 2018) y  $k_2=0.00361$ (g/mg·min) y  $q_e=1.748$  mg/g con celulosa microfibrilada (Li et al., 2019). El valor de  $q_e$  para el triclosán es mayor en el presente estudio debido al tamaño de partícula con el que se ha trabajado y a la afinidad química que posee con el contaminante.

**TABLA 4.2 PARÁMETROS ESTIMADOS PARA LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN PARA CAFEÍNA Y TRICLOSÁN**

Contaminante	Tamaño de partícula	Cinética pseudo-primer orden			Cinética pseudo-segundo orden		
		$q_e$	$k_1$	$R^2$	$q_e$	$k_2$	$R^2$
	$\mu\text{m}$	mg/g	$\text{min}^{-1}$		mg/g	$\frac{\text{g}}{\text{mg} \cdot \text{min}}$	
<b>Cafeína</b>	120 -125	6.15	0.0154	0.63	7.13	0.00262	0.98
	300-600	0.81	0.0037	0.98	2.04	0.03067	0.99
	800-2000	0.99	0.0092	0.87	0.71	0.38405	0.99
<b>Triclosán</b>	120 -125	6.34	0.021	0.85	34.21	0.0043	0.98
	300-600	2.69	0.032	0.83	13.5	0.0141	0.99
	800-2000	2.51	0.036	0.73	4.73	0.0237	0.99

Elaborado por: Cuestas, 2020

#### 4.4. DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

En el anexo V se observa las isotermas de adsorción de cascarilla de arroz para eliminar cafeína y triclosán de los tres tamaños de partícula empleados en la presente investigación. La tabla 4.3 muestra los datos que se obtuvieron para determinación de la isoterma de adsorción que mejor se ajuste al proceso.

El valor de  $R^2$  para cafeína y triclosán se presenta en la tabla 4.3 muestran que el proceso de adsorción se ajusta a la isoterma de Freundlich, ya que los coeficientes de correlación obtenidos para cafeína (0.849-0.998) son mayores a los coeficientes de correlación del modelo de Langmuir (0.802-0.984). En el caso del triclosán los valores de  $R^2$  (0.845-0.970) son similares para el modelo de Freundlich, pero mayores a los coeficientes de correlación del modelo de Langmuir (0.787- 0.977). Como lo determinan los estudios realizados por Yadav et al., (2015), Sadeek et al. (2015), Shen et al. (2017) y Pathak et al. (2016), inicialmente ocurre una adsorción tipo monocapa en la superficie y por la alta concentración de contaminante presente

en el agua residual sintética existe una interacción entre las moléculas, lo que favorece la formación de multicapas.

**TABLA 4.3 PARÁMETROS ESTIMADOS DE LAS ISOTERMAS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH PARA REMOCIÓN DE CAFEÍNA**

Contaminante	Tamaño de partícula	Parámetros Isoterma de Langmuir			Parámetros Isoterma de Freundlich		
		$q_{\max}$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	n	$R^2$
	$\mu\text{m}$	$\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$	$\left(\frac{\text{L}}{\text{g}}\right)$	$\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)\left(\frac{\text{L}}{\text{mg}}\right)^{1/n}$			
Cafeína	120 -125	8.772	0.141	0.98	1.532	2.105	0.998
	300-600	3.937	0.191	0.83	0.504	1.477	0.970
	800-2000	0.711	0.290	0.80	0.21	1.664	0.849
Triclosán	120 -125	53.763	0.083	0.79	6.039	1.624	0.845
	300-600	9.709	0.350	0.89	0.025	2.359	0.970
	800-2000	5.000	0.097	0.90	0.902	1.905	0.950

Elaborado por: Cuestas, 2020

Los datos de la constante de Freundlich ( $K_F$ ) evidencian que el proceso de adsorción fue favorable en la partícula pequeña de cascarilla de arroz. El valor de n al ser mayor que 1, indica que el contaminante se adsorbe favorablemente, y cuanto mayor sea el valor, mayor será la intensidad de adsorción (Orimolade et al., 2018). Los valores de  $K_F$  y n de cafeína obtenidos varían de otros estudios realizados según el adsorbente empleado y el acondicionamiento sometido antes del proceso de adsorción:  $K_F=0.18$  y  $n=3.57$  con bentonita (Oliveira et al., 2019) y  $K_F=1.714$  y  $n=7.11$  con tallos de uva (Portinho et al., 2017). En el caso del triclosán, los valores de  $K_F$  y n obtenidos varían de otros estudios realizados para el mismo contaminante según el adsorbente empleado, ya que este puede ser un mineral o un material tratado antes de su uso:  $K_F = 7.05$  y  $n=1.779$  con pulpa de coco (Khorri et al., 2018) y  $K_F = 2.37$  y  $n=0,91$  con celulosa microfibrilada (Li et al., 2019).

Los resultados de la tabla 4.3 para adsorción de cafeína muestran que la partícula pequeña posee la mayor capacidad adsorbente con una  $q_{\max} = 8.772$  mg/g, la partícula mediana alcanzó un valor de  $q_{\max} = 3.937$  mg/g y la de menor capacidad adsorbente fue la partícula grande, con un valor de  $q_{\max} = 0.29$  mg/g. Lo que se

relaciona con los porcentajes de adsorción obtenidos, ya que es necesario una mayor dosis de adsorbente para aumentar la eficiencia en la adsorción de cafeína (Beltrame et al., 2018). En el caso del triclosán, los resultados de la tabla 4.3 muestran que la partícula pequeña posee la mayor capacidad adsorbente con una  $q_{\max} = 53.763$  mg/g, la partícula mediana alcanzó un valor de  $q_{\max} = 9.709$  mg/g y la menor capacidad adsorbente fue con la partícula grande con un valor de  $q_{\max} = 5$  mg/g, demostrando que un menor tamaño de partícula, posee mayor área superficial disponible para la adsorción. Estos valores son mayores a los obtenidos por Mishra et al. (2017), ya que obtuvo un valor de  $q_{\max} = 0.0111$  mg/g al remover selenio. Orimolade et al. (2018) reporta un valor de  $q_{\max} = 4.267$  mg/g en la remoción de bisfenol-A con y Razavi et al. (2014) determinó una remoción de aceites de motor de  $q_{\max} = 1.250$  mg/g, en los tres estudios el adsorbente empleado fue cascarilla de arroz.

Los resultados de máxima adsorción de cafeína y triclosán obtenidos en la presente investigación al ser comparados con los datos reportados por otros autores, presentan una similar capacidad de remoción empleando otros adsorbentes. Existen algunas excepciones en donde la capacidad de adsorción varía de otros estudios, los adsorbentes empleados han sido sometidos a procesos de tratamiento químico y físico para mejorar las propiedades de adsorción. En donde el área superficial aumenta o están combinados con sustancias que mejoran la retención de contaminantes, y se recopilan en la tabla 4.4.

**TABLA 4.4 ADSORBENTES EMPLEADOS PARA LA REMOCIÓN DE CAFÉINA Y TRICLOSÁN CON SU RESPECTIVA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN ( $q_{\max}$ )**

Contaminante	Adsorbente	$q_{\max}$ (mg/g)	Eliminación (%)	Autor
Cafeína	Semillas de <i>Balanites aegyptiaca</i>	4.28	97.5	N'diaye & Kankou, (2019)
	Nanotubos de carbono	4.18	86.6	Gil et al., (2018)
	Nanotubos de carbono	4.18	86.6	Gil et al., (2018)
	Tallo de uva	89.20	93.0	Portinho et al.,(2017)
	Bentonita	14.19	90.0	Oliveira et al., (2019)
	Tallo de uva	89.20	93.0	Portinho et al.,(2017)
Triclosán	Xerogels de carbono	91.00	91.0	Ptaszkowska-Koniarz et al., (2018)
	Carbón activado dopado	350.88	98.0	Sarici-Özdemir & Önal, (2018)
	Grafeno	3.50	80.0	Wang et al., (2017)
	Residuos de madera	4.25	73.0	Tong et al., (2016)
	Nanotubos de carbono	19.70	85.0	Hu et al., (2017)
	Compuestos Magnéticos de Carbono	892.90	85.6	Zhu et al., (2014)

Elaborado por: Cuestas, 2020

#### 4.5. ANÁLISIS DE COSTOS

El costo del adsorbente es un parámetro importante para comparar la posible aplicación industrial que se le puede dar a este tipo de material. El costo total del material adsorbente depende de varios factores, que incluyen su disponibilidad y el procesamiento que el adsorbente requiere para ser utilizado (Razavi et al., 2014).

La cascarilla de arroz es un material que está disponible en abundancia como desecho de las piladoras sin costo alguno. En este caso el material se obtuvo de una planta procesadora de arroz que se encuentra en la provincia del Guayas. El tratamiento al que se sometió fue mínimo, ya que el principal objetivo de este estudio era analizar las propiedades de la cascarilla de arroz sin ninguna modificación, aprovechando sus atributos naturales como adsorbente. Sin embargo el proceso de lavado, secado, triturado y tamizado supone un costo adicional al valor del adsorbente.

El uso de la cascarilla tiene una ventaja económica, ya que no necesita de tratamientos avanzados para ser empleado como adsorbente, a diferencia de otros procesos de adsorción para tratamiento de agua que emplean materiales como carbón activado o zeolitas, las cuales pueden tener costos elevados ya que en algunos casos requieren ser importadas y ser sometidas a tratamientos secundarios (Sophia A. & Lima, 2018).

Para determinar el precio de la cascarilla de arroz se tomó en cuenta la cantidad de adsorbente necesario para tratar 1 m<sup>3</sup> de agua residual que contenga 30 mg/L de cafeína y de triclosán. Se consideraron los parámetros óptimos de adsorción para hacer el cálculo. En la tabla 4.5 se detalla la cantidad de cascarilla de arroz empleada para cada tamaño.

**TABLA 4.5 CANTIDAD DE CASCARILLA DE ARROZ A EMPLEARSE EN EL TRATAMIENTO DE 1 METRO CÚBICO DE AGUA**

Tamaño de Partícula (µm)	Capacidad adsorbente (mg/g)		Cantidad de sorbente para tratar 1m <sup>3</sup> (g)	
	Cafeína	Triclosán	Cafeína	Triclosán
<b>Pequeña</b>	8.77	53.76	3.42	0.56
<b>Mediana</b>	3.94	9.71	7.61	3.09
<b>Grande</b>	0.71	5.00	42.19	6.00

La cascarilla de arroz al ser un residuo agrícola no tuvo costo inicial pero el transporte desde la provincia de Guayas a Quito tuvo un costo de 5 dólares. La tabla 4.6 muestra los costos correspondientes a los insumos, consumo energético y los costos de mano de obra necesaria para el acondicionamiento de la cascarilla de arroz de partícula pequeña ya que fue la que tuvo mayor capacidad adsorbente, el cálculo para los demás tamaños se encuentra en el Anexo 6. Se puede observar el consumo y el tiempo de uso por cada equipo empleado en el laboratorio y el costo de la mano de obra por hora en base al salario básico unificado vigente para el Ecuador (Ministerio del Trabajo, 2020).

En el caso de la remoción de cafeína, el costo total de acondicionamiento de cascarilla de arroz puede reducirse un 15 % al emplear técnicas de secado que no requieren energía eléctrica, dando un valor de 48 dólares para tratar un 1 m<sup>3</sup>. Para el caso de remoción de triclosán el valor total reduciendo el gasto energético fue de 26.32 dólares, el cual es menor debido a la afinidad y capacidad de la cascarilla de arroz para adsorber dicho contaminante.

**TABLA 4.6 COSTOS DIRECTOS DEL ACONDICIONAMIENTO DE LA CASCARILLA DE ARROZ A NIVEL LABORATORIO**

<b>MATERIA PRIMA</b>				
<b>Contaminante</b>	<b>Masa requerida [kg]</b>	<b>Costo material [USD]</b>	<b>Costo Transporte [USD]</b>	<b>Costo Total [USD]</b>
Cafeína	3.4	0	5.0	5.00
<b>INSUMOS</b>				
<b>CONCEPTO</b>	<b>CANTIDAD [L]</b>	<b>PVP [USD]</b>	<b>CANTIDAD UTILIZADA [L]</b>	<b>COSTO TOTAL [USD]</b>
Agua potable	1000	0.43	8	0.003
Agua destilada	3.8	2.2	5	2.895
<b>CONSUMO ENERGÉTICO</b>				
<b>CONCEPTO</b>	<b>TIEMPO DE USO [h]</b>	<b>CONSUMO [KWh]</b>	<b>COSTO UNITARIO [USD]</b>	<b>COSTO TOTAL [USD]</b>
Estufa	24	88.80	0.089	7.90
Molino de cuchillas	4	0.99		0.09
Tamizadora	1	0.75		0.07
<b>MANO DE OBRA</b>				
<b>CONCEPTO</b>	<b>CANTIDAD</b>	<b>UNIDAD</b>	<b>COSTO UNITARIO [USD]</b>	<b>COSTO TOTAL (USD)</b>
Operación	16	Hora	2.5	40
<b>COSTO TOTAL (Sin gasto energético de la estufa) [USD]</b>				<b>48</b>
<b>MATERIA PRIMA</b>				
<b>Contaminante</b>	<b>Masa requerida [kg]</b>	<b>Costo material [USD]</b>	<b>Costo Transporte [USD]</b>	<b>Costo Total [USD]</b>
Triclosán	0.56	0	5	5.00
<b>INSUMOS</b>				
<b>CONCEPTO</b>	<b>CANTIDAD [L]</b>	<b>PVP [USD]</b>	<b>CANTIDAD UTILIZADA [L]</b>	<b>COSTO TOTAL [USD]</b>
Agua potable	1000	0.43	4	0.002
Agua destilada	3.8	2.2	2	1.158
<b>CONSUMO ENERGÉTICO</b>				
<b>CONCEPTO</b>	<b>TIEMPO DE USO [h]</b>	<b>Potencia*Tiempo de uso [KWh]</b>	<b>COSTO UNITARIO [USD]</b>	<b>COSTO TOTAL [USD]</b>
Estufa	24	88.80	0,089	7.90
Molino de cuchillas	4	0.99		0.09
Tamizadora	1	0.75		0.07
<b>MANO DE OBRA</b>				
<b>CONCEPTO</b>	<b>CANTIDAD</b>	<b>UNIDAD</b>	<b>COSTO UNITARIO [USD]</b>	<b>COSTO TOTAL (USD)</b>
Operación	8	Hora	2.5	20
<b>COSTO TOTAL (Sin gasto energético de la estufa) [USD]</b>				<b>26.32</b>

La tabla 4.7 se observa el costo de la etapa de tratamiento de 1 m<sup>3</sup> con el tamaño de partícula que logró la máxima capacidad de adsorción de cafeína y triclosán. Se tomó en cuenta que la capacidad del tratamiento del reactor fue de 0.125 m<sup>3</sup>/h. Por lo tanto el costo total de acondicionamiento y tratamiento de 1 m<sup>3</sup> residual sintética es de 68.05 dólares para remover cafeína y para remover triclosán es de 47.05 dólares.

**TABLA 4.7 COSTO DIRECTO DEL TRATAMIENTO DE 1 METRO CÚBICO DE AGUA RESIDUAL SINTÉTICA NIVEL A LABORATORIO**

<b>TRATAMIENTO</b>					
<b>CONCEPTO</b>	<b>CANTIDAD TIEMPO TRABAJADO</b>		<b>UNIDAD</b>	<b>COSTO UNITARIO [USD]</b>	<b>COSTO TOTAL (USD)</b>
<b>MANO DE OBRA</b>					
Operación	8		Hora	2.5	20
<b>OPERACIÓN</b>					
<b>CONCEPTO</b>	<b>POTENCIA [Kw]</b>	<b>TIEMPO DE USO [h]</b>	<b>Potencia*Tiempo de uso [Kwh]</b>	<b>COSTO UNITARIO [USD]</b>	<b>COSTO TOTAL [USD]</b>
Reactor *	0.90	8	7.20	0.089	0.64
Bomba	0.19	5	0.95		0.08
<b>COSTO TOTAL</b>					<b>20.73</b>

Los costos de acondicionamiento se encarecen por los rubros de mano de obra y consumo energético ya que representan el 40.6 % y 29,9 % de los costos totales. El rubro correspondiente a la materia prima representa el 3.0 % de los costos totales, que resulta accesible a diferencia de otro tipo de materiales adsorbentes. La tabla 4.8, muestra una comparación de adsorbentes empleados para el tratamiento de agua residual y su costo por kilogramo.

**TABLA 4.8 COMPARACIÓN DE COSTOS ENTRE VARIOS ADSORBENTES**

MATERIAL	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN [mg/g]	COSTO POR KG [USD]	REFERENCIA
Carbón activado comercial	88	154.7	Gil et al. (2019)
Carbón activado granular de cáscara de coco	5	28.6	Oceanic Water Systems, 2019
Goetita	12.24	50	Acuña et al., 2016
Magnetita	0.243	60	Garcés y Morillo, 2019
Cascarilla de arroz	0.71-53.75	16	Presente estudio

#### **4.5.1. COMPARACIÓN DE COSTOS ENTRE LA CASCARILLA DE ARROZ Y CARBÓN ACTIVADO GRANULAR**

Los costos de los diferentes materiales varían según su capacidad adsorbente para remover contaminantes, el carbón activado granular comercial, resulta ser más costoso que la cascarilla de arroz y posee una menor capacidad adsorbente, por lo que se necesitará una mayor cantidad para tratar el agua. Esto conlleva al aumento de costos de operación (Yadav et al., 2015).

El  $q_{\max}$  obtenido para cafeína y triclosán en el presente estudio, se empleó para calcular el costo de tratamiento por  $m^3$ , comparándolo con el adsorbente comercial más empleado en tratamientos de agua (carbón activado granular) (Sotelo et al., 2014). La tabla 4.9 muestra una comparación de costos de tratamiento de  $1 m^3$  de agua residual de origen doméstico. Se puede observar que la cascarilla de arroz tiene un costo más accesible que el carbón activado.

Se puede observar en la tabla 4.9 que para la remoción de cafeína, los costos se reducen un 7% al emplear cascarilla de arroz. En el caso de la remoción de triclosán los costos se reducen aproximadamente un 36%, esto se debe a la capacidad de remoción de la cascarilla de arroz y a la afinidad que este material posee con los contaminantes analizados en el presente estudio.

**TABLA 4.9 COMPARACIÓN DE COSTOS DE ACONDICIONAMIENTO Y TRATAMIENTO DE 1 METRO CÚBICO DE AGUA RESIDUAL SINTÉTICA.**

Adsorbente	$q_{max}$ (mg/g)		Concentración del contaminante (mg/L)	Masa de contaminante en 1 m <sup>3</sup> (mg)	Masa de adsorbente empleada (kg)	Costo por m <sup>3</sup> (USD)
Cafeína						
Cascarilla de arroz	Pequeño	8.77	30	30000	3.42	68.05
	Mediano	3.94			7.61	71.67
	Grande	0.71			42.25	74.56
Carbón activado granular	88				0.34	73.47
Triclosán						
Cascarilla de arroz	Pequeño	53.76	30	30000	0.56	47.04
	Mediano	9.71			3.09	53.20
	Grande	5.00			6.00	59.36
Carbón activado granular	88				0.34	73.47

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1. CONCLUSIONES

- La caracterización físico-química de la cascarilla de arroz muestra que la composición del material favorece la retención de cafeína y triclosán, ya que está constituida de varias estructuras de carbono que corresponden a grupos funcionales que ayudan al proceso de adsorción, pero ciertos compuestos como el sílice puede constituir un obstáculo en la adsorción.
- Mediante microscopía electrónica de barrido se pudo observar directamente la morfología de la cascarilla de arroz, evidenciando la presencia de poros y su distribución en la superficie del material, ya que ahí es donde los contaminantes se pueden retener.
- El ensayo FTIR permitió observar los diferentes grupos funcionales que la cascarilla arroz posee, los cuales brindan la capacidad adsorbente al material. Después del proceso de adsorción de cafeína y triclosán, se observó que los grupos funcionales correspondientes a la lignina y hemicelulosa, presentan variación en sus vibraciones, lo que confirma la adsorción de los contaminantes.
- El tiempo óptimo de contacto para los tres rangos de tamaño utilizados fue de 180 minutos para la cafeína, mientras que para el triclosán fue de 60 minutos. Esto indica que el triclosán se adsorbe con mayor facilidad que la cafeína.
- La dosis óptima para la remoción de cafeína aumenta mientras mayor sea el tamaño de partícula (4 g/L, 8,5 g/L y 50 g/L, para el tamaño pequeño, mediano y grande, respectivamente) y sus eficiencias de remoción varían según el tamaño que se emplee (72.46 %, 71.13% y 96.53%, para el tamaño pequeño, mediano y grande, respectivamente) ya que el tamaño pequeño y mediano presentan menores eficiencias, debido al aglutinamiento del material provocado por la afinidad que existe entre las moléculas del adsorbente. Mientras que la remoción de triclosán alcanza el 100% con las dosis óptimas para cada tamaño (1.5 g/L, 3g/L y 10 g/L para el tamaño pequeño, mediano y grande respectivamente), según la bibliografía, esto ocurre por las características químicas de la molécula

del triclosán, que le permiten adherirse a la superficie del adsorbente con mayor facilidad, por su afinidad con la materia orgánica.

- Se demostró que la adsorción con cascarilla de arroz se ajustó de mejor manera al modelo Freundlich, ya que se tomó en cuenta los puntos que tenían la mayor correlación. Los valores de  $R^2$  para cafeína (0.849-0.998) y triclosán (0.845-0.970) fueron mayores a los obtenidos en el modelo de Langmuir, dando una capacidad máxima de adsorción para remover cafeína de  $q_{\max}=8.78$  mg/g, este valor es menor a otros estudios realizados con materiales lignocelulósicos debido al tratamiento previo que se le da a otros adsorbentes. Mientras que la capacidad máxima de remoción de triclosán fue  $q_{\max}=53.73$ mg/g, este valor es mayor a otros resultados obtenidos empleando residuos orgánicos debido a la las características químicas del contaminante y los grupos funcionales presentes en la superficie de la cascarilla de arroz, estos valores corresponden a los tamaños pequeños de partícula.
- El costo de 1 Kg de cascarilla de arroz para remover cafeína y triclosán es de 16 y 8.70 dólares, respectivamente. Esto representa el 10.3 y 5 % del valor de 1 Kg de carbón activado comercial, lo cual lo hace un material adsorbente económico. Los costos de tratamiento de agua residual al emplear cascarilla de arroz como adsorbente se pueden reducir un 7 y 36% para cafeína y triclosán, respectivamente.

## 5.2. RECOMENDACIONES

- Realizar estudios BET a la cascarilla de arroz para determinar el área superficial.
- Se puede implementar otros métodos de acondicionamiento para la cascarilla de arroz que aumenten su capacidad adsorbente, en la bibliografía se reporta mejoras significativas en las eficiencia de adsorción al someter el material a tratamientos químicos de acidificación y tratamientos térmicos que incrementan la cantidad de sitios activos presentes en la superficie del material y mejora la afinidad con los contaminantes.
- Se debe analizar la eficiencia de la remoción de la cascarilla de arroz para remover concentraciones de cafeína y triclosán más cercanas a la realidad, empleando métodos de detección especializados para concentraciones traza.

- Se recomienda analizar la influencia de la granulometría en tamaños más pequeños a los empleados en el presente estudio para determinar si los porcentajes de adsorción presentan mejoras.
- Se debería analizar la eficiencia de adsorción de la cascarilla de arroz en flujo continuo, con agua residual proveniente de plantas de tratamiento, para determinar su funcionalidad y las posibles interferencias que se presentarían al incorporar este material en lechos filtrantes, los cuales serían tecnologías descentralizadas de tratamiento de agua.
- Para estudios posteriores, se debe emplear alternativas para reducir los costos que implica el procesamiento de la cascarilla de arroz como adsorbente, implementando procesos de lavado y secado que aprovechen de mejor manera recursos como el agua y la electricidad, para que sea más rentable en comparación con adsorbentes comerciales.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abujaber, F., Zougagh, M., Jodeh, S., Ríos, Á., Guzmán Bernardo, F. J., & Rodríguez Martín-Doimeadios, R. C. (2018). Magnetic cellulose nanoparticles coated with ionic liquid as a new material for the simple and fast monitoring of emerging pollutants in waters by magnetic solid phase extraction. *Microchemical Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.12.007>
- Alexander, D., Ellerby, R., Hernandez, A., Wu, F., & Amarasiriwardena, D. (2017). Investigation of simultaneous adsorption properties of Cd, Cu, Pb and Zn by pristine rice husks using ICP-AES and LA-ICP-MS analysis. *Microchemical Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.08.001>
- Ali, S. A., & Chew, Y. W. (2015). FabV/triclosan is an antibiotic-free and cost-effective selection system for efficient maintenance of high and medium -copy number plasmids in *Escherichia coli*. *PLoS ONE*. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0129547>
- Álvarez-Torrellas, S., Rodríguez, A., Ovejero, G., Gómez, J. M., & García, J. (2016). Removal of caffeine from pharmaceutical wastewater by adsorption: Influence of NOM, textural and chemical properties of the adsorbent. *Environmental Technology (United Kingdom)*. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1122666>
- Anastopoulos, I., & Pashalidis, I. (2019). The application of oxidized carbon derived from *Luffa cylindrica* for caffeine removal. Equilibrium, thermodynamic, kinetic and mechanistic analysis. *Journal of Molecular Liquids*. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112078>
- Arfanis, M. K., Adamou, P., Moustakas, N. G., Triantis, T. M., Kontos, A. G., & Falaras, P. (2017). Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.098>
- Ata, A., Nalcaci, O. O., & Ovez, B. (2012). Macro algae *Gracilaria verrucosa* as a biosorbent: A study of sorption mechanisms. *Algal Research*. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2012.07.001>
- Bahrami, M., Amiri, M. J., Mahmoudi, M. R., & Koochaki, S. (2017). Modeling caffeine adsorption by multi-walled carbon nanotubes using multiple polynomial regression with interaction effects. *Journal of Water and Health*. <https://doi.org/10.2166/wh.2017.297>
- Balarak, D. (2016). Kinetics, isotherm and thermodynamics studies on bisphenol A adsorption using barley husk. *International Journal of ChemTech Research*.
- Balarak, D., Mostafapour, F. K., Lee, S. M., & Jeon, C. (2019). Adsorption of bisphenol A using dried rice husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Applied Chemistry for Engineering*. <https://doi.org/10.14478/ace.2019.1013>
- Barra Caracciolo, A., Topp, E., & Grenni, P. (2015). Pharmaceuticals in the environment: Biodegradation and effects on natural microbial communities. A

- review. In *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.11.040>
- Bellver-Domingo, A., Fuentes, R., & Hernández-Sancho, F. (2017). Shadow prices of emerging pollutants in wastewater treatment plants: Quantification of environmental externalities. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.025>
- Beltrame, K. K., Cazetta, A. L., de Souza, P. S. C., Spessato, L., Silva, T. L., & Almeida, V. C. (2018). Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.034>
- Brack, W., Altenburger, R., Schüürmann, G., Krauss, M., López Herráez, D., van Gils, J., Slobodnik, J., Munthe, J., Gawlik, B. M., van Wezel, A., Schriks, M., Hollender, J., Tollefsen, K. E., Mekenyan, O., Dimitrov, S., Bunke, D., Cousins, I., Posthuma, L., van den Brink, P. J., ... de Aragão Umbuzeiro, G. (2015). The SOLUTIONS project: Challenges and responses for present and future emerging pollutants in land and water resources management. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.143>
- Brack, W., Dulio, V., Ågerstrand, M., Allan, I., Altenburger, R., Brinkmann, M., Bunke, D., Burgess, R. M., Cousins, I., Escher, B. I., Hernández, F. J., Hewitt, L. M., Hilscherová, K., Hollender, J., Hollert, H., Kase, R., Klauer, B., Lindim, C., Herráez, D. L., ... Vrana, B. (2017). Towards the review of the European Union Water Framework management of chemical contamination in European surface water resources. In *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.104>
- Bui, X. T., Vo, T. P. T., Ngo, H. H., Guo, W. S., & Nguyen, T. T. (2016). Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications. In *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.191>
- Chaukura, N., Gwenzi, W., Tavengwa, N., & Manyuchi, M. M. (2016). Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: Opportunities and challenges for developing countries. In *Environmental Development*. <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2016.05.002>
- Colpas C., F., Tarón D., A., & González C., R. (2017). Área superficial de carbones activados y modificados obtenidos del recurso agrícola *Saccharum officinarum*. *Revista de Ciencias Agrícolas*. <https://doi.org/10.22267/rcia.173402.72>
- Dafouz, R., Cáceres, N., Rodríguez-Gil, J. L., Mastroianni, N., López de Alda, M., Barceló, D., de Miguel, Á. G., & Valcárcel, Y. (2018). Does the presence of caffeine in the marine environment represent an environmental risk? A regional and global study. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.155>
- Das, S. (2014). Characterization Of Activated Carbon Of Coconut Shell , Rice Husk And Karanja Oil Cake. *Characterization Of Activated Carbon Of Coconut Shell , Rice Husk And Karanja Oil Cake*.

- Değermenci, G. D., Değermenci, N., Ayvaoğlu, V., Durmaz, E., Çakır, D., & Akan, E. (2019). Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.260>
- Desta, M. B. (2013). Batch sorption experiments: Langmuir and freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto teff straw (eragrostis tef) agricultural waste. *Journal of Thermodynamics*. <https://doi.org/10.1155/2013/375830>
- Dhillon, G. S., Kaur, S., Pulicharla, R., Brar, S. K., Cledón, M., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2015). Triclosan: Current status, occurrence, environmental risks and bioaccumulation potential. In *International Journal of Environmental Research and Public Health*. <https://doi.org/10.3390/ijerph120505657>
- Dias, E. M., & Petit, C. (2015). Towards the use of metal-organic frameworks for water reuse: A review of the recent advances in the field of organic pollutants removal and degradation and the next steps in the field. In *Journal of Materials Chemistry A*. <https://doi.org/10.1039/c5ta05440k>
- Dimpe, K. M., & Nomngongo, P. N. (2016). Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices. In *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.05.023>
- Dolatabadi, M., & Ahmadzadeh, S. (2018). Phthalates as Emerging Pollutants in Water Environment: Control & Treatment Strategies. *Journal of Environmental Health and Sustainable Development*, 3(3), 554–556. <http://jehsd.ssu.ac.ir/article-1-132-en.html>
- Dotto, G. L., Meili, L., De Souza Abud, A. K., Tanabe, E. H., Bertuol, D. A., & Foletto, E. L. (2016). Comparison between Brazilian agro-wastes and activated carbon as adsorbents to remove Ni(II) from aqueous solutions. *Water Science and Technology*. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.095>
- Elhalil, A., Elmoubarki, R., Farnane, M., Machrouhi, A., Sadiq, M., Mahjoubi, F. Z., Qourzal, S., & Barka, N. (2018). Photocatalytic degradation of caffeine as a model pharmaceutical pollutant on Mg doped ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructure. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.02.002>
- Eliche-Quesada, D., Felipe-Sesé, M. A., López-Pérez, J. A., & Infantes-Molina, A. (2017). Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.181>
- Forero, D. F., Peña, C. E., Acevedo, P., Hernández, M. A., & Cabeza, I. O. (2018). Biofiltration of acetic acid vapours using filtering bed compost from poultry manure - pruning residues - rice husks. *Chemical Engineering Transactions*. <https://doi.org/10.3303/CET1864086>
- Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., & Fava, F. (2015). Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in

- biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*.  
<https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., van de Zee, S. E. A. T. M., & Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>
- Gil, A., Santamaría, L., & Korili, S. A. (2018). Removal of Caffeine and Diclofenac from Aqueous Solution by Adsorption on Multiwalled Carbon Nanotubes. *Colloids and Interface Science Communications*.  
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2017.11.007>
- Gil, A., Taoufik, N., García, A. M., & Korili, S. A. (2019). Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon. *Environmental Technology (United Kingdom)*.  
<https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1464066>
- González-Alonso, S., Merino, L. M., Esteban, S., López de Alda, M., Barceló, D., Durán, J. J., López-Martínez, J., Aceña, J., Pérez, S., Mastroianni, N., Silva, A., Catalá, M., & Valcárcel, Y. (2017). Occurrence of pharmaceutical, recreational and psychotropic drug residues in surface water on the northern Antarctic Peninsula region. *Environmental Pollution*.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.060>
- Gracia-Lor, E., Rousis, N. I., Zuccato, E., Bade, R., Baz-Lomba, J. A., Castrignanò, E., Causanilles, A., Hernández, F., Kasprzyk-Hordern, B., Kinyua, J., McCall, A. K., van Nuijs, A. L. N., Plósz, B. G., Ramin, P., Ryu, Y., Santos, M. M., Thomas, K., de Voogt, P., Yang, Z., & Castiglioni, S. (2017). Estimation of caffeine intake from analysis of caffeine metabolites in wastewater. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.258>
- Grandclément, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., Roche, N., & Doumenq, P. (2017). From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. In *Water Research*.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.005>
- Guo, J., & Iwata, H. (2017). Risk assessment of triclosan in the global environment using a probabilistic approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.05.020>
- Gupta, V. K., & Nayak, A. (2012). Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.006>
- Gwenzi, W., & Chaukura, N. (2018). Organic contaminants in African aquatic systems: Current knowledge, health risks, and future research directions. In *Science of the Total Environment*.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.121>
- Iovino, P., Chianese, S., Prisciandaro, M., & Musmarra, D. (2019). Triclosan

- photolysis: operating condition study and photo-oxidation pathway. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.132>
- Jiang, F., Dinh, D. M., & Hsieh, Y. Lo. (2017). Adsorption and desorption of cationic malachite green dye on cellulose nanofibril aerogels. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.097>
- Kaur, H., Bansiwala, A., Hippargi, G., & Pophali, G. R. (2018). Effect of hydrophobicity of pharmaceuticals and personal care products for adsorption on activated carbon: Adsorption isotherms, kinetics and mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0054-7>
- Kaur, I., Gaba, S., Kaur, S., Kumar, R., & Chawla, J. (2018). Spectrophotometric determination of triclosan based on diazotization reaction: Response surface optimization using box-behnken design. *Water Science and Technology*. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.123>
- Kausar, A., Bhatti, H. N., Iqbal, M., & Ashraf, A. (2017). Batch versus column modes for the adsorption of radioactive metal onto rice husk waste: Conditions optimization through response surface methodology. *Water Science and Technology*. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.220>
- Largitte, L., & Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>
- Li, Y., Zhang, H., Chen, Y., Huang, L., Lin, Z., & Cai, Z. (2019). Core-Shell Structured Magnetic Covalent Organic Framework Nanocomposites for Triclosan and Triclocarban Adsorption. *ACS Applied Materials and Interfaces*. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06953>
- López-Doval, J. C., Montagner, C. C., de Albuquerque, A. F., Moschini-Carlos, V., Umbuzeiro, G., & Pompêo, M. (2017). Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.210>
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Buleté, A., Vulliet, E., Deshayes, S., Zedek, S., Mirande-Bret, C., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moillon, R., Chebbo, G., & Rocher, V. (2016). Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.153>
- Matouq, M., Jildeh, N., Qtaishat, M., Hindiyeh, M., & Al Syouf, M. Q. (2015). The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.027>
- Mohd Khori, N. K. E., Hadibarata, T., Elshikh, M. S., Al-Ghamdi, A. A., Salmiati, & Yusop, Z. (2018). Triclosan removal by adsorption using activated carbon derived from waste biomass: Isotherms and kinetic studies. *Journal of the Chinese Chemical Society*. <https://doi.org/10.1002/jccs.201700427>

- Montaseri, H., & Forbes, P. B. C. (2016). A review of monitoring methods for triclosan and its occurrence in aquatic environments. In *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.09.010>
- Montes-Grajales, D., Fennix-Agudelo, M., & Miranda-Castro, W. (2017). Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. In *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.286>
- Morin-Crini, N., Winterton, P., Fourmentin, S., Wilson, L. D., Fenyvesi, É., & Crini, G. (2018). Water-insoluble  $\beta$ -cyclodextrin–epichlorohydrin polymers for removal of pollutants from aqueous solutions by sorption processes using batch studies: A review of inclusion mechanisms. In *Progress in Polymer Science*. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.07.004>
- Oliveira, M. F., da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2019). Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified Verde-Iodo bentonite. *Applied Clay Science*. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.011>
- Park, C. M., Han, J., Chu, K. H., Al-Hamadani, Y. A. J., Her, N., Heo, J., & Yoon, Y. (2017). Influence of solution pH, ionic strength, and humic acid on cadmium adsorption onto activated biochar: Experiment and modeling. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.12.038>
- Pathak, U., Das, P., Banerjee, P., & Datta, S. (2016). Treatment of wastewater from a dairy industry using rice husk as adsorbent: Treatment efficiency, isotherm, thermodynamics, and kinetics modelling. *Journal of Thermodynamics*. <https://doi.org/10.1155/2016/3746316>
- Portinho, R., Zanella, O., & Féris, L. A. (2017). Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.033>
- Prasara-A, J., & Gheewala, S. H. (2017). Sustainable utilization of rice husk ash from power plants: A review. *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.042>
- Qu, J., Meng, X., Jiang, X., You, H., Wang, P., & Ye, X. (2018). Enhanced removal of Cd(II) from water using sulfur-functionalized rice husk: Characterization, adsorptive performance and mechanism exploration. *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.208>
- Razavi, Z., Mirghaffari, N., & Rezaei, B. (2014). Adsorption of crude and engine oils from water using raw rice husk. *Water Science and Technology*. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.804>
- Rehman, R., Anwar, J., Mahmud, T., Salman, M., & Shafique, U. (2011). Influence of operating conditions on the removal of brilliant vital red dye from aqueous media by biosorption using rice husk. In *Journal of the Chemical Society of Pakistan*.
- Rodríguez-Gil, J. L., Cáceres, N., Dafouz, R., & Valcárcel, Y. (2018). Caffeine and

- paraxanthine in aquatic systems: Global exposure distributions and probabilistic risk assessment. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.066>
- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J. A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. J., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.004>
- Rwiza, M. J., Oh, S. Y., Kim, K. W., & Kim, S. D. (2018). Comparative sorption isotherms and removal studies for Pb(II) by physical and thermochemical modification of low-cost agro-wastes from Tanzania. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.043>
- Sadeek, S. A., Negm, N. A., Hefni, H. H. H., & Abdel Wahab, M. M. (2015). Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. *International Journal of Biological Macromolecules*. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.031>
- Sanchez, W., & Egea, E. (2018). Health and environmental risks associated with emerging pollutants and novel green processes. In *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1372-0>
- Sarici-Özdemir, Ç., & Önal, Y. (2018). Study to observe the applicability of the adsorption isotherms used for the adsorption of medicine organics onto activated carbon. *Particulate Science and Technology*. <https://doi.org/10.1080/02726351.2016.1246497>
- Sarma, J., & Mahiuddin, S. (2017). Adsorption of substituted benzoic acids onto  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface in mixed-adsorbate mode: 2,4-Dihydroxybenzoic acid, 2,6-dihydroxybenzoic acid and 1,2,4-benzenetricarboxylic acid (trimellitic acid). *Journal of Environmental Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.049>
- Shang, J. J., Yang, Q. S., Yan, X. H., He, X. Q., & Liew, K. M. (2016). Ionic adsorption and desorption of CNT nanoropes. *Nanomaterials*. <https://doi.org/10.3390/nano6100177>
- Shen, Z., Zhang, Y., McMillan, O., Jin, F., & Al-Tabbaa, A. (2017). Characteristics and mechanisms of nickel adsorption on biochars produced from wheat straw pellets and rice husk. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8847-2>
- Sophia A., C., & Lima, E. C. (2018). Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>
- Sotelo, J. L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., Galán, J., & García, J. (2014). Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.094>
- Sousa, J. C. G., Ribeiro, A. R., Barbosa, M. O., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T.

- (2018). A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. In *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058>
- Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>
- Teodosiu, C., Gilca, A. F., Barjoveanu, G., & Fiore, S. (2018). Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. In *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>
- Tijani, J. O., Fatoba, O. O., Babajide, O. O., & Petrik, L. F. (2016). Pharmaceuticals, endocrine disruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: a review. In *Environmental Chemistry Letters*. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0537-z>
- Tobajas, M., Verdugo, V., Polo, A. M., Rodriguez, J. J., & Mohedano, A. F. (2016). Assessment of toxicity and biodegradability on activated sludge of priority and emerging pollutants. *Environmental Technology (United Kingdom)*. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1079264>
- Tong, Y., Mayer, B. K., & McNamara, P. J. (2016). Triclosan adsorption using wastewater biosolids-derived biochar. *Environmental Science: Water Research and Technology*. <https://doi.org/10.1039/c6ew00127k>
- Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. In *Water Research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- Visanji, Z., Sadr, S. M. K., Johns, M., Savic, D., & Memon, F. A. (2018). *Emerging Pollutants in Developing Countries: Optimising Sustainable Treatment Solutions*. <https://doi.org/10.29007/txmw>
- Wang, Y., Roddick, F. A., & Fan, L. (2017). Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.122>
- Wei, J., & Meyer, C. (2016). Utilization of rice husk ash in green natural fiber-reinforced cement composites: Mitigating degradation of sisal fiber. *Cement and Concrete Research*. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.12.001>
- Yadav, D., Kapur, M., Kumar, P., & Mondal, M. K. (2015). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. *Process Safety and Environmental Protection*. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.09.005>
- Yang, H., Li, J., Cui, L., Ren, Y., Niu, L., Wang, X., Huang, Y., & Cui, L. (2018). Synergistic cytotoxicity and mechanism of caffeine and lysozyme on hepatoma cell line HepG2. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.12.020>

- Zazouli, M. A., Mahvi, A. H., Mahdavi, Y., & Balarak, D. (2015). Isothermic and kinetic modeling of fluoride removal from water by means of the natural biosorbents sorghum and canola. *Fluoride*.
- Zhang, H. M., Chen, T. T., Zhou, Q. H., & Wang, Y. Q. (2009). Binding of caffeine, theophylline, and theobromine with human serum albumin: A spectroscopic study. *Journal of Molecular Structure*. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.09.032>
- Zhang, H., Zeng, X., Xie, J., Li, Z., & Li, H. (2016). Study on the sorption process of triclosan on cationic microfibrillated cellulose and its antibacterial activity. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.060>
- Zhu, X., Liu, Y., Luo, G., Qian, F., Zhang, S., & Chen, J. (2014). Facile fabrication of magnetic carbon composites from hydrochar via simultaneous activation and magnetization for triclosan adsorption. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/es500531c>