



Dissertação

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

***Remoción de oxitetraciclina presente en soluciones  
acuosas usando cenizas de cáscara de arroz***

**Christhel Alejandra Andrade Díaz**

*Leiria, Julho de 2018*





Dissertação

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

***Remoción de oxitetraciclina presente en soluciones  
acuosas usando cenizas de cáscara de arroz***

**Christhel Alejandra Andrade Díaz**

Dissertação de Mestrado realizada sob a orientação do Doutor Nelson Simões Oliveira, Professor da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria e coorientação do Doutor Joan Manuel Díaz Rodríguez, Professor da Universidad Técnica de Manabí, Ecuador.

Leiria, *Julho* de 2018

*Esta página fue intencionalmente dejada en blanco*

# Dedicatoria

---

*A mi familia*

*Esta página fue intencionalmente dejada en blanco*

# Agradecimientos

---

El desarrollo de la presente tesis no hubiera sido posible sin la ayuda de varias personas e instituciones a las cuales deseo expresarles mis reconocimientos.

A mis orientadores de tesis Dr. Joan Manuel Rodríguez Díaz y Dr. Nelson Simões Oliveira, por su constante apoyo, guía y asesoramiento. Gracias Joan por su guía a lo largo de las diferentes etapas de la investigación, por sus valiosos aportes y por sus enseñanzas para mi crecimiento profesional. Gracias profesor Nelson por estar siempre pendiente a pesar de la distancia, revisando y aportando ideas y sugerencias al trabajo.

Quiero agradecer sinceramente a la Dra. Judite Vieira por su predisposición para participar en esta investigación desde el inicio, por su colaboración en la realización de varios análisis, y sus sugerencias a lo largo del trabajo.

A la Universidad Técnica de Manabí, que me permitió realizar la investigación en su Laboratorio de Análisis Químicos y Biotecnológicos. A Luis Zambrano, por su valiosa colaboración en el laboratorio, compartiendo sus experiencias y ayudándome a resolver algunos obstáculos.

Agradezco a las instituciones que colaboraron con este trabajo para la realización de algunos análisis: Agradecer a Daniela Silva la realización de los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis de Rayos X (SEM/EDX) del Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis de Rayos X del Centro de Materiales de la Universidad de Porto (CEMUP). Al Centro de Tecnologías Estratégicas do Nordeste (CETENE) – Recife, Brasil, por los análisis de adsorción de N<sub>2</sub> (BET) y picnometría. Al Laboratorio de Análisis Instrumental del Departamento de Investigación y Desarrollo de la empresa La Fabril (Manabí, Ecuador) por la espectroscopía de infrarrojos FTIR.

A mis amigos, Luisa Zambrano y José Giler, con los que compartimos muchas horas en el laboratorio y estuvieron siempre prestos a ayudarme con sugerencias o ideas, e incluso en el desarrollo de algunos ensayos experimentales.

Mi familia se merece mis mayores agradecimientos. A mis padres por su apoyo incondicional en todo lo que emprendo, por su amor, paciencia y comprensión en los momentos difíciles y por siempre motivarme para seguir adelante, mil gracias. A mis hermanos, por su cariño y apoyo, especialmente a mi hermana Melanie, quien a pesar del cansancio me acompañó durante largas horas en el laboratorio, gracias baby.

Agradezco infinitamente a Dios, por todas las bendiciones en mi vida y por haberme permitido concluir con éxito este proyecto.

Extiendo un agradecimiento especial a la Secretaría Nacional de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación (SENESCYT) de la República del Ecuador por el financiamiento otorgado para el desarrollo de esta investigación mediante el Programa de Becas Cofinanciadas “SENESCYT – INSTITUTO POLITÉCNICO DE LEIRIA 2016”



*Esta página fue intencionalmente dejada en blanco*

# Resumen

---

La oxitetraciclina (OTC) es uno de los antibióticos más utilizados a nivel mundial. Se ha reportado su presencia en el ambiente, constituyendo una amenaza por sus diversos efectos nocivos, siendo necesaria su eliminación del ambiente. El cultivo de arroz genera grandes cantidades de cáscara y cenizas de cáscara de arroz (CCA), las cuales son consideradas como un desecho por su gran abundancia. Se ha comprobado que la CCA es rica en silicio lo cual ha despertado el interés por su uso en diferentes aplicaciones. Este trabajo tuvo como objetivo principal evaluar el potencial de la CCA para la remoción de oxitetraciclina (OTC) en solución acuosa. La CCA utilizada fue caracterizada a través de un análisis granulométrico, determinación del punto de carga cero (pHpzc), microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (SEM/EDX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), fisisorción de N<sub>2</sub> (BET) y determinación de densidad por picnometría. La caracterización de la CCA demostró que es un material constituido por partículas heterogéneas, porosas, cuyo principal componente es el dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), comprobando su potencial como material adsorbente. Se realizaron estudios de adsorción en sistema estático para evaluar la influencia de varios parámetros como dosis de adsorbente, pH inicial, concentración inicial, tiempo de contacto y temperatura, sobre el proceso de adsorción de OTC en CCA. Se determinó que la adsorción de OTC en CCA se encuentra influenciada por el pH, siendo favorecida a valores de pH ácidos. La capacidad de adsorción aumenta con el incremento de la concentración inicial, encontrándose el equilibrio del proceso en menores tiempos para las concentraciones más altas (360 minutos). El estudio cinético presentó el mejor ajuste al model de Bangham, describiendo un proceso de difusión en los poros, de naturaleza predominantemente física. El modelo de difusión intrapartícula presentó un buen ajuste a los datos experimentales, demostrando que la adsorción de OTC en CCA es un proceso que ocurre en tres etapas. Las isothermas de equilibrio se analizaron a 298 K, 318 K y 328 K, siendo descritas de mejor manera por los modelos de Sips, Redlich-Petterson y Freundlich, mejorando el ajuste con el incremento de la temperatura. Se verificó que el incremento de temperatura favorece la adsorción de OTC, constituyendo un proceso endotérmico ( $\Delta H^\circ > 0$ ) y espontáneo ( $\Delta G^\circ < 0$ ), con aumento de los grados de libertad ( $\Delta S^\circ > 0$ ).

**Palabras-clave:** *Oxitetraciclina, cenizas de cáscara de arroz, adsorción, isothermas.*

*Esta página fue intencionalmente dejada en blanco*

# Abstract

---

Oxytetracycline (OTC) is one of the most widely used antibiotics worldwide. Its presence in the environment has been reported, being a threat due to its various harmful effects, thus its elimination from the environment is mandatory. The rice production generates large amounts of husk and rice husk ash (RHA), which are considered a waste due to their great abundance. It has been proven that the RHA is rich in silicon which has aroused interest in its use in different applications. The main objective of this work was to evaluate the potential of the RHA for the removal of oxytetracycline (OTC) in aqueous solution. The RHA used was characterized through a granulometric analysis, determination of the zero-charge point (pHpzc), scanning electron microscopy coupled to X-ray energy dispersion spectroscopy (SEM/EDX), Fourier-Transform infrared spectroscopy (FTIR), N<sub>2</sub> physisorption analysis (BET) and density determination by pycnometry. The RHA characterization showed that it is constituted by heterogeneous, porous particles, mainly composed by silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>), confirming its potential as an adsorbent material. Adsorption studies were carried out in a static system to evaluate the influence of several parameters such as adsorbent dose, initial pH, initial concentration, contact time and temperature, on the OTC adsorption process in RHA. It was found that the adsorption of OTC in RHA is influenced by pH, being favored at acid pH values. The capacity of adsorption increases with the increase of the initial concentration, finding the equilibrium of the process in shorter times for the highest concentrations (360 minutes). Kinetic data was best fitted to the Bangham model, describing a pore diffusion mechanism, of predominantly physical nature. The intraparticle diffusion model presented a good fit to the experimental data, showing that the adsorption of OTC in RHA is a process that occurs in three stages. The equilibrium isotherms were analyzed at 298 K, 318 K and 328 K, being better described by the Sips, Redlich-Petterson and Freundlich models, improving the adjustment with the increase in temperature. It was verified that the increase in temperature favors the adsorption of OTC, therefore being a spontaneous ( $\Delta G^\circ < 0$ ), endothermic process ( $\Delta H^\circ > 0$ ) with an increase in the degrees of freedom ( $\Delta S^\circ > 0$ ) with temperature.

**Keywords:** *Oxytetracycline, rice husk ash, adsorption, isotherms*

*Esta página fue intencionalmente dejada en blanco*

# Lista de figuras

---

Figura 1. Estructura molecular de la oxitetraciclina: <b>a)</b> Sistema tricarbonil, <b>b)</b> Diketona fenólica, <b>c)</b> grupo dimetilamina (Leal, 2017).....	7
Figura 2. Estados de ionización de OTC (Leal, 2017).....	9
Figura 3. Diagrama de distribución de especies (Jones et al., 2005). ....	9
Figura 4. Mapa de rendimiento de arroz a nivel cantonal – Ecuador, 2017 (MAGAP, 2018) .....	16
Figura 5. Representación de isotermas de adsorción según <b>(a)</b> Brunauer et al. (1940) (Sing et al., 1985) <b>(b)</b> para sistemas en fase líquida (Giles, MacEwan, Nakhwa, & Smith, 1960)24	
Figura 6. Procesos de transporte durante adsorción en adsorbente poroso (Tran et al., 2017; Weber & Smith, 1987) .....	33
Figura 7. Análisis Granulométrico de la CCA .....	52
Figura 8. Punto de carga zero (pHpzc) de la CCA.....	53
Figura 9. Microscopía electrónica de barrido para CCA .....	54
Figura 10. Espectros EDX correspondientes a la CCA en las zonas <b>(a)</b> Z <sub>1</sub> , <b>(b)</b> Z <sub>2</sub> , <b>(c)</b> Z <sub>3</sub> ; y <b>(d)</b> a la cáscara de arroz original .....	56
Figura 11. FTIR CCA antes y después de adsorción de OTC.....	57
Figura 12. Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> para CCA .....	59
Figura 13. Efecto de la dosis del adsorbente ( $V_{sol} = 100 \text{ ml}$ ; $m_{ads} = 1,6000 \text{ g}$ ; $C_o = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ; tiempo= 360 min, $T = 298 \text{ K}$ , agitación = 300 rpm).....	60
Figura 14. Efecto del pH inicial en la capacidad de adsorción de OTC en CCA para diferentes concentraciones. ....	61
Figura 15. Estructura molecular y valores de pKa de OTC <b>a)</b> Sistema tricarbonil, <b>b)</b> Diketona fenólica, <b>c)</b> grupo dimetilamina (Cheng et al., 2013) .....	62
Figura 16. Cromatogramas de concentración de OTC después del tiempo de estudio para la concentración de $20 \text{ mg.L}^{-1}$ .....	64
Figura 17. Razón de concentración final vs concentración inicial ( $C/C_o$ ) de OTC para diferentes concentraciones iniciales en función del tiempo de contacto ( $m_{ads} = 1,6 \text{ g}$ ; $V_{sol} = 100 \text{ ml}$ ; $T = 298 \text{ K}$ ; velocidad de agitación = 300 rpm; pH original) .....	65
Figura 18. Capacidad de adsorción ( $q_t$ ) de CCA para diferentes concentraciones de OTC en función del tiempo de contacto ( $m_{ads} = 1,6 \text{ g}$ ; $V_{sol} = 100 \text{ ml}$ ; $T = 298 \text{ K}$ ; velocidad de agitación = 300 rpm; pH original).....	66

Figura 19. Ajuste de los modelos de Pseudo-primero orden, Pseudo-segundo orden, Elovich y Bangham a los datos cinéticos experimentales ( $m_{ads} = 1,6 \text{ g}$ ; $V_{sol} = 100 \text{ ml}$ ; Temperatura = 298 K; velocidad de agitación = 300 rpm; pH original). (a) $C_o = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ;(b) $C_o = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ ;(c) $C_o = 60 \text{ mg.L}^{-1}$ ;(d) $C_o = 80 \text{ mg.L}^{-1}$ ;(e) $C_o = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ;(f) $C_o = 120 \text{ mg.L}^{-1}$ ;(g) $C_o = 140 \text{ mg.L}^{-1}$ ;(h) $C_o = 160 \text{ mg.L}^{-1}$ .....	71
Figura 20. Ajuste del modelo de difusión intrapartícula (Weber-Morris) a los datos cinéticos experimentales ( $m_{ads} = 1,6 \text{ g}$ ; $V_{sol} = 100 \text{ ml}$ ; Temperatura = 298 K; velocidad de agitación = 300 rpm; pH original). (a) $C_o = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ;(b) $C_o = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ ;(c) $C_o = 60 \text{ mg.L}^{-1}$ ;(d) $C_o = 80 \text{ mg.L}^{-1}$ ;(e) $C_o = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ;(f) $C_o = 120 \text{ mg.L}^{-1}$ ;(g) $C_o = 140 \text{ mg.L}^{-1}$ ;(h) $C_o = 160 \text{ mg.L}^{-1}$ .....	72
Figura 21. Isotermas de equilibrio de adsorción a diferentes temperaturas para OTC en OTC ( $m_{ads} = 1,6 \text{ g}$ ; $V_{sol} = 100 \text{ ml}$ ; velocidad de agitación = 300 rpm; pH original).....	75
Figura 22. Ajuste de los modelos de Langmuir, Freundlich, Toth, R-P, Sips, Temkin y D-R a los datos experimentales de las isotermas de adsorción ( $m_{ads} = 1,6 \text{ g}$ ; $V_{sol} = 100 \text{ ml}$ ; Temperatura = 298 K; velocidad de agitación = 300 rpm; pH original) .....	77
Figura 23. Ajuste de los modelos de Langmuir, Freundlich, Toth, R-P, Sips, Temkin y D-R a los datos experimentales de las isotermas de adsorción ( $m_{ads} = 1,6 \text{ g}$ ; $V_{sol} = 100 \text{ ml}$ ; Temperatura = 318 K; velocidad de agitación = 300 rpm; pH original) .....	77
Figura 24. Ajuste de los modelos de Langmuir, Freundlich, Toth, R-P, Sips, Temkin y D-R a los datos experimentales de las isotermas de adsorción ( $m_{ads} = 1,6 \text{ g}$ ; $V_{sol} = 100 \text{ ml}$ ; Temperatura = 328 K; velocidad de agitación = 300 rpm; pH original) .....	77
Figura 25. Grafica de Van't Hoff para la adsorción de OTC en CCA .....	82
Figura 26. Atracción electrostática entre la OTC y el grupo Si-H presente en las CCA. ...	84
Figura 27. Formación de puentes de hidrógeno a) por interacción directa con la CCA, b) por intermediación de moléculas de agua.....	85
Figura 28. Enlace de hidrógeno entre el agua y los grupos silicatos presentes en la CCA.	85
Figura 29. Reacción ácido base de Lewis entre a) OTC y grupo siloxano y b) OTC y agua .....	86
Figura I. 1. Señal cromatográfica para el estándar de oxitetraciclina.....	113
Figura I. 2. Curva de calibración de oxitetraciclina ( $20 - 200 \text{ mg.L}^{-1}$ ).....	115
Figura I. 3. Intervalo lineal del método analítico .....	116
Figura I. 4. Desviación estándar relativa (RSD %) o coeficiente de variación (CV%) de los estándares.....	118

*Esta página fue intencionalmente dejada en blanco*



# Lista de tablas

---

<b>Tabla 1.</b> Propiedades fisicoquímicas del hidrocloreuro de oxitetraciclina.....	8
<b>Tabla 2.</b> Trabajos de adsorción de oxitetraciclina en distintos materiales .....	14
<b>Tabla 3.</b> Trabajos de adsorción usando ceniza de cáscara de arroz como adsorbente .....	18
<b>Tabla 4.</b> Características de los procesos de fisisorción y quimisorción (Hill & Root, 2014; Králik, 2014; S. Srivastava & Goyal, 2010; Tran, You, & Chao, 2016).....	20
<b>Tabla 5.</b> Factores para adimensionalizar constante de equilibrio de isothermas.....	31
<b>Tabla 6.</b> Parámetros estadísticos y funciones de error para comparación de modelos teóricos (Ayawei et al., 2017; Ho et al., 2002; Inyinbor et al., 2016; Santaefemia et al., 2016; Tan & Hameed, 2017). .....	40
<b>Tabla 7.</b> Tamices normalizados por Humboldt U.S.A. Standard .....	42
<b>Tabla 8.</b> Distribución de tamaño de partículas por tamiz .....	51
<b>Tabla 9.</b> Propiedades texturales de la CCA .....	59
<b>Tabla 10.</b> Parámetros de modelos cinéticos de adsorción para cada concentración.....	68
<b>Tabla 11.</b> Funciones de error de los modelos cinéticos de adsorción.....	69
<b>Tabla 12.</b> Parámetros de modelos de isothermas de adsorción para cada temperatura .....	76
<b>Tabla 13.</b> Funciones de error de los modelos de isothermas de equilibrio de adsorción .....	78
<b>Tabla 14.</b> Parámetros termodinámicos para la adsorción de OTC en CCA .....	81
<b>Tabla I. 1.</b> Valores de las áreas obtenidas para las seis curvas de calibración de OTC ...	114
<b>Tabla I. 2.</b> Media de las áreas, desviación estándar y test de Grubbs para oxitetraciclina .....	115
<b>Tabla I. 3.</b> Resultados del Test de Mandel .....	116
<b>Tabla I. 4.</b> Límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) del método analítico ...	117
<b>Tabla I. 5.</b> Coeficiente de variación de Horwitz para cada concentración .....	117
<b>Tabla I. 6.</b> Valores de área del estándar 20 mg.L <sup>-1</sup> obtenidas por cada operador y parámetros de validación de precisión intermedia .....	118

*Esta página fue intencionalmente dejada en blanco*

## Lista de siglas

---

2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
a	intercepto de la recta con el origen
ARE	Error relativo promedio
ATR	Reflectancia total atenuada
b	pendiente de la recta
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CEMUP	Centro de Materiales de la Universidad de Porto
CETENE	Centro de Tecnologías Estratégicas do Nordeste
CA	Carbón activado
CCA	Ceniza de cáscara de arroz
CLAC	Carbón activado a partir de fibra de linter de algodón
CV%	Coefficiente de variación
CV <sub>H</sub>	Coefficiente de variación de Horwitz
D-R	Dubinin-Radushkevich
DS <sup>2</sup>	Diferencia entre varianzas
EC <sub>50</sub>	Concentración media efectiva
EDX	Espectrometría de dispersión de rayos X
ESTG	Escola Superior de Tecnologia e Gestão
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación
FTIR	Espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier
G<	Valor de Grubbs mínimo
G>	Valor de Grubbs máximo
HPLC	Cromatografía Líquida de alta resolución
ISO	Organización Internacional para la Estandarización
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de cuantificación
LSAC	Carbón activado a partir de tallo de loto
MAGAP	Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuicultura y Pesca
MLSAC	Carbón activado a partir de tallo de loto, sometido a microondas
MM	Masa muerta
MV	Masa viva

Mw	Peso molecular	g.mol <sup>-1</sup>
N	Número de observaciones en la experimentación	
NSD	Desviación estándar normalizada	
OMS	Organización Mundial de la Salud	
OTC	Oxitetraciclina	
P	Número de parámetros en el modelo	
P/P <sub>o</sub>	Presión Relativa	
PAC	Carbón activado en polvo	
PDA	Detector de arreglo de fotodiodos	
PEC	Concentración ambiental predicha	
pH <sub>pzc</sub>	punto de carga cero	
PIB	Producto Interno Bruto	
PNEC	Concentración predicha sin efecto	
POA	Proceso de oxidación avanzada	
PPA	Planta Potabilizadora de Agua	
PTAR	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales	
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinación	
RMSE	Error cuadrático medio residual	
R-P	Redlich-Petterson	
rpm	revoluciones por minuto	
RSD%	Desviación estándar relativa	
S	Desviación estándar	
S <sup>2</sup>	Varianza	
S <sub>y/x</sub>	Desviación estándar de la función lineal	
S <sub>y/x<sup>2</sup></sub>	Desviación estándar de la función polinómica	
SEM	Microscopía electrónica de Barrido	
S <sub>o</sub>	Desvío estándar de la menor concentración de la curva	
USP	Farmacopea de los EE. UU.	
UV	Ultravioleta	
WR	Residuos de sauce	
$\bar{x}$	media de la medida	
x <sup>2</sup>	Chi cuadrado (coeficiente de correlación no lineal)	

## Lista de variables

---

$C_0$	Concentración inicial	$\text{mg.L}^{-1}$
$[C]_{\text{ads}}$	Concentración de adsorbente	$\text{g.ml}^{-1}$
$B_{\text{DR}}$	Constante de equilibrio de la isoterma de Dubinin-Radushkevich. Factor de porosidad.	$\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$
$b_T$	máxima energía de enlace en el modelo de Temkin	$\text{J.mol}^{-1}$
$C_e$	Concentración en el equilibrio	$\text{mg.L}^{-1}$
$C_t$	Concentración en el tiempo t	$\text{mg.L}^{-1}$
$E$	Energía media de sorción de Dubinin-Radushkevich	$\text{J.mol}^{-1}$
$h$	velocidad inicial de adsorción según el modelo cinético de pseudo segundo orden	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
$I$	Resistencia a la difusión en la película	adimensional
$k_1$	Constante de velocidad de pseudo primer orden	$\text{min}^{-1}$
$k_2$	Constante de velocidad de pseudo segundo orden	$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
$k_b$	Constante de velocidad de Bangham	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-\alpha}$
$K_c$	Constante de equilibrio termodinámico	adimensional
$K_F$	Constante de equilibrio de Freundlich	$(\text{mg.g}^{-1}).(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$
$k_{\text{in}}$	Constante de velocidad de difusión intrapartícula	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$
$K_L$	Constante de equilibrio de Langmuir	$\text{L.mg}^{-1}$
$K_{\text{RP}}$	Constante de equilibrio Redlich-Petterson	$\text{L.g}^{-1}$
$K_s$	Constante de equilibrio Sips	$\text{L.mg}^{-1}$
$K_T$	Constante de equilibrio Toth	
$K_{\text{Te}}$	Constante de equilibrio de Temkin	$\text{L.g}^{-1}$
$m_{\text{ads}}$	Masa del adsorbente	g
$n$	Índice de heterogeneidad	
$q_e$	Capacidad de adsorción en el equilibrio	$\text{mg.g}^{-1}$
$q_{e,\text{cal}}$	Capacidad de adsorción calculada teóricamente con los modelos matemáticos	$\text{mg.g}^{-1}$
$q_{e,\text{exp}}$	capacidad de adsorción experimental	$\text{mg.g}^{-1}$
$Q_{\text{max}}$	Capacidad de adsorción máxima teórica	$\text{mg.g}^{-1}$
$q_t$	Capacidad de adsorción en el tiempo t	$\text{mg.g}^{-1}$
$R$	Constante universal de los gases ideales	$8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$R_L$	Factor de separación de Langmuir	0 – 1
$T$	Temperatura	

$t_e$	tiempo de equilibrio	min
$V_{sol}$	Volumen de la solución	ml
$\alpha_B$	Constante de adsorción de Bangham	<1
$\alpha_E$	velocidad inicial de adsorción según el modelo de Elovich	$g.mg^{-1}.min^{-1}$
$\beta_E$	Constante de desorción de Elovich	$mg.g^{-1}$
$\Delta G^\circ$	Variación de energía libre de Gibbs	$kJ.mol^{-1}$
$\Delta H^\circ$	Variación de entalpía estándar	$kJ.mol^{-1}$
$\Delta S^\circ$	Variación de entropía estándar	$kJ.mol^{-1}$
$\varepsilon$	Potencial de Polanyi	
$\rho$	Densidad	$g.cm^{-3}$

*Esta página fue intencionalmente dejada en blanco*

# Índice

---

<b>DEDICATORIA</b>	<b>III</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>V</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>VIII</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b>	<b>XV</b>
<b>LISTA DE SIGLAS</b>	<b>XVII</b>
<b>LISTA DE VARIABLES</b>	<b>XIX</b>
<b>ÍNDICE</b>	<b>XXII</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>5</b>
2.1. Contaminación de las aguas por fármacos	5
2.2. Oxitetraciclina (OTC)	7
2.2.1. Efecto ambiental de la oxitetraciclina en agua	10
2.2.2. Métodos de tratamiento	11
2.3. Cenizas de cáscara de arroz como material adsorbente	15
2.4. Adsorción	19
2.4.1. Factores que influyen la adsorción	19
2.4.2. Equilibrio de adsorción	23
2.4.3. Termodinámica de la adsorción	30
2.4.4. Cinética de Adsorción	32
2.4.5. Ecuaciones de función de error	39
<b>3. METODOLOGÍA</b>	<b>41</b>
3.1. Materiales	41
3.2. Caracterización del adsorbente	41



3.2.1.	Análisis Granulométrico	42
3.2.2.	Punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )	43
3.2.3.	Microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM/EDX)	43
3.2.4.	Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	44
3.2.5.	Análisis superficial (BET)	45
3.3.	Ensayos de adsorción	46
3.3.1.	Efecto de la concentración del adsorbente	47
3.3.2.	Efecto del pH de la solución	47
3.3.3.	Efecto de la concentración inicial del adsorbato y tiempo de contacto	47
3.3.3.1.	Cinética de Adsorción	48
3.3.4.	Estudio de equilibrio del proceso y efecto de la temperatura	48
3.3.4.1.	Isotermas de Adsorción	49
3.3.4.2.	Parámetros termodinámicos	49
3.4.	Método analítico	49
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>51</b>
4.1.	Estudio granulométrico	51
4.2.	Punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )	52
4.3.	Microscopía Electrónica de Barrido	53
4.4.	Espectrometría de Infrarrojos (FTIR)	56
4.5.	Área superficial y distribución de tamaño de poros (BET y MIP)	58
4.6.	Efecto de la concentración de adsorbente	60
4.7.	Efecto del pH de la solución	61
4.8.	Efecto del tiempo de contacto y concentración inicial ( $C_0$ ) de OTC	64
4.9.	Modelos cinéticos de adsorción	68
4.10.	Equilibrio de adsorción	74

4.11.	Termodinámica de adsorción	80
4.12.	Mecanismo de adsorción	83
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>87</b>
<b>6.</b>	<b>SUGERENCIAS</b>	<b>89</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>90</b>
	<b>ANEXO I</b>	<b>107</b>
I.	VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO	107
I.1.	Parámetros para la Validación del Método Analítico	108
I.1.1.	Linealidad e intervalo lineal	108
I.1.2.	Límite de detección (LOD)	109
I.1.3.	Límite de cuantificación (LOQ)	110
I.1.4.	Precisión	110
I.2.	Metodología para la validación del método analítico	112
I.2.1.	Preparación de la curva de calibración	112
I.2.2.	Linealidad	112
I.2.3.	Límites de detección y cuantificación (LOD y LOQ)	112
I.2.4.	Precisión	113
I.3.	Resultados de la validación del Método Analítico	113
I.3.1.	Detección de oxitetraciclina (OTC) por HPLC	113
I.3.2.	Curva o recta de calibración	114
I.3.3.	Análisis de linealidad	115
I.3.4.	Límite de detección y límite de cuantificación (LOD y LOQ)	117
I.3.5.	Análisis de precisión	117

*Esta página fue intencionalmente dejada en blanco*



# 1. Introducción

---

Con el desarrollo de la industria farmacéutica, muchos compuestos, especialmente antibióticos, han sido detectados en aguas superficiales, aguas subterráneas y sedimentos, alrededor del mundo (Loftin, Adams, Meyer, & Surampalli, 2008; X. Zhang et al., 2016), por lo cual han atraído la atención de la comunidad científica y las organizaciones ambientalistas. Estos compuestos muchas veces no se encuentran considerados dentro de los límites establecidos en las legislaciones ambientales y el interés en sus repercusiones es relativamente reciente, por lo que han sido clasificados como contaminantes emergentes. Los antibióticos son ampliamente utilizados en la medicina humana y veterinaria, pero también como un suplemento alimenticio para promover el crecimiento en la industria ganadera y acuícola. Se ha reportado que la tetraciclina, especialmente la oxitetraciclina (OTC), es el antibiótico más utilizado en aplicaciones veterinarias a nivel mundial (Ratasuk, Boonsaner, & Hawker, 2012) debido a su actividad antimicrobiana de amplio espectro (Huang, Sun, Wang, Yue, & Yang, 2011).

La industria camaronera es una de las más importantes del Ecuador, colocándose en el 2017 como el principal producto de exportación no petrolera (Universo, 2018), lo que representó el 10% del crecimiento del PIB del Ecuador, que en el 2017 creció un 3% (Serrano, 2018). El antibiótico más usado para tratar y prevenir las enfermedades que surgen en los cultivos de camarón es la oxitetraciclina, Sin embargo, alrededor del 50-80% de la OTC suministrada no logra ser absorbida y es excretada sin metabolizar a través de las heces y orina, siendo descargada en los cuerpos de agua (Cheng, Yang, Zhao, & Chen, 2013; Kong et al., 2012; Zhao, Gu, Li, Han, & Wang, 2015), lo que constituye una fuente de contaminación importante para el ambiente.

Aunque la cantidad de oxitetraciclina descargada al ambiente sea baja, la larga vida media del compuesto constituye un riesgo potencial a largo plazo (M. B. Ahmed, Zhou, Ngo, & Guo, 2015; Kang, Lim, & Kwon, 2012) y la entrada continua de oxitetraciclina a los cuerpos de agua genera resistencia al antibiótico en los microorganismos presentes en el cuerpo de agua (M. J. Ahmed, 2017). La presencia de OTC en aguas superficiales afecta el proceso de nitrificación porque inhibe la acción de las nitrosomonas, inhibiendo consecuentemente la conversión del amoníaco, un compuesto altamente tóxico, en nitratos,

los cuales presentan una menor toxicidad (Halling-Sørensen, Sengeløv, & Tjørnelund, 2002; Leal, 2017).

Debido a su alta solubilidad, la OTC descargada a los cuerpos de agua es capaz de lixiviarse a las aguas subterráneas y llegar a los sedimentos; además, es posible que el agua contaminada ingrese a la planta de tratamiento de agua potable, llegando en última instancia a los seres humanos (Leal, 2017).

La oxitetraciclina es una molécula ionizable de gran tamaño, con varios grupos iónicos que dan origen a tres valores de pKa, y puede presentarse en forma de una mezcla de especies ionizadas y no ionizadas (Jones, Bruland, Agrawal, & Vasudevan, 2005). La oxitetraciclina es difícil de eliminar del agua debido a su alta solubilidad, el anillo fenólico que constituye su estructura principal, su capacidad para formar complejos con otras especies y la dependencia de su estado iónico con el pH (M. J. Ahmed, 2017; Leal, 2017; Y. Zhang et al., 2014). Varios métodos han sido empleados para la remoción de OTC, incluyendo procesos electroquímicos, ozonización, tecnologías de membrana y procesos oxidativos avanzados (Malakootian, Bahraini, & Zarrabi, 2016). Aunque estos métodos pueden resultar eficientes, normalmente conllevan costos elevados y pueden producir compuestos intermedios incluso más tóxicos que el compuesto de partida (M. B. Ahmed et al., 2015; R. Li, Jia, Wu, & Zhen, 2015). Frente a este problema, la adsorción ha surgido como una opción atractiva para la remoción de diferentes compuestos orgánicos debido a su alta capacidad de remoción acompañada de bajos costos iniciales, simplicidad en el diseño del proceso, facilidad de operación y baja sensibilidad (Malakootian et al., 2016; Priya & Radha, 2015).

El carbón activado es el adsorbente más ampliamente usado, debido a su alta eficiencia, para la remoción de compuestos orgánicos. Sin embargo, su uso se encuentra limitado por sus altos costos de producción y regeneración y por la pérdida de eficiencia después del proceso de regeneración (Acevedo, Barriocanal, Lupul, & Gryglewicz, 2015; Aljeboree, Alshirifi, & Alkaim, 2017). Consecuentemente, actualmente, se están estudiando diferentes materiales de bajo costo y fácil acceso, principalmente biomásas de residuos agrícolas, como material adsorbente para la remoción de antibióticos, reportándose un buen desempeño de estos materiales con o sin tratamiento de activación previo.

El arroz es el cultivo más importante del Ecuador, ocupando aproximadamente un 15,34% del área cultivada del país. En el 2017, solamente en la ciudad de Loja, la producción de arroz alcanzó  $9,57 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$  (M. Castro, 2017), de las cuales el 20% corresponde a las cáscaras de arroz, que son tratadas como desecho y muchas veces son quemadas para intentar reducir su volumen, constituyendo un problema ambiental. Aunque las cáscaras de arroz son consideradas un residuo y son muy difíciles de degradar, presentan una composición rica en celulosa, hemicelulosa, lignina y cenizas minerales (20%), con un elevado contenido de sílice en las cenizas (96,34%) (Ahmaruzzaman & Gupta, 2011; T. Khan, Chaudhuri, Hasnain Isa, & Bin Abdul Hamid, 2013), lo que convierte a la cáscara de arroz y sus cenizas en un eficiente material adsorbente de bajo costo.

En respuesta a los problemas ambientales planteados, el *objetivo general* de este trabajo es estudiar el proceso de remoción de oxitetraciclina usando las cenizas de cáscara de arroz como material adsorbente.

Para ello, se caracterizarán las cenizas de cáscara de arroz antes y después del proceso de adsorción, para determinar su potencial como material adsorbente. Se optimizarán los parámetros de dosis de adsorbente y pH y se evaluará el efecto de la concentración inicial de oxitetraciclina en la fase acuosa y de la temperatura de la solución en el proceso de adsorción en sistema discontinuo (*batch*). Además, se evaluará la cinética y el equilibrio del proceso de adsorción para determinar los principales parámetros cinéticos e isothermas de adsorción, mediante el ajuste de modelos matemáticos que permitan analizar e interpretar los resultados experimentales. Los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción se determinarán, para comprender la naturaleza y espontaneidad del proceso.

Para alcanzar los objetivos de la investigación, el presente trabajo se encuentra dividido en cinco capítulos.

En el primer capítulo (*Introducción*) se presenta una introducción, los objetivos y la organización del trabajo. El segundo capítulo (*Revisión Bibliográfica*), expone un encuadramiento del tema, presentando información relacionada a la contaminación por fármacos, procesos tradicionales de remoción de la oxitetraciclina y teoría relacionada a los procesos de adsorción. En el tercer capítulo (*Metodología*), se presentan los materiales y equipos utilizados y se describen las metodologías aplicadas a lo largo del trabajo. El

cuarto capítulo (***Resultados y discusión***) presenta los resultados obtenidos para cada ensayo y se realiza el análisis y discusión de estos, proponiéndose el mecanismo de acción del proceso. En el quinto capítulo (***Conclusiones***) se recogen las conclusiones obtenidas del trabajo y consideraciones finales. En el sexto capítulo (***Sugerencias***) se presentan sugerencias para trabajos futuros. En el ***Anexo I*** se presenta la validación del método analítico aplicado durante la investigación para la cuantificación de oxitetraciclina en solución acuosa.



## 2. Revisión Bibliográfica

---

### 2.1. Contaminación de las aguas por fármacos

---

El agua constituye un recurso vital, imprescindible para la preservación de los ecosistemas y la vida humana. Sin embargo, el desarrollo industrial ha contribuido a la polución de los cuerpos de agua mediante la descarga de sus efluentes cargados de distintos tipos de contaminantes que deterioran la calidad del agua, y se espera que en el futuro continúe aumentando la contaminación. La preocupación por abastecer agua de calidad para el consumo ha incrementado el interés por la seguridad e impactos ambientales sobre los recursos hídricos mundiales (Ahmaruzzaman & Gupta, 2011; Gupta, Carrott, Ribeiro Carrott, & Suhas, 2009; X. Zhang et al., 2016).

Los contaminantes descargados a las aguas pueden ser de tipo inorgánico y orgánico, tales como metales pesados, colorantes, pesticidas, fenoles, plastificantes, hidrocarburos aromáticos policíclicos, bifenilos policlorados, polibromodifenil éteres, detergentes, conservantes, aditivos alimenticios, fármacos y productos de cuidado personal, los cuales constituyen una amenaza por su toxicidad y naturaleza carcinógena (Ali & Aboul-Enein, 2005; Ali & Gupta, 2007; Farré, Pérez, Kantiani, & Barceló, 2008; Grassi, Kaykioglu, Belgiorno, & Lofrano, 2012; Tahar, Choubert, & Coquery, 2013). Estos compuestos son contaminantes emergentes, pues no se encuentran regulados por legislaciones pertinentes y en algunos casos no han sido estudiados sus efectos en el ecosistema y la salud humana.

Solo en Europa, más de 4000 compuestos farmacéuticos son descargados directa o indirectamente a los ecosistemas acuáticos y terrestres, siendo reportada su presencia en sedimentos, aguas superficiales, aguas residuales e incluso aguas de consumo, en concentraciones desde  $\text{ng.L}^{-1}$  hasta más de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , los cuales no logran ser completamente degradados mediante tratamientos convencionales y pueden persistir por largos periodos de tiempo, constituyendo un serio problema ambiental (M. B. Ahmed et al., 2015; S. Álvarez-Torrellas, Rodríguez, Ovejero, & García, 2016). Los efluentes hospitalarios, efluentes de industrias farmacéuticas, descargas de agua de la industria acuícola, lixiviados de los vertederos y plantas de tratamiento de aguas residuales constituyen las principales fuentes de compuestos farmacéuticos en los cuerpos de agua (S. Álvarez-Torrellas et al., 2016).

Una de las mayores fuentes de contaminación de los recursos acuáticos es la industria acuícola. Ecuador es un país con salida al mar, cuya economía está fuertemente sostenida por el sector acuícola, siendo el camarón el mayor recurso marino disponible.

Ecuador ocupa el primer lugar en América Latina en cultivo de camarón y el quinto a nivel mundial (FAO, 2018b; Viveros, 2017); en el 2017 la industria camaronera se ubicó como el principal producto ecuatoriano de exportación no petrolera con un total de 438 000 toneladas de camarón exportada (Productor, 2018; Universo, 2018) lo que representó el 10% del crecimiento total del PIB (3%) para ese año (Serrano, 2018). Según el Banco Central del Ecuador, se espera que las exportaciones del sector camaronero crezcan un 8-9% en el 2018 y el área de acuicultura y pesca se incremente en un 7% (Mendoza, 2017). Actualmente en Ecuador hay unas 210 000 hectáreas dedicadas al cultivo de camarón; de estas el 11% (22 750 ha) se encuentran en Manabí. En esa provincia, las piscinas camaroneras están ubicadas sobre el estuario del río Cojimíes (16 000 ha), río Chone (5000 ha), río Jama (1 500 ha) y río Portoviejo (250 ha) (Líderes, 2014).

El cultivo intensivo de camarones puede ser afectado por varios problemas, siendo el desarrollo de enfermedades uno de los más preocupantes. Dentro de las enfermedades bacterianas, la vibriosis es la más frecuente (Santiago, Espinosa, & Bermúdez, 2009). Esta enfermedad es causada por bacterias del género *Vibrio* y es considerada la principal causa de mortalidad en la etapa larvaria, lo que ha generado la necesidad de administrar antibióticos a los cultivos (Chalén, Sáenz, Cambisaca, & Franco, 2010), los cuales son empleados de forma terapéutica y profiláctica, además de ser usados como promotores del crecimiento (Sosa Pacheco, Escobar Medina, & Faure, 2013). En Ecuador, al igual que en la mayor parte del mundo, el antibiótico más utilizado en la industria acuícola es la oxitetraciclina (OTC), debido a su alta efectividad y bajo costo (Santaeufemia, Torres, Mera, & Abalde, 2016; Uyaguari, Sotomayor, & Montoya, 2003).

El riesgo ambiental de un fármaco se puede determinar en función de sus valores de PEC y PEC/PNEC (PEC: concentración ambiental predicha; PNEC: concentración predicha sin efecto) (Halling-Sørensen et al., 2002). Si  $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1} < \text{PEC} < 0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $\text{PEC}/\text{PNEC} > 1$  el compuesto presenta un riesgo ambiental considerable. El valor PEC/PNEC de la oxitetraciclina es 26,8, lo que indica un riesgo ambiental considerable (Mihciokur & Oguz, 2016).

## 2.2. Oxitetraciclina (OTC)

Las tetraciclinas, son agentes bacteriostáticos de amplio espectro, altamente activos frente a una gran variedad de microorganismos (bacterias Gram<sup>+</sup>, Gram<sup>-</sup>, micoplasmas y rickettsias) (Gómez, 2011; Huang et al., 2011; Sosa Pacheco et al., 2013), los cuales han sido bastante aplicados en medicina humana y veterinaria para el control de diversas enfermedades (Chen, Wang, Duan, Yang, & Gao, 2016). Gracias al desarrollo y disponibilidad de otros fármacos más efectivos, el uso de tetraciclinas en seres humanos es cada vez menos común. Sin embargo, debido a su bajo costo y amplio espectro, aún es frecuente su aplicación en medicina veterinaria como promotora del crecimiento y en el tratamiento y prevención de enfermedades en la producción acuícola y ganadera (Cheng et al., 2013; Gómez, 2011). La tetraciclina más utilizada es la oxitetraciclina, normalmente en tratamientos dermatológicos y oftalmológicos, pero principalmente es usada en grandes cantidades en piscinas de cultivo de peces y camarones, donde sus efluentes pueden presentar elevadas concentraciones (Cheng et al., 2013).

La oxitetraciclina (OTC) o (4*S*,4*aR*,5*S*,5*aR*,6*S*,12*aS*)-4-(Dimetilamino)-3,5,6,10,11,12*a*-hexahidroxi-6-metil-1,12-dioxo-1,4,4*a*,5,5*a*,6,12,12*a*-octahidrotetraceno-2-carboxamida (Figura 1), es un antibiótico de amplio espectro, familia de las tetraciclinas, que se obtiene por la fermentación del actinomiceto *Streptomyces rimosus* (Leal, 2017; NCBI, 2018; Priya & Radha, 2017). El hidrocloreto de oxitetraciclina (OTC.HCl) es la forma más común, soluble en agua, utilizada en la preparación de productos para la salud animal. La **Tabla 1** presenta las principales características fisicoquímicas del hidrocloreto de oxitetraciclina.

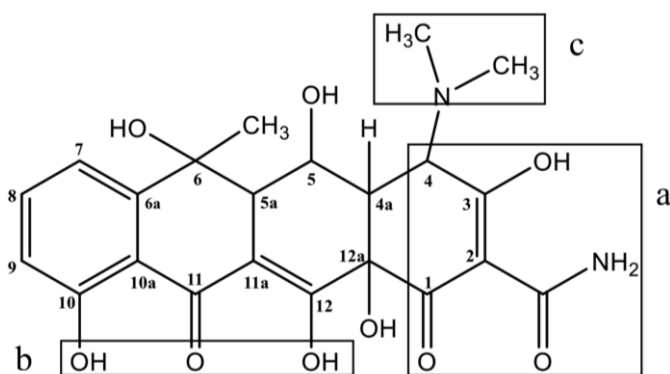


Figura 1. Estructura molecular de la oxitetraciclina: **a)** Sistema tricarbonil, **b)** Diketona fenólica, **c)** grupo dimetilamina (Leal, 2017)

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas del hidrocloreuro de oxitetraciclina

<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> .HCl	(NCBI, 2018)
<b>Peso molecular</b>	496,897 g.mol <sup>-1</sup>	(NCBI, 2018)
<b>Solubilidad en agua (25°C)</b>	313 g.L <sup>-1</sup>	(Yalkowsky, He, & Jain, 2016)
<b>Densidad (20°C)</b>	1,634 g.cm <sup>-3</sup>	(NCBI, 2018)
<b>Punto de fusión</b>	180°C	(NCBI, 2018)
<b>Log K<sub>ow</sub>(octanol/agua)</b>	-1,12	(NCBI, 2018)
<b>pKa*</b>	pKa <sub>1</sub> = 3,27; pka <sub>2</sub> = 7,32; pKa <sub>3</sub> = 9,11 pKa <sub>1</sub> = 3,57; pka <sub>2</sub> = 7,49; pKa <sub>3</sub> = 9,44	(Jones et al., 2005) (Cheng et al., 2013)
<b>Aspecto físico</b>	Polvo amarillo, inodoro, amargo	(A. Mateos, 2016)

\*No se ha logrado un consenso definitivo para los valores de pKa de las tetraciclinas

La OTC es una molécula anfótera de gran tamaño, constituida por un núcleo lineal de cuatro anillos fusionados, que posee varios grupos funcionales ionizables (A. Mateos, 2016), estableciéndose tres constantes de disociación (pKa) (Jones et al., 2005; Pro, 2016).

La protonación de la oxitetraciclina es fuertemente influenciada por el pH de la solución, el cual puede modificar su estructura, propiedades y espectro de absorción (Ratasuk et al., 2012). La molécula de OTC presenta una carga positiva (OTC<sup>+</sup>), a pH ácidos (pH < pKa<sub>1</sub>), una carga negativa a valores de pH > pKa<sub>2</sub> y dos cargas negativas a valores de pH muy básicos (pH > pKa<sub>3</sub>) (Leal, 2017). Para valores de pH en el rango comprendido entre el pKa<sub>1</sub> y pKa<sub>2</sub> la molécula de OTC existe en estado neutral o forma zwitterión, y es capaz de establecer interacciones intermoleculares formando agregados en soluciones acuosas (Leal, 2017; Parolo, 2010; Pro, 2016). Como se observa en las Figura 1 y Figura 2, los principales grupos funcionales afectados por las variaciones de pH son el sistema tricarbonil (pKa<sub>1</sub>), la dicetona fenólica (pKa<sub>2</sub>) y el grupo dimetilamina (pKa<sub>3</sub>). El equilibrio de ionización de la oxitetraciclina en función del pH del medio se muestra en el diagrama de distribución de especies de la Figura 3.

La OTC es susceptible a fotodegradación, en medio acuoso puede formar productos epímeros por hidrólisis o fotólisis, y es particularmente inestable a pH superior a 7,0 (Halling-Sørensen et al., 2002; Stoskopf, 2000; Xuan, Arisi, Wang, Yates, & Biswas, 2009). La OTC es un agente fuertemente quelante capaz de formar complejos con iones metálicos divalentes y trivalentes en función del pH, lo que afecta su fotodegradación (Borghi & Palma, 2014; Xuan et al., 2009).

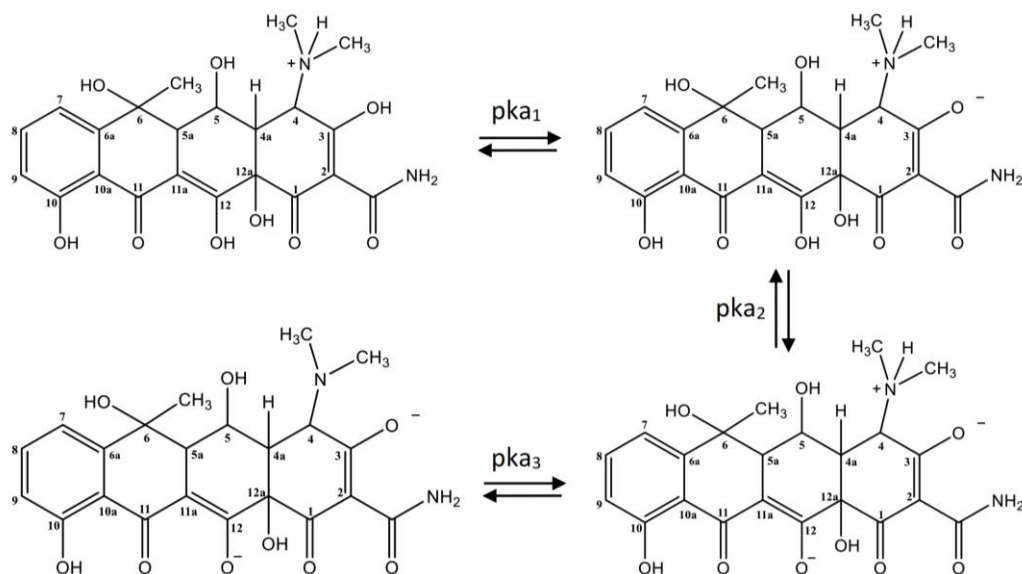


Figura 2. Estados de ionización de OTC (Leal, 2017).

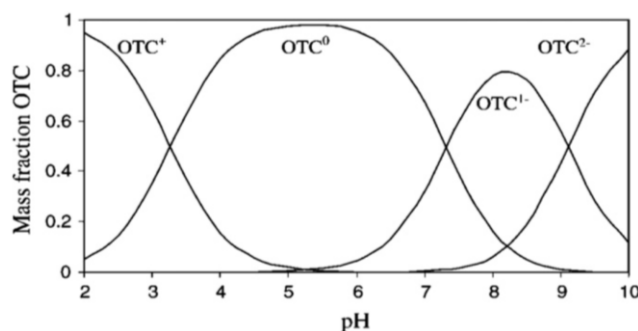


Figura 3. Diagrama de distribución de especies (Jones et al., 2005).

La OTC es pobremente absorbida en el tracto digestivo e intestinal, y aproximadamente el 70 – 90 % del antibiótico administrado es excretado en las heces y orina sin metabolizar, descargándose directamente en los suelos o cuerpos de agua (Jones et al., 2005; J. Li & Zhang, 2016; Ratasuk et al., 2012).

Las vías por las que la oxitetraciclina puede llegar al ambiente son a través del uso humano y animal. En el caso del uso humano, la OTC excretada después de su uso llega a las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) municipales y finalmente alcanza las aguas superficiales; la OTC también puede ser desechada directamente sin haber sido usada, llegando a los vertederos de basura donde puede lixiviarse alcanzado las aguas subterráneas (Ratasuk et al., 2012). En el caso de uso animal, en la industria acuícola la OTC puede ser administrada de tres formas para el tratamiento y prevención de enfermedades: como alimento medicado, disuelto en el agua de las piscinas e inyectado en el animal, después del tratamiento las aguas deben ser cambiadas, descargándose aguas con

alto contenido de OTC; Leal (2017) presenta los valores de dosis para diferentes tratamientos acuícolas con OTC. La OTC usada en ganadería es excretada en el estiércol, el cual se utiliza para fertilizar plantas, llegando a la cadena alimenticia (Borghi & Palma, 2014; Ratasuk et al., 2012). Además, en el proceso de producción de OTC se generan cerca de 150 toneladas de aguas residuales concentradas con este antibiótico (Huang et al., 2011).

La presencia de oxitetraciclina, después de su descarga al ambiente, ha sido detectada en suelos, sedimentos, aguas superficiales e incluso agua potable en varios países (Chen et al., 2016; Cheng et al., 2013). Por ejemplo, en EEUU se han encontrado concentraciones máximas de  $0,10 \mu\text{g.L}^{-1}$  de OTC en ríos y  $240 \text{ ng.L}^{-1}$  en las entradas de las PTAR (Gómez, 2011), en China se han cuantificado concentraciones de OTC en el rango de  $0,235 - 0,712 \text{ mg.L}^{-1}$  en ríos (Mihciokur & Oguz, 2016) y en sedimentos y campos de acuicultura las concentraciones han sido tan altas como  $200$  y  $285 \text{ mg.kg}^{-1}$  respectivamente (D. Wang, Xu, Yang, Wang, & Wang, 2018), por su parte, en Turquía y España la concentración de OTC en suelos ha alcanzado los  $0,5$  y  $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$  respectivamente (Kong et al., 2012). Las concentraciones de OTC en agua y sedimentos en Ecuador no ha sido reportada, existiendo estudios sobre la presencia de OTC residual solamente en animales (Uyaguari et al., 2003), leche y miel de abejas (Vásquez, 2017). Gómez (2011) presenta algunas de las publicaciones sobre la presencia de tetraciclinas en aguas y alimentos.

### **2.2.1. Efecto ambiental de la oxitetraciclina en agua**

---

La presencia de oxitetraciclina en aguas superficiales y organismos acuáticos ha ocasionado preocupación por los efectos eco-toxicológicos reportados (Mihciokur & Oguz, 2016). El agua contaminada puede llegar a las plantas potabilizadoras de agua (PPA) y a las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), donde los tratamientos convencionales no logran remover efectivamente este tipo de compuestos (Leal, 2017).

La presencia continua de OTC en el ambiente contribuye a generar resistencia en las poblaciones acuáticas y puede resultar tóxica para diferentes organismos acuáticos. Además, las aguas contaminadas con OTC pueden alcanzar a los seres humanos a través del agua de consumo, provocando resistencia bacteriana y efectos adversos en la salud, como alergias e intoxicaciones, lo cual se ha considerado como una de las mayores

amenazas a la salud en el siglo 21 según la Organización Mundial de la Salud (OMS) (Cheng et al., 2013; Mihciokur & Oguz, 2016).

La presencia de OTC en matrices acuosas puede afectar el proceso de autodepuración de las aguas al inhibir el proceso de nitrificación. Las bacterias responsables de este proceso son de tipo Gram<sup>-</sup>, como antibiótico de amplio espectro, la OTC es capaz de inhibir el crecimiento de estas bacterias (EC<sub>50</sub> 1,7 mg.L<sup>-10</sup> en 10 días) (Halling-Sørensen et al., 2002).

La OTC actúa inhibiendo la acción de las nitrosomonas sp., las cuales promueven la conversión de amoníaco, que es un compuesto altamente tóxico para los organismos acuáticos, en nitrito, inhibiendo consecuentemente su conversión en nitratos, los cuales son mucho menos tóxicos (Leal, 2017; Schmidt, Gaikowski, Gingerich, Dawson, & Schreier, 2007). Se ha reportado, además, que la presencia de antibióticos, como OTC, en aguas superficiales inhibe el crecimiento de cianobacterias y plantas acuáticas (Gómez, 2011).

### **2.2.2. Métodos de tratamiento**

---

Los mecanismos naturales de degradación de la OTC son fotólisis, hidrólisis y biodegradación, los cuales son dependientes de la temperatura, pH y luz (Schmidt et al., 2007). Se ha encontrado que la OTC tiene un tiempo de vida medio de 14,04 días a 298 K y de 77 días a 277 K, lo cual puede reducirse hasta 7 días a 277 K si es sometida a iluminación (Schmidt et al., 2007; Stoskopf, 2000). El proceso de hidrólisis es muy sensible al pH del medio, se ha reportado la estabilidad del compuesto en presencia de ácidos, mientras que las condiciones alcalinas favorecen su degradación (Halling-Sørensen et al., 2002; Stoskopf, 2000). Se encontró que la biodegradación de la OTC, aunque poco probable, es posible, pero puede ser muy lenta (Ahumada-Rudolph et al., 2016).

Como resultado de su alta movilidad y solubilidad en agua, es predecible que la OTC pueda ser lixiviada a las aguas subterráneas y sedimentos. Cuando la OTC se encuentra presente en agua es posible su degradación por efectos de la luz solar, sin embargo, como su fotodegradación natural es lenta y su absorción en sedimentos es muy rápida, muchas veces no es posible que su degradación ocurra de forma natural, por encontrarse en forma de sedimentos donde no llega la luz o por haberse desplazado hasta las plantas de tratamiento de agua potable, debiendo recurrir a tratamientos externos (Leal, 2017).

Debido a su propiedad hidrofílica, la estabilidad de la estructura del anillo fenólico y su naturaleza antimicrobiana, la OTC resulta letal contra una gran variedad de bacterias (Mihciokur & Oguz, 2016), lo que dificulta su remoción mediante tratamientos tradicionales aplicados en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), incluyendo tratamientos biológicos y cloración (Huang et al., 2011), alcanzándose porcentajes de remoción menores al 10 % (Rivera-Utrilla, Sánchez-Polo, Ferro-García, Prados-Joya, & Ocampo-Pérez, 2013).

Entre los tratamientos convencionales utilizados para la remoción de antibióticos se encuentran la coagulación/floculación, electrocoagulación y biodegradación (Crini & Badot, 2008). Sin embargo, estos métodos no son muy efectivos y se requieren tratamientos terciarios específicos, tales como intercambio iónico, procesos electroquímicos, ósmosis inversa, degradación enzimática, nanofiltración, procesos de oxidación avanzada, tecnologías de membrana y adsorción (Balarak & Azarpira, 2016; Chen et al., 2016; Malakootian et al., 2016; Ratasuk et al., 2012; D. Wang et al., 2018). Estos métodos constituyen tecnologías de alto costo de inversión y operación alcanzando valores de 10-450 US\$ por millón de litros de agua tratada y presentan varios inconvenientes (Ali & Gupta, 2007) como baja eficiencia, usualmente producen grandes cantidades de lodos y no pueden ser tratados para la remoción efectiva de un amplio rango de contaminantes (Balarak & Azarpira, 2016).

Los procesos de oxidación avanzada (POAs), tales como oxidación con ozono o luz ultravioleta (UV), peróxido de hidrógeno, Fenton, foto-Fenton, fotocatalisis, oxidación electroquímica, ultrasonido y oxidación catalítica (Leal, 2017; R. Li et al., 2015) han demostrado eficiencias superiores al 90% en la remoción de antibióticos. Sin embargo, estos tratamientos pueden resultar costosos y no son ambientalmente sustentables pues generan metabolitos incluso más tóxicos que el compuesto original (K. Li, Yediler, Yang, Schulte-Hostede, & Wong, 2008; Ratasuk et al., 2012; Xuan et al., 2009).

Respecto a la ozonización, K. Li et al. (2008) concluyeron que una dosis de ozono ( $O_3$ ) de  $11 \text{ mg.L}^{-1}$  es capaz de remover el 90% de OTC ( $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) en solución en agua desionizada (pH 7) en 5 minutos, sin embargo, la dosis de  $O_3$  aplicada es mucho mayor que las dosis recomendadas ( $\sim 1 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Liu et al. (2016) demostraron que con una dosis de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $O_3$  solo se consiguió remover el 57% de OTC ( $C_0 = 43 \text{ ng.L}^{-1}$ ), además, Yalap Keziban and Balcioglu Isil (2009) demostraron que la eficiencia del



proceso de ozonización se reduce considerablemente en soluciones reales, en las cuales están presentes otros compuestos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , ácidos húmicos). Considerando estos estudios la ozonización no es un método eficiente para la remoción de OTC.

Diversos estudios han demostrado que la fotólisis es un mecanismo eficiente para la degradación de OTC presente en soluciones acuosas (Schmidt et al., 2007; Stoskopf, 2000); Leal (2017) estudió la fotodegradación de OTC presente en agua de acuicultura, la cual fue concentrada con OTC ( $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), e irradiada simulando la luz solar, con una irradiación de  $55 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ , consiguiendo una remoción del 80% en 21 minutos. A pesar de su alta eficiencia, la literatura ha demostrado que los procesos de ozonización y fotodegradación (luz UV) producen metabolitos de OTC que resultan aún más tóxicos que el compuesto original (Jiao, Zheng, Yin, Wang, & Chen, 2008; K. Li et al., 2008).

Entre las varias técnicas mencionadas para la remoción de OTC, la adsorción ha probado ser un método efectivo, sencillo, rápido, ampliamente aplicable, y económico, con costos de 10 a 200 US\$ por millón de litros de agua tratada (M. B. Ahmed et al., 2015; Ali & Gupta, 2007). El material adsorbente más ampliamente usado debido a su alta efectividad es el carbón activado, sin embargo, debido a su alto costo y una pérdida de alrededor del 10-15% de eficiencia durante su regeneración, ha surgido la necesidad de desarrollar materiales adsorbentes no convencionales de bajo costo (Foo & Hameed, 2009; V. C. Srivastava, Mall, & Mishra, 2006). La aplicación de biomásas de desechos agrícolas como adsorbentes para la remoción de una variedad de compuestos ha recibido interés en las últimas décadas y es actualmente uno de los tópicos más investigados (M. J. Ahmed, 2017; Tan & Hameed, 2017).

Varios autores han investigado el proceso de adsorción de diversos fármacos, incluyendo la oxitetraciclina utilizando diversos materiales, desde carbones activados, nanotubos de carbono, y grafenos comerciales, hasta lodos activados o biomásas agrícolas (M. B. Ahmed et al., 2015; M. J. Ahmed, 2017; Rivera-Utrilla, Gómez-Pacheco, Sánchez-Polo, López-Peñalver, & Ocampo-Pérez, 2013; Yu, Li, Han, & Ma, 2016). Estudios recientes han reportado fuertes interacciones entre la OTC y superficies de distintos materiales como las biomásas agrícolas, algas, lodos activados, arena, tierra y sedimentos (Huang et al., 2011; Jones et al., 2005; Kang et al., 2012; Kong et al., 2012; J. Li & Zhang, 2016; Santaefemia et al., 2016; Y. Zhang et al., 2014). La **Tabla 2** presenta algunos trabajos de remoción de oxitetraciclina utilizando diferentes tipos de adsorbentes.

**Tabla 2.** Trabajos de adsorción de oxitetraciclina en distintos materiales

Adsorbente	[OTC] <sub>o</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Condiciones de operación	q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Referencia
-CA a partir de tallo de loto (LSAC). -LSAC microondas (MLSAC)	400	pH: 2,8; t <sub>e</sub> : 25 h; [C] <sub>ads</sub> : 1,0 g.L <sup>-1</sup> ; T: 298 K; 125 rpm	460,29 (LSAC) 430,04 (MLSAC)	(Huang et al., 2011)
Tierra (Chenzhou)	31,80	pH: 8,5; t <sub>e</sub> : 24 h; T: 298 K; [C] <sub>ads</sub> : 5,0 g.L <sup>-1</sup>	5,96	(Kong et al., 2012)
Sedimentos marinos (Bahía de Bohay, China)	15	pH: 8,1; t <sub>e</sub> : 24 h; [C] <sub>ads</sub> : 2,0 g.L <sup>-1</sup> ; T: 298 K; 190 rpm	5,03	(J. Li & Zhang, 2016)
Lodos granulares anaerobios	40	pH: 6; t <sub>e</sub> : 1 h; [C] <sub>ads</sub> : 1,25 g.L <sup>-1</sup> ; T: 293 K; 200 rpm	> 70	(Mihciokur & Oguz, 2016)
CA Comercial: -Sorbo (S) -Merck (M)	700	pH: 4 - 5; t <sub>e</sub> : 8 días; [C] <sub>ads</sub> : 1,0 g.L <sup>-1</sup> ; T: 298 K	252,6 (S) 413,2 (M)	(Rivera-Utrilla, Gómez-Pacheco, et al., 2013)
Microalga <i>Phaeodactylum tricornutum</i> Masa viva (MV) Masa muerta (MM)	15	t <sub>e</sub> : 10 h; T: 291 K; [C] <sub>ads</sub> : 0,4 g.L <sup>-1</sup> ; 200 rpm	29,18 (MV); 4,54 (MM)	(Santaeufemia et al., 2016)
Lodos activados	10	pH: 6,5-6,8; t <sub>e</sub> : 24 h; [C] <sub>ads</sub> : 2,0 g.L <sup>-1</sup> ; T: 298 K; 150 rpm	5,18	(Song, Liu, & Zhao, 2017)
CA a partir de linter de fibra de algodón (CLAC)	308; 364; 530	pH: 3,10-3,36; t <sub>e</sub> : 24 h; T: 298 K; [C] <sub>ads</sub> : 0,6 g.L <sup>-1</sup> ; 125 rpm	512,6; 603,1; 738,5	(Sun et al., 2012)
Residuos de sauce (WR) (raíz, tallo, hojas)	10	pH: 7; t <sub>e</sub> : 24 h; [C] <sub>ads</sub> : 3,33 g.L <sup>-1</sup> ; T: 298 K; 150 rpm	0,464 (raíz) 1,175 (raíz sin azúcar)	(D. Wang et al., 2018)
CA comercial en polvo (PAC)	5	pH: 6; t <sub>e</sub> : 2h; [C] <sub>ads</sub> : 0,02 g.L <sup>-1</sup> ; T: 298 K; 300 rpm	0,247	(X. Zhang et al., 2016)

[OTC]<sub>o</sub>: Concentración inicial de OTC; [C]<sub>ads</sub>: Concentración de adsorbente; q<sub>e</sub>: capacidad de adsorción; CA: Carbón activado; t<sub>e</sub>: tiempo de equilibrio; T: Temperatura

## **2.3. Cenizas de cáscara de arroz como material adsorbente**

---

El arroz representa uno de los mayores cultivos a nivel mundial, abarcando el 1% de la superficie terrestre. Junto al trigo, constituye la principal fuente alimenticia de la mayoría de la población mundial (Foo & Hameed, 2009). De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación (FAO) la producción mundial de arroz en el año 2017 fue de 759,6 millones de toneladas (0,6 % más que en el 2016), de las cuales 503,9 millones de toneladas corresponden a arroz elaborado (FAO, 2018a).

En el Ecuador, uno de los principales ejes que sostienen la economía es el sector agrícola, para el cual se destinan 2 551 513 ha de cultivo (Monteros, Sumba, & Salvador, 2014). Con una superficie de siembra de 350 000 ha, el arroz constituye el segundo mayor cultivo del Ecuador, generando 1 263 780 toneladas de arroz seco con cáscara en el año 2015, según las estadísticas presentadas por el Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca (MAGAP). Aproximadamente el 20% del peso bruto del grano de arroz corresponde a la cáscara (Arenas, Vasco, Betancur, & Martínez, 2017; V. C. Srivastava, Mall, et al., 2006), resultando en la generación de 252 756 toneladas de cáscara de arroz en el país. La Figura 4 presenta el mapa de rendimiento de producción de arroz en Ecuador para el año 2017, donde se observa que este cultivo se siembra principalmente en la Costa, en las provincias de Guayas, Manabí, Los Ríos, El Oro y en Loja, con un rendimiento promedio nacional de 6,48 t.ha<sup>-1</sup> (M. Castro, 2017; MAGAP, 2018).

La cáscara de arroz es un desecho agrícola obtenido de los molinos de arroz, constituye un quinto de la producción mundial anual de arroz (V. C. Srivastava, Mall, et al., 2006). Es un material duro e insoluble en agua, es resistente a la abrasión y presenta una estructura de silicio-celulosa (Foo & Hameed, 2009). La composición química de la cáscara de arroz varía de un cultivo a otro debido a las diferencias en el tipo de arroz, el ciclo de cultivo, el clima y condiciones geográficas (Pode, 2016); de forma general, presenta un alto contenido de silicio (SiO<sub>2</sub> ~ 20 wt%), presente en las cenizas, y su composición aproximadamente corresponde a 32,24% de celulosa, 21,34% de hemicelulosa, 21,44 % de lignina, 8% de humedad y 14 a 23% de cenizas (Ahmaruzzaman & Gupta, 2011; T. Khan et al., 2013).

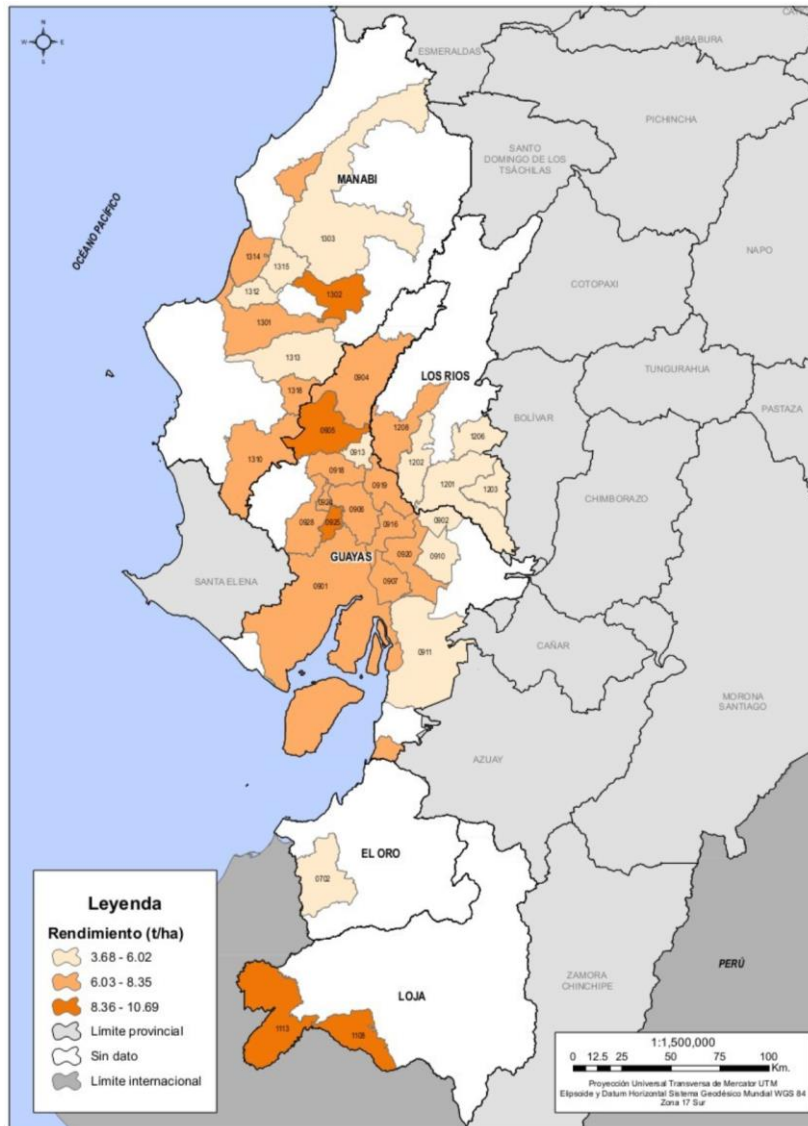


Figura 4. Mapa de rendimiento de arroz a nivel cantonal – Ecuador, 2017 (MAGAP, 2018)

Con una capacidad calorífica aproximada de  $15 \text{ MJ.Kg}^{-1}$  (Foo & Hameed, 2009), la cáscara de arroz es un fuente potencial de energía renovable y es utilizada como combustible en las calderas para la generación de energía para el funcionamiento de los propios molinos de arroz. Otra fracción de las cáscaras de arroz es utilizada para recubrir los suelos de las granjas para mejorar la retención de humedad, incrementando la producción del cultivo (Arenas et al., 2017; Deokar & Mandavgane, 2015). Sin embargo, la disponibilidad de cáscara de arroz es mucho mayor a los usos locales que se le da, constituyendo un serio problema ambiental. Según el MAGAP, solo el 35% de la cáscara de arroz generada logra ser utilizada y el restante es quemado a campo abierto, tirada al borde de las carreteras o arrojada a los ríos sin ningún tipo de control.

Los países productores de arroz deben dirigir sus investigaciones al desarrollo de procesos que utilicen las cáscaras de arroz, como una forma de reducir este desecho. La cáscara de arroz es un material muy eficiente en términos de costo, facilidad de obtención y disponibilidad. Actualmente ha encontrado aplicación como material de construcción, fertilizante, generador de energía (Pode, 2016) y en investigaciones recientes ha sido aplicado, con y sin modificación, como adsorbente para la remoción de contaminantes en aguas residuales (Noor & Rohasliney, 2012). Debido a su alto contenido de silicio, la ceniza de cáscara de arroz (CCA) ha emergido como un importante material en diversas aplicaciones.

Las cenizas de cáscara de arroz, típicamente, presentan un bajo contenido de carbono y están compuestas aproximadamente en un 96% de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), y en menor cantidad por elementos metálicos (2,31%  $\text{K}_2\text{O}$  o  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0,45%  $\text{MgO}$ , 0,2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,41%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 0,41%  $\text{CaO}$ ), debido al bajo contenido de carbono, presenta poca porosidad y una pequeña área superficial (Ahmaruzzaman & Gupta, 2011; Hadipramana et al., 2016; Pode, 2016; V. C. Srivastava, Mall, et al., 2006). Actualmente se está explorando el uso de cenizas de cáscara de arroz en la generación de productos basados en silicio en un amplio rango de aplicaciones: materiales de construcción y aislamiento, cerámicas, geles de sílica, chips de silicón, síntesis de carbones activados, catalizadores, zeolitas, grafeno, baterías, capacitores, entre otros (Pode, 2016). Su estructura granular, estabilidad química y alta disponibilidad a muy bajo costo, lo ha convertido en un material adsorbente muy popular, siendo utilizado en la remoción de diferentes contaminantes en soluciones acuosas, tales como colorantes, metales pesados, fenoles, nitratos, fármacos, pesticidas y otros compuestos químicos (Chen et al., 2016; Deokar & Mandavgane, 2015; Naiya, Bhattacharya, Mandal, & Das, 2009). Sin embargo, a pesar de su amplia aplicación, al revisar la literatura científica, no se han encontrado investigaciones sobre la aplicación de ceniza de cáscara de arroz para la remoción de oxitetraciclina.

Varios trabajos exploran una amplia revisión literaria sobre la ceniza de cáscara de arroz y sus aplicaciones potenciales (Ahmaruzzaman & Gupta, 2011; Bhowmick et al., 2015; Foo & Hameed, 2009; Grassi et al., 2012; Gupta et al., 2009; Luís, 2009; Park et al., 2003; Pode, 2016). La **Tabla 3**, presenta algunos trabajos de adsorción utilizando cenizas de cáscara de arroz.

**Tabla 3.** Trabajos de adsorción usando ceniza de cáscara de arroz como adsorbente

Adsorbente	Adsorbato	[C] <sub>o</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Condiciones de operación	q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Referencia
Cáscara de arroz	Metronidazol	10	pH: 7; t <sub>e</sub> : 1,5 h; [C] <sub>ads</sub> : 3,0 g.L <sup>-1</sup> ; T: 300 K; 180 rpm	4,79	(Balarak & Azarpira, 2016)
CCA	Tetraciclina	20	pH: 5; t <sub>e</sub> : 10 h; [C] <sub>ads</sub> : 2,0 g.L <sup>-1</sup> ; T: 298 K	3,41	(Chen et al., 2016)
CCA	Herbicida 2,4-D	100 – 200	pH: 2,8; t <sub>e</sub> : 15 min; [C] <sub>ads</sub> : 133,0 g.L <sup>-1</sup> ; T: 303 K;	0,591 0,870	(Deokar & Mandavgane, 2015)
Cáscara de arroz incinerada	Colorante amarillo reactivo 15	40	pH: 2; t <sub>e</sub> : 4 h; [C] <sub>ads</sub> : 2,0 g.L <sup>-1</sup> ; T: 295 K; 150 rpm	5,73	(T. Khan et al., 2013)
CCA	Colorante índigo carmín	500	pH: 5,4; t <sub>e</sub> : 8 h; [C] <sub>ads</sub> : 10,0 g.L <sup>-1</sup> ; T: 303 K; 150 rpm	22,479	(Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2009)
CCA	Colorante Verde brillante	50 – 200	pH: 3; t <sub>e</sub> : 5 h; [C] <sub>ads</sub> : 6,0 g.L <sup>-1</sup> ; T: 303 K; 150 rpm	8,23 23,80	(Mane, Deo Mall, & Chandra Srivastava, 2007)
CA preparado a partir de cáscara de arroz	Aspirina Paracetamol Ibuprofeno	25 100 50	[C] <sub>ads</sub> : 10,0 g.L <sup>-1</sup> ; 135 rpm	46,99 16,83 25,07	(Mukoko, Mupa, Guyo, & Dziike, 2015)
CCA	Pb(II)	300	pH: 5; t <sub>e</sub> : 1 h; [C] <sub>ads</sub> : 5,0 g.L <sup>-1</sup> ; T: 303 K; 120 rpm	91,74	(Naiya et al., 2009)
CCA	Cd (II)	50 500	pH: 6; t <sub>e</sub> : 5 h; [C] <sub>ads</sub> : 10,0 g.L <sup>-1</sup> ; T: 303 K; 150 rpm	1,667 1,650	(V. C. Srivastava, Mall, et al., 2006)
CCA Blanca	Mn (II)	100	pH: 2,8; t <sub>e</sub> : 8 h; [C] <sub>ads</sub> : 2,5 g.L <sup>-1</sup> ; T: 298 K; 300 rpm	14,22	(Tavlieva, Genieva, Georgieva, & Vlaev, 2015)
CCA Negra	Cr (IV)	50	pH: 2; t <sub>e</sub> : 1 h; [C] <sub>ads</sub> : 15,0 g.L <sup>-1</sup> ; T: 298 K; 120 rpm	2,923	(Georgieva, Tavlieva, Genieva, & Vlaev, 2015)

[C]<sub>o</sub>: Concentración inicial del adsorbato; [C]<sub>ads</sub>: Concentración de adsorbente; q<sub>e</sub>: capacidad de adsorción; CCA: Ceniza de cáscara de arroz; t<sub>e</sub>: tiempo de equilibrio; T: Temperatura

## 2.4. Adsorción

---

La adsorción es proceso fisicoquímico de separación, en el cual las moléculas del soluto de un gas o un líquido (adsorbato) se acumulan en la superficie de un sólido o líquido (adsorbente), formando una película que puede ser de tipo molecular, iónica o atómica. La desorción es el proceso inverso de la adsorción (Králik, 2014). La adsorción es, por lo tanto, un fenómeno superficial que implica el aumento de la concentración de un determinado compuesto sobre la superficie de un material (M. M. Mateos, 2012)

La adsorción ocurre gracias a diferentes tipos de fuerzas que pueden existir entre las moléculas de adsorbato y adsorbente, las cuales tienen un rango de acción corto, por lo cual la distancia entre las moléculas de adsorbato y adsorbente es un factor determinante del proceso. Estas fuerzas son de tipo aditivo, es decir que la fuerza de adsorción es el resultado de la suma de todas las interacciones entre átomos (Cheremisinoff, 2001). La interacción entre la superficie del adsorbente y las moléculas de adsorbato puede ser de naturaleza física (fisisorción) o de naturaleza química (quimisorción). En condiciones favorables ambos procesos ocurren de forma simultánea o alternativa, siendo la fisisorción el mecanismo preponderante en la mayoría de los sistemas (S Álvarez-Torrellas, 2014). La **Tabla 4** muestra las principales características que distinguen cada proceso.

### 2.4.1. Factores que influyen en la adsorción

---

Existen diversos factores que pueden afectar la extensión y la velocidad del proceso de adsorción, a continuación, se describen los factores de mayor relevancia que intervienen en el proceso de adsorción.

#### **Propiedades del adsorbente:**

*Área superficial específica:* La adsorción es un fenómeno superficial, por lo tanto, la capacidad de adsorción es proporcional a la superficie específica del adsorbente.

*Porosidad:* La distribución de tamaño de poros y su volumen condicionan la capacidad de adsorción y la velocidad del proceso, pues determinan la superficie accesible para la adsorción. La cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente será mayor mientras más poroso sea el adsorbente (Suzuki, 1990).

**Tabla 4.** Características de los procesos de fisisorción y quimisorción (Hill & Root, 2014; Králik, 2014; S. Srivastava & Goyal, 2010; Tran, You, & Chao, 2016).

Propiedad	Fisisorción	Quimisorción
Fuerza o tipo de interacción	Fuerzas débiles: dipolo-dipolo, integración cuádruple, fuerzas de London-Van der Waals.	Enlaces químicos fuertes: intercambio iónico, quelación, complejación o coordinación.
Saturación	Pueden formarse multicapas de adsorbato sobre el adsorbente.	Monocapa: las fuerzas de valencia que mantienen a las moléculas de adsorbato en la superficie decrecen con la distancia.
Reversibilidad	Totalmente reversible, permite el estudio del proceso de desorción.	Proceso irreversible. En procesos de intercambio iónico, donde las fuerzas son débiles, es posible revertir el proceso.
Especificidad	Muy baja	Alta
Cinética de adsorción	Instantáneo. No requiere energía de activación o la energía requerida es inferior a 4,184 kJ.mol <sup>-1</sup> .	Dependiendo de la energía de activación y la temperatura, es posible alcanzar el equilibrio rápida o lentamente (lento a bajas temperaturas y rápido a altas temperaturas).
Termodinámica de adsorción	Siempre es un proceso exotérmico. Ocurre a bajas temperaturas; la capacidad de adsorción decrece con el incremento de temperatura.	Usualmente es exotérmico, aunque puede ser endotérmico. Generalmente la quimisorción incrementa en un rango de temperatura y disminuye fuera de dicho rango.
Entalpía ( $\Delta H^\circ$ )	$\Delta H^\circ$ normalmente < 40 kJ.mol <sup>-1</sup> .	$\Delta H^\circ$ muy alta, de 40 – 800 kJ.mol <sup>-1</sup> .
Energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ )	$\Delta G^\circ$ entre -20 y 0 kJ.mol <sup>-1</sup> .	$\Delta G^\circ$ entre -400 y -80 kJ.mol <sup>-1</sup> .
Energía de adsorción	Energía de adsorción baja, inferior a 8 kJ.mol <sup>-1</sup> .	8 kJ.mol <sup>-1</sup> < E < 16 kJ.mol <sup>-1</sup> → Intercambio iónico E > 16 kJ.mol <sup>-1</sup> → Adsorción química

*Naturaleza química de la superficie:* Durante el proceso de adsorción ocurren diferentes interacciones adsorbato-adsorbente, es necesario conocer los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente y su afinidad con el adsorbato para comprender el mecanismo de adsorción, pues una mayor afinidad mejora el proceso (Naeem, Westerhoff, & Mustafa, 2007; Santos, 2013).



*Carga superficial:* La carga es función de las características de la superficie, iones presentes, naturaleza del adsorbente y pH de la solución. La distribución de la carga superficial respecto al pH de la solución permite determinar la sorción de iones y comprender el mecanismo del proceso, para lo cual es necesario considerar el punto de carga cero  $pH_{pzc}$ , que corresponde al pH en el cual la carga neta de la superficie del adsorbente es cero (Ramos, 2010; Tran, You, Hosseini-Bandegharai, & Chao, 2017).

### **Propiedades del adsorbato**

*Peso y tamaño molecular:* El tamaño del adsorbato es proporcional a la velocidad del proceso y determina la capacidad de adsorción, ya que pueden surgir impedimentos estéricos que impidan la entrada de la molécula en los poros (M. M. Mateos, 2012).

*Estructura del adsorbato:* El comportamiento de las moléculas de adsorbato con estructuras complejas, está directamente relacionado con su estructura química, la dimensión de sus cadenas orgánicas y el número y posición de los grupos funcionales (Crini & Badot, 2008). La presencia de grupos funcionales, tales como dobles enlaces o compuestos halogenados, favorece las interacciones adsorbato – adsorbente, dando lugar a una adsorción específica, principalmente en carbones activados (García, 2014).

*Solubilidad:* Existe una relación inversa entre la capacidad de adsorción del adsorbato y su solubilidad en el medio. Una mayor solubilidad del adsorbato genera enlaces sorbato-solvente más fuertes, reduciendo la capacidad de este para ser adsorbido (regla de Lundelius) (Cheremisinoff, 2001; Lundelius, 1920). La solubilidad está influenciada por el tamaño de la molécula, capacidad de ionización y polaridad.

*Concentración del adsorbato en la fase líquida:* Cuanto mayor sea la concentración de adsorbato en la fase líquida, mayor será el gradiente de concentración entre la fase líquida y la fase sólida, por lo tanto, la capacidad y la velocidad de adsorción serán mayores (Crini & Badot, 2008). Sin embargo, a mayores concentraciones, pueden saturarse los sitios de adsorción en el adsorbente, observándose menores porcentajes de remoción.

*Competencia entre adsorbatos:* La presencia de múltiples adsorbatos puede interferir tanto en la capacidad de adsorción como en la velocidad global del proceso (L. Wang et al., 2010). Normalmente la presencia de otras sustancias afecta negativamente la adsorción de un determinado adsorbato, porque aceleran la saturación del adsorbato (Luís, 2009; Yonge & Keinath, 1986).

## **Características de la fase líquida**

*Naturaleza del disolvente:* La tensión superficial del disolvente, influye en el contacto entre el adsorbente y el adsorbato y determinará la superficie de adsorción, afectando la eficiencia del proceso. (García, 2014).

*pH:* El pH afecta tanto al adsorbente como al adsorbato. El pH puede afectar las cargas superficiales y los grupos funcionales en los sitios activos del adsorbente y modificar el grado de ionización del adsorbente, de manera que puede aumentar la solubilidad en la fase líquida (especies en forma iónica) o su retención en la fase sólida (especies en forma neutra) (Costa, Calleja, & Marijuán, 1988). Los procesos de hidrólisis, complejación, reacciones redox y/o de precipitación son fuertemente influenciadas por el pH (Crini & Badot, 2008).

*Temperatura:* La capacidad de adsorción de un adsorbente para un determinado adsorbato varía con la temperatura. La adsorción es un fenómeno exotérmico en el que se forman interacciones adsorbato-adsorbente débiles, por lo que un aumento de temperatura resulta en una disminución en la capacidad de adsorción. No obstante, se han reportado casos de procesos endotérmicos, donde el suministro de energía permite establecer interacciones adsorbato-adsorbente más fuertes (Doke & Khan, 2013; Inyinbor, Adekola, & Olatunji, 2016; Tavlieva et al., 2015).

*Contacto adsorbato-adsorbente:* Cuanto mejor sea el contacto superficial entre el adsorbato y el adsorbente, mayor será la extensión de la adsorción. Esto se puede lograr mediante una mezcla uniforme entre las fases, generalmente por efecto de una correcta agitación, la cual disminuye la resistencia a la transferencia de masa del adsorbato a través de la película límite que envuelve al adsorbente (Santos, 2013). Una agitación demasiado veloz puede provocar el efecto contrario, impidiendo el correcto contacto entre el adsorbato y el sitio activo en el adsorbente.

*Tiempo de contacto:* Un tiempo de contacto prolongado entre el adsorbente y el adsorbato permite conseguir mayores niveles de remoción y mejorar la capacidad de adsorción, hasta alcanzar el estado de equilibrio, en el cual se observa una concentración constante del adsorbato (Santos, 2013).

*Cantidad de adsorbente:* La cantidad de adsorbente está relacionada directamente con la eficiencia de adsorción porque la superficie específica en el adsorbente aumenta y mejora el contacto adsorbato-adsorbente, aumentando la velocidad de adsorción. Sin embargo, aumentar la cantidad de adsorbente representa aumentar los sitios disponibles para la adsorción, con lo que la cantidad de adsorbato adsorbida por unidad de masa de adsorbente disminuye (Aljeboree et al., 2017; Cheng et al., 2013). El aumento de la cantidad de adsorbente puede generar mayores costos monetarios.

## **2.4.2. Equilibrio de adsorción**

---

Durante el proceso de adsorción el soluto de la fase líquida se acumula en la superficie del material adsorbente, disminuyendo la concentración del adsorbato en la disolución. La adsorción ocurre gracias al gradiente de concentración entre ambas fases, por ello, a medida que el gradiente disminuye, disminuye también la velocidad del proceso y aumenta la velocidad de desorción, hasta que ambas velocidades se igualen y no sea posible acumular más soluto en la superficie del adsorbente, momento en el que se alcanza el equilibrio del sistema (García, 2014). La distribución del soluto entre la fase líquida y el adsorbente en el equilibrio se describe mediante la capacidad de adsorción  $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

La representación gráfica de la distribución del adsorbato entre la superficie del adsorbente y la fase líquida, a temperatura constante, se denomina isoterma de adsorción. El estudio de las isotermas de adsorción permite evaluar cuantitativamente la capacidad del adsorbente para predecir la eficiencia de un adsorbente en la remoción de un determinado contaminante, conduciendo al adecuado diseño del sistema de adsorción.

### **Isotermas de Adsorción**

Dependiendo del sistema adsorbato-adsorbente, pueden existir distintos tipos de isotermas de adsorción. Brunauer (1940) propuso cinco tipos de isotermas (Figura 5a) para los sistemas de adsorción en fase gaseosa, en función de las presiones relativas, siendo esta la clasificación recomendada por la IUPAC. La IUPAC clasifica estas isotermas como favorables o no favorables en función de su comportamiento. La isoterma tipo I (favorable) (LeVan, Carta, & Yon, 1997) representa sólidos microporosos, en los cuales aún a baja actividad del adsorbato, una elevada cantidad de este se acumula en la superficie del adsorbente; una vez completado todo el volumen de los microporos, la isoterma permanece en un valor casi constante en un amplio rango de presiones. La isoterma tipo II (no

favorable) es comúnmente obtenida en sistemas con adsorbentes no porosos o macroporosos, representa adsorción en monocapa o multicapa. La isoterma tipo III no es común, presenta una curvatura gradual atribuida a la débil interacción adsorbato-adsorbente. Los procesos asociados con condensación capilar en los mesoporos son representados por la isoterma tipo IV, la cual se considera una continuación de la de tipo II, y se distingue por su lazo de histéresis. La isoterma tipo V es poco común y similar a la de tipo III, relacionada a interacciones débiles en materiales porosos, donde el lazo de histéresis se asocia al mecanismo de llenado y vaciado de los poros. La isoterma tipo VI es la menos común, se asocia a la adsorción capa por capa sobre superficies homogéneas y depende de la temperatura (Králik, 2014; LeVan et al., 1997; Sing et al., 1985).

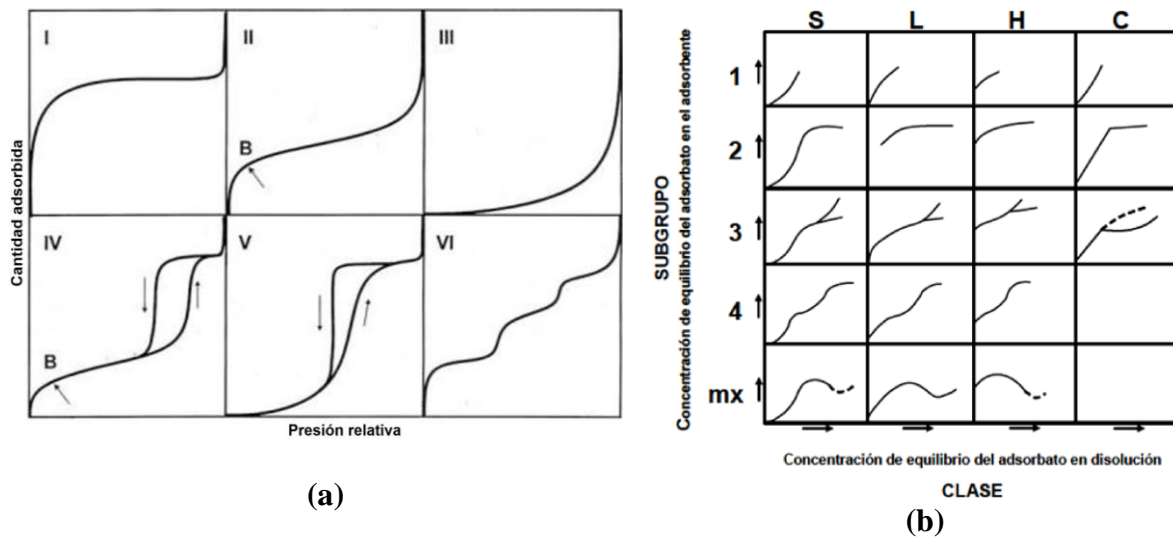


Figura 5. Representación de isothermas de adsorción según (a) Brunauer et al. (1940) (Sing et al., 1985)(b) para sistemas en fase líquida (Giles, MacEwan, Nakhwa, & Smith, 1960)

Para los sistemas de adsorción en fase líquida, Giles, propuso una clasificación de isothermas en función de su forma y curvatura, que se divide en cuatro grupos que a su vez se subdivide en otros cuatro subgrupos (Figura 5b) (Giles et al., 1960). Las isothermas tipo S (“Spherical”) representan una adsorción cooperativa, es decir, a medida que aumenta la concentración en equilibrio aumenta la capacidad del sólido de retener al adsorbato; esto ocurre para moléculas de adsorbato mono funcionales con atracción intermolecular intermedia que compiten con las moléculas de disolvente, u otras especies adsorbidas, por los sitios activos en el adsorbente. Las isothermas tipo L (“Langmuir”) son las más comunes, a medida que aumenta la concentración en el equilibrio en la fase fluida el número de sitios activos disponibles disminuye hasta formarse una meseta que representa el equilibrio, esta isoterma indica que no existe competencia con las moléculas del

disolvente por los sitios activos. En sistemas de adsorción de gran afinidad, a bajas concentraciones, el adsorbato es completamente removido o la cantidad que queda en el sistema es despreciable, observándose isothermas tipo H (*“High affinity”*), generalmente las moléculas adsorbidas en este tipo de isoterma son de gran tamaño. Las isothermas tipo C (*“Constant”*), indican una proporción de sitios activos constante, constituyen una isoterma intermedia entre la de tipo S y la de tipo L. Las condiciones que favorecen una curva tipo C son sólidos porosos con regiones de diferentes grados de cristalinidad y un soluto con mayor afinidad por el soluto que la que presenta el solvente (García, 2014; Giles et al., 1960; M. M. Mateos, 2012). Los subgrupos indican la extensión de la adsorción: el subgrupo 1 representa isothermas incompletas, por su parte, el subgrupo 2 representa superficies completas. Los subgrupos 3 y 4 se atribuyen a la formación de una nueva superficie capaz de adsorber más moléculas (M. M. Mateos, 2012)

Se han desarrollado varios modelos matemáticos de isothermas de adsorción que permiten comprender cómo se distribuye el sorbato entre las fases sólida y líquida (Sen, 2017). Estos modelos son, principalmente, empíricos, y no permiten comprender los procesos fisicoquímicos responsables de la forma de una determinada isoterma. Debido a su relativa complejidad matemática, los modelos se han linealizado para facilitar su aplicación, sin embargo, este proceso implica alteraciones en la estructura de error y puede afectar la varianza y el supuesto de normalidad de mínimos cuadrados estándar (Brouers & Al-Musawi, 2015). En este trabajo se estudiaron siete modelos de isoterma de adsorción en su forma no lineal: Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Petterson, Sips y Toth, escogidos por su facilidad de aplicación y porque permiten comprender diferentes características del proceso de adsorción como la homogeneidad del adsorbente o la energía involucrada. Se debe considerar que el hecho de que un determinado modelo de isoterma se ajuste satisfactoriamente a los datos experimentales, no corrobora que el mecanismo de sorción suceda de acuerdo a los principios que fundamentan el modelo (Inyinbor et al., 2016).

### **Langmuir**

Este modelo teórico desarrollado por Langmuir (1918) es probablemente la isoterma más aplicada en los estudios de sorción (Ho, Porter, & McKay, 2002). Se basa en las siguientes suposiciones (Arami, Limaee, & Mahmoodi, 2008; Králik, 2014; Langmuir, 1918): el adsorbente es estructuralmente homogéneo, la sorción ocurre en sitios específicos

finitos localizados en la superficie del adsorbente, solo es posible adsorber una única molécula de adsorbato en cada sitio de sorción (monocapa), la interacción adsorbato-adsorbato es despreciable, todos los sitios de sorción en la superficie del adsorbente son energéticamente equivalentes. La ecuación no lineal de Langmuir se expresa como (Ho et al., 2002; Tran et al., 2017):

$$q_e = \frac{Q_{max}^0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde  $Q_{max}^0$  (mg.g<sup>-1</sup>) es la máxima capacidad de adsorción en monocapa del adsorbente,  $C_e$  (mg.L<sup>-1</sup>) es la concentración de adsorbato en el equilibrio,  $q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>) es la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio y  $K_L$  (L.mg<sup>-1</sup>) es una constante relacionada con la energía de adsorción y la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato.

Los parámetros del modelo de Langmuir se pueden expresar en términos de un factor de separación  $R_L$  expresado por la Ec. 2, donde  $K_L$  (L.mg<sup>-1</sup>) es la constante de Langmuir y  $C_0$  (mg.L<sup>-1</sup>) es la concentración inicial. El valor de  $R_L$  refleja si el proceso es favorable o no de acuerdo con las siguientes relaciones:  $R_L > 1$  desfavorable,  $R_L = 1$  lineal,  $0 < R_L < 1$  favorable o  $R_L = 0$  irreversible (Foo & Hameed, 2010; Tran et al., 2017)

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Ec. 2}$$

### **Freundlich**

Este modelo empírico presentado por Freundlich (1906) asume que la energía de adsorción disminuye exponencialmente con la extensión del proceso y predice una distribución exponencial de varios sitios de adsorción con energías no uniformes (Arami et al., 2008). Comúnmente es criticada por su falta de fundamentos termodinámicos ya que frente a bajas concentraciones no se reduce a la ley de Henry (Ho et al., 2002). Es aplicable en procesos de adsorción no ideales en superficies heterogéneas, así como en adsorción en multicapa (interacciones sorbato-sorbato) y se expresa según la siguiente ecuación (Freundlich, 1906)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde  $q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>) es la cantidad de adsorbato adsorbida en el equilibrio,  $C_e$  (mg.L<sup>-1</sup>) es la concentración de adsorbato en el equilibrio,  $K_F$  (mg.g<sup>-1</sup>).(L. mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup> es la constante de

Freundlich que es una medida de la capacidad de adsorción y  $n$  (adimensional) es el parámetro de intensidad de Freundlich, el cual indica la magnitud de la fuerza conductora de adsorción o la heterogeneidad de la superficie del adsorbente.

Si el parámetro  $1/n < 1$  el proceso es favorable y presenta una isoterma de tipo L, mientras más se acerque  $1/n$  a cero la superficie se considera más heterogénea. Si  $1/n = 1$  la isoterma es lineal (isoterma tipo C) y si  $1/n > 1$  el proceso es desfavorable (isoterma tipo S) (Arenas et al., 2017; Santos, 2013; Tran et al., 2017).

### **Temkin**

El modelo de Temkin toma en cuenta las interacciones adsorbato-adsorbente y considera una distribución uniforme de la energía de enlace (Temkin & Pyzhev, 1940). Este modelo asume que, ignorando las concentraciones extremadamente bajas o altas, el calor de adsorción de todas las moléculas en la superficie disminuye linealmente y no logarítmicamente con la cobertura (Aharoni & Ungarish, 1977). El modelo de Temkin and Pyzhev (1940) está representado por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_{Te} C_e) \quad \text{Ec. 4}$$

Donde  $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) es la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio,  $C_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) es la concentración de adsorbato en el equilibrio,  $K_{Te}$  ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ ) es la constante de Temkin que considera las interacciones adsorbato-adsorbente y corresponde a la máxima energía de enlace,  $b_T$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) es una constante relacionada con el calor de adsorción,  $R$  es la constante universal de los gases ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) y  $T$  (K) es la temperatura absoluta (Santaeufemia et al., 2016).

### **Dubinin – Radushkevich (D-R)**

La isoterma de Dubinin and Radushkevich (1947) es un modelo empírico desarrollado para la adsorción de vapores subcríticos en sólidos microporosos que siguen un mecanismo de llenado de poros (adsorción en los poros) (Günay, Arslankaya, & Tosun, 2007). Este modelo supone que el proceso de adsorción ocurre solo en los microporos (isoterma tipo I) (Králík, 2014) y presenta una distribución Gaussiana de energía sobre superficies heterogéneas. Su aplicación permite deducir la heterogeneidad de las energías de sorción en la superficie, la porosidad característica del adsorbente y la energía de sorción aparente (Igwe & Abia, 2007). Está representado por

$$q_e = Q_{\max} e^{-B_{DR} \varepsilon^2} \quad \text{Ec. 5}$$

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Ec. 6}$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde  $B_{DR}$  ( $\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$ ) es la constante de equilibrio del modelo de Dubinin – Radushkvich, considerado también como el factor de porosidad relacionado con la energía media de sorción por mol de sorbato cuando este migra a la superficie del adsorbente desde una distancia infinita en la solución,  $Q_{\max}$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) es la capacidad de saturación teórica y  $\varepsilon$  es el potencial de Polanyi.  $R$  es la constante universal de los gases ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  (K) es la temperatura absoluta y  $E$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) es la energía libre media de sorción por molécula de sorbato (Israel & Eduok, 2012; N. E. Thompson, Emmanuel, George, & Adamu, 2015). La magnitud  $E$  provee información acerca del mecanismo de acción, determina si la adsorción es física ( $E < 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), intercambio iónico ( $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < E < 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) o química ( $E > 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (Podder & Majumder, 2015; Tran et al., 2016).

### **Redlich-Petterson (R-P)**

La isoterma de Redlich and Peterson (1959) es un modelo empírico de tres parámetros que combina elementos de los modelos de Freundlich y Langmuir, describiendo un mecanismo de adsorción híbrido que no sigue una adsorción ideal en monocapa (Jossens, Prausnitz, Fritz, Schlünder, & Myers, 1978). Representa el equilibrio de adsorción para un amplio rango de concentraciones y es aplicable a sistemas homogéneos y heterogéneos. Este modelo considera una dependencia lineal con la concentración en el numerador y una función exponencial en el denominador, (Foo & Hameed, 2010). La ecuación no lineal del modelo se expresa como

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_R C_e^{\beta_R}} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde  $q_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) es la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio,  $C_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) es la concentración de adsorbato en el equilibrio,  $K_{RP}$  ( $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ ) y  $\alpha_R$  ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) $^{\beta}$  son las constantes de Redlich-Petterson y  $\beta_R$  es un exponente entre 0 y 1 que representa la heterogeneidad del adsorbente (Arenas et al., 2017). Para altas concentraciones, la Ec. 8 se reduce al modelo de Freundlich. A bajas concentraciones ( $\beta=1$ ) se reduce al modelo de



Langmuir. Para concentraciones muy bajas ( $\beta=0$ ) se convierte a una isoterma lineal, reduciéndose a la ley de Henry (Ayawei, Ebelegi, & Wankasi, 2017; Jossens et al., 1978).

### Sips

La isoterma de Sips (1948a), también conocida como Langmuir-Freundlich, es un modelo combinado de las expresiones de Langmuir y Freundlich que predice la adsorción en sistemas heterogéneos (Günay et al., 2007). Esta isoterma es similar a la de Freundlich, pero se diferencia en que presenta un límite finito para concentraciones muy altas (Sen, 2017). La ecuación no lineal del modelo puede expresarse como sigue (M. J. Ahmed, 2017; Podder & Majumder, 2015; Sips, 1948b).

$$q_e = \frac{Q_{\max}(K_S C_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (K_S C_e)^{\frac{1}{n}}} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) es la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio,  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) es la concentración de la fase acuosa en el equilibrio,  $Q_{\max}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) es la capacidad de adsorción del sistema,  $K_s$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) es la constante Sips y  $n$  es el índice de heterogeneidad, para un material homogéneo  $1/n = 1$ . A bajas concentraciones, el modelo de Sips se reduce al modelo de Freundlich y a altas concentraciones se reduce al modelo Langmuir, prediciendo una adsorción en monocapa. Los parámetros de Sips son dependientes de la temperatura, pH y concentración (Ayawei et al., 2017; Foo & Hameed, 2010).

### Toth

Esta isoterma es un modelo empírico propuesto por Toth (1971) como una modificación del modelo de Langmuir que permite reducir el error entre los resultados experimentales y los valores predichos en el equilibrio de adsorción, siendo útil para la descripción de sistemas heterogéneos aún frente a concentraciones muy altas o muy bajas (Ayawei et al., 2017; Foo & Hameed, 2010). Esta isoterma asume una distribución asimétrica quasi-Gaussiana de la energía, con la mayoría de los sitios activos presentando una energía de adsorción menor a la media o al máximo valor (Ho et al., 2002). La ecuación no lineal del modelo de Toth se presenta en la Ec. 10 (Ayawei et al., 2017; Podder & Majumder, 2015; Toth, 1971).

$$q_e = \frac{Q_{\max} K_T C_e}{(1 + (K_T C_e)^n)^{\frac{1}{n}}} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) es la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio,  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) es la concentración de la fase acuosa en el equilibrio,  $Q_{\text{max}}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) es la capacidad de adsorción del sistema,  $K_T$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) es la constante de afinidad de adsorción y  $n$  es el índice de heterogeneidad. Si el adsorbente presenta una superficie homogénea ( $n = 1$ ), el modelo de Toth se reduce a la isoterma de Langmuir (Günay et al., 2007).

### 2.4.3. Termodinámica de la adsorción

---

La temperatura constituye uno de los parámetros que influyen en la eficiencia del proceso de adsorción, por lo tanto, para comprender dicho proceso es necesario determinar los parámetros termodinámicos que lo caracterizan. Los parámetros termodinámicos que deben considerarse para determinar la naturaleza de las interacciones adsorbato-adsorbente, factibilidad y espontaneidad de los procesos de adsorción son la variación de entalpía estándar ( $\Delta H^\circ$ ), la variación de entropía estándar ( $\Delta S^\circ$ ) y los cambios en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) debido a la transferencia de un mol de soluto desde la solución hasta la interfase líquido-sólido (Inyinbor et al., 2016; Yousef, El-Eswed, & Al-Muhtaseb, 2011). Estos parámetros pueden determinarse mediante las ecuaciones Ec. 11 y Ec. 12 (ecuación de Van't Hoff).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad \text{Ec. 11}$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde  $R$  y  $T$  son la constante universal de los gases ( $8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) y la temperatura absoluta del sistema (K) y  $K_c$  (adimensional) es la constante de equilibrio termodinámico. Estos valores se calculan mediante la gráfica de  $\ln K_c$  vs  $1/T$ , de donde la pendiente y el intercepto permiten obtener los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  respectivamente.

Existen varios enfoques en la literatura científica para la determinación de  $K_c$ , en todos los casos esta constante debe ser adimensional. Varios trabajos reportan el uso directo de la constante de equilibrio derivada de las isotermas de adsorción como la constante de equilibrio termodinámico, sin embargo, este enfoque es incorrecto pues ignora la importancia de aplicar la constante en su forma adimensional (Zhou & Zhou, 2014).

La constante de equilibrio termodinámico fue propuesta originalmente por Biggar and Cheung (1973) como un coeficiente relacionado con la actividad del adsorbato en la fase líquida y en el adsorbente, determinado mediante un balance de masa en el equilibrio. De acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) el uso de este coeficiente de partición como constante de equilibrio termodinámico es adecuado solamente para la determinación de los parámetros termodinámicos en sistemas de adsorción con concentraciones iniciales muy bajas. De igual forma A. A. Khan and Singh (1987), desarrollaron una constante de equilibrio derivada de un coeficiente denominado de partición que relaciona la capacidad de adsorción en el equilibrio con la concentración del adsorbato en el equilibrio; sin embargo, este coeficiente presenta dimensiones ( $L \cdot g^{-1}$ ) que no permiten aplicarlo directamente en la ecuación (Tran et al., 2016).

Para los procesos de adsorción en fase líquida, es posible utilizar las propiedades del agua para eliminar las dimensiones de las constantes mencionadas. En los trabajos de Zhou and Zhou (2014) y Tran et al. (2016) se han publicado varios métodos para eliminar las dimensiones de las constantes de equilibrio obtenidas a partir de las isothermas de adsorción (**Tabla 5**).

**Tabla 5.** Factores para adimensionalizar constante de equilibrio de isothermas

Isoterma	Conversión	Ec.	Descripción
Langmuir	$K_c = 1000 \times 55.5 \times M_w \times K_L$	Ec. 13	Donde $K_L$ ( $L \cdot mg^{-1}$ ) es la constante de Langmuir y $M_w$ es el peso molecular del adsorbato. Este enfoque es aplicable a las constantes de equilibrio de otras isothermas cuyas dimensiones sean iguales a las de Langmuir ( $L \cdot mg^{-1}$ )
		Ec. 14	
Freundlich	$K_c = K_F \rho \left( \frac{10^6}{\rho} \right)^{(1-1/n)}$	Ec. 15	Donde $\rho$ es la densidad del agua (se asume $1,0 \text{ g} \cdot ml^{-1}$ ) y $n$ es el parámetro de heterogeneidad de Freundlich

La obtención de la constante  $K_c$  y su aplicación en la ecuación de Van't Hoff deben generar altos valores de correlación lineal que permitan confiar en los resultados. En este trabajo se aplicaron los enfoques presentados en la **Tabla 5** para eliminar las dimensiones de las constantes de equilibrio obtenidas de los modelos de Langmuir, Freundlich, Toth,

Sips y Redlich-Petterson. Debido a que el estudio se realizó en un rango de concentraciones altas, no se consideró el coeficiente de distribución para el cálculo de la constante de equilibrio termodinámico.

Los parámetros termodinámicos permiten comprender el mecanismo de adsorción para predecir la etapa final del proceso. Un valor negativo de  $\Delta G^\circ$  revela la naturaleza espontánea del proceso. Los valores de  $\Delta H^\circ$  negativos indican procesos exotérmicos mientras que valores positivos confirman la naturaleza endotérmica del proceso. El proceso de adsorción en sistemas líquido-sólido, está constituido por un primer proceso de desorción de moléculas de solvente previamente adsorbidas, seguido de la adsorción de las moléculas de adsorbato; el desplazamiento de más moléculas de agua para permitir la adsorción del adsorbato requiere mayor energía dando lugar a un proceso endotérmico (V. C. Srivastava, Swamy, Mall, Prasad, & Mishra, 2006). Si alguna etapa del proceso de adsorción es controlado por la difusión intrapartícula (proceso endotérmico), un incremento en la temperatura resultará en un incremento de la capacidad de adsorción (Arenas et al., 2017). Un resultado negativo de  $\Delta S^\circ$  sugiere menor aleatoriedad en la organización de la interfase sólido-líquido durante la adsorción, mientras que valores positivos de  $\Delta S^\circ$  indican la irreversibilidad, mayor grado de libertad de las especies adsorbidas y estabilidad del proceso (M. B. Ahmed et al., 2015; Mane et al., 2007). Varios trabajos han reportado el incremento de la capacidad de adsorción con la temperatura para sistemas cuyo adsorbato es cáscara de arroz, indicando la tendencia a procesos endotérmicos que presenta este material (Ahmaruzzaman & Gupta, 2011).

#### **2.4.4. Cinética de Adsorción**

---

Durante el proceso de adsorción, las moléculas de adsorbato se transportan desde la fase líquida hacia la superficie del adsorbente y se difunden hasta ocupar los sitios de adsorción (Cortés, 2007). La velocidad con que las moléculas de adsorbato son adsorbidas en el adsorbente hasta alcanzar el equilibrio se denomina cinética de adsorción. El estudio de la cinética de adsorción constituye un elemento indispensable para el adecuado diseño de un sistema de tratamiento mediante adsorción, pues permite determinar la velocidad con la cual el contaminante será removido del efluente y evaluar la eficiencia del proceso, a la vez que otorga información sobre el posible mecanismo que favorece o limita la adsorción (Santos, 2013).

La velocidad de adsorción está determinada por mecanismos de transferencia de materia, el mecanismo dominante depende del sistema adsorbato-adsorbente, de la estructura y tamaño de poros del adsorbente, la naturaleza y solubilidad del adsorbato, y de las condiciones a las cuales se realiza el proceso (composición de la solución, concentración del adsorbato, pH, temperatura, y agitación) (Cortés, 2007). De manera general, en el proceso global de adsorción de un soluto disuelto en fase líquida, intervienen cuatro etapas consecutivas (Figura 6), considerándose las primeras tres etapas como los mecanismos de difusión y la última se considera la adsorción propiamente dicha (Can, 2015; Summers, Knappe, & Snoeyink, 2011; Tran et al., 2017; Weber & Smith, 1987).

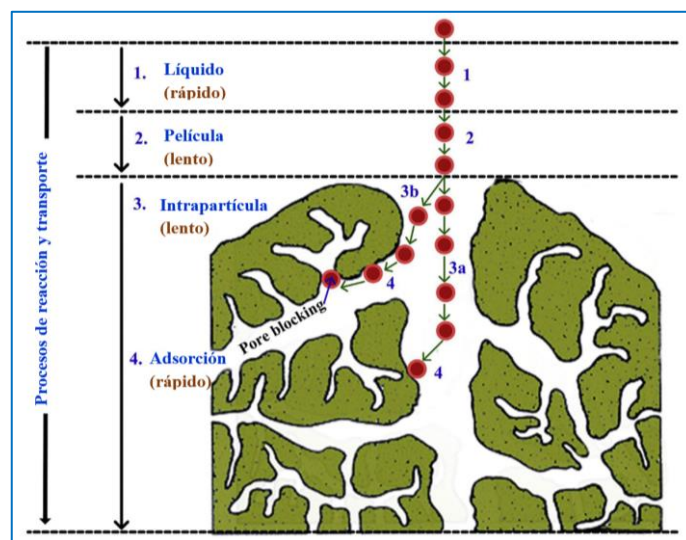


Figura 6. Procesos de transporte durante adsorción en adsorbente poroso (Tran et al., 2017; Weber & Smith, 1987)

1. Difusión de las moléculas de adsorbato desde el seno de la fase líquida hacia la capa límite de fluido que envuelve a la partícula de adsorbente. Esta etapa ocurre bajo la influencia del gradiente de concentración y suele ser rápida.
2. *Difusión externa*. La molécula de adsorbato se difunde a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente. Se conoce también como difusión de película y constituye un proceso lento.
3. *Difusión interna o difusión intra-partícula*. Consiste en la transferencia del adsorbato desde la superficie de la partícula a los poros de esta. Esta etapa puede ocurrir por la difusión en el líquido dentro del poro (*difusión en el poro*) y/o por la difusión en los sitios activos en la superficie del adsorbente (*difusión superficial*).

4. *Adsorción* de la molécula de adsorbato sobre la superficie de los poros internos del adsorbente mediante diferentes tipos de interacciones (atracciones hidrofóbicas, fuerzas de Van der Waals, enlaces iónicos, puentes de hidrógeno, enlaces covalentes).

El sentido inverso de estas etapas constituye el proceso de desorción.

Para lograr una remoción favorable de un soluto de una solución es necesario que exista atracción entre el adsorbato y el adsorbente, o una repulsión entre el adsorbato y el solvente; para lo cual, varias fuerzas moleculares pueden afectar la velocidad de movimiento del soluto hacia el interior de la partícula (Weber, 1972).

En la adsorción, la transferencia de masa en la solución (*paso 1*) es un proceso rápido y muy eficiente, por lo cual se suele despreciar en los estudios cinéticos. Se considera que la etapa de adsorción (*paso 4*) es la más rápida de todas, alcanzando el equilibrio casi instantáneamente, de forma que la concentración de soluto adsorbido en la superficie del adsorbente se considera en equilibrio con la concentración en la solución (García, 2014). De esta forma, la cinética del proceso de sorción está controlada por la difusión externa en la película límite del líquido (*paso 2*) o por la resistencia en la difusión intrapartícula (*paso 3*), es decir que la etapa limitante de la velocidad de adsorción es una de estas etapas, considerándose la etapa más lenta como la limitante (Qiu et al., 2009). Sin embargo, es posible que la velocidad global del proceso sea determinada por ambas etapas en mayor o menor medida cuando no se encuentra una etapa mucho más lenta que la otra.

Se han desarrollado varios modelos ampliamente utilizados para describir el mecanismo del proceso de adsorción líquido-sólido, para los cuales se ajustan los resultados experimentales en el tiempo. Los modelos más destacados, por su facilidad de aplicación e interpretación, y que se utilizaron en este trabajo son los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich, Bangham y difusión intrapartícula (Weber-Morris). El término *pseudo* indica que simultáneamente pueden acontecer diferentes reacciones, pero para efectos de estudio se considera el proceso de forma aislada. Los modelos cinéticos mencionados, consideran que la etapa limitante del proceso es la ligación del adsorbato en el sitio activo en la superficie del adsorbente (Qiu et al., 2009; Santos, 2013).

Muchos factores intervienen en el proceso de adsorción, afectando la capacidad de adsorción del adsorbente (pH, temperatura, concentración inicial, diámetro de partícula, naturaleza del soluto, etc.), sin embargo, estos modelos únicamente consideran el efecto de parámetros observables. Por lo tanto, estas expresiones simplemente describen los resultados experimentales sin necesidad de representar efectivamente los mecanismos del proceso de adsorción que realmente ocurren. Existen otros modelos con base física, capaces de representar las tres etapas del proceso global de adsorción, sin embargo, son modelos de difícil resolución matemática y poca aplicación práctica. Entre los modelos utilizados en este trabajo, destaca el de difusión intrapartícula, pues sin ser de base física, su aplicación permite un estudio del mecanismo de adsorción (M. M. Mateos, 2012).

### **Modelo cinético de pseudo-primer orden**

Propuesto por (Lagergren, 1898), es un modelo cinético de primer orden desarrollado para procesos de sorción en sistemas líquido-sólido. Identifica la adsorción con un proceso de reacción química de primer orden, donde la constante de velocidad  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es independiente de la concentración (Ho, 2004). La Ec. 16 presenta la ecuación de la cinética de adsorción de pseudo-primer orden, no lineal (S. Castro et al., 2013; Ho, 2004; Simonin, 2016; Tan & Hameed, 2017).

$$q_t = q_e(1 - e^{-(k_1 \times t)}) \quad \text{Ec. 16}$$

Donde  $q_e$  y  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) son las cantidades de adsorbato adsorbido en el equilibrio y en cualquier tiempo  $t$  (min) respectivamente.

Generalmente, la ecuación cinética de pseudo primer-orden no se ajusta a todo el intervalo del tiempo de contacto, siendo apropiada solo en los primeros 20-30 minutos del proceso (Ho & McKay, 1998).

### **Modelo cinético de pseudo-segundo orden**

La reacción de segundo orden para la remoción de contaminantes en medio acuoso mediante adsorción fue propuesto inicialmente por Blanchard, Maunaye, and Martin (1984), y actualmente constituye uno de los modelos más aplicados en los ensayos de adsorción (Tran et al., 2017).

El modelo cinético de pseudo-segundo orden identifica la adsorción como un proceso de reacción química de segundo orden, y supone que la capacidad de adsorción es

independiente de la concentración (Ho, 2006). Este modelo asume que la capacidad de sorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente y relaciona el mecanismo de remoción con la quimisorción. La cinética de adsorción de pseudo-segundo orden puede ser descrito por la Ec. 17 (Ho & McKay, 1999).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Ec. 17}$$

Donde  $q_e$  y  $q_t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) son las cantidades de adsorbato adsorbidas en el equilibrio y en cualquier tiempo  $t$  (min) respectivamente y  $k_2$  ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) es la constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden.

Ho, Wase, and Forster (1996), propusieron que la velocidad inicial de sorción,  $h$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ), podía ser calculada al reorganizar la Ec. 17 y considerar que el tiempo tiende a cero, obteniendo:

$$h = k_2 q_e^2 \quad \text{Ec. 18}$$

Una ventaja importante de este modelo frente a la cinética de pseudo-primero orden es que permite determinar  $h$  y  $k_2$  sin conocer ningún parámetro de antemano. Además, la cinética de pseudo-segundo orden permite prever con confianza el comportamiento de la sorción durante todo el tiempo en que ocurre dicho proceso. Han sido publicados varios trabajos de investigación, que concluyen que este modelo es aplicable satisfactoriamente para la adsorción de compuestos orgánicos (colorantes, pesticidas, aceites, fármacos) presentes en soluciones acuosas.

### **Modelo cinético de Elovich**

El modelo cinético de Elovich, originalmente propuesto para los procesos de quimisorción heterogénea de gases en sólidos (Roginsky & Zeldovich, 1934), recientemente ha sido aplicado exitosamente en procesos de adsorción de contaminantes en solución acuosa (Aljeboree et al., 2017; Deokar & Mandavgane, 2015; Largitte & Pasquier, 2016).

La ecuación de Elovich no considera los procesos de desorción y predice capacidades de adsorción infinita para largos periodos de tiempo. Por lo tanto, su uso es adecuado para cinéticas que no han alcanzado el equilibrio y en procesos de quimisorción que presentan baja o nula desorción; en estos casos la velocidad de retención disminuye



con el tiempo de operación debido a un incremento en la cobertura del adsorbente y logran ser adecuadamente descritos mediante la ecuación de Elovich (Tan & Hameed, 2017; Wu, Tseng, & Juang, 2009a).

Este modelo supone que los sitios activos del sorbente son heterogéneos y por lo tanto existen diferentes energías de activación; se basa en un mecanismo de reacción de segunda orden para un proceso de reacción heterogénea (Parab, Sudersanan, Shenoy, Pathare, & Vaze, 2009; Pinzón-Bedoya & Vera Villamizar, 2009). La ecuación de Elovich (Roginsky & Zeldovich, 1934) en su forma no lineal se expresa como (Largitte & Pasquier, 2016; Tran et al., 2017)

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta_E}\right) \ln(1 + \alpha_E \beta_E t) \quad \text{Ec. 19}$$

Donde  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) es la cantidad adsorbida por masa de adsorbente en cualquier tiempo  $t$  (min).  $\alpha_E$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) es la velocidad inicial de adsorción y  $\beta_E$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) es la constante que indica el número de sitios activos adecuados para la adsorción en cada sistema adsorbato-adsorbente, se relaciona con la extensión de cobertura de la superficie del adsorbente y con la energía de activación para la quimisorción, generalmente es considerada como la constante de desorción del sistema (Georgieva et al., 2015; Yaneva, Koumanova, & Allen, 2013).

### **Modelo cinético de Bangham**

La cinética de Bangham es un modelo empírico que asume que la adsorción es un proceso activado mediante una energía de activación  $E$  que varía logarítmicamente con la cantidad adsorbida; siguiendo este concepto la ecuación de Bangham corresponde a una expresión cinética de la ecuación de Freundlich (Aharoni, Sideman, & Hoffer, 1979; Largitte & Pasquier, 2016)

El modelo cinético de Bangham es usado para determinar si la difusión en los poros es la única etapa limitante en la cinética de adsorción del sistema (Naiya et al., 2009). El ajuste de los datos experimentales a este modelo indica que la cinética de adsorción se encuentra limitada por la adsorción en los poros. Sin embargo, si este modelo no representa un buen ajuste de los datos experimentales, se indica que la difusión en los poros no es la única etapa limitante. El efecto de la difusión en el proceso global de adsorción puede ser ignorado con el incremento del tiempo de contacto (Aharoni et al., 1979; V. C. Srivastava,

Swamy, et al., 2006). El modelo cinético de Bangham es expresado como sigue (Aharoni et al., 1979)

$$q_t = k_b t^{\alpha_B} \quad \text{Ec. 20}$$

Donde  $k_b$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-\alpha}$ ) es la constante de velocidad de adsorción,  $\alpha_B$  ( $<1$ ) es un indicador de la intensidad de adsorción y  $q_t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) es la cantidad de adsorbato adsorbida en el tiempo  $t$  (min) (Largitte & Pasquier, 2016; M. M. Mateos, 2012).

### **Modelo de difusión intrapartícula**

Este modelo, propuesto por Weber and Morris (1963), asume que tanto el transporte externo del adsorbato en el líquido como la difusión en la película son despreciables, lo que es válido para sistemas bien agitados. Por lo tanto, según este modelo existe una sola limitante que es la difusión intrapartícula. Este modelo es útil para identificar el mecanismo de adsorción y predecir la etapa limitante del proceso (Tavlieva et al., 2015).

La expresión matemática del modelo es

$$q_t = k_{in} t^{0.5} + I \quad \text{Ec. 21}$$

Donde  $q_t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) es la cantidad adsorbida por masa de adsorbente en cualquier tiempo  $t$  (min),  $k_{in}$  es la constante de velocidad de difusión intrapartícula ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$ ) e  $I$  es una constante asociada al espesor de la película de fluido que envuelve el adsorbente, un mayor valor de  $I$  corresponde a un mayor efecto en la película (V. C. Srivastava, Mall, et al., 2006). Por lo tanto, frente a valores elevados de  $I$ , la resistencia a la difusión en la película será mayor y existirá menor difusión del adsorbato a través de la película (Santos, 2013).

Si la gráfica de Weber-Morris ( $q_t$  versus  $t^{0.5}$ ) muestra una relación lineal y cruza el origen, el proceso es controlado únicamente por la difusión intrapartícula. En contraste, si los datos experimentales presentan multilinealidad, el proceso de adsorción es controlado por dos o más etapas o la combinación de ellas. De acuerdo a Wu, Tseng, and Juang (2009b) el no pasar por el origen puede ser relacionado a la amplia distribución de los tamaños de poro (V. C. Srivastava, Mall, et al., 2006).

Usualmente la primera porción de los datos, es más marcada que las demás y en ocasiones muestra curvatura, características atribuidas a efectos de la transferencia de masa

externa o de la difusión en la película (McKay, Otterburn, & Sweeney, 1980; Vijayakumar, Tamilarasan, & Dharmendirakumar, 2012). La segunda zona está asociada a la difusión del adsorbato en el líquido del poro (difusión en el poro) y presenta una adsorción gradual del adsorbato, esta región se considera como la etapa controlada por la difusión intrapartícula. La tercera zona se asocia al fenómeno de difusión en los sitios activos en la superficie del poro (difusión superficial), donde las moléculas de adsorbato se mueven lentamente hacia los microporos, generando una baja velocidad de adsorción (Arenas et al., 2017). La tercera zona generalmente muestra una recta paralela al eje de las  $x$ , en este caso  $I$  alcanza su máximo valor, indicando una elevada resistencia en la película que envuelve al adsorbente, impidiendo la difusión de nuevas moléculas, señalando el equilibrio del proceso de adsorción (Arenas et al., 2017; Crini & Badot, 2008; Santos, 2013).

Si la constante  $k_{in}$  disminuye de una etapa a otra, indica la menor participación de la difusión intrapartícula, señalando el rol de otros mecanismos (Tan & Hameed, 2017). Un valor negativo de  $I$  se puede atribuir a una combinación de los efectos de la difusión en la película y/o reacciones en la superficie (Nazari, Abolghasemi, Esmaili, & Sadeghi Pouya, 2016; Zhu, Moggridge, & D'Agostino, 2016).

## 2.4.5. Ecuaciones de función de error

---

La selección de la isoterma de adsorción y el modelo cinético de adsorción que describen adecuadamente el proceso de adsorción, se puede realizar mediante la aplicación de parámetros estadísticos y funciones de error que permiten comparar los diferentes modelos teóricos aplicados a los datos experimentales. La **Tabla 6** presenta los parámetros estadísticos y funciones de error aplicados en este trabajo.

El modelo que exhiba el mejor ajuste a los resultados experimentales presentará un valor de  $r^2$  cercano a uno. Si los datos predichos son casi análogos con los datos experimentales el valor de  $x^2$  será muy pequeño. Un menor valor de RMSE, ARE, y NSD indica mayor compatibilidad del modelo teórico y los resultados experimentales.

**Tabla 6.** Parámetros estadísticos y funciones de error para comparación de modelos teóricos (Ayawei et al., 2017; Ho et al., 2002; Inyinbor et al., 2016; Santaefemia et al., 2016; Tan & Hameed, 2017).

Nombre	Formula
NSD - Desviación estándar normalizada	$NSD = 100 \sqrt{\left(\frac{1}{N-1}\right) \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,exp} - q_{e,calc}}{q_{e,exp}}\right)^2}$
ARE – Error relativo promedio	$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^n \left  \frac{q_{e,exp} - q_{e,calc}}{q_{e,exp}} \right $
$\chi^2$ – Test chi no lineal	$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{q_{e,calc}}$
RMSE – Error cuadrático medio residual	$RMSE = \sqrt{\left(\frac{1}{N-P}\right) \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}$
$r^2$ – Coeficiente de determinación	$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - \overline{q_{e,calc}})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - \overline{q_{e,calc}})^2 + \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}$

Donde  $q_{e,exp}$  son los resultados experimentales y  $q_{e,calc}$  son los valores calculados con cada modelo para el correspondiente valor experimental. N es el número de observaciones en la experimentación y P es el número de parámetros en el respectivo modelo.

## 3. Metodología

---

### 3.1. Materiales

---

En la presente investigación se utilizó como material adsorbente cenizas de cáscara de arroz (CCA) procedentes de la piladora de arroz “*Charapotó*”, localizada en el sitio La Sequita del cantón Portoviejo, Manabí-Ecuador. La CCA fue obtenida a partir de la quema de cáscara de arroz a 973 K en los hornos de combustión de la piladora y fue utilizada en su estado original sin tratamiento previo en todos los experimentos. Para los ensayos de adsorción se utilizó una solución sintética de oxitetraciclina (OTC), preparada a partir de hidrocloreuro de oxitetraciclina en agua ultrapura.

Las sustancias químicas utilizadas fueron hidrocloreuro de oxitetraciclina (OTC-HCl) grado HPLC (>95%), marca Sigma-Aldrich; agua ultrapura, obtenida con un equipo Brandstead EasyPure II Thermo Scientific, utilizada para la experimentación y lavado de los materiales; ácido clorhídrico fumante (HCl) grado analítico (37%), marca Merck; hidróxido de sodio (NaOH) grado analítico, marca Merck; acetonitrilo (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N) grado HPLC, marca Merck; ácido fórmico (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) grado HPLC, marca Merck.

### 3.2. Caracterización del adsorbente

---

La estructura y las propiedades físicas y químicas de un material adsorbente determinan su desempeño. Puesto que las cenizas utilizadas en este trabajo como material adsorbente son de origen natural no existe una caracterización previa de este material específico, existiendo solamente una caracterización parcial de cenizas de cáscara de arroz provenientes de otros países reportado en la literatura (Ahmaruzzaman & Gupta, 2011; Deokar & Mandavgane, 2015; Foo & Hameed, 2009; Hadipramana et al., 2016; Lakshmi et al., 2009; Naiya et al., 2009; V. C. Srivastava, Mall, et al., 2006; Tavlieva et al., 2015).

Por lo tanto, la CCA utilizada se caracterizó determinando de sus propiedades físicas y químicas mediante un análisis granulométrico, determinación del punto de carga cero, microscopía electrónica de barrido con espectrometría de dispersión de rayos X, determinación de área superficial y espectroscopía de infrarrojos.

### 3.2.1. Análisis Granulométrico

---

El análisis granulométrico se realizó con el fin de determinar la distribución de tamaño de partículas presentes en la ceniza de cascara de arroz. El tamaño de las partículas es una característica importante del material pues se relaciona con la superficie disponible para la adsorción. Es importante que el tamaño del material adsorbente sea adecuado pues de lo contrario pueden generarse suspensiones al contacto con la solución acuosa o aglomeración de las partículas que podrían obstruir las columnas de adsorción o generación de caminos preferenciales dentro de la columna (Luís, 2009; Rodríguez-Díaz et al., 2015). El método de determinación granulométrica más simple es el tamizado, que consiste en pasar las partículas por una serie de mallas de diferentes tamaños de red (Orts, Campos, Picó, & Gozalbo, 1993; Rodríguez-Díaz, 2013)

El estudio granulométrico se realizó utilizando una columna de tamices de los tamaños indicados en la **Tabla 7**. Se colocaron 100 gramos de muestra en el tamiz de mayor tamaño de malla y se hizo pasar por la columna de tamices con la ayuda de un agitador de tamices de alta vibración Humboldt U.S.A. Standard para la separación de partículas por tamaños. A partir del peso de la muestra retenida en cada tamiz y la masa inicial de muestra, se determinó la fracción retenida que corresponde a la distribución de tamaños de las partículas de CCA.

**Tabla 7.** Tamices normalizados por Humboldt U.S.A. Standard

<b>Nº Tamiz</b>	<b>Diámetro de Grano (mm)</b>
<b>12</b>	1,680
<b>16</b>	1,190
<b>20</b>	0,840
<b>30</b>	0,590
<b>40</b>	0,420
<b>50</b>	0,300
<b>100</b>	0,149
<b>200</b>	0,074

### **3.2.2. Punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )**

---

El valor de pH al cual la carga superficial neta del adsorbente es cero se define como punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) (Tran et al., 2016). En este pH las cargas positivas igualan a las negativas, obteniéndose una carga neutral en la superficie del material. Este parámetro es característico para cada material, y determina las cargas superficiales del adsorbente para un determinado pH de la solución, revelando las posibles interacciones electrostáticas entre el adsorbente y la especie química (Acevedo et al., 2015; Gómez, 2011).

El  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  fue determinado por el método “*powder addition*” (Cristiano, Hu, Siegfried, Kaplan, & Nitsche, 2011). En matraces de vidrio de 100 ml se colocó 25 ml de soluciones de agua destilada con pH corregido entre 2 y 11, ajustado mediante la adición de soluciones de HCl ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) y NaOH ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). A cada matraz se le adicionó 1g de ceniza de cáscara de arroz y se taparon inmediatamente. Los matraces fueron agitados a 300 rpm por 24 horas en una mesa agitadora orbital (Thomas Scientific). Después de 24 horas de agitación, se filtraron las soluciones y se midió su pH final para construir la gráfica ( $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ) versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ . El punto de intersección de la curva con el eje de las  $x$  indica el punto de carga cero  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  del material. Para la medición de pH se utilizó un pHmetro Fisher Scientific Accumet AB150.

### **3.2.3. Microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM/EDX)**

---

La microscopía electrónica de barrido, SEM por sus siglas en inglés -*Scanning Electron Microscopy*-, es una técnica instrumental empleada para la caracterización de la morfología de una superficie sólida. Esta técnica permite determinar la forma de la partícula, porosidad y distribución de tamaño de las partículas del adsorbente mediante la incidencia de un haz de electrones sobre la misma (S Álvarez-Torrellas, 2014; Arami et al., 2008). La técnica SEM consiste en bombardear la superficie de la muestra con un fino haz de electrones, que mediante bobinas deflectoras se desplaza sobre la superficie de la muestra, de modo que la interacción entre ambos origina una variedad de señales como emisión de electrones secundarios, rayos X o fotones, que son captados por un detector apropiado y convertidos en imágenes (Gómez, 2011). El Equipo SEM puede estar acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDX), con lo cual es

posible realizar un análisis elemental del material. Los electrones secundarios producen una imagen tridimensional de la superficie, mientras que los retrodispersados revelan la composición química de la muestra (M. M. Mateos, 2012).

La microscopía electrónica de barrido *Scanning Electron Microscopy* y microanálisis de rayos X *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (SEM/EDX) fue realizado utilizando el Microscopio Electrónico de Barrido ambiental, de alta resolución (Schottky), con Microanálisis por Rayos X y Análisis de Patrones de Difracción de Electrones Retrodispersados: Quanta 400FEG ESEM/EDAX Genesis X4M, del Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis de Rayos X del Centro de Materiales de la Universidad de Porto (CEMUP).

Las muestras fueron revestidas con una fina película de Au/Pd, por pulverización catódica (sputtering), durante 100 segundos con una corriente de 15 mA, utilizando el equipo SPI Module Sputter Coater. Las condiciones en que fueron obtenidas las imágenes y los espectros se encuentran en las respectivas leyendas.

### **3.2.4. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)**

---

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) permite estudiar la química superficial y los grupos funcionales presentes en el adsorbente para obtener información de las interacciones adsorbato-adsorbente a nivel molecular. Esta técnica consiste en transmitir un rayo monocromo de luz infrarroja a través de la muestra y registrar la cantidad de energía adsorbida, la cual es correspondiente a las energías de vibración específicas de los enlaces químicos presentes en la muestra (S Álvarez-Torrellas, 2014; M. M. Mateos, 2012). Las señales de absorción en el espectro infrarrojo son únicas para cada enlace en una longitud de onda y forma característica, y vienen determinados por el movimiento vibracional de los átomos en el enlace (Rodríguez-Díaz, 2013).

Los análisis de infrarrojo medio y cercano se obtuvieron mediante reflectancia total atenuada (ATR) en un espectrómetro por transformada de Fourier (FTIR) Nicolet iS5 Thermo Scientific, equipado con un accesorio iD5 ATR. El espectro fue medido en una escala de absorbancia desde 5000 hasta 500  $\text{cm}^{-1}$ , con resolución espectral de 4 $\text{cm}^{-1}$  y velocidad óptica de 0,4747, usando un detector DTGS KBr y un elemento de reflexión de bromuro de potasio (KBr). Se analizaron 18 muestras de CCA y CCA con OTC adsorbida, las cuales fueron colocadas directamente sobre un cristal de diamante. Antes de las lecturas



de las muestras se acondicionó el equipo tomando el cristal sin muestra como referencia (*background scan*). Para procesar los espectros se utilizó el programa OMNIC.

La caracterización de la ceniza de cáscara de arroz por espectroscopía infrarroja FTIR fue realizada en el Laboratorio de Análisis Instrumental del Departamento de Investigación y Desarrollo de La Fabril, Manta – Manabí – Ecuador.

### **3.2.5. Análisis superficial (BET)**

---

Las propiedades de los materiales sólidos pueden ser de tipo químicas, relacionadas con su estructura molecular y electrónica, y texturales, las cuales se refieren a la estructura del material, siendo el área superficial una de las propiedades texturales más importantes. Las propiedades texturales del material permiten el tránsito de otras moléculas desde y hacia su superficie activa (Vallejo-Burgos, 2008), por lo tanto, en los estudios de sorción es fundamental la determinación de estas características pues influyen los procesos de transferencia de masa durante la adsorción (Cessa, Celi, Vitorino, Novelino, & Barberis, 2009; Rodríguez-Díaz et al., 2015)

Los métodos más utilizados para la determinación del área superficial y la distribución de tamaño de poros se basan en un modelo de isoterma de adsorción de gases (Vallejo-Burgos, 2008).

El área superficial específica de la CCA se determinó mediante el estudio de las isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$  a 77 K, usando un equipo analizador de área por adsorción de gas Nova Station marca Quantachrome. La muestra, 0,9769 g de CCA, fue sometida a una desgasificación previa, a 90°C durante 20 horas. El tiempo de equilibrio adsorción/desorción fue de 60/60 segundos. El área superficial específica ( $S_{BET}$ ), fue calculada aplicando la ecuación de Brunauer–Emmett–Teller (BET) (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938) para los datos experimentales de la adsorción de  $N_2$ .

La densidad real de la CCA se determinó mediante picnometría usando un equipo AccuPyc II 1340 marca Micrometrics. Se aplicó el método de desplazamiento de gas, usando helio como medio de desplazamiento; la masa de CCA utilizada fue 2,0745 g, a una presión de llenado de 19,500 PSI, 25,33°C, en 10 purgas.

Los análisis de adsorción de  $N_2$  (BET) y picnometría fueron realizados en el Centro de Tecnologías Estratégicas do Nordeste (CETENE) – Recife, Brasil.

### 3.3. Ensayos de adsorción

---

Los ensayos de adsorción se realizaron para determinar la influencia de diferentes factores sobre el proceso de adsorción de oxitetraciclina en cenizas de cáscara de arroz y establecer las condiciones óptimas del proceso. Los estudios se realizaron en proceso discontinuo (batch), poniendo en contacto soluciones de OTC con el adsorbente. Las soluciones de OTC se prepararon pesando la masa requerida de OTC en una balanza analítica (Ohaus Pioneer) y disolviendo en agua ultrapura para conseguir la concentración requerida.

Las soluciones de OTC se mantuvieron en contacto con la CCA hasta alcanzar el equilibrio, que se logra cuando el soluto se encuentra repartido en proporciones definidas entre la fase sólida y la fase líquida. Esta distribución se describe mediante la capacidad de adsorción, definida como

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m_{ads}} V_{sol} \quad \text{Ec. 22}$$

$$\%Remoción = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad \text{Ec. 23}$$

Donde  $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio,  $C_o$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y  $C_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) son la concentración inicial y en el equilibrio del adsorbato en solución respectivamente,  $m_{ads}$  (g) es la masa de adsorbente utilizada y  $V_{sol}$  (L) es el volumen de solución de adsorbato. El porcentaje de remoción (%R) expresa la cantidad de adsorbato removido mediante el proceso y se utiliza para indicar la eficiencia de este.

Después que las soluciones de OTC estuvieron en contacto con la CCA y previo al análisis por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), las soluciones fueron filtradas mediante filtro de jeringa de PVDF de  $0,45 \mu\text{m}$ . Todos los ensayos fueron realizados por triplicado para confirmar la reproducibilidad de los resultados obtenidos.

### **3.3.1. Efecto de la concentración del adsorbente**

---

Este estudio tiene como objetivo determinar la cantidad mínima de adsorbente (CCA) para alcanzar la mayor capacidad de adsorción en la remoción de OTC

La experiencia se realizó colocando en matraces Erlenmeyer de 250 ml, 100 ml de solución de OTC 50 mg.L<sup>-1</sup> y poniéndola en contacto con diferentes concentraciones de adsorbente (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28 y 30 gL<sup>-1</sup>). Los matraces fueron envueltos en papel de aluminio para evitar la fotodegradación de la OTC. Las soluciones fueron agitadas durante 360 minutos a 300 rpm, 298 K y pH original (4,24).

### **3.3.2. Efecto del pH de la solución**

---

El pH de la solución indica la concentración de iones hidronio (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) presentes en la solución y es capaz de afectar las cargas superficiales del adsorbente (Crini & Badot, 2008). Para procesos que envuelven compuestos anfóteros, tal como la oxitetraciclina analizada en este trabajo, el pH es un factor determinante en el diseño del proceso pues determina el estado iónico de la molécula y puede afectar la eficiencia del proceso.

El efecto del pH sobre la remoción de OTC mediante CCA se estudió variando el pH original de la solución de OTC a pH 2, 4, 6, 8 y 10, para lo cual se emplearon soluciones de HCl (0,1 M) y NaOH (0,1 M) para disminuir o incrementar el pH respectivamente. El pH de las soluciones se midió utilizando un pHmetro Fisher Scientific Accumet AB150. Para verificar la influencia de la concentración de la solución en el efecto del pH, el estudio se realizó a tres concentraciones diferentes (50, 100 y 200 mg.L<sup>-1</sup>). En matraces Erlenmeyer de 250ml, se pusieron en contacto 100 ml de las soluciones de OTC a pH modificado con 1,6 g de CCA y se agitaron en un agitador orbital (Thomas Scientific) a 300 rpm durante 360 minutos a 298 K.

### **3.3.3. Efecto de la concentración inicial del adsorbato y tiempo de contacto**

---

Este estudio se realizó para determinar la influencia de la concentración inicial de OTC en función del tiempo de contacto entre la solución de OCT y la CCA, pues ambos

factores pueden influenciar drásticamente el proceso de adsorción. Este estudio, además, permitió determinar el tiempo de equilibrio del proceso.

El efecto de la concentración inicial de OTC y el tiempo de contacto se estudió poniendo en contacto 1,6 g de CCA con 100 ml de solución de OTC a ocho diferentes concentraciones (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 y 160 mg.L<sup>-1</sup>) sin corrección de pH inicial. Los ensayos se realizaron en matraces Erlenmeyer cubiertos con papel de aluminio para evitar la fotodegradación de la OTC. Los matraces fueron sometidos a agitación en un agitador orbital (Thomas Scientific) a una velocidad de 300 rpm, a 298 K durante diferentes intervalos de tiempo: 3, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 300, 360, 420, 480 y 540 minutos. Después de cada tiempo establecido, las muestras fueron filtradas mediante filtro de jeringa y la concentración de OTC remanente en la solución fue cuantificada mediante HPLC.

### **3.3.3.1. Cinética de Adsorción**

---

Los resultados experimentales obtenidos en el epígrafe 3.3.3 fueron analizados aplicando los modelos cinéticos de adsorción de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich, Bangham y difusión intrapartícula de Weber-Morris indicados en el capítulo 2.4.4, para comprender el comportamiento cinético de la remoción de OTC mediante adsorción en CCA. El ajuste no lineal de los modelos teóricos analizados a los datos experimentales se realizó con la ayuda de los softwares Statistica 10.0 y Origin Pro 2017. Se aplicaron las ecuaciones indicadas en el epígrafe 2.4.5 para determinar el modelo de mejor ajuste.

### **3.3.4. Estudio de equilibrio del proceso y efecto de la temperatura**

---

El estudio de equilibrio de adsorción se realizó con el fin de determinar las isotermas de equilibrio de adsorción de OTC en CCA en condiciones estáticas. Para determinar la influencia de la temperatura en el proceso, las isotermas de adsorción se obtuvieron a diferentes temperaturas.

Para ello, se pusieron en contacto 100 ml de solución de OTC, sin modificación de pH, a diferentes concentraciones (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 y 160 mg.L<sup>-1</sup>) con 1,6 g de CCA, en un Erlenmeyer de 250 ml forrado con papel de aluminio. Los matraces se

agitaron a 300 rpm en un agitador magnético con control de temperatura (Corning PC-420D), hasta el tiempo de equilibrio (360 minutos), a 298, 318 y 328 K. Al finalizar el ensayo, la fase líquida fue separada de las cenizas mediante filtración por filtro de jeringa y la concentración de OTC remanente en las muestras se cuantificó mediante HPLC.

### **3.3.4.1. Isotermas de Adsorción**

---

Los resultados obtenidos siguiendo el epígrafe 3.3.4 fueron analizados mediante un ajuste no lineal de los modelos de isotermas de equilibrio de adsorción de Langmuir, Freundlich, Toth, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Petterson, Sips y Temkin indicados en el capítulo 2.4.2. El ajuste no lineal de los modelos teóricos analizados a los datos experimentales se realizó con la ayuda de los softwares Statistica 10.0 y Origin Pro 2017. Se aplicaron las ecuaciones indicadas en el epígrafe 2.4.5 para determinar el modelo de mejor ajuste.

### **3.3.4.2. Parámetros termodinámicos**

---

Los parámetros termodinámicos variación de entalpía estándar  $\Delta H^\circ$ , variación de entropía estándar  $\Delta S^\circ$  y variación de energía libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  se obtuvieron aplicando las ecuaciones Ec. 12 y Ec. 11 para 298, 318 y 328 K, con el fin de determinar si el proceso de adsorción de OTC en CCA es de carácter endotérmico o exotérmico, es decir, si el proceso se favorece con el suministro de energía o no. La constante de equilibrio termodinámico  $K_c$  se obtuvo a partir de la constante de equilibrio resultante de los modelos de isotermas obtenidos según el epígrafe anterior (3.3.4.1) y se eliminaron sus dimensiones aplicando las ecuaciones Ec. 13 y Ec. 15.

## **3.4. Método analítico**

---

La longitud de onda a la cual la oxitetraciclina presenta la mayor absorbancia se determinó mediante un barrido espectral a la solución de OTC utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Evolution 60S Thermo Scientific, en un intervalo de longitud de onda de 190 nm a 900 nm, con una trayectoria de 1 cm. La mayor intensidad de absorción se encontró entre 350 – 354 nm, lo cual es corroborado en la literatura científica (Leal, 2017; Mihciokur & Oguz, 2016; Santaefemia et al., 2016; Stoskopf, 2000; Y. Zhang et al., 2014).

La determinación de la concentración de OTC en solución acuosa antes y después de los ensayos se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución con detector de arreglo de fotodiodos (HPLC-PDA). Se utilizó un equipo HPLC-PDA (Thermo Scientific Accela UHPLC System) que consiste en una bomba cuaternaria (Accela 1250), auto muestreador (Accela Autosampler) con control de temperatura de viales y columna, y detector de arreglo de fotodiodos (Accela PDA 80). Se utilizó una columna C18 modelo 25005-104630 (5  $\mu\text{m}$ , 100 mm x 4,6 mm) con un volumen de inyección de 10  $\mu\text{L}$ . La temperatura de los viales se mantuvo a 298 K. La fase móvil empleada consistió en 20% acetonitrilo y 80% agua acidificada a pH 2 con ácido fórmico. El flujo utilizado fue de 0,900  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . La longitud de onda fue de 350 nm, determinada previamente mediante un barrido espectral en un intervalo de 190 nm a 900 nm. Los tiempos de ensayo y de retención fueron de 6 minutos y 2,18 minutos respectivamente.

La cuantificación de oxitetraciclina presente en la solución mediante HPLC se realizó mediante el método de patrón externo, para lo cual se preparó una recta de calibración con el patrón de oxitetraciclina (> 95% HPLC, Sigma-Aldrich) desde 20 hasta 200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  que fue repetida semanalmente o después de la lectura de cada 10 muestras.

En el ANEXO I se presenta la validación del método analítico.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Estudio granulométrico

El análisis granulométrico fue realizado con la finalidad de evaluar la distribución del tamaño de las partículas de CCA. El estudio fue realizado mediante tamizado, siguiendo el procedimiento descrito en el epígrafe 3.2.1. La **Tabla 8** y la Figura 7 muestran que aproximadamente el 53% de las cenizas analizadas está constituido por partículas de tamaño entre 0,15 y 0,43 mm.

Para asegurar la homogeneidad del tamaño de partícula y una mayor área de transferencia de masa se seleccionaron solamente las partículas comprendidas entre estas fracciones (0,15 y 0,43 mm) para el desarrollo de todos los ensayos subsiguientes. La selección de estos tamaños de partículas permite evitar la aparición de caminos preferenciales y compactación de la CCA al llevar el estudio a condiciones dinámicas en columna de adsorción en estudios posteriores (Rodríguez-Díaz et al., 2015).

**Tabla 8.** Distribución de tamaño de partículas por tamiz

<b>Muestra (g)</b>	<b>Nº Tamiz</b>	<b>Diámetro de Grano (mm)</b>	<b>Unidades Phi (<math>\Phi</math>)</b>	<b>Peso Retenido (g)</b>	<b>Fracción Másica (%)</b>
100	12	1,70	-0,75	1,56	1,56
	16	1,18	-0,25	5,70	5,71
	20	0,85	0,25	5,84	5,85
	30	0,60	0,75	11,81	11,83
	40	0,43	1,25	8,47	8,49
	50	0,30	1,75	14,28	14,31
	100	0,15	2,75	29,86	29,92
	200	0,08	3,75	14,59	14,62
	Base			7,70	7,71
<b>Total (g)</b>				99,81	100,00

Los resultados de distribución de tamaño de partícula de la ceniza de cáscara de arroz utilizada en este trabajo están en concordancia con los resultados presentados en la literatura que reportan una distribución de tamaño de partículas promedio de 0,412 mm (Ahmaruzzaman & Gupta, 2011), 0,250-0,350mm (Naiya et al., 2009) y 0,150 mm (V. C. Srivastava, Swamy, et al., 2006) para cenizas de cáscara de arroz.

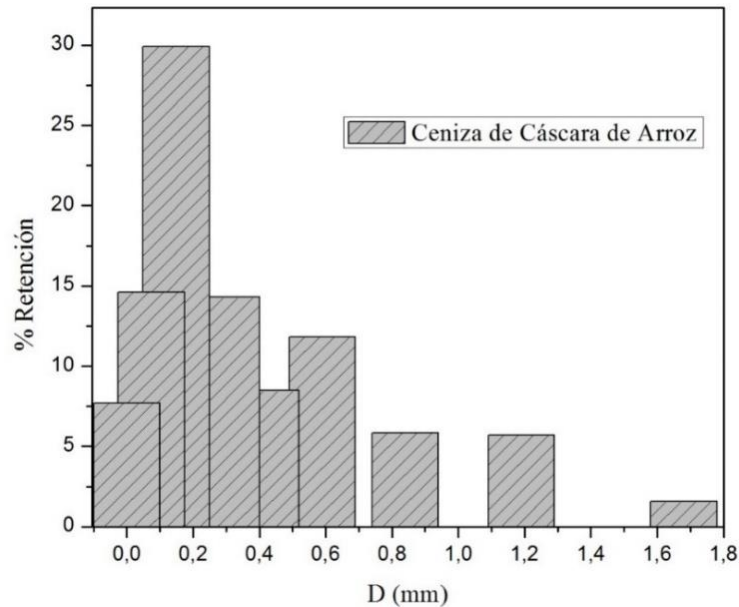


Figura 7. Análisis Granulométrico de la CCA

## 4.2. Punto de carga cero (pH<sub>pzc</sub>)

El punto de carga cero (pH<sub>pzc</sub>) es el valor de pH para el cual la carga superficial del material es neutra. El pH<sub>pzc</sub> fue determinado siguiendo el procedimiento descrito en el epígrafe 3.2.2. Los resultados experimentales obtenidos se representan gráficamente en la Figura 8, donde se observa que la curva intercepta el eje de las x en un valor de pH aproximado de 8, siendo este el pH<sub>pzc</sub> de la ceniza de cáscara de arroz utilizada en este trabajo.



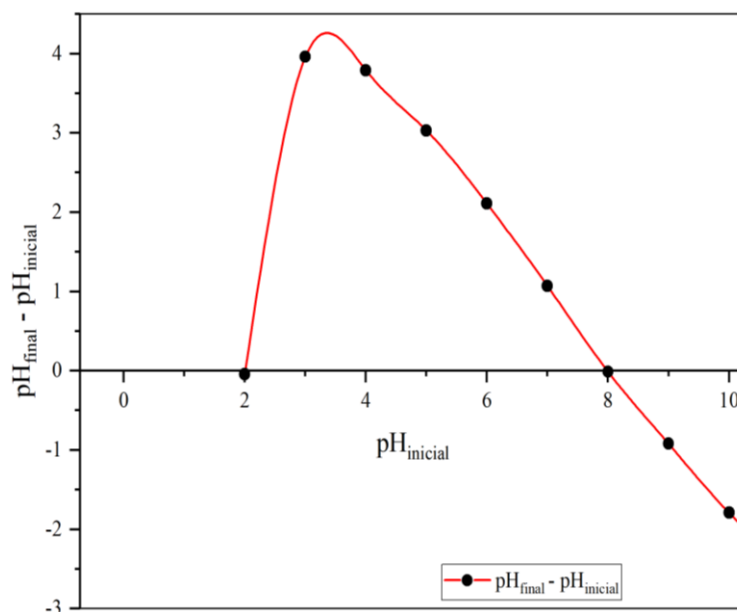


Figura 8. Punto de carga zero ( $pH_{pzc}$ ) de la CCA

La carga superficial del material adsorbente se encuentra en dependencia del pH de la solución de contacto, lo cual se puede determinar a partir del  $pH_{pzc}$ . Si el pH del medio es menor que el punto de carga cero ( $pH < pH_{pzc}$ ), la superficie del sólido tendrá un predominio de cargas positivas, favoreciendo las interacciones con los aniones presentes en el medio. Si, por el contrario, el pH del medio es mayor que el punto de carga cero ( $pH > pH_{pzc}$ ) del sólido, existirá un predominio de cargas negativas en la superficie, lo cual favorecerá la interacción con cationes.

### 4.3. Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) constituye una herramienta fundamental para la caracterización de la morfología y propiedades físicas de los materiales adsorbentes. Es útil para la determinación de la forma de la partícula, su porosidad y distribución de tamaño de partícula, lo que puede ayudar a determinar el comportamiento del proceso de adsorción.

Las imágenes de SEM de la CCA presentadas en la Figura 9 fueron obtenidas siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2.3.

La Figura 9 muestra la forma y superficie externa e interna de la ceniza de cáscara de arroz. Se observa homogeneidad, por efectos del tamizado, en la forma y tamaño de las partículas, las cuales presentan una estructura rectangular, curvada hacia el interior, con

cutículas corrugadas y puntiagudas bien distribuidas en la superficie externa. La superficie interior de las partículas muestra una estructura fibrosa y porosa heterogénea. Se han reportado características similares para cenizas de cáscara de arroz utilizadas en otros trabajos publicados en la literatura científica (Ahmaruzzaman & Gupta, 2011; Hadipramana et al., 2016).

La presencia de zonas claras en el material indica la presencia de óxidos de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), mayoritariamente, así como de otros metales que pueden estar presentes en la corteza terrestre, lo cual se corroborará más adelante mediante los análisis EDX y FTIR. Se ha reportado que la superficie externa irregular de las cáscaras de arroz se debe a la presencia de un abundante contenido de sílice, concentrado, principalmente en las protuberancias con forma de cúpula (Park et al., 2003) (Figura 9b y Figura 9d).

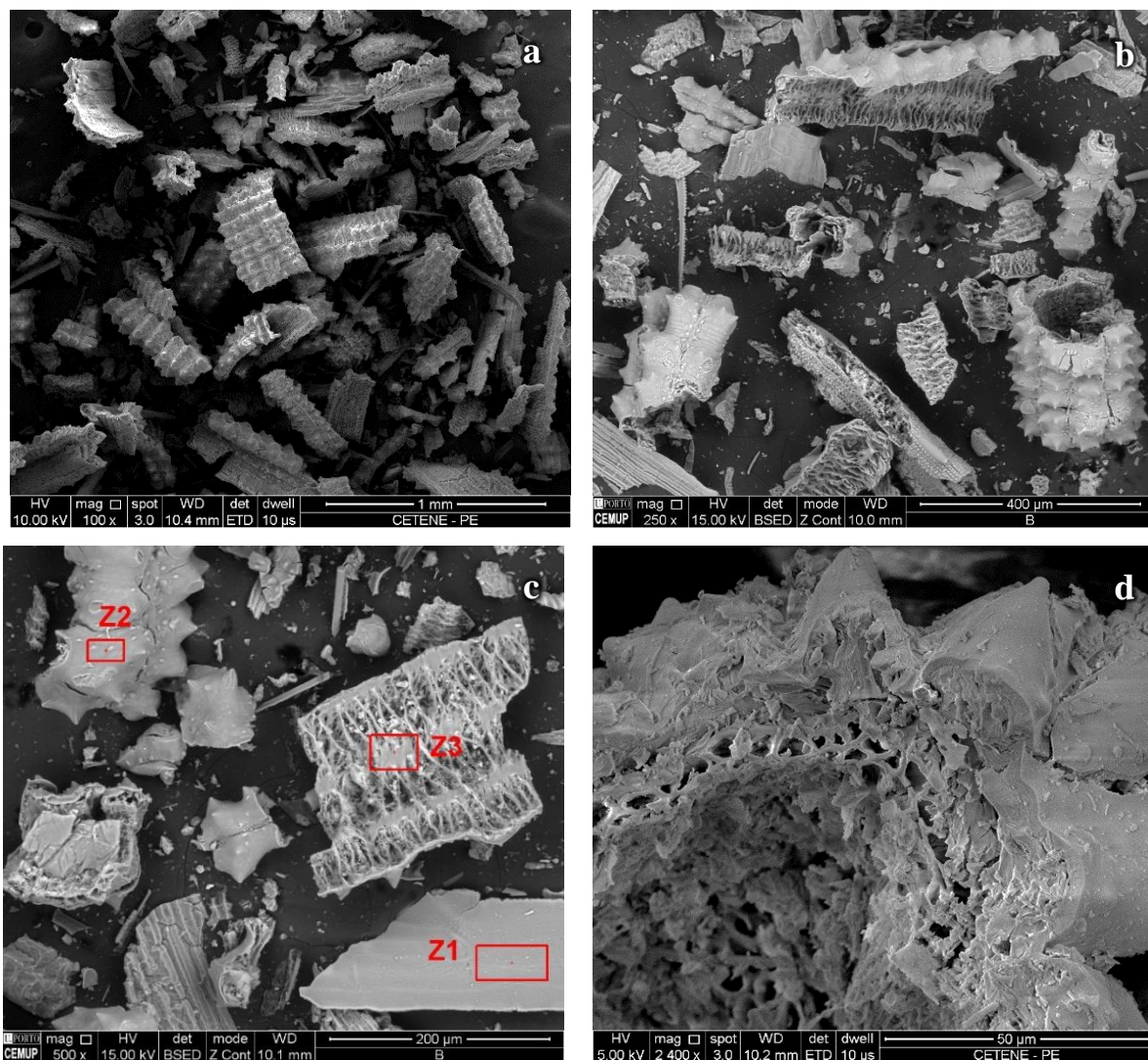


Figura 9. Microscopía electrónica de barrido para CCA

Mediante el uso del software *ImageJ*, una herramienta para el análisis de imágenes, se determinó el tamaño de las partículas de la CCA. A partir de las Figura 9a y Figura 9b se encontró que las dimensiones promedio de las partículas son 0,481 mm de largo por 0,263 mm de ancho, valores en concordancia con los resultados encontrados mediante el análisis granulométrico. Además, se determinó que el grosor de las partículas, es decir, el espacio desde la epidermis externa hasta la superficie interna es de 40  $\mu\text{m}$ . En la superficie interna de la CCA, se observa un esqueleto con amplios espacios entre las fibras, y poros de gran tamaño, los cuales pueden actuar como sitios de adsorción, por lo que se procedió a medir sus dimensiones mediante *ImageJ*. Los espacios entre las fibras presentan una variedad de tamaños que comprenden desde los 4 hasta los 26  $\mu\text{m}$ . Se observan tamaños de poros muy heterogéneos, con diámetros desde 0,015  $\mu\text{m}$  hasta 10  $\mu\text{m}$ .

Los puntos Z1, Z2 y Z3 señalados en la Figura 9c indican las zonas donde se realizaron los análisis de EDX. Las Figura 10a, Figura 10b y Figura 10c presentan los espectros EDX para los tres puntos analizados, encontrándose que no existe gran diferencia en la composición de la CCA para las diferentes zonas. La CCA está constituida principalmente por Silicio y Oxígeno, aunque se puede encontrar la presencia, en menor medida, de carbono, potasio, cloro, magnesio y paladio.

La Figura 10d muestra el espectro EDX de la cáscara de arroz original, de la cual se obtuvo la CCA; al comparar ambos espectros, se observa que el proceso de combustión logra eliminar la mayor parte de carbono presente en las cáscaras de arroz, obteniendo cenizas con un bajo contenido de este elemento. La presencia de Silicio en la cáscara de arroz y en mayor proporción en la CCA, se debe a que este es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, después del oxígeno, y el cultivo de arroz, al estar en la tierra, lo acumula para otorgar resistencia a su estructura.

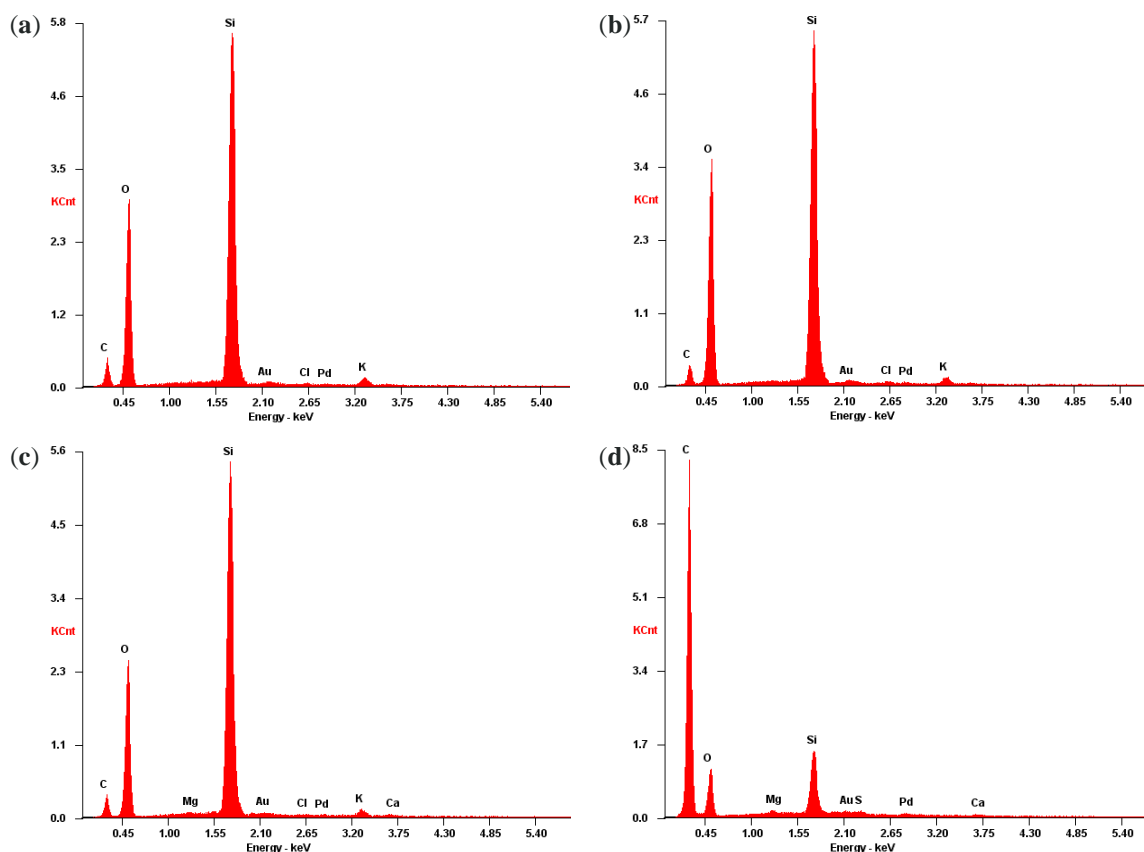


Figura 10. Espectros EDX correspondientes a la CCA en las zonas (a)  $Z_1$ , (b)  $Z_2$ , (c)  $Z_3$ ; y (d) a la cáscara de arroz original

Mediante el análisis de las imágenes obtenidas del SEM se define que las partículas de CCA presentan una superficie externa irregular atribuida a un alto contenido de sílice y una superficie interna heterogénea caracterizada por la presencia de fibras y poros de diversos tamaños. La presencia de poros en el orden de los mesoporos y macroporos resulta favorable para la adsorción de moléculas orgánicas de gran tamaño, como es el caso de la oxitetraciclina.

## 4.4. Espectrometría de Infrarrojos (FTIR)

La Figura 11 muestra los espectros infrarrojos obtenidos siguiendo la metodología indicada en el epígrafe 3.2.4 para la ceniza de cáscara de arroz antes y después de la adsorción de OTC.

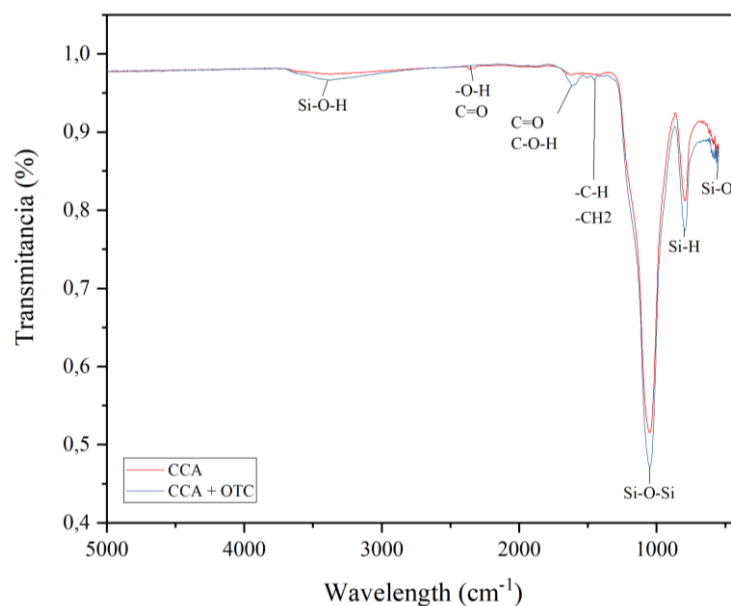


Figura 11. FTIR CCA antes y después de adsorción de OTC

Considerando que cada enlace tiene una única banda de adsorción de energía, es posible identificar la composición y estructura de los grupos funcionales analizando la posición, largura e intensidad de absorción de los picos característicos de la CCA.

Se observa que después del proceso de adsorción los picos más significativos presentes en la CCA se desplazan y aumentan su intensidad. El desplazamiento y aumento del pico presente en 3360,69 a 3377,43  $\text{cm}^{-1}$  puede ser atribuido al estiramiento del enlace O-H del grupo silanol (Si-O-H) presente en esta región y del agua adsorbida en la superficie de la CCA. El pico presente a 2360,56  $\text{cm}^{-1}$  desaparece luego de la adsorción apareciendo un pico a 1875,07  $\text{cm}^{-1}$  asociado al estiramiento de -O-H o del grupo C=O del ácido carboxílico (Nur Firdaus, Osman, Metselaar, & Rozyanty, 2016). Se observa un desplazamiento y aumento de intensidad del pico en 1621,86 a 1614,36  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual puede atribuirse al estiramiento en los grupos -C=O y -C-O-H en aldehídos y cetonas relacionados con interacciones electrostáticas. El desplazamiento y aumento de intensidad de 1417,54 a 1455,52  $\text{cm}^{-1}$  indica la participación de grupos -CH<sub>2</sub> y -CH<sub>3</sub> (Ahmaruzzaman & Gupta, 2011). El pico de mayor intensidad se observa en la banda de 1051,26  $\text{cm}^{-1}$  que se desplaza a 1050,1  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a las vibraciones de estiramiento del grupo siloxano (Si-O-Si), y el pico observado a 793,56  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la presencia de Si-H del grupo silano (V. C. Srivastava, Mall, et al., 2006). A la longitud de 557,87 se observa la presencia un pico correspondiente a Si-O atribuido al alto contenido de SiO<sub>2</sub> presente en las cenizas.

La presencia de grupos polares en la superficie de la CCA posibilita la adsorción iónica e interacciones electrostáticas, y su estiramiento después de la adsorción indica su participación en el proceso. La presencia de grupos de silicio en la superficie de la CCA está en correspondencia con la literatura, que reporta que el 96% de la composición de las cenizas de cáscara de arroz corresponden a silicio (Ahmaruzzaman & Gupta, 2011; T. Khan et al., 2013).

Por lo tanto, los grupos -Si-O-Si, -Si-OH, -Si-H, -Si-O, -OH y -CO- son los principales grupos que intervienen en el proceso de adsorción de OTC en CCA.

## **4.5. Área superficial y distribución de tamaño de poros (BET y MIP)**

---

El área superficial específica y la densidad real de la CCA se determinaron siguiendo la metodología descrita en el epígrafe 3.2.5.

En la Figura 12 se presentan las isotermas de BET obtenida para la adsorción/desorción de N<sub>2</sub> en la CCA. Se observa una isoterma de tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la cual presenta un lazo de histéresis de tipo H3. Este tipo de isoterma es característica de materiales mesoporosos, la etapa inicial de la isoterma de tipo IV sigue el mismo patrón que la isoterma de tipo II (característica de materiales macroporosos) pero se distingue por su lazo de histéresis característico, el cual se asocia a la condensación capilar que ocurre en los poros en el intervalo superior de presión relativa. El lazo de histéresis de tipo H3 se presenta en agregados de partículas similares a placas que dan origen a poros con forma de ranura. Un agregado es un ensamblado partículas unidas en una estructura no rígida y desordenada (Sing et al., 1985).

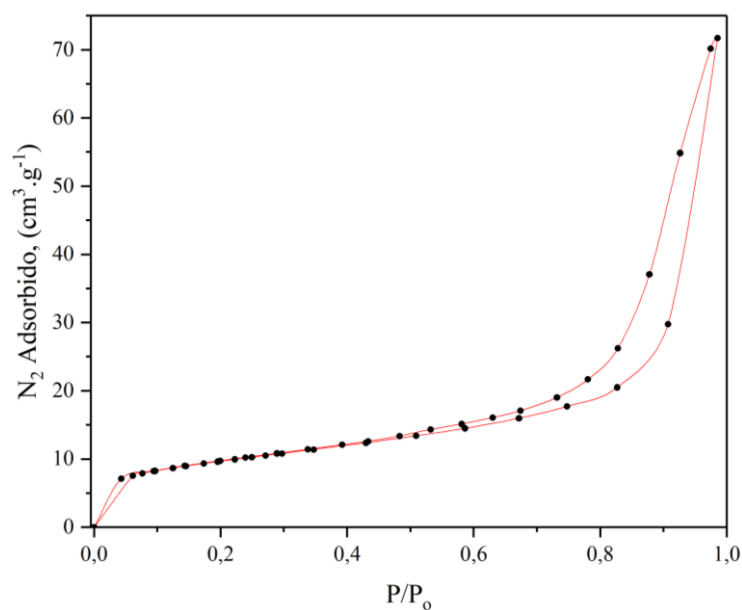


Figura 12. Isotermas de adsorción/desorción de N2 para CCA

La **Tabla 9** muestra los valores de superficie específica y densidad

real obtenidos según la metodología descrita en el epígrafe 3.2.5. Debido al bajo contenido de carbono, la ceniza de cáscara de arroz presenta una baja área superficial. El valor del área superficial específica ( $S_{BET}$ ) de la CCA fue de  $33,796 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Este valor está de acuerdo con lo reportado por otros autores para cenizas de cáscara de arroz (Deokar & Mandavgane, 2015; Lakshmi et al., 2009).

La densidad real de una partícula es la relación entre la masa y el volumen ocupado por las partículas. La densidad real de las partículas de CCA fue  $2,1523 \text{ g.cm}^{-3}$ , este valor coincide con el reportado por Rodríguez-Díaz (2013) para cenizas de bagazo de caña empleadas en columna de adsorción, por lo que se puede esperar que al llevar el estudio a condiciones dinámicas, el material no sufrirá pérdidas de presión considerables

**Tabla 9.** Propiedades texturales de la CCA

<b>BET</b>			
Área superficial	$S_{BET}$	33,796	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
Constante C	C	275,206	
Correlación	$R^2$	0,999702	
<b>Picnometría</b>			
Densidad real	$\rho$	2,1523	$\text{g.cm}^{-3}$

## 4.6. Efecto de la concentración de adsorbente

La determinación del efecto de la cantidad de adsorbente en el proceso de adsorción de OTC en CCA se realizó según el procedimiento indicado en el epígrafe 3.3.1.

Este estudio permite determinar la cantidad mínima de ceniza de cáscara de arroz necesaria para conseguir la mayor remoción posible de OTC. La Figura 13 presenta la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción obtenido para las diferentes dosis de adsorbente estudiadas.

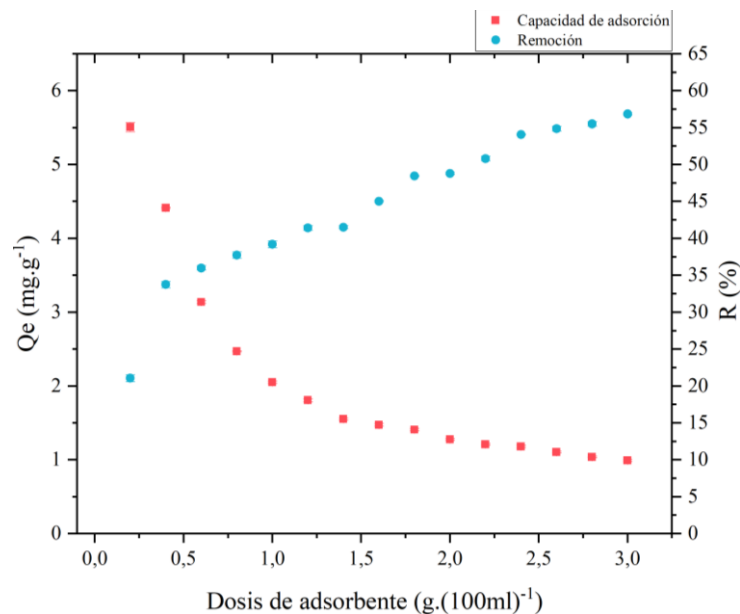


Figura 13. Efecto de la dosis del adsorbente ( $V_{sol} = 100 \text{ ml}$ ;  $m_{ads} = 1,6000 \text{ g}$ ;  $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $tiempo = 360 \text{ min}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $agitación = 300 \text{ rpm}$ )

Se observa que existe una relación directa entre la masa de adsorbente y la remoción de OTC, es decir, al incrementar la dosis de adsorbente, incrementa el porcentaje de remoción. Esto puede atribuirse al incremento del número de sitios de adsorción como resultado del incremento del área superficial de la CCA al existir una mayor cantidad de esta. Por el contrario, el aumento de la cantidad de adsorbente resulta en una disminución de la capacidad de adsorción, posiblemente debido a la superposición de las partículas de CCA lo que resulta en una reducción de la superficie efectiva del adsorbente.

Para conseguir la máxima cantidad de remoción sin minimizar en exceso la capacidad de adsorción, se determinó que los porcentajes de remoción y la capacidad de adsorción empezaron a mostrar un comportamiento casi constante a partir de 1,6 g de CCA



para 100ml de solución de OTC. Adicionar una cantidad de CCA mayor a esta dosis permitiría conseguir una mayor remoción, sin embargo, se disminuiría la capacidad de adsorción y se incurriría en un mayor costo por una mejora no tan significativa. Dosis de adsorbente menores a 1,6 g, aunque permiten obtener una mayor capacidad de adsorción con lo que se aprovecha de manera más efectiva la totalidad de la CCA ocasiona una disminución en la eficiencia del proceso al reducir el porcentaje de remoción. Por lo tanto, se decidió fijar como dosis óptima de adsorbente 1,6 g para todos los ensayos consecutivos.

## 4.7. Efecto del pH de la solución

La Figura 14 presenta el efecto del pH en el proceso de adsorción de OTC según el procedimiento presentado en el capítulo 3.3.2. El estudio se realizó en un rango de pH de 2 a 10, incluyendo el pH original de la solución, para comprobar el efecto del pH en función de la concentración se prepararon soluciones de OTC en las concentraciones de 50, 100 y 200 ppm, a las cuales se les agregó HCl o NaOH, para disminuir o incrementar el pH respectivamente, hasta alcanzar el valor de pH deseado. El pH original de la solución de OTC, varía en un rango de 3,60 a 4,24 en función de la concentración, en el rango de a 50 a 200 mg.L<sup>-1</sup>, observándose un menor pH para mayores concentraciones.

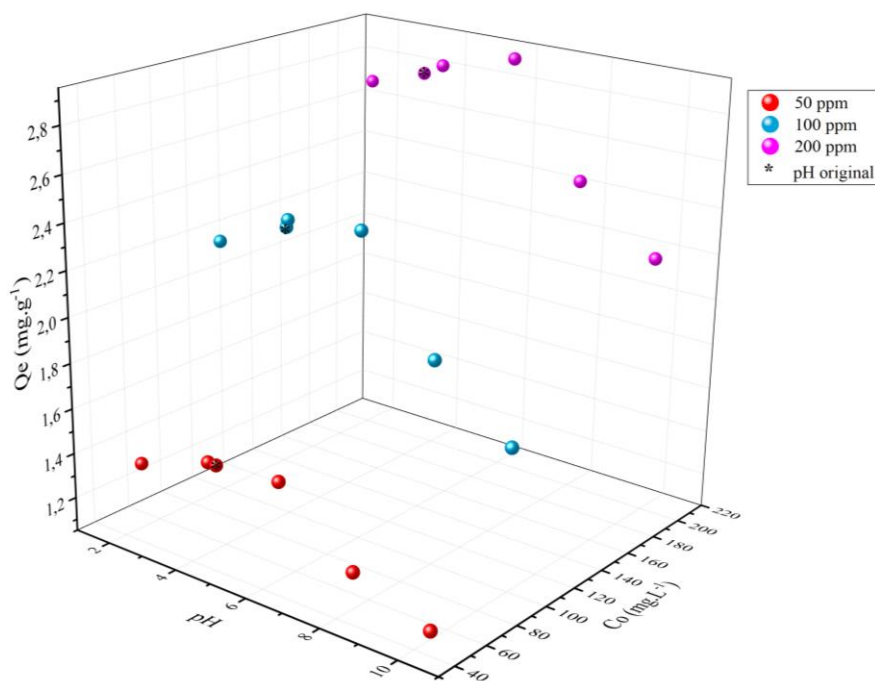


Figura 14. Efecto del pH inicial en la capacidad de adsorción de OTC en CCA para diferentes concentraciones.

Se observa que, para todas las concentraciones, el efecto del pH presenta la misma tendencia. El desarrollo del proceso de adsorción de OTC en CCA en pH ácido (2, 4 y 6) permite obtener una mayor capacidad de adsorción, indicando la mayor eficiencia del proceso para estos pH. Se observa que al incrementar el pH desde 2 a 6 la capacidad de adsorción aumenta ligeramente, obteniéndose la mayor capacidad de adsorción a pH 6 (1,4816, 2,3979 y 2,9225 mg.g<sup>-1</sup> para 50, 100 y 200 ppm respectivamente). Puesto que el pH original de la solución para todas las concentraciones analizadas es cercano a 4, no se observa gran diferencia entre la capacidad de adsorción al pH original y a pH 4; ambos resultados son cercanos al óptimo encontrado (pH 6). El incremento del pH a 8 y 10 genera una disminución en la capacidad de adsorción. Por lo tanto, el proceso de adsorción de OTC en CCA se ve favorecido para pH ácido y es afectado negativamente por un pH básico; resultados similares han sido reportados para la adsorción de OTC en otros materiales derivados de biomasa (Huang et al., 2011; J. Li & Zhang, 2016)

El pH constituye un factor determinante en el estado de ionización de la OTC, por lo tanto, su estudio permite elucidar el mecanismo de adsorción de OTC en CCA. La molécula de oxitetraciclina presenta varios grupos funcionales ionizables, dando lugar a tres valores de pKa, correspondientes a los diferentes grados de ionización (Figura 15) como se explica en el capítulo 2.2 (pKa<sub>1</sub>= 3,57; pKa<sub>2</sub>= 7,49; pKa<sub>3</sub>= 9,44). Para comprender el efecto del pH en la adsorción de OTC en CCA, consideraremos los diferentes pKa de la OTC y el pH<sub>pzc</sub> de la CCA.

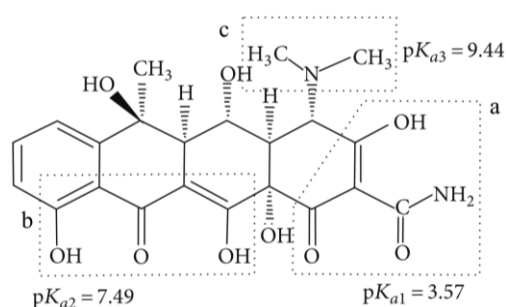


Figura 15. Estructura molecular y valores de pKa de OTC **a)** Sistema tricarbonil, **b)** Diketona fenólica, **c)** grupo dimetilamina (Cheng et al., 2013)

En el pH 2 la OTC se encuentra en un pH menor a su pKa<sub>1</sub> (pH < 3,5), por lo que existe un predominio de cargas positivas en la solución (OTCH<sup>+</sup>). El pH<sub>pzc</sub> de la CCA es 8, por lo tanto, para un pH de la solución inferior a 8 (pH < pH<sub>pzc</sub>), la superficie del adsorbente se encuentra cargada positivamente. En estos casos, tanto la OTC como la CCA

se encuentran cargadas positivamente, por lo que no es posible la atracción electrostática entre ambos, sino que puede ocurrir un intercambio iónico entre los cationes del adsorbato y el adsorbente. Como se observó en el espectro infrarrojo FTIR, la superficie de la CCA presenta grupos silanoles (Si-OH), los cuales pueden interactuar con la OTC mediante el intercambio de protones ( $H^+$ ).

Para los pH 4 y 6, en los que la solución de OTC se encuentra entre los  $pK_{a1}$  y  $pK_{a2}$ , (3,5 y 7,49), la oxitetraciclina se encuentra en su forma zwitterión, presentando una carga predominantemente neutra ( $OTC^{+-}$ ). Considerando el  $pH_{pzc}$  de la CCA, para estos casos, la superficie del adsorbente presenta un predominio de cargas positivas, favoreciendo las atracciones electrostáticas débiles. Por lo tanto, la mayor eficiencia del proceso de adsorción observada en el estado zwitterión puede deberse a la interacción electrostática débil entre los grupos hidroxilos del sistema tricarbonil y la dicetona fenólica de la OTC con los cationes del grupo silano (S-H) y los aniones del grupo siloxano (Si-O-Si) presentes en la superficie de la CCA, formando puentes de hidrógeno entre ellos. En este estado aún existen ciertas cargas positivas en la OTC, que pueden favorecer el intercambio iónico entre los cationes de OTC y la superficie de la CCA.

El pH 8 es superior al  $pK_{a2}$  ( $pH > 7,49$ ) de la OTC y el pH 10 es superior a su  $pK_{a3}$  ( $pH > 9,44$ ), en estos casos la solución de OTC presenta una predominancia de cargas negativas ( $OTC^{--}$  y  $OTC^{-}$ ) y el  $pH_{pzc}$  de la CCA es inferior al pH del medio, por lo que la superficie del adsorbente se encuentra cargada negativamente. La presencia de cargas negativas tanto en el adsorbente como en el adsorbato incrementa la repulsión electrostática entre ambos, siendo desfavorable para el proceso de adsorción, lo que explica la menor eficiencia del proceso en estos pH.

En estos casos, cuando el medio es alcalino, el mecanismo de adsorción que puede tomar lugar es la complejación entre los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente y la OTC, atribuida principalmente a la amina secundaria. La disminución de la eficiencia del proceso de adsorción observada en valores de pH superiores al  $pK_{a2}$  puede atribuirse a las características de la CCA, que como se determinó mediante FTIR presenta un bajo contenido de carbón y grupos funcionales en la superficie capaces de formar complejos con la OTC, además, la presencia de iones hidroxilos genera una competencia con el anión de OTC por los sitios de adsorción, impidiendo el acceso de la OTC en la CCA (Malakootian et al., 2016).

En todos los ensayos de adsorción de OTC en CCA subsecuentes, se mantuvo el pH original, sin modificación, por encontrarse cercano al rango de pH óptimo (pH 4 – 6), facilitando el proceso general y disminuyendo costos al no requerir cambios de pH.

## 4.8. Efecto del tiempo de contacto y concentración inicial ( $C_0$ ) de OTC

El efecto de la concentración inicial de OTC y el tiempo de contacto en el proceso de adsorción de OTC en CCA se evaluó siguiendo la metodología descrita en el epígrafe 3.3.3, para determinar el tiempo de contacto necesario para que el proceso alcance el equilibrio, que es el punto en el tiempo en el cual se observan valores constantes en la adsorción de OTC (Chen et al., 2016; Králik, 2014). Se estudió el proceso de adsorción de OTC para varias concentraciones iniciales como una función del tiempo de contacto, en un rango de 3 a 540 minutos, para determinar el tiempo de equilibrio<sup>1</sup>.

La Figura 16 muestra los cromatogramas obtenidos a cada tiempo analizado para la concentración de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , exhibiendo el rápido decrecimiento inicial, seguido de una disminución progresiva de la concentración de la solución en el tiempo. La Figura 17 muestra el efecto de la concentración inicial y el tiempo de contacto en la adsorción de OTC en CCA representado como el porcentaje de OTC remanente en la solución ( $C_e/C_0$ ).

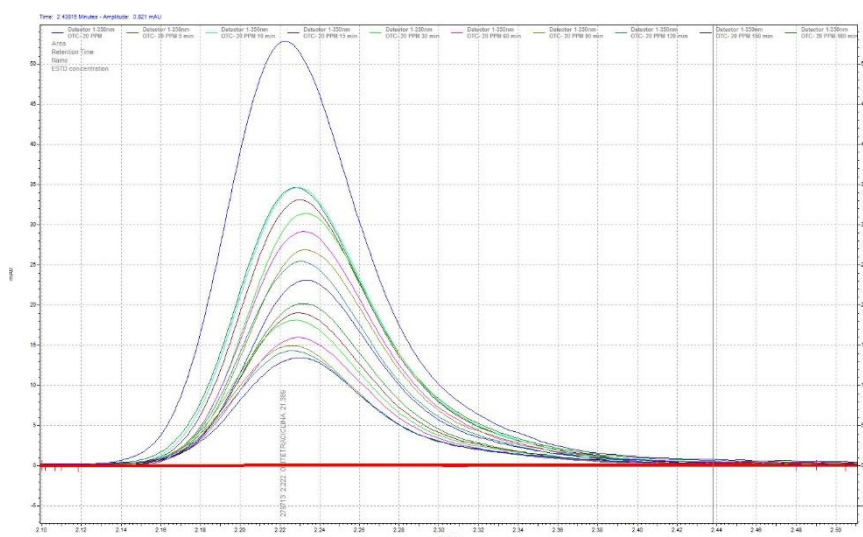


Figura 16. Cromatogramas de concentración de OTC después del tiempo de estudio para la concentración de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$

<sup>1</sup> Mediante estudios preliminares realizados hasta 24 horas se determinó que el rango de equilibrio establecido de 3 – 540 minutos es adecuado para determinar el equilibrio del proceso.

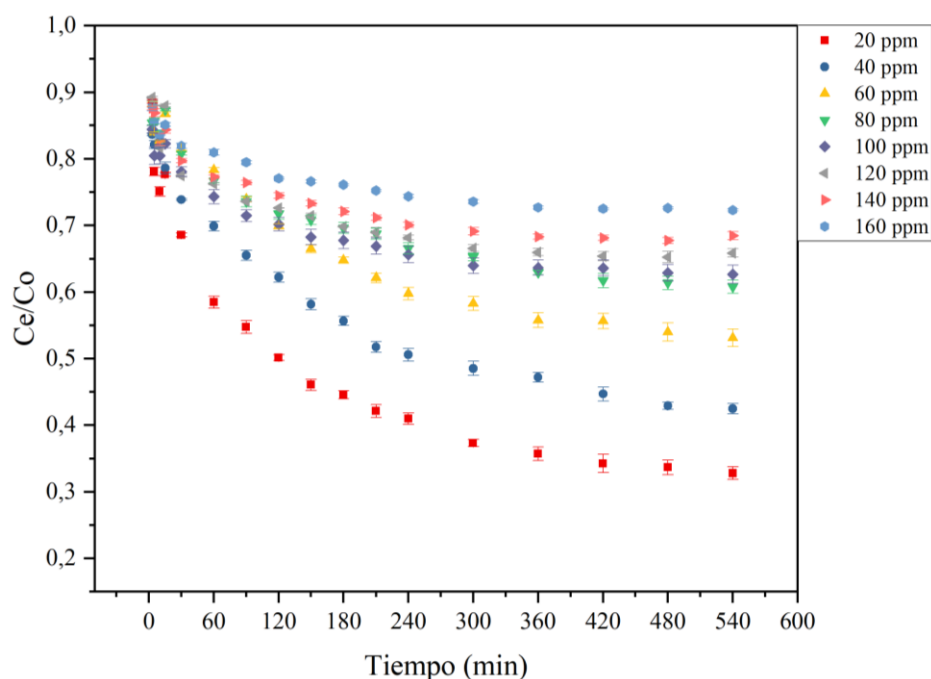


Figura 17. Razón de concentración final vs concentración inicial ( $C_e/C_o$ ) de OTC para diferentes concentraciones iniciales en función del tiempo de contacto ( $m_{ads} = 1,6$  g;  $V_{sol} = 100$  ml;  $T = 298$  K; velocidad de agitación = 300 rpm; pH original)

Se observa que la concentración de OTC disminuye rápidamente durante los primeros 150 minutos, seguido de una reducción gradual hasta alcanzar el equilibrio a los 360 - 420 minutos, después de este tiempo la concentración de OTC no presenta cambios significativos.

La rápida disminución de la concentración en los tiempos iniciales puede atribuirse a la presencia de una mayor cantidad de sitios libres para la adsorción en la superficie de la CCA, a medida que transcurre el proceso la superficie de la CCA se satura y los sitios disponibles disminuyen a la vez que aumentan la repulsión entre las moléculas de OTC en la fase líquida y en la superficie del adsorbente, disminuyendo con ello la adsorción de OTC hasta alcanzar una capacidad de adsorción y porcentajes de remoción constantes, confirmación de que el proceso ha alcanzado su equilibrio.

La Figura 18 muestra la capacidad de adsorción de OTC en CCA en función del tiempo de contacto y la concentración inicial de OTC.

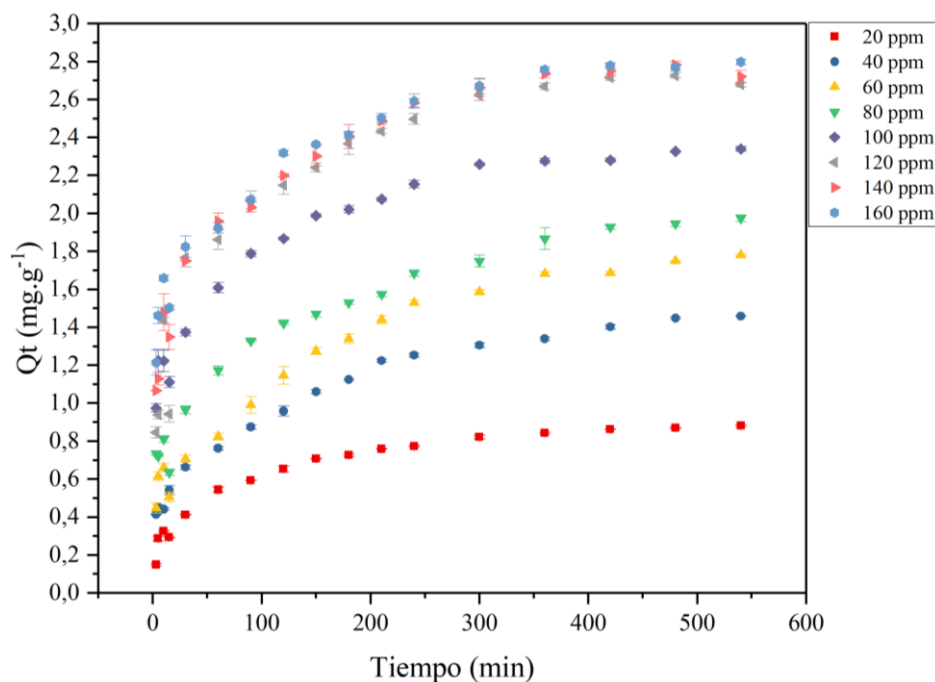


Figura 18. Capacidad de adsorción ( $q_t$ ) de CCA para diferentes concentraciones de OTC en función del tiempo de contacto ( $m_{ads} = 1,6 \text{ g}$ ;  $V_{sol} = 100 \text{ ml}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ; velocidad de agitación = 300 rpm; pH original)

El incremento de la concentración inicial de 20 a 160  $\text{mg.L}^{-1}$  ocasiona un incremento en la capacidad de adsorción de 0,8473 a 2,7579  $\text{mg.g}^{-1}$  para cada concentración respectivamente, en el tiempo de equilibrio. Esto se explica porque una mayor concentración de OTC en la solución presenta un mayor gradiente de concentración, lo que genera una mayor fuerza de transporte para la transferencia de masa, permitiéndole a las moléculas pasar con mayor facilidad desde la fase acuosa a la superficie del adsorbente, resultando en una mayor adsorción.

Al observar los resultados presentados en la Figura 18, se encuentra que durante los primeros minutos el proceso presenta un comportamiento errático, ocurriendo una disminución en la capacidad de adsorción, seguido de un incremento a partir de los 30 minutos para todas las concentraciones estudiadas. Esto puede deberse a la competencia de las moléculas del sistema. La OTC es muy soluble en agua, por lo tanto, es posible que en los primeros momentos del proceso se establezca una competencia entre el adsorbato y el solvente, hasta alcanzar un punto en que las moléculas de OTC logran separarse del solvente y empiezan a establecer interacciones más fuertes con el adsorbato, por lo cual a partir de ese punto la adsorción de OTC sigue un patrón menos errático.

Se observa también, que la variación de concentración genera un pequeño cambio en el tiempo de equilibrio. Frente a altas concentraciones de adsorbato (100, 120, 140 y 160 mg.L<sup>-1</sup>) el equilibrio del proceso se alcanza más rápidamente, pues la mayor cantidad de moléculas presentes en el medio genera una mayor fuerza conductora para la transferencia de masa, permitiéndole llegar a los sitios de adsorción y saturarlos en menor tiempo, alcanzando el equilibrio a los 360 minutos.

Para menores concentraciones de adsorbato, el menor gradiente de concentración, debido a la presencia de una menor cantidad de moléculas, no permite establecer una fuerza lo suficientemente grande que consiga vencer las resistencias a la transferencia de masa con facilidad. Para los casos de 40, 60 y 80 mg.L<sup>-1</sup>, la concentración de OTC no es lo suficientemente alta para vencer las resistencias a la transferencia de masa con rapidez, pero sí para establecer interacciones adsorbato-adsorbato y generar competencia entre las moléculas de OTC por los sitios de adsorción, por lo que se requiere un mayor tiempo para alcanzar el equilibrio del proceso (420 minutos). La concentración de 20 mg.L<sup>-1</sup> representa un caso especial pues aunque la concentración es baja, el equilibrio se alcanza rápidamente ya que la cantidad de moléculas a adsorber es relativamente baja y no existe competencia entre ellas, permitiendo adsorber la mayor proporción de OTC presente en poco tiempo (360 minutos).

El tiempo de equilibrio de adsorción de OTC depende del material adsorbente utilizado, encontrándose reportes en la literatura de tiempos muy variados como 60 minutos en lodos activados (Mihciokur & Oguz, 2016), 5 horas en microalgas (Santaeufemia et al., 2016), 12 horas en residuos de sauce, 20 horas en carbón activado a partir de tallo de loto (Huang et al., 2011), 24 horas en linter de algodón (Sun et al., 2012), 24 y 72 horas en sedimentos (Jones et al., 2005; Kong et al., 2012).

## 4.9. Modelos cinéticos de adsorción

Los modelos cinéticos de adsorción se han propuesto con la finalidad de entender el mecanismo del proceso global de adsorción. Los datos experimentales obtenidos en el epígrafe 644.8 fueron analizados mediante la aplicación de las ecuaciones no lineales de los modelos indicados en el capítulo 2.4.4 y las funciones de error presentadas en el capítulo 2.4.5.

La **Tabla 10** muestra los ajustes de los modelos cinéticos de Pseudo-primer orden, Pseudo-segundo orden, Bangham, Elovich y Difusión Intrapartícula obtenidos para las cinéticas de 3 a 540 minutos en el rango de concentraciones de 20 a 160 mg.L<sup>-1</sup>.

**Tabla 10.** Parámetros de modelos cinéticos de adsorción para cada concentración

Parámetros	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )							
	20	40	60	80	100	120	140	160
<b>q<sub>e,exp</sub></b>	0,88	1,46	1,75	1,93	2,34	2,67	2,73	2,76
<b>Pseudo-primer orden</b>								
<b>q<sub>e,cal</sub> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	0,79	1,31	1,65	1,68	2,04	2,43	2,44	2,44
<b>k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	0,0238	0,0168	0,0124	0,0350	0,0890	0,0536	0,0781	0,1222
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8582	0,7653	0,7665	0,6531	0,5680	0,7780	0,7012	0,5688
<b>Pseudo-segundo orden</b>								
<b>q<sub>e,cal</sub> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	0,88	1,42	1,81	1,83	2,16	2,62	2,60	2,56
<b>k<sub>2</sub> (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>	0,0407	0,0212	0,0116	0,0277	0,0596	0,0278	0,0413	0,0663
<b>h (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>	0,0312	0,0428	0,0380	0,0929	0,2777	0,1901	0,2788	0,4360
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9346	0,8632	0,8354	0,7924	0,7684	0,8850	0,8528	0,7713
<b>Elovich</b>								
<b>β<sub>E</sub> (g.mg<sup>-1</sup>)</b>	6,4255	4,0435	3,1698	3,4737	3,5358	2,5021	2,7785	3,1817
<b>α<sub>E</sub> (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>	0,0895	0,1414	0,1354	0,3937	2,0241	0,7839	1,5939	4,1837
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9851	0,9590	0,9265	0,9374	0,9587	0,9594	0,9821	0,9673
<b>Bangham</b>								
<b>k<sub>B</sub> (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-α</sup>)</b>	0,1719	0,2618	0,2846	0,4493	0,8073	0,7620	0,9004	1,0647
<b>α<sub>B</sub></b>	0,2698	0,2780	0,2961	0,2379	0,1742	0,2118	0,1857	0,1578
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9751	0,9891	0,9708	0,9752	0,9747	0,9471	0,9825	0,9802
<b>Difusión intrapartícula</b>								
<b>K<sub>I1</sub> (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-0.5</sup>)</b>	0,2303	0,2668	0,2562	0,3570	0,4085	0,7039	0,6222	0,4306
<b>I<sub>1</sub></b>	-0,1131	0,0307	0,1381	0,1573	0,4675	-0,0746	0,2443	0,7576
<b>R<sub>1</sub><sup>2</sup></b>	0,9426	0,9663	0,8159	0,8264	0,8871	0,8405	0,9421	0,9063
<b>K<sub>I2</sub> (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-0.5</sup>)</b>	0,1885	0,4850	0,5957	0,4038	0,4224	0,5715	0,6262	0,4394
<b>I<sub>2</sub></b>	0,0374	-0,6422	-0,8248	0,0658	0,4824	0,2554	0,1123	0,8380
<b>R<sub>2</sub><sup>2</sup></b>	0,9874	0,9874	0,9928	0,9691	0,9691	0,9923	0,9981	0,9721
<b>K<sub>I3</sub> (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-0.5</sup>)</b>	0,0792	0,2525	0,2807	0,2214	0,1274	0,1102	0,1078	0,0710
<b>I<sub>3</sub></b>	0,5001	0,2524	0,4306	0,9113	1,7218	2,1856	2,2439	2,4493
<b>R<sub>3</sub><sup>2</sup></b>	0,9767	0,9704	0,9459	0,9514	0,9086	0,4766	0,4023	0,6871



Para determinar si un modelo se ajusta a los datos experimentales debe considerarse la correlación y el error existente entre los datos experimentales y los datos teóricos, para ello se considerará un ajuste si el  $R^2$  es cercano a 1 y los resultados de las funciones de error son mínimos, además la cercanía de la capacidad de adsorción de equilibrio ( $q_e$ ) prevista por el modelo con la observada en los datos experimentales es fundamental para determinar la validez de un modelo. La Figura 19 muestra los ajustes de cada modelo estudiado con los datos experimentales, para cada concentración. La **Tabla 11** presenta las funciones de error y parámetros estadísticos utilizados para analizar el grado de correlación de los datos experimentales con cada modelo.

**Tabla 11.** Funciones de error de los modelos cinéticos de adsorción.

Modelos cinéticos	Función de error	$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )							
		20	40	60	80	100	120	140	160
<b>Pseudo- primer orden</b>	NSD	28,0719	35,2078	37,8871	29,4981	23,1402	23,9999	20,5376	19,3819
	ARE	17,8641	22,7738	23,1301	20,6108	16,5817	17,3049	15,6340	14,7242
	$X^2$	0,8421	3,7166	6,6265	3,1563	1,3931	1,5366	1,3018	1,0315
	RMSE	0,0931	0,1881	0,2354	0,2827	0,3202	0,3194	0,3339	0,3524
	$R^2$	0,8488	0,7653	0,7665	0,6496	0,5680	0,7780	0,7012	0,5688
<b>Pseudo- segundo orden</b>	NSD	19,7682	26,1246	30,8040	24,2074	17,1499	19,0534	14,8250	14,0497
	ARE	12,0016	16,1874	18,3159	16,6198	12,2885	12,5341	11,0935	10,9409
	$X^2$	0,3057	1,3080	2,7214	1,6118	0,6993	0,7501	0,6187	0,5596
	RMSE	0,0632	0,1436	0,1974	0,2187	0,2345	0,2299	0,2344	0,2591
	$R^2$	0,9346	0,8632	0,8354	0,7924	0,7684	0,8850	0,8528	0,7713
<b>Bangham</b>	NSD	15,2475	6,1295	11,6760	10,4619	5,7387	13,0268	4,4230	4,1446
	ARE	7,8881	4,3104	8,1415	5,2110	3,5219	7,7104	3,3481	3,1211
	$X^2$	0,0577	0,0357	0,1486	0,1091	0,0652	0,2448	0,0503	0,0475
	RMSE	0,0390	0,0406	0,0832	0,0755	0,0774	0,1560	0,0808	0,0763
	$R^2$	0,9751	0,9891	0,9708	0,9752	0,9747	0,9471	0,9825	0,9802
<b>Elovich</b>	NSD	9,1719	13,6683	19,2500	14,8102	7,6639	12,3076	4,9985	5,3529
	ARE	5,1720	8,6644	13,3915	9,1741	4,7102	5,7153	3,4445	3,8380
	$X^2$	0,0469	0,2073	0,4822	0,2942	0,1147	0,2019	0,0596	0,0780
	RMSE	0,0302	0,0787	0,1319	0,1200	0,0990	0,1365	0,0818	0,0980
	$R^2$	0,9851	0,9590	0,9265	0,9374	0,9587	0,9594	0,9821	0,9673
<b>Difusión Intra- partícula</b>	NSD	9,5821	4,4357	8,6062	9,7567	4,9618	11,1439	3,3979	3,8059
	ARE	4,8980	2,5127	4,6891	4,3956	2,6190	4,7864	1,9125	2,3050
	$X^2$	0,0330	0,0140	0,0625	0,0853	0,0463	0,1883	0,0270	0,0343
	RMSE	0,0239	0,0226	0,0517	0,0693	0,0615	0,1284	0,0519	0,0591
	$R^2_1$	0,9426	0,9663	0,8159	0,8264	0,8871	0,8405	0,9421	0,9063
	$R^2_2$	0,9874	0,9874	0,9928	0,9691	0,9691	0,9923	0,9981	0,9721
	$R^2_3$	0,9767	0,9704	0,9459	0,9514	0,9086	0,4766	0,4023	0,6871

Los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden no presentaron un buen ajuste a los datos experimentales, exhibiendo los valores de  $R^2$  más bajos y los valores de error más altos, pues subestiman la capacidad de adsorción de equilibrio, presentando una diferencia significativa entre los valores de capacidad de adsorción experimental ( $q_{e,exp}$ ) experimental y los valores de capacidad de adsorción obtenidos de estos modelos ( $q_{e,cal}$ ) teóricos para todas las concentraciones.

Los modelos de Bangham y Elovich presentaron un buen ajuste a los resultados experimentales, indicando una alta correlación y menor error en la predicción del proceso de adsorción. El buen ajuste observado con el modelo de Bangham indica que el proceso de adsorción ocurre por un mecanismo de difusión en los poros (Naiya et al., 2009), la **Tabla 10** presenta los parámetros de Bangham. La constante de velocidad de Bangham ( $k_B$ ) incrementa con la concentración, mientras que la intensidad de la adsorción ( $\alpha_B$ ) disminuye, lo que se puede observar al obtener tiempos de equilibrio más cortos para mayores concentraciones, debido a una mayor velocidad del proceso.

El ajuste al modelo de Elovich indica la heterogeneidad energética de la superficie de la CCA (Yaneva et al., 2013). El incremento de la concentración muestra una relación inversa con el parámetro  $\beta_E$ , el cual está relacionado con la extensión de cobertura de la superficie de CCA y con la energía de activación necesaria para un proceso de quimisorción. Por lo tanto, la mayor cantidad de moléculas de OTC presentes a elevadas concentraciones ocasionan una saturación del adsorbente reduciendo el número de sitios disponibles para la adsorción. El parámetro  $\alpha$  de Elovich, que indica la velocidad de adsorción del proceso, coincide con la tendencia presentada por la constante de velocidad de Bangham, confirmándose que la velocidad del proceso incrementa con el aumento de la concentración.

El ajuste a los modelos de Bangham y Elovich permiten deducir que el proceso de adsorción de OTC en CCA ocurre por un mecanismo de difusión. Para dilucidar el mecanismo de adsorción se aplicó el modelo de difusión intrapartícula para determinar si esta es la etapa limitante del proceso.

La **Tabla 10** exhibe los parámetros de ajuste al modelo de difusión intrapartícula y la Figura 20 presenta las gráficas de  $q_t$  vs  $t^{0.5}$  para determinar las etapas del proceso.

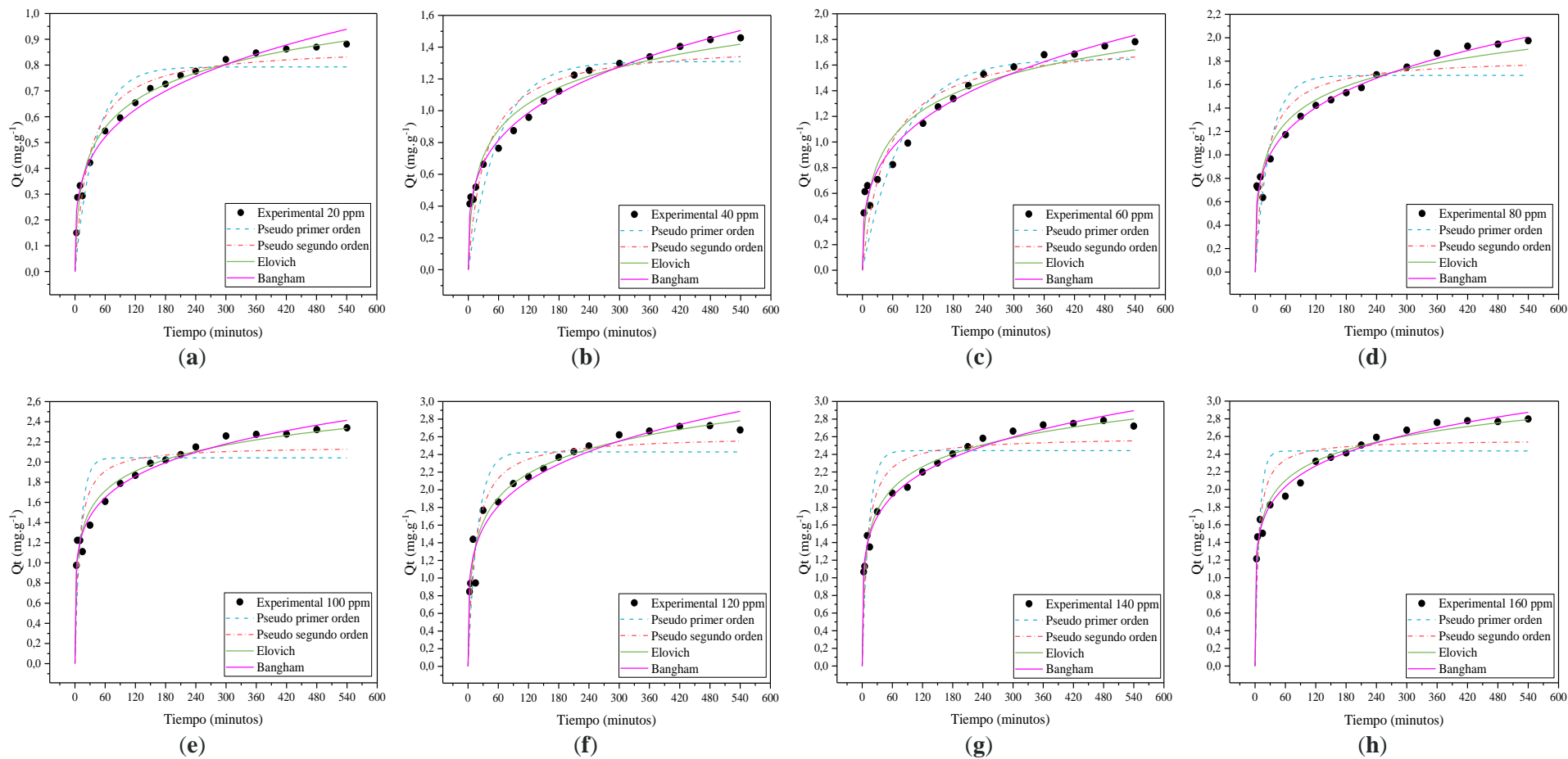


Figura 19. Ajuste de los modelos de Pseudo-primer orden, Pseudo-segundo orden, Elovich y Bangham a los datos cinéticos experimentales ( $m_{ads} = 1,6 \text{ g}$ ;  $V_{sol} = 100 \text{ ml}$ ; Temperatura = 298 K; velocidad de agitación = 300 rpm; pH original). (a)  $C_o = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ; (b)  $C_o = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ ; (c)  $C_o = 60 \text{ mg.L}^{-1}$ ; (d)  $C_o = 80 \text{ mg.L}^{-1}$ ; (e)  $C_o = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ; (f)  $C_o = 120 \text{ mg.L}^{-1}$ ; (g)  $C_o = 140 \text{ mg.L}^{-1}$ ; (h)  $C_o = 160 \text{ mg.L}^{-1}$

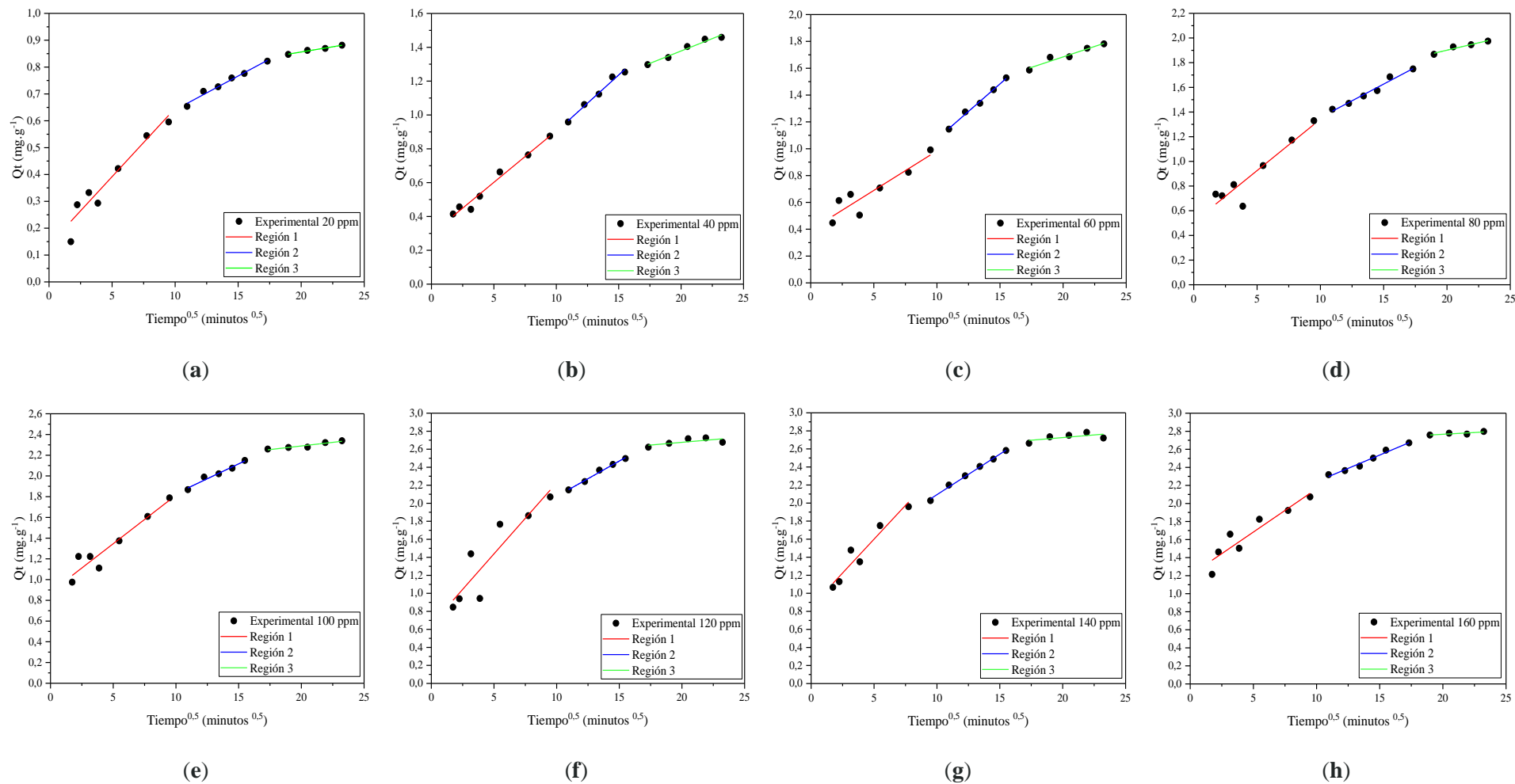


Figura 20. Ajuste del modelo de difusión intrapartícula (Weber-Morris) a los datos cinéticos experimentales ( $m_{ads} = 1,6 \text{ g}$ ;  $V_{sol} = 100 \text{ ml}$ ; Temperatura = 298 K; velocidad de agitación = 300 rpm; pH original). (a)  $C_o = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ; (b)  $C_o = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ ; (c)  $C_o = 60 \text{ mg.L}^{-1}$ ; (d)  $C_o = 80 \text{ mg.L}^{-1}$ ; (e)  $C_o = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ; (f)  $C_o = 120 \text{ mg.L}^{-1}$ ; (g)  $C_o = 140 \text{ mg.L}^{-1}$ ; (h)  $C_o = 160 \text{ mg.L}^{-1}$

El modelo de difusión intrapartícula o modelo de Weber-Morris presentó un buen ajuste a los datos experimentales. Las gráficas de este modelo, para todas las concentraciones estudiadas, presentaron multilinealidad, representada por tres secciones lineales, las cuales ninguna cruzó el origen, lo cual se puede atribuir a la amplia distribución del tamaño de poros de la CCA, lo que ocasiona diferencias de velocidad de transferencia de masa entre la primera y última etapa del proceso. La presencia de varias regiones y la desviación del origen indican que la difusión intrapartícula no es el único mecanismo que gobierna el proceso, sino que existen otros mecanismos ocurriendo simultáneamente. La primera etapa del gráfico, correspondiente a  $K_{I1}$ , muestra una marcada inclinación, y es atribuida a la transferencia de masa desde la fase líquida hacia la superficie del adsorbente (difusión en película) (McKay et al., 1980). La segunda porción, la cual corresponde a  $K_{I2}$ , representa una adsorción gradual de la OTC en CCA, asociada a la difusión en el poro. Por su parte, la última etapa del proceso, representada por la  $K_{I3}$ , la cual es asociada a la difusión superficial, exhibe una recta casi paralela al eje de las x, lo que indica que se ha alcanzado el equilibrio del proceso.

La **Tabla 10** presenta los valores de la constante de difusión  $K_I$  y el intercepto (I) para cada etapa. Mayores valores de la constante de difusión  $K_I$  ilustran una mejor adsorción, relacionada con la afinidad entre las partículas de adsorbato y adsorbente, la disminución de esta constante de una etapa a otra indica la menor participación de la difusión intrapartícula. La mayor constante de difusión se obtuvo en la segunda etapa ( $K_{I1} < K_{I2} > K_{I3}$ ), lo que indica que el proceso de adsorción de OTC en CCA está gobernado principalmente, por un mecanismo de difusión en los poros, lo que coincide con los resultados obtenidos con el modelo de Bangham. A medida que el proceso continúa, los poros de la CCA se saturan y el efecto de la difusión intrapartícula disminuye hasta alcanzar el equilibrio en la tercera etapa, donde se observa una reducción importante de la  $K_I$ . Se observa, además, que la constante de difusividad  $K_I$  incrementa con la concentración, pues mayores concentraciones generan una mayor fuerza difusiva en los poros (N. E. Thompson et al., 2015). Esto se corrobora al observar que la correlación ( $R^2$ ) más alta del modelo con los datos experimentales se presenta justamente para la segunda etapa y la menor correlación se observa en la última etapa para las concentraciones más altas, indicando que la difusión intrapartícula no describe adecuadamente la última etapa del proceso.

La constante  $I$  se asocia al espesor de la película que envuelve el adsorbente y es un indicador de la resistencia a la difusión de película. Cuanto mayor sea el valor de  $I$  mayor será la resistencia generada por la película a la difusión de la OTC hacia la CCA, confiriendo importancia al mecanismo de difusión en la película. Se observa que este parámetro incrementa a lo largo de las etapas y con la concentración, indicando una mayor resistencia a la difusión en película a lo largo del proceso.

El ajuste de los datos experimentales a los modelos de Bangham y Elovich y la multilinealidad presentada por el modelo de Weber-Morris, indican que el proceso de adsorción de OTC en CCA es un proceso controlado por varios mecanismos, que exhiben características de fisorción y quimisorción, los cuales son la difusión en la película en las primeras etapas y la difusión interna en los poros en la segunda etapa, finalizando con una etapa muy rápida de adsorción superficial. Se confirma, además, que el proceso presenta una alta velocidad de adsorción para las primeras etapas, y frente a mayores concentraciones se genera una mayor fuerza de transporte que genera mayores velocidades, alcanzando el equilibrio del proceso más rápido por la saturación de los sitios de adsorción.

## **4.10. Equilibrio de adsorción**

---

Con el fin de determinar las interacciones del proceso de adsorción de OTC sobre CCA se han obtenido las isotermas de adsorción descritas en el epígrafe 2.4.2, las cuales son modelos matemáticos que relacionan la cantidad de OTC retenida en el adsorbente y la cantidad en disolución cuando el proceso alcanza el equilibrio. Los parámetros de los modelos de equilibrio y las consideraciones termodinámicas permiten una interpretación sobre el mecanismo de adsorción, describiendo las características superficiales del material, la afinidad del adsorbente por el adsorbato y las interacciones que existen ambos.

Después de realizar el estudio cinético y determinar el tiempo de equilibrio, se estudiaron las isotermas de equilibrio de adsorción de OTC en CCA para varias concentraciones (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 y 160 mg.L<sup>-1</sup>) a 298, 318 y 328 K, según lo indicado en los epígrafes 3.3.4 y 3.3.4.1.

La Figura 21 muestra la isoterma de adsorción de equilibrio, representada por la capacidad de adsorción de equilibrio ( $q_e$ ) frente a la concentración de equilibrio ( $C_e$ ), para cada concentración inicial y temperatura estudiados.

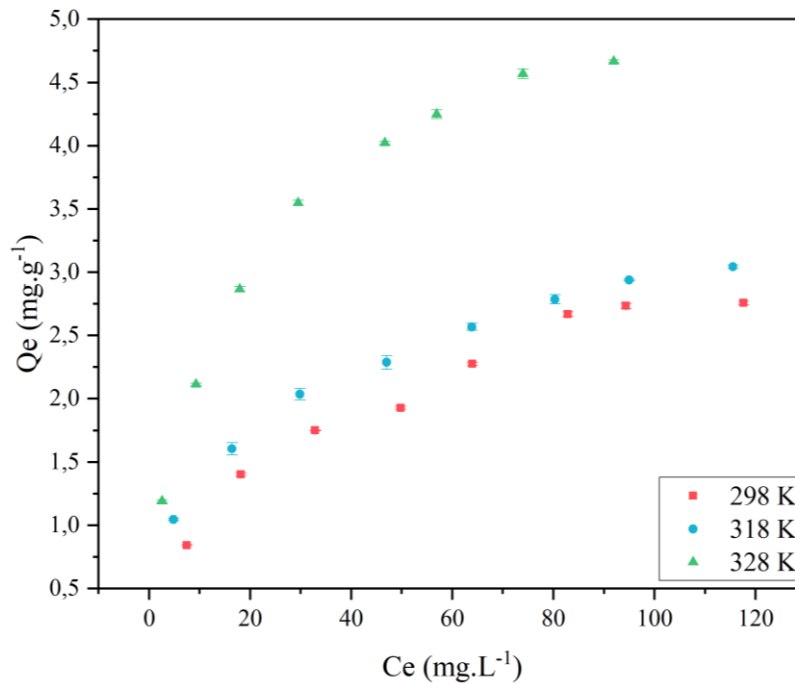


Figura 21. Isotermas de equilibrio de adsorción a diferentes temperaturas para OTC en CCA ( $m_{ads} = 1,6$  g;  $V_{sol} = 100$  ml; velocidad de agitación = 300 rpm; pH original)

La capacidad de adsorción de OTC en CCA presenta una relación directa con la temperatura. El incremento de la temperatura de 298 K a 328 K, favorece el proceso, observándose un aumento en la capacidad de adsorción de 0,8473 a 1,1899 mg.g<sup>-1</sup> y de 2,7579 a 4,6662 mg.g<sup>-1</sup> para las concentraciones de 20 y 160 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente, lo que representa una mejora del 40 al 70% en el proceso de adsorción. El incremento de la temperatura de 298 K a 318 K, sin embargo, representa una mejora de solamente el 10 al 24% en la capacidad de adsorción.

Esto puede deberse a que un mayor suministro de energía puede romper las asociaciones entre las moléculas de OTC y agua (V. C. Srivastava, Swamy, et al., 2006), ocasionando una disminución en la viscosidad de la solución lo que resulta en un aumento en el movimiento y la velocidad de difusión de las moléculas de OTC en la película que envuelve a la CCA, a la vez que se dilatan los poros mejorando la difusión en estos (Crini & Badot, 2008), es decir que el incremento de energía en el proceso es capaz de disminuir las restricciones a la difusión en película y difusión en los poros, además que las moléculas de OTC adquieren mayor energía para establecer interacciones más fuertes con los sitios activos de la CCA (Tavlieva et al., 2015).

Cada isoterma de adsorción experimental fue ajustada a los modelos teóricos de Langmuir, Freundlich, Toth, Dubinin-Radsuhkevich (D-R), Redlich-Petterson (R-P), Sips y Temkin. La Tabla 12 presenta los parámetros obtenidos para cada isoterma, y las Figura 22, Figura 23 y Figura 24 representa el ajuste de los datos predichos teóricamente a los datos experimentales.

**Tabla 12.** Parámetros de modelos de isotermas de adsorción para cada temperatura

Isotermas	Parámetros	Temperatura (K)		
		298	318	328
Langmuir	$Q_{\max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	3,3426	3,4561	5,2863
	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,0336	0,0595	0,0733
	$R_L$	0,58-0,16	0,44-0,09	0,38-0,07
	$R^2$	0,9634	0,9513	0,9841
Freundlich	$K_F$ [(mg.g <sup>-1</sup> ).(L. mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> ]	0,4043	0,6409	1,0266
	1/n	0,4141	0,3325	0,3467
	$R^2$	0,9772	0,9968	0,9807
Toth	$Q_{\max}$	4,7956	5,0690	6,2643
	$K_T$	0,0470	0,1000	0,1002
	n	0,5838	0,5013	0,6830
	$R^2$	0,9769	0,9856	0,9942
Dubinin-Radushkevich	$Q_{\max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	2,2778	2,4782	3,7118
	$B_{DR}$ (mol <sup>2</sup> .kJ <sup>-2</sup> )	10,9926	3,6384	1,4442
	E (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0,21327	0,3707	0,5884
	$R^2$	0,7854	0,7378	0,7576
Redlich-Petterson	$K_{RP}$ (L.g <sup>-1</sup> )	0,3165	0,7194	0,7479
	$\alpha_{RP}$ (L.mg <sup>-1</sup> ) <sup>β</sup>	0,4360	0,7836	0,3486
	$\beta_{RP}$	0,6950	0,7382	0,8074
	$R^2$	0,9805	0,9968	0,9954
Sips	$Q_{\max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	6,6153	6,9424	7,2893
	$K_s$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,0457	0,0778	0,1000
	n	1,6947	2,1299	1,4685
	1/n	0,5901	0,4695	0,6809
	$R^2$	0,9808	0,9977	0,9975
Temkin	$b_T$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	3,3795	4,0833	2,6599
	$K_{Te}$ (L.g <sup>-1</sup> )	0,3731	0,8632	1,0532
	$R^2$	0,9696	0,9831	0,9891



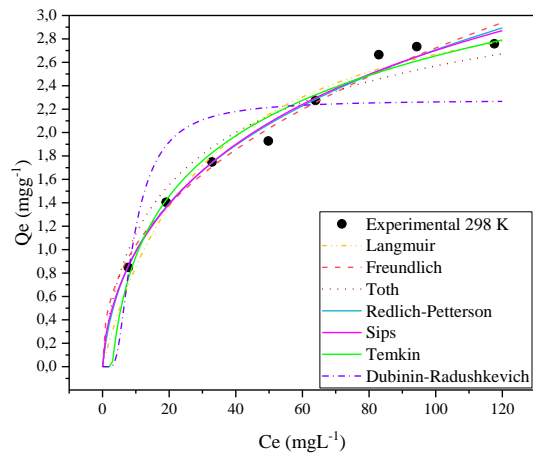


Figura 22. Ajuste de los modelos de Langmuir, Freundlich, Toth, R-P, Sips, Temkin y D-R a los datos experimentales de las isothermas de adsorción ( $m_{ads} = 1,6 \text{ g}$ ;  $V_{sol} = 100 \text{ ml}$ ; Temperatura = 298 K; velocidad de agitación = 300 rpm; pH original)

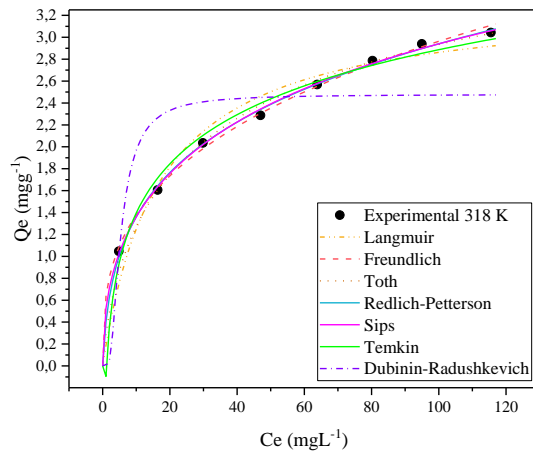


Figura 23. Ajuste de los modelos de Langmuir, Freundlich, Toth, R-P, Sips, Temkin y D-R a los datos experimentales de las isothermas de adsorción ( $m_{ads} = 1,6 \text{ g}$ ;  $V_{sol} = 100 \text{ ml}$ ; Temperatura = 318 K; velocidad de agitación = 300 rpm; pH original)

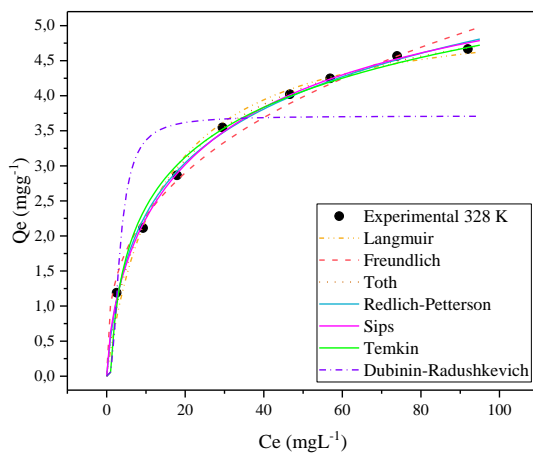


Figura 24. Ajuste de los modelos de Langmuir, Freundlich, Toth, R-P, Sips, Temkin y D-R a los datos experimentales de las isothermas de adsorción ( $m_{ads} = 1,6 \text{ g}$ ;  $V_{sol} = 100 \text{ ml}$ ; Temperatura = 328 K; velocidad de agitación = 300 rpm; pH original)

Para comparar la idoneidad de cada modelo para ajustar los datos experimentales se aplicaron las funciones de error presentadas en la **Tabla 13**.

**Tabla 13.** Funciones de error de los modelos de isotermas de equilibrio de adsorción

Temperatura (K)	Función de error	Isotermas de Adsorción						
		Langmuir	Freundlich	Toth	Dubinin- Radushkevich	Redlich- Petterson	Sips	Temkin
298	NSD	8,9696	5,7873	5,2737	19,9002	4,3712	4,4946	6,7503
	ARE	6,5367	4,6201	4,2386	16,2176	3,3330	3,4943	4,9625
	$\chi^2$	0,0792	0,0371	0,0364	0,5152	0,0286	0,0290	0,0525
	RMSE	0,1437	0,1133	0,1252	0,4289	0,1149	0,1140	0,1310
	R <sup>2</sup>	0,9634	0,9772	0,9769	0,7854	0,9805	0,9808	0,9696
318	NSD	11,6571	1,9748	7,1302	20,1666	2,4848	1,6556	5,7692
	ARE	6,9325	1,5873	3,2996	15,0715	1,7573	1,3497	4,2760
	$\chi^2$	0,1504	0,0050	0,0478	0,5285	0,0064	0,0036	0,0352
	RMSE	0,1659	0,0428	0,0990	0,4584	0,0465	0,0393	0,0979
	R <sup>2</sup>	0,9513	0,9968	0,9856	0,7378	0,9968	0,9977	0,9831
328	NSD	11,6853	8,3290	6,9053	26,5494	4,1063	3,2272	7,3551
	ARE	5,4795	5,5027	3,3771	18,8724	2,9288	2,0579	4,5356
	$\chi^2$	0,1690	0,0790	0,0512	1,1507	0,0219	0,0126	0,0646
	RMSE	0,1699	0,1875	0,1125	0,8236	0,1001	0,0735	0,1408
	R <sup>2</sup>	0,9841	0,9807	0,9942	0,7576	0,9954	0,9975	0,9891

Mediante la representación gráfica de las isotermas, se puede observar que el incremento de temperatura resulta en una mayor eficiencia del proceso, observándose una mejora en la forma de la isoterma hacia una L, lo que indica la adsorción de OTC en poros de menor tamaño. Esto puede ocurrir porque con el aumento de temperatura la velocidad de difusión de las moléculas de OTC aumenta y los poros de CCA se dilatan permitiendo el aprovechamiento de los mesoporos y microporos que a menor temperatura no fue posible aprovechar debido al gran tamaño de la molécula de OTC. Se observa, además, para las isotermas a 318 y 328 K un proceso incompleto, es decir, que al incrementar la temperatura es posible emplear concentraciones más elevadas de OTC.

Los modelos de Langmuir, Freundlich, Toth, Redlich-Petterson, Temkin y Sips presentaron un buen ajuste a los datos experimentales, siendo los modelos de Freundlich, Sips y Redlich-Petterson los que presentaron el mayor grado de correlación y el menor error frente a los datos experimentales, por lo que pueden describir mejor el proceso de adsorción de OTC en CCA. Por su parte, el modelo de Dubinin-Radushkevich fue el único modelo estudiado que no presentó un buen ajuste. Todos los modelos presentaron un mejor ajuste con el incremento de la temperatura.

El adecuado ajuste al modelo de Freundlich indica la heterogeneidad energética de la superficie de CCA, representado por el parámetro  $n$ , el cual además es un indicador de la intensidad de la adsorción. Para todas las temperaturas se reportó un valor de  $1/n$  inferior a 1, lo que indica un proceso favorable y un alto grado de heterogeneidad. Para la temperatura 298 K,  $1/n$  es 0,4193, lo que significa que aproximadamente el 42% de los sitios de adsorción presentan la misma energía mientras que el 58% restante presenta diferentes energías. Al incrementar la temperatura, se observa un incremento en la heterogeneidad energética de los sitios de adsorción, siendo esta de aproximadamente el 66% (Lakshmi et al., 2009). El parámetro  $K_F$  está asociado a la capacidad de adsorción, se observa un crecimiento de  $K_F$  con la temperatura, lo que indica que el proceso se ve favorecido a mayores temperaturas (endotérmico).

Aunque el modelo de Langmuir no es considerado el modelo de mejor ajuste de los datos experimentales, presenta una alta correlación con estos y bajos valores de RMSE y  $\chi^2$ , por lo que es útil para comprender el proceso de adsorción mediante el cálculo de su factor de separación ( $R_L$ ). El  $R_L$ , para todas las temperaturas, disminuyó con el aumento de la concentración. Para todos los casos este parámetro fue menor a 1 y mayor a cero, indicando un proceso favorable, sin embargo, a medida que la concentración aumenta este valor se acerca más a cero, por lo que a mayor temperatura y mayor concentración de OTC la adsorción sobre CCA se vuelve más irreversible. Los procesos de fisisorción son completamente reversibles, mientras que el mayor grado de irreversibilidad se asocia a la presencia de interacciones de tipo químicas, es decir, que el incremento de temperatura favorece los mecanismos de intercambio iónico y complejación entre las moléculas de OTC y la CCA explorados en los apartados anteriores.

Los modelos de Redlich-Petterson y Sips representan una isoterma híbrida entre los modelos de Langmuir y Freundlich. Se observa que la constante de adsorción de Redlich-Petterson  $K_{RP}$  incrementa con la temperatura, indicando un proceso endotérmico, y el parámetro  $\beta$  se acerca más a 1, indicando una tendencia hacia el modelo de Langmuir. La isoterma de Sips exhibe la misma tendencia presentada por el modelo de Redlich-Petterson, pues la constante de Sips  $K_s$  aumenta con la temperatura, indicando que el proceso se favorece con un mayor suministro de energía, y el parámetro  $1/n$  indica la heterogeneidad del adsorbente, la cual representa más del 30% de la superficie, lo cual coincide con lo obtenido mediante el modelo de Freundlich.

Aunque la isoterma de Dubinin-Radushkevich no presentó un buen ajuste a los datos experimentales, puede ser útil para tener una idea de la energía de activación del proceso. Mediante este modelo se encontró que la energía necesaria para la adsorción de una molécula de OTC en CCA es de 0,2069, 0,3707 y 0,5884  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para las temperaturas de 298, 318 y 328 K respectivamente. Esto significa que el proceso requiere poca energía para suceder, por lo que se considera de tipo físico ( $E < 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Por lo tanto, se puede concluir que el proceso de adsorción de OTC en CCA es fuertemente influenciado por la temperatura y sigue un mecanismo híbrido entre Langmuir y Freundlich, que indica la presencia de una superficie energéticamente heterogénea. A bajas temperaturas el proceso presenta más características de Freundlich indicando la predominancia de un proceso físico, sin embargo, el incremento de la temperatura favorece las interacciones adsorbato-adsorbente, observándose una tendencia hacia el modelo de Langmuir que indica la presencia (mínima) de interacciones de tipo química que tienden a la irreversibilidad y un menor grado de heterogeneidad energética en la superficie del adsorbente.

## 4.11. Termodinámica de adsorción

---

A partir de las constantes encontradas con las isotermas de adsorción, y siguiendo lo indicado en el capítulo 3.3.4.2, se aplicó la ecuación de Van't Hoff (Ec. 12) para determinar los parámetros termodinámicos del proceso.

La Tabla 14 presenta los parámetros termodinámicos obtenidos a partir de la constante de equilibrio derivada de los modelos de Langmuir, Sips, Freundlich, y Redlich-Petterson por ser los que presentaron la mejor correlación en la obtención de la constante  $K_c$  y su aplicación en la ecuación de Van't Hoff. Se observa que la mejor correlación la ofrece el modelo de Sips ( $R^2=0.9999$ ) seguido de Langmuir ( $R^2= 0.9959$ ), Freundlich ( $R^2=0,9678$ ) y Redlich-Petterson ( $R^2=0,9279$ ). Los parámetros termodinámicos obtenidos mediante la constante de Langmuir, Redlich-Petterson y Sips son similares tanto en signo como en magnitud, mientras que los valores obtenidos mediante la constante de Freundlich difieren significativamente en las magnitudes obtenidas con los otros dos modelos. Por lo tanto, se considera correcto y se analizarán los parámetros obtenidos por el modelo de Sips por presentar una correlación cercana a 1.

**Tabla 14.** Parámetros termodinámicos para la adsorción de OTC en CCA

Temperatura (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> )
Langmuir ( $R^2=0.9976$ )			
298	-34,0418	21,3500	185,9370
318	-37,8374		
328	-39,5952		
Sips ( $R^2=0.9999$ )			
298	-34,802	21,1703	187,8160
318	-38,5441		
328	-40,4411		
Freundlich ( $R^2=0,9702$ )			
298	-0,6964	52,4474	178,8435
318	-4,9425		
328	-5,8461		
Redlich-Petterson ( $R^2=0,9287$ )			
298	-39,5970	24,7795	216,4083
318	-44,4251		
328	-45,9281		

La Figura 25 muestra la gráfica de la ecuación de Van't Hoff para las constantes de Langmuir, Sips, Redlich-Petterson y Freundlich, reflejando gran semejanza y cercanía entre las tres primeras.

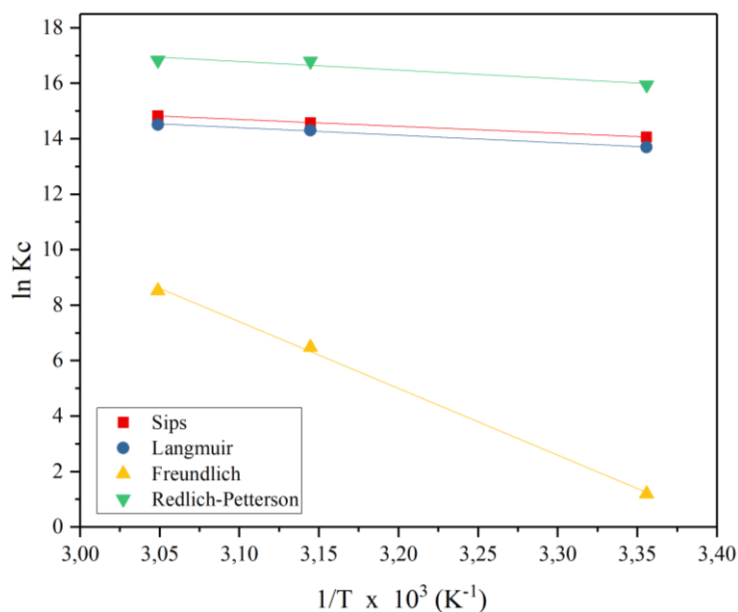


Figura 25. Gráfica de Van't Hoff para la adsorción de OTC en CCA

La variación de entalpía estándar  $\Delta H^\circ$  fue de  $20,55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , lo que indica un proceso endotérmico de tipo físico ( $\Delta H^\circ < 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (Tran et al., 2016). Un mayor suministro de energía es capaz de romper los enlaces adsorbato-disolvente (OTC- $\text{H}_2\text{O}$ ), disminuyendo la viscosidad de la película que rodea al adsorbente y propiciando la difusión del adsorbato hacia el adsorbente. Como se mencionó anteriormente, la temperatura es capaz de dilatar los poros de la CCA permitiendo que las moléculas de gran tamaño de OTC puedan ingresar en estos (Mane et al., 2007). Por lo tanto, el proceso de adsorción de OTC en CCA mejora con el consumo de energía.

Los valores positivos de  $\Delta S^\circ$  reflejan el aumento de la aleatoriedad en la interface líquido sólido en el proceso de adsorción con el aumento de la temperatura, esto otorga un mayor grado de libertad a las especies y estabilidad al proceso, confiriendo mayor irreversibilidad a la adsorción. Se obtuvieron valores negativos de  $\Delta G^\circ$  que disminuyen con el incremento de temperatura, lo que indica un proceso factible y espontáneo que mejora con el suministro de energía al proceso.

## 4.12. Mecanismo de adsorción

---

Después de realizar los estudios que comprenden el proceso de adsorción de OTC en la ceniza de cáscara de arroz, es necesario comprender el mecanismo de acción que posibilita la adsorción.

Varios autores han reportado que los mecanismos por los cuales la oxitetraciclina puede ser adsorbida en un material sólido incluyen interacciones hidrofóbicas, formación de complejos, atracciones electrostáticas, formación de puentes de hidrógeno e intercambio iónico (Huang et al., 2011; Jones et al., 2005; J. Li & Zhang, 2016).

Sin embargo, el mecanismo de adsorción depende de varios parámetros y debe ser analizado para cada caso específico considerando conjuntamente las características del adsorbato y las propiedades del material adsorbente. A continuación, se proponen los mecanismos por los cuales la OTC puede ser adsorbida en las cenizas de cáscara de arroz utilizadas en este trabajo.

La OTC es una molécula anfótera, con varios grupos funcionales ionizables en función del pH, por lo tanto, para la comprensión del mecanismo de adsorción de este compuesto es necesario considerar el pH de la solución. El estudio del mecanismo de acción se realizará para los pH comprendidos entre el  $pK_{a1}$  y  $pK_{a2}$ , por ser el rango de pH que mostró mejores resultados y al cual se realizaron los ensayos de adsorción (pH original 3,60 - 4,60). En este rango de pH, la molécula de OTC se encuentra en su forma zwitterión, es decir que, aunque es eléctricamente neutra, presenta tanto cargas positivas como negativas. En este estado, tanto los grupos presentes en la dicetona fenólica (hidroxilos) como los grupos presentes en el sistema tricarbonil (hidroxilo, carbonilo, amida) pueden establecer interacciones electrostáticas con los grupos funcionales presentes en la superficie de las cenizas (-Si-O-Si, -Si-OH, -Si-H, Si-O, -OH). Estas interacciones pueden ser de tipo catión-anión o por la formación de puentes de hidrógeno.

Puesto que la oxitetraciclina se encuentra en solución acuosa, es necesario considerar el papel del agua en el proceso de adsorción, pues esta es capaz de formar puentes de hidrógeno con los grupos funcionales de la OTC y de la CCA. Por lo tanto, la formación de enlaces de hidrógeno entre la oxitetraciclina en solución acuosa y los silicatos presentes en la CCA puede ocurrir por dos vías:

- Interacción directa  $\rightarrow$  OTC-CCA
- Intermediación de la molécula de agua  $\rightarrow$  OTC-H<sub>2</sub>O-CCA

La Figura 26 presenta la atracción electrostática que ocurre entre los grupos hidroxilos de la dicetona fenólica y el sistema tricarbonil de la OTC, los cuales pueden sufrir una deprotonación en este rango de pH, y los cationes del grupo silano presente en la superficie de la CCA.

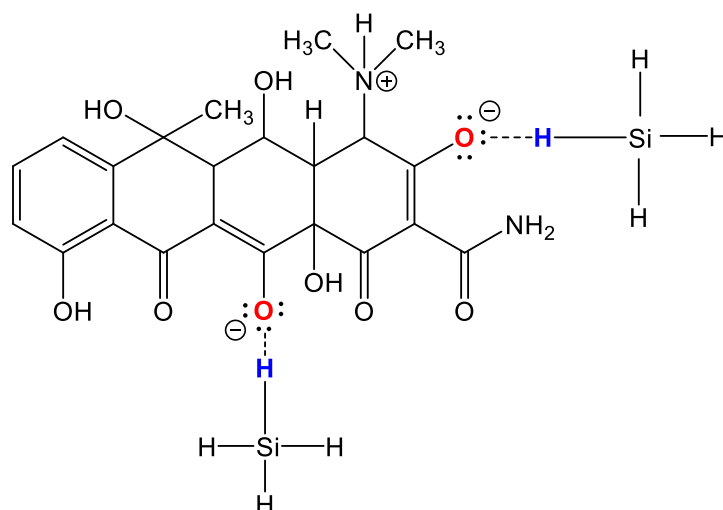


Figura 26, Atracción electrostática entre la OTC y el grupo Si-H presente en las CCA.

La Figura 27a presenta la formación de puentes de hidrógeno por atracciones directas entre los átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo y amida del sistema tricarbonil de la OTC, y los átomos de oxígeno presentes en la superficie de la CCA. En la Figura 27b se muestra los enlaces por puente de hidrógeno formados por intervención de las moléculas de agua. Los grupos hidroxilo y amida del sistema tricarbonil actúan como donadores de hidrógeno, estableciendo enlaces con los átomos de oxígeno de las moléculas de agua, las cuales a su vez son donadoras de hidrógeno para los átomos de oxígeno del siloxano presente en la CCA. Los grupos carbonilo actúan como aceptores de hidrógeno de parte de las moléculas de agua, las cuales donan su otro hidrógeno a la CCA, estableciendo así un enlace OTC – H<sub>2</sub>O – CCA.



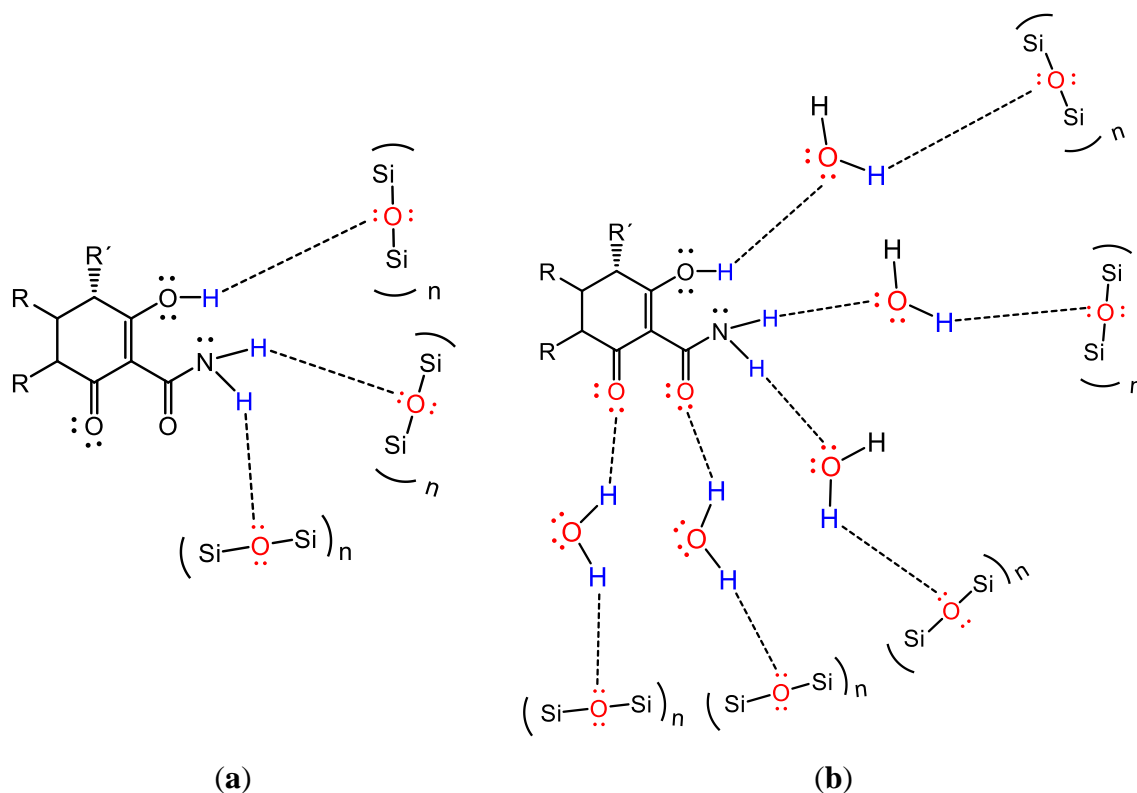


Figura 27. Formación de puentes de hidrógeno **a)** por interacción directa con la CCA, **b)** por intermediación de moléculas de agua

Las moléculas de agua pueden interactuar por sí mismas con la superficie de la CCA, compitiendo con la OTC por los sitios de adsorción. La Figura 28 presenta la formación de enlaces por puentes de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno del agua y los átomos oxígeno presentes en la CCA.

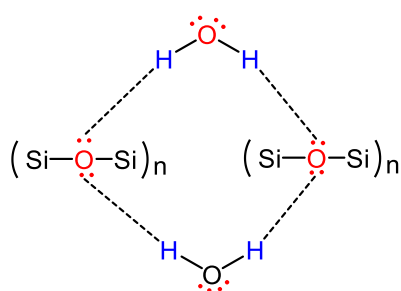


Figura 28. Enlace de hidrógeno entre el agua y los grupos silicatos presentes en la CCA

Como se comprobó con el estudio termodinámico, el suministro de energía al proceso es capaz de romper los enlaces OTC-H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>O-CCA, permitiendo que las moléculas de oxitetraciclina lleguen con más facilidad a la superficie de la CCA, ingresen a los poros y se establezcan interacciones directas entre ambas. Este tipo de enlaces

presentan mayor estabilidad debido a la menor distancia entre los átomos, por lo cual el incremento de la temperatura favorece el proceso de adsorción.

Además de las atracciones electrostáticas, la OTC puede interactuar con la CCA formando pares conjugados. Las interacciones entre sustancias que contienen iones receptores de electrones y sustancias no saturadas que contengan oxígeno ligado covalentemente ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PO}_3^-$ ) se pueden considerar reacciones ácido-base de Lewis. Los silicatos presentes en la CCA pueden comportarse como bases de Lewis y explicar la adsorción de OTC por un mecanismo de reacción ácido-base.

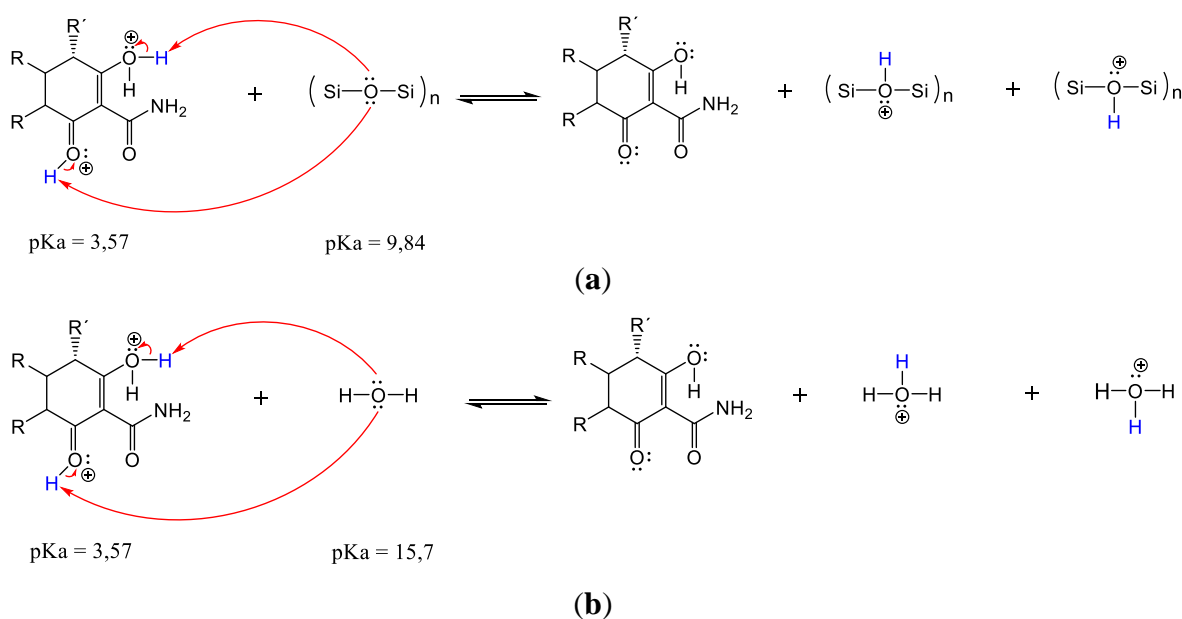


Figura 29. Reacción ácido base de Lewis entre a) OTC y grupo siloxano y b) OTC y agua

Para explicar la adsorción de OTC, presente en solución acuosa, sobre la CCA, según la teoría de ácido-base de Lewis, se presenta en la Figura 29 la porción de la oxitetraciclina correspondiente al sistema tricarbonil, la cual presenta un pKa de 3,57. A ese valor de pKa los grupos carbonilo y alcóxido se encuentran protonados y pueden ser atacados por bases de Lewis como los silicatos y el agua, debido a que tienen un mayor pKa con respecto a la OTC (9,84 (Belton, Deschaume, & Perry, 2012) y 15,7 (Meister, Willeke, Angst, Togni, & Walde, 2014) respectivamente), obteniéndose los pares conjugados correspondientes. Una evidencia de la formación de estas especies conjugadas se puede apreciar en el incremento de las señales del espectro infrarrojo correspondientes a los grupos Si-O-H, C-O-H, Si-O-Si.

## 5. Conclusiones

---

La caracterización físico-química de las cenizas de cáscara de arroz mediante las técnicas de análisis granulométrico, punto de carga cero pHpzc, microscopía electrónica de barrido acoplada a EDX, espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier, fisorción de N<sub>2</sub> y densidad real, permitieron determinar que este es un material compuesto mayoritariamente por óxido de silicio, con una estructura heterogénea mesoporosa. Estas características presentan a las cenizas de cáscara de arroz como un material con potencial adsorbente.

El estudio de la dosis de adsorbente permitió determinar la menor cantidad de ceniza de cáscara de arroz que posibilita la mayor remoción de oxitetraciclina en solución acuosa, de forma que se optimice el proceso de adsorción tanto en eficiencia de remoción como en el uso de recursos.

El comportamiento de la oxitetraciclina en solución acuosa y su interacción con otros compuestos está fuertemente influenciado por el pH de la solución. Mediante el estudio de pH se determinó que el proceso de adsorción de oxitetraciclina en las cenizas de cáscara de arroz empleadas en este trabajo se ve favorecido a valores de pH ácidos. Este estudio permitió establecer el pH original de la solución de OTC como el pH de trabajo por encontrarse cercano al rango óptimo (pH 4 – 6).

Debido a las características de la oxitetraciclina y las propiedades de la ceniza de cáscara de arroz, el mecanismo de adsorción depende del pH de la solución de OTC, siendo posible un mecanismo por interacciones electrostáticas y reacciones ácido-base entre la OTC y los grupos funcionales presentes en las cenizas, para la OTC en su pH original.

La evaluación del efecto de la concentración inicial de oxitetraciclina demostró un incremento en la capacidad de adsorción al incrementar la concentración, lo que se atribuye a un mayor gradiente de concentración, capaz de generar una mayor fuerza de transferencia de masa hacia la ceniza.

El estudio cinético en sistema estático demostró que el equilibrio del proceso de adsorción se alcanza en menor tiempo para las concentraciones superiores a 100 mg.L<sup>-1</sup>

(360 minutos), mientras que para menores concentraciones se requiere más tiempo para alcanzar el equilibrio (420 minutos), siendo el caso de 20 mg.L<sup>-1</sup> una excepción.

La cinética del proceso de adsorción de oxitetraciclina en ceniza de cáscara de arroz puede ser descrita adecuadamente por los modelos de Bangham, Elovich y Weber-Morris. Estos modelos demuestran que el proceso ocurre en tres etapas: (i) la difusión de las moléculas de OTC a través de la película de agua, (ii) difusión de las moléculas de OTC en los poros de la ceniza, siendo esta la etapa que gobierna el proceso global, y (iii) una rápida difusión superficial en la que se alcanza el equilibrio del proceso.

Los modelos de isothermas de adsorción de Sips, Redlich-Petterson y Freundlich son los que mejor representan el equilibrio del proceso de adsorción, indicando la heterogeneidad de las cenizas de cáscara de arroz. El incremento de la temperatura resulta en un aumento en la capacidad de adsorción y un mejor ajuste de los modelos.

El proceso de adsorción de oxitetraciclina en las cenizas de cáscara de arroz es favorecido por el incremento de temperatura, pues esta es capaz de reducir la viscosidad de la solución y dilatar los poros de la ceniza facilitando el movimiento de las moléculas de OTC desde la fase acuosa hacia el interior de los poros.

Los parámetros termodinámicos demuestran que la adsorción de OTC en las cenizas de cáscara de arroz, es un proceso favorable y espontáneo ( $\Delta G^\circ < 0$ ), de naturaleza endotérmica ( $\Delta H^\circ > 0$ ) y presenta un aumento en los grados de libertad y estabilidad con la temperatura ( $\Delta S^\circ > 0$ )

La ceniza de cáscara de arroz se presenta como un buen adsorbente de oxitetraciclina en solución acuosa, siendo capaz de remover altas concentraciones de este compuesto gracias a la afinidad entre sus grupos funcionales. La CCA constituye un material adsorbente de bajo costo y amplia disponibilidad.

## 6. Sugerencias

---

- Realizar el análisis de distribución de poros de la ceniza de cáscara de arroz para determinar el tamaño de los poros presentes.
- Evaluar el efecto de la presencia de interferencias comúnmente presente en efluentes reales de industrias acuícolas o aguas superficiales, como los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  con los cuales la OTC presenta una alta afinidad para la formación de complejos.
- Estudiar el proceso de adsorción de OTC en CCA utilizando efluentes reales.
- Evaluar la adsorción de OTC en CCA en sistema estático multicomponente, en presencia de otros antibióticos pertenecientes a la familia de las tetraciclinas y en presencia de otros compuestos químicos utilizados en la industria acuícola.
- Realizar el estudio y optimización del proceso de adsorción en condiciones dinámicas para sistemas monocomponentes y multicomponentes.

## Bibliografía

---

- Acevedo, B., Barriocanal, C., Lupul, I., & Gryglewicz, G. (2015). Properties and performance of mesoporous activated carbons from scrap tyres, bituminous wastes and coal. *Fuel*, *151*, 83-90. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.010>
- Aharoni, C., Sideman, S., & Hoffer, E. (1979). Adsorption of phosphate ions by collodion-coated alumina. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *29*(7), 404-412.
- Aharoni, C., & Ungarish, M. (1977). Kinetics of activated chemisorption. Part 2.- Theoretical models. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, *73*(0), 456-464. doi:10.1039/F19777300456
- Ahmaruzzaman, M., & Gupta, V. K. (2011). Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *50*(24), 13589-13613.
- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., & Guo, W. (2015). Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. *Science of The Total Environment*, *532*(Supplement C), 112-126. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.130>
- Ahmed, M. J. (2017). Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, *50*, 1-10. doi:<https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.01.004>
- Ahumada-Rudolph, R., Novoa, V., Sáez, K., Martínez, M., Rudolph, A., Torres-Díaz, C., & Becerra, J. (2016). Marine fungi isolated from Chilean fjord sediments can degrade oxytetracycline. *Environmental Monitoring and Assessment*, *188*(8), 468. doi:10.1007/s10661-016-5475-0
- Ali, I., & Aboul-Enein, H. Y. (2005). *Chiral pollutants: distribution, toxicity and analysis by chromatography and capillary electrophoresis*: John Wiley & Sons.
- Ali, I., & Gupta, V. (2007). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature protocols*, *1*(6), 2661-2667.
- Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N., & Alkaim, A. F. (2017). Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, *10*, S3381-S3393. doi:<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>
- Álvarez-Torrellas, S. (2014). *Eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas mediante adsorción en lecho fijo*. (Doctor en Ingeniería Química Tesis Doctoral), Universidad Complutense de Madrid, Madrid. Retrieved from <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=98370>

- Álvarez-Torrellas, S., Rodríguez, A., Ovejero, G., & García, J. (2016). Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. *Chemical Engineering Journal*, 283(Supplement C), 936-947. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.023>
- Arami, M., Limaee, N. Y., & Mahmoodi, N. M. (2008). Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent. *Chemical Engineering Journal*, 139(1), 2-10. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.060>
- Arenas, C. N., Vasco, A., Betancur, M., & Martínez, J. D. (2017). Removal of indigo carmine (IC) from aqueous solution by adsorption through abrasive spherical materials made of rice husk ash (RHA). *Process Safety and Environmental Protection*, 106, 224-238. doi:<https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.01.013>
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, 11. doi:10.1155/2017/3039817
- Balarak, D., & Azarpira, H. (2016). Rice husk as a Biosorbent for Antibiotic Metronidazole Removal: Isotherm Studies and Model validation. *International Journal of ChemTech Research*, 9(7), 566-573.
- Belton, D. J., Deschaume, O., & Perry, C. C. (2012). An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilicification and technological advances. *The Febs Journal*, 279(10), 1710-1720. doi:10.1111/j.1742-4658.2012.08531.x
- Bhowmick, A. C., Rahaman, M. A., Islam, M., Akther, N., Hossain, M. S., & Patwary, M. M. (2015). COMPARATIVE ADSORPTION STUDY ON RICE HUSK AND RICE HUSK ASH BY USING AMARANTHUS GANGETICUS PIGMENTS AS DYE. *European Scientific Journal*, ESJ, 11(21).
- Biggar, J. W., & Cheung, M. W. (1973). Adsorption of Picloram (4-Amino-3,5,6-Trichloropicolinic Acid) on Panoche, Ephrata, and Palouse Soils: A Thermodynamic Approach to the Adsorption Mechanism<sup>1</sup>. *Soil Science Society of America Journal*, 37(6), 863-868. doi:10.2136/sssaj1973.03615995003700060022x
- Blanchard, G., Maunaye, M., & Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*, 18(12), 1501-1507. doi:[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6)
- Borghi, A. A., & Palma, M. S. A. (2014). Tetracycline: production, waste treatment and environmental impact assessment. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 50, 25-40.
- Brouers, F., & Al-Musawi, T. J. (2015). On the optimal use of isotherm models for the characterization of biosorption of lead onto algae. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 46-51. doi:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.054>

- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62(7), 1723-1732. doi:10.1021/ja01864a025
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319. doi:10.1021/ja01269a023
- Can, M. (2015). Studies of the Kinetics for Rhodium Adsorption onto Gallic Acid Derived Polymer: the Application of Nonlinear Regression Analysis. *system*, 10, 11.
- Castillo, B., & González, R. (1996). Protocolo de validación de métodos analíticos para la cuantificación de fármacos. *Revista Cubana de Farmacia*, 30(1), 0-0.
- Castro, M. (2017). Rendimientos de arroz en cáscara primer cuatrimestre 2017. *Dirección de Análisis y Procesamiento de la Información Coordinación General del Sistema de Información Nacional Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca. Quito, Ecuador.*
- Castro, S., Cerda, R., Betanco, N., Canelo, F., López, X., García, A., & Benavente, M. (2013). Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd(II), Ni(II) y Cr(VI) usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre. *Nexo Revista Científica*, 26(02), 56-68.
- Cessa, R. M. A., Celi, L., Vitorino, A. C. T., Novelino, J. O., & Barberis, E. (2009). Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33, 1153-1162.
- Cortés, R. (2007). *Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol.* (Doctor en ingeniería con énfasis en ciencias del agua), Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, Estado de México.
- Costa, E., Calleja, G., & Marijuán, L. (1988). Comparative adsorption of phenol, p-nitrophenol and p-hydroxybenzoic acid on activated carbon. *Adsorption Science & Technology*, 5(3), 213-228.
- Crini, G., & Badot, P.-M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33(4), 399-447. doi:<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>
- Cristiano, E., Hu, Y.-J., Siegfried, M., Kaplan, D., & Nitsche, H. (2011). A comparison of point of zero charge measurement methodology. *Clays and Clay Minerals*, 59(2), 107-115. doi:10.1346/CCMN.2011.0590201
- Chalén, F., Sáenz, J., Cambisaca, M., & Franco, F. (2010). Residuos de Nitrofuranos en tilapia, camarones, harina de pescado y balanceado en Ecuador. *Revista Ciencias del Mar y Limnología*, 4(1), 75-88.
- Chen, Y., Wang, F., Duan, L., Yang, H., & Gao, J. (2016). Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies. *Journal*



*of Molecular Liquids*, 222(Supplement C), 487-494.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.090>

- Cheng, D.-H., Yang, S.-K., Zhao, Y., & Chen, J. (2013). Adsorption Behaviors of Oxytetracycline onto Sediment in the Weihe River, Shaanxi, China. *Journal of Chemistry*, 2013.
- Cheremisinoff, N. P. (2001). *Handbook of water and wastewater treatment technologies*: Butterworth-Heinemann.
- Deokar, S. K., & Mandavgane, S. A. (2015). Rice husk ash for fast removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution. *Adsorption Science & Technology*, 33(5), 429-440.
- Doke, K. M., & Khan, E. M. (2013). Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 12(1), 25-44. doi:10.1007/s11157-012-9273-z
- Dubinin, M. M., & Radushkevich, L. V. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Physical Chemistry Section*, 55, 331-337.
- Eurachem. (1998). The fitness for purpose of analytical methods: A laboratory guide to method validation and related topics. LGC, Teddington, Middlesex, UK.
- FAO. (2018a). FAO Rice Market Monitor. *FAO Rice Market Monitor*, XXI(1), 38. Retrieved from <http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/> doi:19243EN/1/04.18
- FAO. (2018b). Farmed shrimp output increased by about 6 percent in 2017. *Market Reports - GLOBEFISH - Analysis and information on world fish trade*. Retrieved from <http://www.fao.org/in-action/globefish/market-reports/resource-detail/en/c/1136583/>
- Farré, M. I., Pérez, S., Kantiani, L., & Barceló, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(11), 991-1007. doi:<https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.09.010>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2009). Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: A judicious recycling of the colloidal agricultural waste. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1), 39-47. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.09.005>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, 57(385471), 1100-1107.

- García, N. (2014). *Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales*. (Tesis Doctoral), Universidad de Oviedo, Oviedo.
- Georgieva, V. G., Tavlieva, M. P., Genieva, S. D., & Vlaev, L. T. (2015). Adsorption kinetics of Cr(VI) ions from aqueous solutions onto black rice husk ash. *Journal of Molecular Liquids*, 208, 219-226. doi:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.04.047>
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*(0), 3973-3993. doi:10.1039/JR9600003973
- Gómez, C. (2011). *Eliminación de tetraciclinas de las aguas mediante procesos avanzados de oxidación, carbones activados y adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora*. (Doctor en Química), Universidad de Granada, Granada.
- Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., & Lofrano, G. (2012). Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process *Emerging compounds removal from wastewater* (pp. 15-37): Springer.
- Günay, A., Arslankaya, E., & Tosun, İ. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of hazardous materials*, 146(1), 362-371. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.034>
- Gupta, V., Carrott, P., Ribeiro Carrott, M., & Suhas. (2009). Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(10), 783-842.
- Hadipramana, J., Riza, F. V., Rahman, I. A., Loon, L. Y., Adnan, S. H., & Zaidi, A. M. A. (2016). Pozzolanic Characterization Of Waste Rice Husk Ash (RHA) From Muar, Malaysia. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 160(1), 012066.
- Halling-Sørensen, B., Sengeløv, G., & Tjørnelund, J. (2002). Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 42(3), 263-271. doi:10.1007/s00244-001-0017-2
- Hill, C. G., & Root, T. W. (2014). *Introduction to chemical engineering kinetics and reactor design*: John Wiley & Sons.
- Ho, Y. S. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), 171-177.
- Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials*, 136(3), 681-689. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>

- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332-340. doi:<https://doi.org/10.1205/095758298529696>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. doi:[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Ho, Y. S., Porter, J. F., & McKay, G. (2002). Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. *Water, Air, and Soil Pollution*, 141(1), 1-33. doi:10.1023/A:1021304828010
- Ho, Y. S., Wase, D. A. J., & Forster, C. F. (1996). Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption by Sphagnum Moss Peat. *Environmental Technology*, 17(1), 71-77. doi:10.1080/09593331708616362
- Huang, L., Sun, Y., Wang, W., Yue, Q., & Yang, T. (2011). Comparative study on characterization of activated carbons prepared by microwave and conventional heating methods and application in removal of oxytetracycline (OTC). *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1446-1453. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.041>
- Igwe, J. C., & Abia, A. A. (2007). Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. *Eclética Química*, 32, 33-42.
- Inyinbor, A. A., Adekola, F. A., & Olatunji, G. A. (2016). Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookeri* fruit epicarp. *Water Resources and Industry*, 15, 14-27. doi:<https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.06.001>
- ISO. (1990). SO 8466-1:1990 Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization.
- ISO. (2011). ISO 8466-2:2001 Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization.
- ISO. (2017). ISO/IEC 17025:2017 - General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization.
- Israel, U., & Eduok, U. (2012). Biosorption of zinc from aqueous solution using coconut (*Cocos nucifera* L) coir dust. *Archives of Applied Science Research*, 4(2), 809-819.
- Jiao, S., Zheng, S., Yin, D., Wang, L., & Chen, L. (2008). Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation

- process. *Journal of Environmental Sciences*, 20(7), 806-813.  
doi:[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62130-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62130-0)
- Jones, A. D., Bruland, G. L., Agrawal, S. G., & Vasudevan, D. (2005). Factors influencing the sorption of oxytetracycline to soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(4), 761-770. doi:10.1897/04-037R.1
- Jossens, L., Prausnitz, J. M., Fritz, W., Schlünder, E. U., & Myers, A. L. (1978). Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Science*, 33(8), 1097-1106.  
doi:[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)85015-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(78)85015-5)
- Kang, H.-J., Lim, M.-Y., & Kwon, J.-H. (2012). Effects of adsorption onto silica sand particles on the hydrolysis of tetracycline antibiotics. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(7), 1853-1859. doi:10.1039/C2EM10961A
- Khan, A. A., & Singh, R. P. (1987). Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> forms. *Colloids and Surfaces*, 24(1), 33-42.  
doi:[https://doi.org/10.1016/0166-6622\(87\)80259-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(87)80259-7)
- Khan, T., Chaudhuri, M., Hasnain Isa, M., & Bin Abdul Hamid, A. Z. (2013). Use of Incinerated Rice Husk for Adsorption of Reactive Dye from Aqueous Solution. *Journal of Energy Technologies & Policy*, 3(11), 234 - 239.
- Kong, W., Li, C., Dolhi, J. M., Li, S., He, J., & Qiao, M. (2012). Characteristics of oxytetracycline sorption and potential bioavailability in soils with various physical–chemical properties. *Chemosphere*, 87(5), 542-548.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.062>
- Králík, M. (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, 68(12), 1625-1638. doi:10.2478/s11696-014-0624-9
- Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- Lakshmi, U. R., Srivastava, V. C., Mall, I. D., & Lataye, D. H. (2009). Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal of Environmental Management*, 90(2), 710-720.  
doi:10.1016/j.jenvman.2008.01.002
- Langmuir, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403. doi:10.1021/ja02242a004
- 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*, 109, 495-504.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>
- Leal, J. F. (2017). *Fotodegradação de contaminantes como meio de remediação de águas de aquacultura*. (Doutor em Química), Universidade de Aveiro, Aveiro.

- LeVan, D. M., Carta, G., & Yon, C. M. (1997). Adsorption and ion exchange *In R. D. Perry, & D. W. Green (Eds.), Perry's chemical engineers' handbook* (7th ed.). New York, NY, USA: McGraw-Hill.
- Li, J., & Zhang, H. (2016). Adsorption-desorption of oxytetracycline on marine sediments: Kinetics and influencing factors. *Chemosphere*, *164*, 156-163. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.100>
- Li, K., Yediler, A., Yang, M., Schulte-Hostede, S., & Wong, M. H. (2008). Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. *Chemosphere*, *72*(3), 473-478. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.008>
- Li, R., Jia, Y., Wu, J., & Zhen, Q. (2015). Photocatalytic degradation and pathway of oxytetracycline in aqueous solution by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanopowder. *Rsc Advances*, *5*(51), 40764-40771.
- Líderes. (2014). La industria nacional de camarón reflató con fuerza. *Revista Líderes*. Retrieved from <http://www.revistalideres.ec/lideres/industria-nacional-camaron-refloto-fuerza.html>
- Liu, J., Sun, Q., Zhang, C., Li, H., Song, W., Zhang, N., & Jia, X. (2016). Removal of typical antibiotics in the advanced treatment process of productive drinking water. *Desalination and Water Treatment*, *57*(24), 11386-11391. doi:10.1080/19443994.2015.1040848
- Loftin, K. A., Adams, C. D., Meyer, M. T., & Surampalli, R. (2008). Effects of ionic strength, temperature, and pH on degradation of selected antibiotics. *Journal of environmental quality*, *37*(2), 378-386.
- Luís, P. (2009). *Remoção de cor em efluentes têxteis por adsorção em materiais inorgânicos de origem natural*. (Mestre em Engenharia do Ambiente), Universidade do Porto, Porto.
- Lundelius, E. F. (1920). Adsorption and solubility. *Kolloid-Zeitschrift*, *26*, 145-151.
- MAGAP. (2018). *Rendimientos de arroz en cáscara - compilado 2017*. Quito: Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuicultura y Pesca Retrieved from [http://sipa.agricultura.gob.ec/index.php/biblioteca\\_general](http://sipa.agricultura.gob.ec/index.php/biblioteca_general).
- Malakootian, M., Bahraini, S., & Zarrabi, M. (2016). Removal of tetracycline antibiotic from aqueous solutions using modified pumice with magnesium chloride. *Jentashapir J. Health Res.*, e37583.
- Mane, V. S., Deo Mall, I., & Chandra Srivastava, V. (2007). Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, *84*(4), 390-400. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.06.024>

- Mateos, A. (2016). *Farmacocinética de oxitetraciclina en dosificación oral múltiple en cerdos. Análisis PK-PD* (Tesis Doctoral), Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- Mateos, M. M. (2012). Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes. *Departamento de Ingeniería Química I, Universidad Complutense de Madrid, Madrid*.
- McKay, G., Otterburn, M. S., & Sweeney, A. G. (1980). The removal of colour from effluent using various adsorbents—III. Silica: Rate processes. *Water Research*, *14*(1), 15-20. doi:[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90037-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90037-8)
- Meister, E. C., Willeke, M., Angst, W., Togni, A., & Walde, P. (2014). Confusing Quantitative Descriptions of Brønsted–Lowry Acid–Base Equilibria in Chemistry Textbooks—A Critical Review and Clarifications for Chemical Educators. *Helvetica Chimica Acta*, *97*(1), 1-31.
- Mendoza, M. (2017, 11 de diciembre de 2017). El camarón se consolida como el principal producto de exportación. *Revista Líderes*.
- Mihciokur, H., & Oguz, M. (2016). Removal of oxytetracycline and determining its biosorption properties on aerobic granular sludge. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, *46*(Supplement C), 174-182. doi:<https://doi.org/10.1016/j.etap.2016.07.017>
- Monteros, A., Sumba, E., & Salvador, S. (2014). Productividad agrícola en el Ecuador. *Quito: MAGAP*.
- Morillas, P. P., Terra, A. I., Uribe, C., Mastromonaco, G., Prieto, J. L., & Torres, M. (2016). Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos - Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1a ed.): Eurolab España.
- Mukoko, T., Mupa, M., Guyo, U., & Dziike, F. (2015). Preparation of rice hull activated carbon for the removal of selected pharmaceutical waste compounds in hospital effluent.
- Naeem, A., Westerhoff, P., & Mustafa, S. (2007). Vanadium removal by metal (hydr)oxide adsorbents. *Water Research*, *41*(7), 1596-1602. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.002>
- Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K., Mandal, S., & Das, S. K. (2009). The sorption of lead(II) ions on rice husk ash. *Journal of hazardous materials*, *163*(2), 1254-1264. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.119>
- Napoleão, D. C. (2015). *AVALIAÇÃO E TRATAMENTO DE FÁRMACOS ORIUNDOS DE DIFERENTES ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE EFLUENTES EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS* (Doutor em Engenharia Química Tese de doutorado), Universidade Federal de Pernambuco.

- Nazari, G., Abolghasemi, H., Esmaili, M., & Sadeghi Pouya, E. (2016). Aqueous phase adsorption of cephalexin by walnut shell-based activated carbon: A fixed-bed column study. *Applied Surface Science*, 375, 144-153. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.096>
- NCBI. (2018). Compound Summary for CID 54680782. Retrieved June 16, 2018, from National Center for Biotechnology Information <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/54680782>
- Noor, S., & Rohasliney, H. (2012). Rice husk as biosorbent: A review. *Health and the Environment Journal*, 3(1), 89-95.
- Nur Firdaus, M. Y., Osman, H., Metselaar, H. S. C., & Rozyanty, A. R. (2016). *Preparation and Characterization of Active SiO<sub>2</sub> from Cymbopogon citratus Ash Calcined at Different Temperature* (Vol. 11).
- Orts, M., Campos, B., Picó, M., & Gozalbo, A. (1993). Métodos de análisis granulométrico: Aplicación al control de la granulometría de materias primas (I). *Técnica Cerámica*(210), 19-23.
- Parab, H., Sudersanan, M., Shenoy, N., Pathare, T., & Vaze, B. (2009). Use of Agro-Industrial Wastes for Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 37(12), 963-969. doi:10.1002/clen.200900158
- Park, B.-D., Wi, S. G., Lee, K. H., Singh, A. P., Yoon, T.-H., & Kim, Y. S. (2003). Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques. *Biomass and Bioenergy*, 25(3), 319-327. doi:[https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(03\)00014-X](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(03)00014-X)
- Parolo, M. E. (2010). *Minerales arcillos de la norpatagonia argentina en la retención de compuestos orgánicos que impactan la salud humana y el medio ambiente*. (Doctor en Química), Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.
- Pinzón-Bedoya, M. L., & Vera Villamizar, L. E. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *DYNA*, 76, 95-106.
- Podder, M. S., & Majumder, C. B. (2015). Removal of arsenic by a *Bacillus arsenicus* biofilm supported on GAC/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite. *Groundwater for Sustainable Development*, 1(1), 105-128. doi:<https://doi.org/10.1016/j.gsd.2015.11.002>
- Pode, R. (2016). Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53(Supplement C), 1468-1485. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.051>
- Priya, S., & Radha, K. (2015). Equilibrium, isotherm, kinetic and thermodynamic adsorption studies of tetracycline hydrochloride onto commercial grade granular activated carbon. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci*, 7(1), 42-51.
- Priya, S., & Radha, K. (2017). A Review on the Adsorption Studies of Tetracycline onto Various Types of Adsorbents. *Chemical Engineering Communications*, 204(8), 821-839. doi:10.1080/00986445.2015.1065820

- Pro, F. (2016). *Valoración de efectos ecotoxicológicos de oxitetraciclina en organismos terrestres y acuáticos mediante el empleo de sistemas multi-especie en suelo (MS3)*. (Tesis Doctoral), Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- Productor, E. (2018, 1 de marzo de 2018). Exportación de camarón ecuatoriano crece en mercado surcoreano en el 2018. Retrieved from <https://elproductor.com/noticias/exportacion-de-camaron-ecuadoriano-crece-en-mercado-surcoreano-en-el-2018/>
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m., & Zhang, Q.-x. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 10(5), 716-724. doi:10.1631/jzus.A0820524
- Ramos, J. M. (2010). *studio del proceso de biosorción de colorantes sobre Borra (Cuncho) de café*. (Maestría Maestría En Ciencias - Química), Universidad Nacional de Colombia, repositorioun:3812. Retrieved from <http://bdigital.unal.edu.co/3812/>
- Ratasuk, N., Boonsaner, M., & Hawker, D. W. (2012). Effect of temperature, pH and illumination on abiotic degradation of oxytetracycline in sterilized swine manure. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47(11), 1687-1694.
- Redlich, O., & Peterson, D. L. (1959). A Useful Adsorption Isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(6), 1024-1024. doi:10.1021/j150576a611
- Rivera-Utrilla, J., Gómez-Pacheco, C. V., Sánchez-Polo, M., López-Peñalver, J. J., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 131, 16-24. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.09.024>
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268-1287. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>
- Rodríguez-Díaz, J. M. (2013). *Caracterização e avaliação das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente na remoção dos íons Cd(II), Ni(II) e Zn(II) de soluções aquosas*. (Doutor em Química Analítica), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, Brasil.
- Rodríguez-Díaz, J. M., García, J. O. P., Sánchez, L. R. B., da Silva, M. G. C., da Silva, V. L., & Arteaga-Pérez, L. E. (2015). Comprehensive Characterization of Sugarcane Bagasse Ash for Its Use as an Adsorbent. *BioEnergy Research*, 8(4), 1885-1895. doi:10.1007/s12155-015-9646-6
- Roginsky, S., & Zeldovich, Y. B. (1934). The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. *Acta Phys. Chem. USSR*, 1, 554.



- Santaefemia, S., Torres, E., Mera, R., & Abalde, J. (2016). Bioremediation of oxytetracycline in seawater by living and dead biomass of the microalga *Phaeodactylum tricornutum*. *Journal of hazardous materials*, 320, 315-325.
- Santiago, M. L., Espinosa, A., & Bermúdez, M. d. C. (2009). Uso de antibióticos en la camaronicultura. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 40(3).
- Santos, L. S. P. (2013). *Estudo de sorventes para remoção de corante reativo das águas residuais da Indústria de Curtumes*. (Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente Dissertações de Mestrado), Instituto Politécnico de Leiria, <http://hdl.handle.net/10400.8/1241>. Retrieved from <http://hdl.handle.net/10400.8/1241>
- Schmidt, L. J., Gaikowski, M. P., Gingerich, W. H., Dawson, V. K., & Schreier, T. M. (2007). An environmental assessment of the proposed use of oxytetracycline-medicated feed in freshwater aquaculture. *US Geological Survey, Biological Resources Division*.
- Sen, T. K. (2017). *Air, Gas, and Water Pollution Control Using Industrial and Agricultural Solid Wastes Adsorbents*: CRC Press.
- Serrano, D. (2018, 30 de marzo de 2018 15:34). La economía de Ecuador creció 3% en el 2017. *El Comercio* Retrieved from <http://www.elcomercio.com/actualidad/negocios-economia-crecimiento-ecuador-dinamismo.html>
- Simonin, J.-P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254-263. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>
- Sing, K. S., Everett, D. H., Haul, R. A., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619. doi:<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Sips, R. (1948a). Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *J. Chem. Phys*, 16(429), 490-495.
- Sips, R. (1948b). On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16(5), 490-495.
- Song, X., Liu, D., & Zhao, L. (2017). Adsorption mechanisms and impact factors of oxytetracycline on activated sludge. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 59(1), 012068.
- Sosa Pacheco, D., Escobar Medina, A., & Faure, R. (2013). Empleo de la oxitetraciclina en el cultivo del camarón con énfasis en la especie *Litopenaeus vannamei* y alternativas que favorecen la disminución o sustitución de su aplicación. *REDVET. Revista Electrónica de Veterinaria*, 14(7).

- Srivastava, S., & Goyal, P. (2010). *Novel biomaterials: decontamination of toxic metals from wastewater*: Springer Science & Business Media.
- Srivastava, V. C., Mall, I. D., & Mishra, I. M. (2006). Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *Journal of hazardous materials*, 134(1), 257-267. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.052>
- Srivastava, V. C., Swamy, M. M., Mall, I. D., Prasad, B., & Mishra, I. M. (2006). Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, 272(1-2), 89-104.
- Stoskopf, M. K. (2000). The kinetics of oxytetracycline degradation in deionized water under varying temperature, pH, light, substrate, and organic matter. *Journal of Aquatic Animal Health*, 12(3), 246-253.
- Summers, R. S., Knappe, D. R., & Snoeyink, V. L. (2011). Adsorption of organic compounds by activated carbon. *Water quality and treatment: A handbook on drinking water, 6th Edition*. Edited by JK Edzwald. McGraw-Hill.
- Sun, Y., Yue, Q., Gao, B., Li, Q., Huang, L., Yao, F., & Xu, X. (2012). Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused NaOH activation and its application for oxytetracycline (OTC) adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 368(1), 521-527. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.067>
- Suzuki, M. (1990). *Adsorption engineering*. Tokyo; Amsterdam; New York: Kodansha ; Elsevier.
- Tahar, A., Choubert, J.-M., & Coquery, M. (2013). Xenobiotics removal by adsorption in the context of tertiary treatment: a mini review. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(8), 5085-5095. doi:10.1007/s11356-013-1754-2
- 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*, 74, 25-48. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>
- Tavlieva, M. P., Genieva, S. D., Georgieva, V. G., & Vlaev, L. T. (2015). Thermodynamics and kinetics of the removal of manganese (II) ions from aqueous solutions by white rice husk ash. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 938-947.
- Temkin, M. I., & Pyzhev, V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Physicochimica URSS*(12), 217-222.
- Thompson, M., Ellison Stephen, L. R., & Wood, R. (2002). Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report) *Pure and Applied Chemistry* (Vol. 74, pp. 835).
- Thompson, N. E., Emmanuel, G. C., George, N. I., & Adamu, I. K. (2015). Modelling of the kinetic and equilibrium sorption behaviour of crude oil on HDTMAB modified

- nigerian nanoclays. *International Journal of Scientific & Technology Research*, 4(2), 106-114.
- Toth, J. (1971). State Equation of the Solid-Gas Interface Layers. *Acta Chim. Hung.*, 69, 311-328.
- Tran, H. N., You, S.-J., & Chao, H.-P. (2016). Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2671-2682. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>
- Tran, H. N., You, S.-J., Hosseini-Bandegharaei, A., & Chao, H.-P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88-116. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- Universo, E. (2018, Miércoles, 21 de Febrero, 2018 - 00h08). Camarón ya superó al banano en exportación *El Universo*. Retrieved from <https://www.eluniverso.com/noticias/2018/02/21/nota/6632644/camaron-ya-supero-banano-exportacion>
- USP. (2007). United States Pharmacopeia and National Formulary (USP 30 - NF 25). Twinbrook Parkway, Rockville, MD: United States: The United States Pharmacopeial Convention.
- USP. (2017). Validation of Compendial Methods *United States Pharmacopeia 40 - National Formulary 35*. Twinbrook Parkway, Rockville, MD: United States: The United States Pharmacopeial Convention.
- Uyaguari, M., Sotomayor, M., & Montoya, N. (2003). Acumulacion de antibioticos y su efecto sobre la comunidad bacteriana presente en sedimentos de piscinas camaroneras.
- Vallejo-Burgos, F. (2008). Modelos de cálculo para distribución de tamaños de poros mediante adsorción de gases. Concepción, Chile.
- Vásquez, N. (2017). *Determinación de oxitetraciclina en muestras de miel de abejas de explotaciones apícolas de la provincia de Pichincha-Ecuador, mediante la técnica ELISA*. (Médico Veterinario Zootecnista Tesis de Grado), Universidad Central del Ecuador, Quito.
- Vijayakumar, G., Tamilarasan, R., & Dharmendirakumar, M. (2012). Adsorption, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. *J. Mater. Environ. Sci*, 3(1), 157-170.
- Viveros, D. (2017). Nueva planta para alimento de camarón. *Revista Líderes*. Retrieved from <http://www.revistalideres.ec/lideres/nueva-planta-alimento-camaron-estrategias.html>

- Wang, D., Xu, H., Yang, S., Wang, W., & Wang, Y. (2018). Adsorption Property and Mechanism of Oxytetracycline onto Willow Residues. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(1), 8.
- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, C., Li, Y., & Zhang, C. (2010). Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 254(1), 68-74. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.012>
- Weber, W. J. (1972). *Physicochemical processes for water quality control*: Wiley Interscience.
- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60.
- Weber, W. J., & Smith, E. H. (1987). Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental science & technology*, 21(11), 1040-1050. doi:10.1021/es00164a002
- Wu, F.-C., Tseng, R.-L., & Juang, R.-S. (2009a). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150(2), 366-373. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>
- Wu, F.-C., Tseng, R.-L., & Juang, R.-S. (2009b). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 153(1), 1-8. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.042>
- Xuan, R., Arisi, L., Wang, Q., Yates, S. R., & Biswas, K. C. (2009). Hydrolysis and photolysis of oxytetracycline in aqueous solution. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 45(1), 73-81.
- Yalap Keziban, S., & Balcioglu Isil, A. (2009). Effects of Inorganic Anions and Humic Acid on the Photocatalytic and Ozone Oxidation of Oxytetracycline in Aqueous Solution *Journal of Advanced Oxidation Technologies* (Vol. 12, pp. 134).
- Yalkowsky, S. H., He, Y., & Jain, P. (2016). *Handbook of aqueous solubility data*: CRC press.
- Yaneva, Z., Koumanova, B., & Allen, S. (2013). Applicability comparison of different kinetic/diffusion models for 4-nitrophenol sorption on Rhizopus oryzae dead biomass. *Bulgarian Chemical Communications*, 45(2), 161-168.
- Yonge, D. R., & Keinath, T. M. (1986). The Effects of Non-Ideal Competition on Multi-Component Adsorption Equilibria. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 58(1), 77-81.
- Yousef, R. I., El-Eswed, B., & Al-Muhtaseb, A. a. H. (2011). Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1143-1149. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.012>

- Yu, F., Li, Y., Han, S., & Ma, J. (2016). Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere*, 153(Supplement C), 365-385. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.083>
- Zhang, X., Guo, W., Ngo, H. H., Wen, H., Li, N., & Wu, W. (2016). Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water. *Journal of Environmental Management*, 172(Supplement C), 193-200. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.02.038>
- Zhang, Y., Cai, X., Xiong, W., Jiang, H., Zhao, H., Yang, X., . . . Chen, J. (2014). Molecular Insights into the pH-Dependent Adsorption and Removal of Ionizable Antibiotic Oxytetracycline by Adsorbent Cyclodextrin Polymers. *PloS one*, 9(1), e86228. doi:10.1371/journal.pone.0086228
- Zhao, Y., Gu, X., Li, S., Han, R., & Wang, G. (2015). Insights into tetracycline adsorption onto kaolinite and montmorillonite: experiments and modeling. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(21), 17031-17040. doi:10.1007/s11356-015-4839-2
- Zhou, X., & Zhou, X. (2014). The Unit Problem in the Thermodynamic Calculation of Adsorption Using the Langmuir Equation. *Chemical Engineering Communications*, 201(11), 1459-1467. doi:10.1080/00986445.2013.818541
- Zhu, Q., Moggridge, G. D., & D'Agostino, C. (2016). Adsorption of pyridine from aqueous solutions by polymeric adsorbents MN 200 and MN 500. Part 2: Kinetics and diffusion analysis. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1223-1233.

*Esta página fue intencionalmente dejada en blanco*

# Anexo I

---

En este anexo se definen los parámetros de desempeño evaluados para la validación del método analítico que permite cuantificar la oxitetraciclina presente en soluciones acuosas, se describe la metodología experimental realizada y se presentan y discuten los resultados obtenidos para los parámetros de validación del método analítico

## I. Validación del Método Analítico

---

El desempeño de un método analítico y la incertidumbre de sus resultados deben ser evaluados mediante parámetros de validación, para garantizar que los resultados obtenidos sean lo suficientemente fiables para que cualquier decisión basada en él pueda ser tomada con confianza (Morillas et al., 2016). La validación de un método analítico es un proceso para la obtención de pruebas documentadas, mediante estudios sistemáticos de laboratorio, que permite demostrar que las características de desempeño del método cumplen los requisitos para las aplicaciones analíticas previstas, es decir, que es lo suficientemente fiable y reproducible en los intervalos previstos; la validación del método permite conocer las características del método y otorga un alto grado de confianza en los resultados obtenidos (Eurachem, 1998; USP, 2017).

La validación de los métodos analíticos implica la demostración de las fuentes de variabilidad y error en cada procedimiento, ya sea de calibración de equipos o en el análisis de muestras efectuado. Según la ISO 17025 (2017), validar un procedimiento es confirmar, mediante pruebas y evidencias objetivas, que determinados requisitos se cumplen para un determinado fin; la validación se fundamenta en la determinación de diversos parámetros que son pertinentes según la categoría a la que pertenezca el método analítico (Castillo & González, 1996). Dentro de los diversos parámetros empleados en el proceso de validación, destacan la linealidad, precisión y límites de detección y cuantificación

# I.1. Parámetros para la Validación del Método Analítico

## I.1.1. Linealidad e intervalo lineal

La linealidad representa la capacidad del método analítico de proporcionar resultados directamente proporcionales a la concentración de la sustancia en análisis dentro de un intervalo determinado (Santos, 2013).

La linealidad se puede establecer de forma visual, mediante la inspección del gráfico de respuesta en función de la concentración de analito. La inspección visual consiste en verificar si todos los puntos forman parte de la curva, o si al trazar la curva *Respuesta/Concentración vs log concentración*, los puntos entre el 95 y 105% del valor de la mediana forman parte del **intervalo lineal**. Para la construcción de la curva de calibración, en el eje x se grafica la concentración del analito y en el eje y la respuesta analítica, que en el caso de cromatografía (HPLC) será el área. La inspección visual del gráfico se apoya en el estudio estadístico de los parámetros de la recta ( $y = a + bx$ ) mediante el **método de los mínimos cuadrados**, donde  $b$  es la pendiente de la recta y  $a$  es la intercepción con el origen (Morillas et al., 2016; USP, 2007). El coeficiente de correlación de la recta de calibración ( $R$ ) debe ser cercano a 1,00, para valores superiores a 0,997 se considera que existen evidencias de linealidad (Napoleño, 2015; Santos, 2013).

A pesar de ser ampliamente usado como un indicador de la calidad del ajuste, el coeficiente de correlación puede ser engañoso, por lo que la IUPAC no recomienda su uso como único indicador de linealidad (M. Thompson, Ellison Stephen, & Wood, 2002). Otra técnica para la validación de la linealidad es el uso de un modelo estadístico como el **test de Mandel** (ISO, 1990), el cual consiste en calcular la función de calibración lineal (ISO 8466-1) y la función de calibración no lineal (ISO 8466-2), mediante el cálculo de la desviación estándar de la función lineal,  $S_{y/x}$  (Ec. I. 1), y polinómica de segundo grado,

$S_{y/x^2}$  (Ec. I. 2)  $2S_{y/x^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \widehat{y}_{i(2^\circ)})^2}{N-3}}$  ;  $\widehat{y}_{i(2^\circ)} = ax^2 + bx + c$  ). La diferencia entre las varianzas ( $DS^2$ ) (Ec. I. 3) se calcula para obtener el valor PG (Ec. I. 4).

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \widehat{y}_i)^2}{N-2}} \quad ; \quad \widehat{y}_i = mx_i + b \quad \text{Ec. I. 1}$$



$$S_{y/x^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \widehat{y}_{i(2^\circ)})^2}{N-3}} \quad ; \quad \widehat{y}_{i(2^\circ)} = ax^2 + bx + c \quad \text{Ec. I. 2}$$

$$DS^2 = (N-2) \times S_{y/x}^2 - (N-3) \times S_{y/x^2}^2 \quad \text{Ec. I. 3}$$

$$PG = \frac{DS^2}{S_{y/x^2}^2} \quad \text{Ec. I. 4}$$

Donde

- $x_i$ : valores individuales de concentración
- $y_i$ : valores individuales de la señal instrumental

El valor de PG obtenido se compara con el valor tabulado de la distribución F de *Snedevor/Fisher*, para n-1 grados de libertad:

- **PG ≤ F**: Diferencias no significativas, la función de calibración es lineal
- **PG > F**: Diferencias significativas, la función de calibración es no lineal.  
Se debe evaluar la posibilidad de reducir la gama de trabajo.

## I.1.2. Límite de detección (LOD)

---

El límite de detección es la menor concentración del analito en una muestra que puede ser identificada con un nivel de confianza especificado entre 95 o 99% de que la concentración del analito es mayor que cero (Eurachem, 1998; M. Thompson et al., 2002). Es decir, es la menor cantidad de analito que se puede detectar en la muestra, pero no necesariamente cuantificar como un valor exacto; de forma cualitativa, corresponde a la concentración mínima que es posible distinguir del blanco (Santos, 2013).

El LOD puede ser determinado por varios procedimientos entre los cuales se encuentran el método visual, método señal-ruido y el método basado en la curva analítica (Santos, 2013; M. Thompson et al., 2002). Se debe considerar la diferencia entre los límites de detección del equipo y del método, el límite de detección del equipo es mucho más bajo que el límite de detección práctico del método y por lo tanto no es adecuado para la validación de un método (M. Thompson et al., 2002). El método más simple para la determinación del LOD es obtener medidas replicadas de la muestra de ensayo con una concentración baja del analito (Morillas et al., 2016; M. Thompson et al., 2002).

En los casos que el método comprende una calibración lineal el límite de detección se determina por la siguiente ecuación (Napoleño, 2015).

$$LOD = \frac{3,3 \times S_o}{b} \quad \text{Ec. I. 5}$$

Donde

- $S_o$  es la desviación estándar de la menor concentración de la curva
- $b$  es la pendiente de la curva de calibración

### **I.1.3. Límite de cuantificación (LOQ)**

---

El límite de cuantificación se define como la menor concentración de analito en la muestra que puede ser determinada cuantitativamente con adecuada precisión y exactitud (Napoleño, 2015; Santos, 2013).

La determinación del LOQ es similar a la determinación del LOD, existiendo tres métodos que pueden ser basados en un análisis visual, en la relación señal-ruido o en los parámetros de la curva de calibración. La IUPAC indica que el coeficiente de variación en los patrones utilizados para la determinación del LOQ no debe superar el 10% (Morillas et al., 2016; M. Thompson et al., 2002).

En los casos que el método comprende una calibración lineal el límite de detección se determina por la siguiente ecuación (Napoleño, 2015).

$$LOQ = \frac{10 \times S_o}{b} \quad \text{Ec. I. 6}$$

Donde

- $S_o$  es la desviación estándar de la menor concentración de la curva
- $b$  es la pendiente de la curva de calibración

### **I.1.4. Precisión**

---

La precisión de un método analítico permite evaluar la dispersión de los resultados entre ensayos independientes, repetidos sobre una misma muestra o muestras semejantes obtenidas bajo condiciones específicas (Eurachem, 1998; Santos, 2013). Este parámetro es descrito en la norma ISO 5725-2 y se expresa mediante parámetros estadísticos que pueden ser establecidos en términos de repetibilidad (intracorrída), reproducibilidad (interlaboratorial) y precisión intermedia (intralaboratorial) (Morillas et al., 2016; M. Thompson et al., 2002). La precisión del método se expresa mediante medidas de imprecisión como la desviación estándar absoluta ( $\sigma$ ), intervalo de confianza de la media,

incerteza estándar combinada, incerteza expandida y desviación estándar relativa (RSD %), también conocida como coeficiente de variación (CV %) (USP, 2007). En este trabajo se analizó la precisión del método expresado como repetibilidad y precisión intermedia.

- **Repetibilidad:** De acuerdo a la norma Eurachem la repetibilidad, denominada como precisión “intra-ensayo”, refleja el grado de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas de una misma muestra, cuando el método se aplica repetidamente en las mismas condiciones exactas: el mismo método, un solo analista, una sola muestra, en un mismo laboratorio, con los mismos equipos y en una misma sesión de trabajo (Morillas et al., 2016).
- **Precisión intermedia:** Permite obtener una estimación de la precisión de los resultados realizando las mediciones en un solo laboratorio, pero variando las demás condiciones, de manera que refleje todas las fuentes de variación posible dentro de un mismo laboratorio, en condiciones de rutina (Morillas et al., 2016; M. Thompson et al., 2002).

La desviación estándar relativa RSD (%) o coeficiente de variación (CV %) (Ec. I. 7) se determina mediante la medición de mínimo seis muestras de concentración esperada similar. El RSD % debe encontrarse entre 1/2 y 2/3 del CV% de Horwitz. Si el estudio de repetibilidad es satisfactorio, se realiza el estudio de precisión intermedia.

$$\%CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Ec. I. 7}$$

$$S = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{n - 1} \quad \text{Ec. I. 8}$$

$$CV_H = 2^{(1-0.5 \log C)} \quad \text{Ec. I. 9}$$

Donde:

- $x_i$ : valor de una lectura.
- $\bar{x}$ : promedio de la totalidad de lecturas.
- $n$ : número de lecturas
- $S$ : desviación estándar de las lecturas
- $CV_H$ : Coeficiente de variación de Horwitz
- $C$ : concentración del analito en potencia 10 (para  $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$   $C=10^{-3} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ )

## **I.2. Metodología para la validación del método analítico**

---

### **I.2.1.Preparación de la curva de calibración**

---

Se preparó una solución madre de oxitetraciclina (OTC) de concentración 1000 mg.L<sup>-1</sup> mediante la disolución de 1,0001 g de oxitetraciclina en 1,0 L de agua ultrapura. Posteriormente se prepararon diluciones para la construcción de las curvas analíticas con 10 diferentes concentraciones: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 mg.L<sup>-1</sup>, preparadas seis veces cada una. Para la validación del método en estudio se analizaron los siguientes parámetros: linealidad, precisión, límite de detección y límite de cuantificación.

### **I.2.2.Linealidad**

---

La linealidad se analizó mediante la construcción de una curva de calibración de 10 puntos, repetido seis veces. Mediante regresión lineal, se calculó la ecuación de la recta y el coeficiente de correlación ( $R^2$ ). El intervalo lineal se determinó mediante la gráfica Área/Concentración vs log concentración de las lecturas de la curva de calibración y el cálculo de la mediana, 95% y 105% del valor de la mediana para los límites inferior y superior, respectivamente del intervalo. El estudio de linealidad con el test de Mandel se realizó con las áreas obtenidas para los diez patrones por sextuplicado, con los cuales se preparó la curva de calibración, aplicando las ecuaciones Ec. I. 1 – 4.

### **I.2.3. Límites de detección y cuantificación (LOD y LOQ)**

---

El LOD se determinó mediante el método basado en los parámetros de la curva analítica (obtenida según el epígrafe I.2.1), utilizando la ecuación Ec. I. 5 para la menor concentración de la curva (20 mg.L<sup>-1</sup>). El LOQ se determinó de manera semejante al LOD, aplicando la ecuación Ec. I. 6.

## I.2.4. Precisión

---

Se analizó la repetibilidad y precisión intermedia del método. La repetibilidad se analizó en base al cálculo del coeficiente de varianza (Ec. I. 7) para las lecturas de los 10 patrones preparados según el epígrafe I.2.1. En el estudio de precisión intermedia, se analizó el coeficiente de varianza para la medición de un patrón de concentración  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , preparado 6 veces por dos analistas diferentes C.A. y J.G.

## I.3. Resultados de la validación del Método Analítico

---

### I.3.1. Detección de oxitetraciclina (OTC) por HPLC

---

La oxitetraciclina (OTC) presente en solución acuosa fue detectada en una longitud de onda de 350 nm, presentando un tiempo de retención de 2,19 minutos. La señal cromatográfica obtenida puede ser observada en la Figura I. 1.

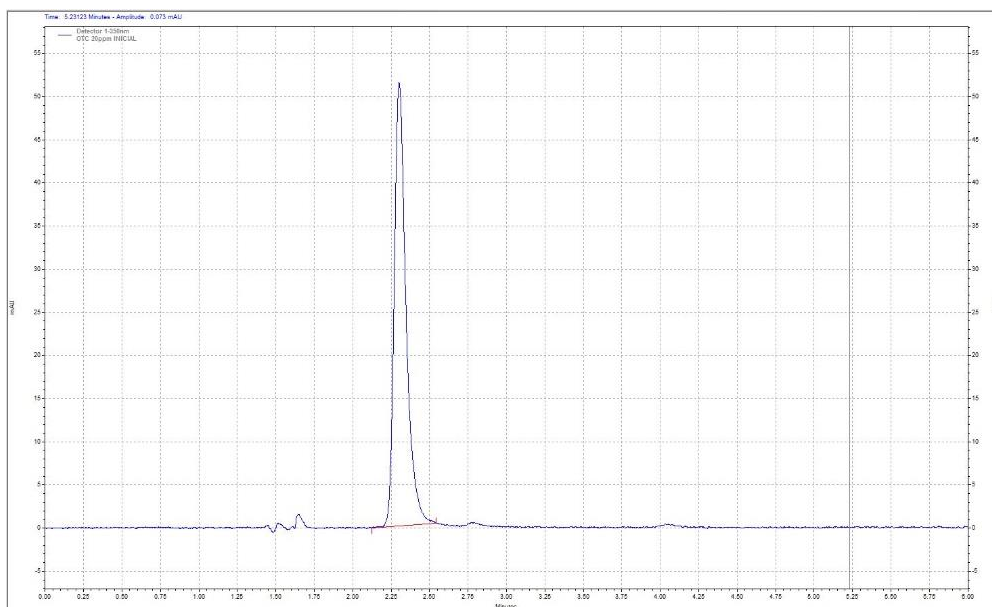


Figura I. 1. Señal cromatográfica para el estándar de oxitetraciclina.

### I.3.2. Curva o recta de calibración

Para la validación del método analítico se construyó una curva de calibración con 10 concentraciones igualmente espaciadas entre sí cada una por sextuplicado, según lo indicado en el epígrafe I.2.1, las cuales fueron analizadas por HPLC siguiendo el método expuesto en el capítulo 3.4. La **Tabla I. 1** presenta el resultado de los análisis de las 6 repeticiones.

Con base en los resultados descritos en la **Tabla I. 1** se calculó la media de las áreas para las seis curvas, así como el desvío estándar existente entre ellas. Además, fue posible evaluar la dispersión de los resultados mediante el test de Grubbs, realizando el cálculo de  $G_{<}$  y  $G_{>}$ , mediante las ecuaciones Ec. I. 10 y Ec. I. 11 respectivamente, donde  $\bar{x}$  es la media de las medidas,  $x_{i<}$  es la menor medida,  $x_{i>}$  es la mayor media y S es la estimativa de la desviación estándar.

$$G_{<} = \frac{\bar{x} - x_{i<}}{s} \quad \text{Ec. I. 10}$$

$$G_{>} = \frac{\bar{x} - x_{i>}}{s} \quad \text{Ec. I. 11}$$

**Tabla I. 1.** Valores de las áreas obtenidas para las seis curvas de calibración de OTC

Concentración (mg.L <sup>-1</sup> )	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5	Área 6
20	308595	307949	307625	306046	306589	306836
40	597691	598030	599252	596425	595260	599325
60	905533	905661	909606	909317	909571	902817
80	1199555	1208171	1199610	1208377	1210263	1212847
100	1512955	1518523	1511957	1495081	1498935	1497233
120	1813080	1817798	1815074	1840793	1835725	1835031
140	2102886	2101219	2104598	2137974	2139600	2128440
160	2420674	2422378	2412825	2433877	2427264	2431034
180	2736123	2736152	2725165	2748975	2748969	2754735
200	3104805	3093823	3095154	3102058	3101507	3091085

La **Tabla I. 2** presenta los resultados de estos análisis; se observa que todos los datos se encuentran por debajo del límite crítico de Grubbs, por lo que se rechaza la existencia de outliers.

**Tabla I. 2.** Media de las áreas, desviación estándar y test de Grubbs para oxitetraciclina

Concentración (mg.L <sup>-1</sup> )	Media de las Áreas	Desviación estándar	Test de Grubbs 95% de confianza*	
			G <sub>&lt;</sub>	G <sub>&gt;</sub>
20	307273,3333	947,9364	1,2947	1,3943
40	597663,8333	1595,5994	1,5065	1,0411
60	907084,1667	2834,4227	1,5055	0,8897
80	1206470,5000	5593,9226	1,2363	1,1399
100	1505780,6667	9862,9999	1,0848	1,2919
120	1826250,1667	12232,4864	1,0767	1,1889
140	2119119,5000	18202,4348	0,9834	1,1252
160	2424675,3333	7661,8968	1,5467	1,2010
180	2741686,5000	11054,0814	1,4946	1,1804
200	3098072,0000	5448,0750	1,2825	1,2358

\* Para un numero de seis mediciones y nivel de confianza del 95%, G<sub><</sub> y G<sub>></sub> deben ser inferior a 1,8871

### I.3.3. Análisis de linealidad

El análisis de linealidad de una curva se consigue mediante la regresión lineal de los datos y el cálculo de la correlación (R<sup>2</sup>) de los datos. La recta de calibración para oxitetraciclina (Figura I. 2) fue elaborada con los datos presentados en la **Tabla I. 2**. Se constata que el método analítico permite obtener resultados de área directamente proporcionales a las concentraciones de oxitetraciclina en los patrones, con un coeficiente de correlación superior a 0,999, lo que indica la linealidad del método.

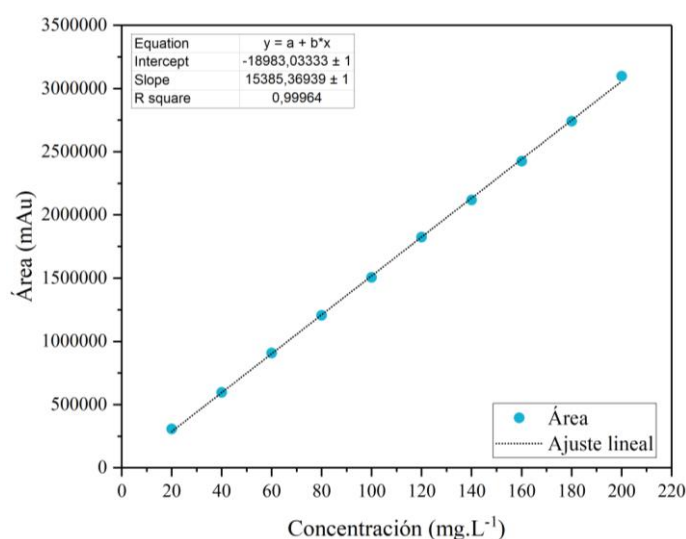


Figura I. 2. Curva de calibración de oxitetraciclina (20 -200 mg.L<sup>-1</sup>)

La ecuación Ec. I. 12 representa la linealización de la curva analítica obtenida.

$$y = 15385x - 18983 \quad ; \quad R^2 = 0,99964 \quad \text{Ec. I. 12}$$

La Figura I. 3 representa el intervalo lineal del método. Se verifica que todos los puntos usados en la construcción de la curva analítica se encuentran dentro del intervalo lineal. Por lo tanto, puede establecerse que el método analítico es lineal en el intervalo de  $[20 - 200] \text{ mg.L}^{-1}$  de oxitetraciclina.

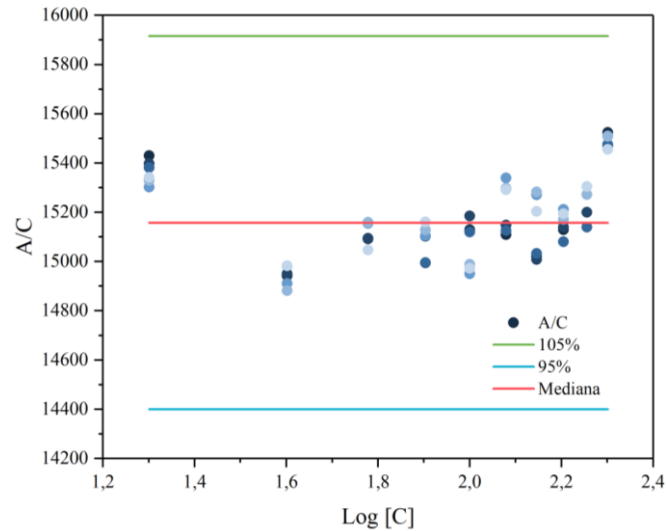


Figura I. 3. Intervalo lineal del método analítico

Para el test de Mandel, se ajustó la curva de calibración por regresión polinómica, obteniéndose la ecuación de segundo grado Ec. I. 13. La **Tabla I. 3** presenta la desviación estándar de la función lineal,  $S_{y/x}$  y polinómica de segundo grado,  $S_{y/x^2}$ , la diferencia entre las varianzas ( $DS^2$ ) y el valor PG para los 10 estándares.

$$y = 4,4898x^2 + 14398x + 20527 \quad ; \quad R^2 = 0,99986 \quad \text{Ec. I. 13}$$

**Tabla I. 3.** Resultados del Test de Mandel

$S_{y/x}$	18785,7487
$S_{y/x^2}$	12650,8387
$DS^2$	1702928797,8767
PG	10,6404

El valor  $F_{\text{crítico}}$  para un nivel de confianza del 99% y 5 grados de libertad es 10,967. El test de Mandel demostró que el valor PG (10,6404) es inferior al  $F_{\text{crítico}}$  (10,967), con lo que se concluye que la función de calibración es lineal pues la función de calibración no lineal no representa una mejora significativa en el ajuste de los puntos.



### I.3.4. Límite de detección y límite de cuantificación (LOD y LOQ)

Los límites de detección y cuantificación fueron obtenidos por el método en base a la relación entre la desviación estándar de la respuesta y la inclinación de la curva, según lo indicado en los epígrafes LOQ y LOD. La **Tabla I. 4** presenta los resultados de LOD y LOQ para el método analítico de determinación de oxitetraciclina en solución acuosa, para un rango de concentraciones de trabajo de 20 a 200 mg.L<sup>-1</sup>. El valor de LOD indica que la cantidad mínima detectable con una incertidumbre aceptable es de 0,2033 mg.L<sup>-1</sup>, mientras que el valor de LOQ indica que la menor concentración de oxitetraciclina que puede ser determinada con exactitud y precisión aceptables bajo las condiciones experimentales es 0,6161 mg.L<sup>-1</sup>.

**Tabla I. 4.** Límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) del método analítico

Fármaco	LOD (mg.L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg.L <sup>-1</sup> )
OTC	0,2033	0,6161

### I.3.5. Análisis de precisión

El análisis de precisión se realizó en base a la cuantificación del coeficiente de variación (CV). Como se indicó en el epígrafe método precisión, la precisión del método fue determinada mediante los análisis de repetibilidad y precisión intermedia.

Para el análisis de repetibilidad, la Figura I. 4 presenta los valores de CV obtenidos para cada una de las concentraciones utilizadas en la construcción de la curva de calibración y la **Tabla I. 5** muestra los valores del coeficiente de variación de Horwitz para cada concentración. El CV (%) de todas las concentraciones fue mucho menor que el CVH por lo que se considera que el método analítico es preciso y repetible.

**Tabla I. 5.** Coeficiente de variación de Horwitz para cada concentración

[OTC] <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
CV <sub>H</sub> (%)	3,6037	3,2467	3,0545	2,9250	2,8284	2,7519	2,6888	2,6353	2,5889	2,5482

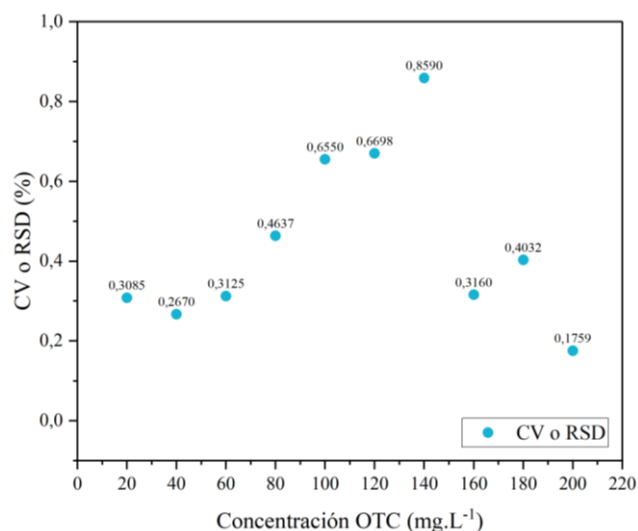


Figura I. 4. Desviación estándar relativa (RSD %) o coeficiente de variación (CV%) de los estándares

El estudio de precisión intermedia se realizó comparando el coeficiente de variación obtenido por dos analistas diferentes, C.A. y J.G., para la medición de un estándar de OTC a concentración 20 mg.L<sup>-1</sup> repetido seis veces cada uno. Los resultados se presentan en la **Tabla I. 6**. Se puede verificar que el método presenta buena precisión intermedia pues el CV (%) obtenido por cada analista fue mucho menor que el CVH (3,6037 %)

**Tabla I. 6.** Valores de área del estándar 20 mg.L<sup>-1</sup> obtenidas por cada operador y parámetros de validación de precisión intermedia

Concentración (mg.L <sup>-1</sup> )	Área	
	C.A.	J.G.
20	308595	306046
20	307949	306589
20	307625	306836
20	313030	304083
20	314147	300749
20	312158	302243
$\bar{y}$	310584	304424,3333
$S$	2856,9350	2510,5585
<b>CV (%)</b>	0,9199	0,8247

*Esta página fue intencionalmente dejada en blanco*