



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

SEDE MANIZALES

**ADSORCIÓN DEL CONTAMINANTE EMERGENTE CAFEÍNA EN MEDIO ACUOSO EMPLEANDO
UNA ARCILLA MODIFICADA**

**ADSORPTION OF THE EMERGING CONTAMINANT CAFFEINE IN AQUEOUS MEDIUM USING A
MODIFIED CLAY**

Javier Andrés Quintero Jaramillo

Ingeniero Químico, Especialista en Ingeniería Ambiental, Magister en Medio Ambiente y
Desarrollo Sostenible

Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia
Mayo de 2024

**ADSORCIÓN DEL CONTAMINANTE EMERGENTE CAFEÍNA EN MEDIO ACUOSO EMPLEANDO
UNA ARCILLA MODIFICADA**

**ADSORPTION OF THE EMERGING CONTAMINANT CAFFEINE IN AQUEOUS MEDIUM USING A
MODIFIED CLAY**

Javier Andrés Quintero Jaramillo

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctor en Ingeniería – Ingeniería Química

Directora:

Nancy Rocío Sanabria González, Ing. Qca., Dra. Sc-Qca.

Co-Director:

Javier Ignacio Carrero Mantilla, Ing. Qco., Dr. Ing-Ing. Qca.

Grupos de Investigación:

Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos
Grupo de Físicoquímica Computacional

Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia
Mayo de 2024

La prueba final del conocimiento, es tu capacidad de trasmitirlo a otras personas

Richard P. Feynman

Dedicado con todo mi amor a mis hijos:

Miguel Andrés Quintero Cerón

Marcela Quintero Reinoso

Aprende como si fueras a vivir toda la vida, y vive como si fueras a morir mañana

Charles Chaplin

AGRADECIMIENTOS

La culminación de este trabajo de tesis no hubiera sido posible sin la ayuda, contribución y apoyo de diferentes personas e instituciones que menciono a continuación.

A Dios por darme la vida y todo de ella, y al Arcángel San Miguel por su constante protección.

A mis padres Rosario y Javier, que desde el cielo iluminan cada paso en mi vida.

Agradezco considerablemente a mis directores de tesis, la Dra. Nancy Rocío Sanabria González y Dr. Javier Ignacio Carrero Mantilla, por su dedicación, disciplina, integridad y contribución con una experiencia enriquecedora académicamente. Muchas gracias por su inestimable tiempo y dedicación en estos años de investigación.

Agradecimiento a los profesores de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, especialmente a los profesores Iván Fernando Macías Quiroga, Gloria Inés Giraldo Gómez, María Fanny Ocampo Barrero y María Teresa Dávila Arias, quienes en el transcurso de mis estudios me brindaron apoyo, consejos y aportes en cada uno de sus campos y de sus roles. A mis compañeros de laboratorio, Iván, Natalia, Ximena, Paula, Daniela, Karla, Francisco y Valentina que, con sus charlas académicas y ensayos de laboratorio hicieron mucho más enriquecedor mi trabajo.

Gracias a Colciencias (hoy Minciencias), por el apoyo económico brindado mediante la Convocatoria de Doctorados Nacionales 785, sin esta institución nada de esto hubiera sido posible.

Gracias a la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, por el apoyo mediante el proyecto Hermes DIMA-UNAL 50752, a los profesores, personal administrativo, y de apoyo en los laboratorios.

Al Centro Agropecuario La Granja, SENA, Regional Tolima, a todos sus funcionarios, especialmente a Niyireth, Milena, Favio e Iris por su apoyo y paciencia.

Agradezco a todos mis familiares, saben que cada uno de ustedes aporta a mi vida, muy especialmente a mis hermanos Mauricio, Julián y Vanessa, que siempre creyeron en mí.

Agradezco a Natalia Romo, que, en la parte final de mi tesis, cuando parecía que no podría lograrlo, con sus palabras, cariño, confianza y ánimo me permitió con empeño cumplir mi objetivo.

Para finalizar a mis hijos Miguel y Marcela Quintero, por ellos es que doy cada paso de mi vida, y esta tesis es para demostrarles que todo en la vida es posible, si lo hacen con amor, disciplina y honestidad. Este título de doctorado es por ustedes y para ustedes.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	I
RESUMEN	V
ABSTRACT	VII
PREFACIO	IX
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DE ARTE	5
1.1 Contaminantes emergentes	5
1.2 Remoción de contaminantes emergentes	7
1.3 Adsorción	9
1.3.1 Factores de influencia en adsorción	11
1.3.2 Arcilla: Adsorbente	12
1.3.3 Cafeína: Adsorbato	14
1.4 Modelos de isothermas de adsorción	18
1.5 Modelos cinéticos de adsorción	19
1.6 Velocidad global de adsorción	19
1.6.1 Modelos difusionales	20
1.7 Revisión bibliográfica	21
CAPÍTULO 2. MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE	26
2.1 Materiales y métodos	26
2.1.1 Separación – homoinización de la arcilla	26
2.1.2 Modificación de la bentonita	27
2.1.3 Caracterización	28
2.2 Resultados y discusión	29
2.2.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)	29
2.2.2 Difracción de rayos X (FRX)	30
2.2.3 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)	31
2.2.4 Análisis térmico	33
2.2.5 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno	34
2.2.6 Punto de carga cero (pH _{PZC})	35
2.2.7 Curvas de titulación potenciométrica	36
2.3 Conclusiones	38
CAPÍTULO 3. ADSORCIÓN DE CAFEÍNA – DISEÑO EXPERIMENTAL	40
3.1 Materiales y métodos	40
3.1.1 Reactivos	40
3.1.2 Ensayos iniciales de adsorción	40
3.1.3 Diseño Experimental	42
3.1.4 Validación y optimización	42
3.1.5 Regeneración y reúso del adsorbente	43
3.2 Resultados	43
3.2.1 Ensayos iniciales de adsorción	43
3.2.1.1 Efecto del tiempo de contacto	43

3.2.1.2	Efecto del pH	44
3.2.1.3	Efecto de la velocidad de agitación	45
3.3	Diseño experimental para la adsorción de cafeína	46
3.3.1	Optimización numérica de diseño experimental	52
3.4	Regeneración del adsorbente	54
3.5	Mecanismo propuesto para la adsorción de cafeína	55
3.6	Conclusiones	56
CAPÍTULO 4. EQUILIBRIO CINÉTICA Y TERMODINÁMICA DE ADSORCIÓN		58
4.1	Materiales y métodos	58
4.1.1	Reactivos	58
4.1.2	Isotermas de adsorción	58
4.1.3	Cinética de adsorción	60
4.1.4	Termodinámica de adsorción	60
4.2	Resultados y discusión	61
4.2.1	Isotermas de adsorción	61
4.2.2	Cinética de adsorción	64
4.2.3	Parámetros termodinámicos	66
4.3	Conclusiones	68
CAPÍTULO 5. MODELOS DIFUSIONALES		69
5.1	Materiales y métodos	69
5.1.1	Ensayos experimentales	69
5.2	Resultados y discusión	70
5.2.1	Modelo de difusión intrapartícula	70
5.2.2	Modelo de difusión en la película líquida	71
5.2.3	Modelo de Bangham	73
5.2.4	Modelo de transporte externo de masa (MTE)	75
5.3	Dinámica en la adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400	76
5.4	Conclusiones	78
CAPÍTULO 6. ANÁLISIS PRELIMINAR DE COSTOS DE ADSORCIÓN		80
6.1	Materiales y métodos	81
6.1.1	Descripción del proceso	81
6.1.2	Simulación de procesos	83
6.1.3	Análisis económico	86
6.2	Resultados y discusión	88
6.2.1	Análisis económico	88
6.3	Conclusiones	93
CONCLUSIONES GENERALES		95
RECOMENDACIONES		97
REFERENCIAS		98
ANEXOS		A1
Anexo 1.	Cuantificación de cafeína	A1
Anexo 2.	Deducción modelo MTE	A3
Anexo 3.	Productos académicos	A8

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.1	Uso de bentonita como adsorbente para remoción de CE	14
Tabla 1.2	Concentración de cafeína en fuentes de agua	16
Tabla 1.3	Efecto de la cafeína en el medio ambiente	17
Tabla 1.4	Modelos de isotermas de adsorción	19
Tabla 1.5	Modelos de cinética de adsorción	19
Tabla 1.6	Modelos difusionales de adsorción	20
Tabla 1.7	Publicaciones remoción de CE mediante adsorción (Scopus 2023)	22
Tabla 1.8	Publicaciones remoción de cafeína (CE) mediante adsorción usando arcillas (Scopus 2023)	24
Tabla 1.9	Publicaciones de velocidad global de adsorción (Scopus 2023)	25
Tabla 2.1	Técnicas de caracterización de los materiales	28
Tabla 2.2	Composición química de los materiales (% en masa)	30
Tabla 2.3	Parámetros texturales de la bentonita sódica sometida a tratamiento térmico	35
Tabla 3.1	Condiciones experimentales para la adsorción de cafeína – Ensayos iniciales	42
Tabla 3.2	Rango experimental y niveles de las variables estudiadas en el diseño experimental	42
Tabla 3.3	Valores codificados y experimentales de las corridas realizadas y resultados obtenidos para la adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400	47
Tabla 3.4	Resultados del análisis de regresión – ANOVA para la adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400	48
Tabla 3.5	Validación del modelo de adsorción de cafeína en Bent-Na-400	52
Tabla 3.6	Resultados de la validación a las condiciones de optimización	53
Tabla 4.1	Modelos de isotermas de adsorción	59
Tabla 4.2	Modelos de cinética de adsorción	60
Tabla 4.3	Parámetros de isotermas de adsorción	61
Tabla 4.4	Comparación de máximas capacidades de adsorción de cafeína para diferentes adsorbentes	64
Tabla 4.5	Parámetros cinéticos de los modelos PFO, PSO y Elovich	64
Tabla 4.6	Parámetros termodinámicos	67
Tabla 5.1	Modelos difusionales	69
Tabla 5.2	Parámetros del modelo de difusión intrapartícula	71
Tabla 5.3	Parámetros del modelo de difusión en la película líquida	73
Tabla 5.4	Parámetros del modelo de Bangham	73
Tabla 5.5	Parámetros del modelo MTE	75
Tabla 6.1	Valores óptimos para la remoción de cafeína utilizando bentonita modificada térmicamente	80
Tabla 6.2	Propiedades termodinámicas cargadas en el proceso de adsorción de cafeína	84

Tabla 6.3	Modelos (Equipos) empleados en la simulación del proceso de adsorción	85
Tabla 6.4	Valores unitarios de la materia prima, insumos y disposición de lodos	87
Tabla 6.5	Costos de capital para el proceso de adsorción	89
Tabla 6.6	Costos operativos relacionados con los escenarios de adsorción propuestos	91
Tabla 6.7	Costo unitario de disposición de adsorción de cafeína	91
Tabla 6.8	Variación de la eficiencia adsorción en función de la concentración de cafeína	92

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1.1	Fuentes de contaminantes emergentes	6
Figura 1.2	Tratamientos para la remoción de CE	8
Figura 1.3	Estructura de una arcilla montmorillonita	13
Figura 1.4	Estructura química y propiedades de la cafeína	15
Figura 1.5	Evolución publicaciones sobre CE	22
Figura 1.6	Publicaciones sobre remoción de cafeína mediante adsorción	23
Figura 2.1	Procedimiento para la modificación de la bentonita	28
Figura 2.2	Patrones de DRX para la bentonita sometida a tratamiento térmico	31
Figura 2.3	Espectros FT-IR para la bentonita sometida a tratamiento térmico	32
Figura 2.4	Análisis termogravimétrico de Bent-Na-60	33
Figura 2.5	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para la bentonita sometida a tratamiento térmico	34
Figura 2.6	Punto de carga cero (pH _{PZC}) para la bentonita sometida a tratamiento térmico	35
Figura 2.7	Curvas de titulación potenciométrica para la bentonita sódica sometida a tratamiento térmico	38
Figura 3.1	Procedimiento ensayos iniciales de adsorción	41
Figura 3.2	Efecto del tiempo de contacto sobre la remoción de cafeína empleando bentonita sódica sometida a tratamiento térmico	44
Figura 3.3	Efecto del pH inicial sobre la remoción de cafeína empleando bentonita sódica sometida a tratamiento térmico	45
Figura 3.4	Efecto de la velocidad de agitación sobre la remoción de cafeína empleando Bent-Na-400	46
Figura 3.5	Gráficas obtenidas a partir del modelo cuadrático para la remoción de cafeína	50
Figura 3.6	Valores predichos vs. experimentales para la remoción de cafeína	50
Figura 3.7	Gráficos de residuales para la remoción de cafeína.	51
Figura 3.8	Comprobación de la optimización del DCC mediante la función deseabilidad	53
Figura 3.9	Resultados de regeneración Bent-Na-400	54
Figura 3.10	Posible mecanismo de adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400	56
Figura 4.1.	Montaje para el control de temperatura en la adsorción	59
Figura 4.2	Isotermas de adsorción de cafeína en Bent-Na-400 a diferentes temperaturas	62
Figura 4.3	Cinética de adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 a 25°C y diferentes concentraciones iniciales de cafeína	65
Figura 4.4	Termodinámica de adsorción	67
Figura 5.1	Modelo de difusión intrapartícula (DIP) a diferente concentración inicial de cafeína a diferente concentración inicial de cafeína, C ₀ =10, 22 y 30 mg/L	70

Figura 5.2	Modelo de difusión en la película líquida (DPL) a diferente concentración inicial de cafeína, $C_0 = 10, 22$ y 30 mg/L. a) Modelo aplicado durante 90 min de adsorción, b) Modelo aplicado durante los primeros 2 min de adsorción	72
Figura 5.3	Modelo de difusión de Bangham a diferente concentración inicial de cafeína, $C_0 = 10, 22$ y 30 mg/L. a) Modelo aplicado durante 120 min. b) Modelo aplicado en el rango de 6-26 min	74
Figura 5.4	Modelo de difusión MTE a diferente concentración inicial de cafeína	76
Figura 5.5	Formación de agregados en Bent-Na-400	77
Figura 5.6	Propuesta de la dinámica de adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400	78
Figura 6.1	Diagrama de bloques del proceso de adsorción de cafeína con Bent-Na-400	81
Figura 6.2	Resultado simulación de cafeína sobre Bent-Na-400	88
Figura 6.3	Distribución de los costos de inversión de capital	90
Figura 6.4	Variación del costo unitario de disposición de cafeína en función de la concentración de cafeína	93

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

α	Punto axial máximo del diseño experimental
$-\alpha$	Punto axial mínimo del diseño experimental
α	Velocidad de adsorción inicial, modelo de Bangham, (mg/g.s)
α_e	Velocidad inicial de adsorción, modelo de Elovich, (mg/g.min)
α_{RP}	Constante de isoterma de Redlich-Peterson, (1/g)
α_T	Constante de isoterma de Toth, (L/mg)
AACE	Asociación para el avance de la ingeniería de costos
APEA	Aspen Process Economic Analyzer
ASTM	Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales
β	Extensión de la superficie cubierta y constante de desorción, modelo Elovich, (g/mg)
β_0	Coefficiente de regresión para el intercepto
β_i	Coefficiente lineal
β_{ii}	Coefficiente cuadrático
β_{ij}	Coefficiente de interacción entre la dosis de adsorbente la concentración inicial de cafeína
β_{RP}	Exponente isotérmico de Redlich-Peterson, adimensional
Bent-Na-60	Bentonita sódica secada a 60 °C
Bent-Na-200	Bentonita sódica tratamiento térmico a 200 °C
Bent-Na-300	Bentonita sódica tratamiento térmico a 300 °C
Bent-Na-400	Bentonita sódica tratamiento térmico a 400 °C
Bent-Na-500	Bentonita sódica tratamiento térmico a 500 °C
C	Constante referida al espesor de la capa límite, (mg/L)
C_A	Concentración de soluto en solución acuosa, (mg/L)
C_{A0}	Concentración inicial de soluto en solución acuosa, (mg/L)
C_{Ar}	Concentración de soluto dentro de la partícula a una distancia r , (mg/L)
$C_{Ar} _{r=R}$	Concentración de soluto en la superficie externa en la partícula a $r = R$, (mg/L)
C_e	Concentración de soluto en equilibrio, (mg/L)
CE	Contaminantes emergentes
$C_{Equipo\ 2016}$	Costo del equipo en 2016
$C_{Equipo\ 2023}$	Costo del equipo en 2023
CEPCI	Engineering Plant Cost Index
$CEPCI_{2016}$	Indicador en 2016
$CEPCI_{2023}$	Indicador en 2023
C_0	Concentración inicial de soluto, (mg/L)

Cs	Concentración de soluto en solubilidad, (mg/L)
CV	Coficiente de variación
D _{ads}	Dosis de adsorbente, (g/L)
DCC	Diseño central compuesto
DIP	Difusión intrapartícula
DPL	Difusión en la película líquida
DRX	Difracción de rayos X
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTG	Derivada análisis termogravimétrico
ΔG	Cambio en la energía libre de Gibbs, (kJ/mol)
ΔH	Cambio de entalpía, (kJ/mol)
ΔS	Cambio de entropía, (J/mol·K)
ΔpH	Cambio de pH
ε _p	Fracción hueca de las partículas
FRX	Fluorescencia de rayos X
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
I	Constante de difusión modelo intrapartícula, (mg/g)
K	Número de variables independientes modelo
k _o	capacidad de las moléculas de adsorbato de moverse al interior del adsorbente, modelo Bangham, (mg/g.min ^{1/m})
k ₁	Constante cinética de Lagergren o de pseudo-primer orden, (min ⁻¹)
k ₂	Constante cinética de pseudo-segundo orden, (g/mg.min)
K _c	Constante de equilibrio de energía de Gibbs, adimensional
K _F	Constante de equilibrio de Freundlich, (mg/g)(L/g) ^{1/n}
k _{fq}	Constante de velocidad de difusión en la película del líquido, (s ⁻¹)
k _L	Coficiente de transporte externo de masa en fase líquida, (cm/s)
K _L	Constante de equilibrio de Langmuir, (L/mg)
k _{ip}	Constante de velocidad de difusión intrapartícula, (mg/g.min ^{1/2})
k _{ip1}	Constante de velocidad de difusión intrapartícula, (mg/g.min ^{1/2}). Región 1
k _{ip2}	Constante de velocidad de difusión intrapartícula, (mg/g.min ^{1/2}). Región 2
k _{ip3}	Constante de velocidad de difusión intrapartícula, (mg/g.min ^{1/2}). Región 3
K _{RP}	Constante de equilibrio isoterma de Redlich-Peterson, (L/g)
K _T	Constante de unión de equilibrio de Toth, (L/mg)
LD	Dosis letal
Log k _{ow}	Coficiente de partición octanol/agua
m _{ads}	Masa del adsorbente, (g)
MSR	Metodología de superficie de respuesta
Mt	Montmorillonita

Mt*	Meta-montmorillonita
MTE	Modelo de transporte externo de masa
N	Constante de intensidad de adsorción de Freundlich
NREL	Laboratorio Nacional de Energías Renovables
ϕ	Relación entre C_t y C_o , adimensional
Φ_{equil}	Concentración normalizada de equilibrio
OFAT	One Factor a Time
OIC	Organización Internacional del Café
PFO	Pseudo primer orden
pH _i	pH inicial
pH _f	pH final
pKa	logaritmo negativo de la constante de acidez
PSO	Pseudo segundo orden
PZC	Punto de carga cero
q _e	Capacidad de adsorción en el equilibrio, (mg/g)
q _t	Capacidad de adsorción en un tiempo t , (mg/g)
q _m	Máxima capacidad de adsorción, (mg/g)
ρ_p	Densidad de las partículas del adsorbente, (g/cm ³)
R	Distancia radial al centro de la partícula, (cm)
r ²	Coefficiente de determinación
R	Distancia radial a la superficie de la partícula, (cm)
R	Constante universal de gases ideales, 8,314 J/mol.K
R	Eficiencia en la remoción de cafeína (%)
R _L	Factor de separación, adimensional
S	Área externa por unidad de masa de adsorbente, (cm ² /s)
S _{BET}	Área superficial específica
S _{EXT}	Área superficial específica externa
S _{MP}	Área superficial específica de los microporos
T	Constante de isoterma de Toth, adimensional
T	Tiempo, min
T	Temperatura, (K)
TGA	Análisis termogravimétrico
TIR	Tasa interna de retorno
TRM	Tasa representativa de mercado
Ton	Tonelada
T _t	Temperatura tratamiento térmico, (°C)
USD	Dólar americano
V	Velocidad de agitación, (rpm)

V	Volumen de la solución, (mL)
$V_{\mu p}$	volumen microporoso
VPN	Valor presente neto
X_1	Dosis de adsorbente, en DCC
X_2	Concentración inicial de cafeína, en DCC
Y	Remoción de cafeína, en DCC

RESUMEN

En la presente investigación se estudió de adsorción de cafeína sobre una bentonita modificada mediante tratamiento térmico. La materia prima del adsorbente fue una arcilla tipo bentonita, proveniente de un depósito ubicado en Armero-Guayabal (Tolima), zona que se caracteriza por la presencia de rocas arcillosas de origen volcánico, con influencia del volcán Nevado del Ruiz. La arcilla purificada se sometió a tratamiento térmico a 200, 300, 400 y 500 °C, obteniéndose diferentes adsorbentes. A cada uno de los materiales obtenidos y a arcilla purificada secada a 60 °C, se les realizó caracterización química, estructural, textural empleando diferentes técnicas de análisis (FRX, DRX, adsorción de N₂ a 77 K), con el fin de identificar cambios asociados al tratamiento térmico y su efecto en el proceso de adsorción.

A partir de ensayos iniciales de adsorción con cada uno de los adsorbentes obtenidos mediante el tratamiento térmico a las diferentes temperaturas, se estableció la influencia del tiempo de contacto, pH inicial y velocidad de agitación sobre la adsorción de cafeína y se seleccionó el adsorbente tratado térmicamente a 400 °C (denominado Bent-Na-400) como el de mejor desempeño. Posteriormente, se planteó un diseño experimental basado en la metodología de superficie de respuesta, donde se analizaron los efectos de la dosis de adsorbente y concentración inicial de cafeína sobre la remoción de este compuesto empleando Bent-Na-400 como material adsorbente. Los datos experimentales de remoción de cafeína se ajustaron a un modelo cuadrático, el cual describió adecuadamente las relaciones entre las variables experimentales y la función de respuesta. El diseño experimental también permitió obtener los parámetros óptimos para la remoción de cafeína, los cuales fueron el insumo para definir los intervalos para la realización de ensayos tendientes a estudiar el equilibrio, cinética y procesos difusionales en la adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400.

Los resultados de los ensayos de equilibrio de adsorción fueron ajustados a diferentes modelos de isotermas de adsorción, obteniéndose que el que mejor ajuste fue a los modelos de Toth, Redlich-Peterson y Langmuir con coeficientes de determinación mayores a 0,9851. La capacidad máxima de adsorción a 25 °C determinada con el modelo de Langmuir fue de 80,33 mg/g. También se encontró que los modelos cinéticos de mejor ajuste fueron los de Elovich y pseudo segundo orden, lo que sugiere que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y que el proceso de adsorción está controlado por la transferencia de masa externa. Considerando los resultados de la caracterización fisicoquímica del material Bent-Na-400, se estableció que el tratamiento térmico a 400 °C favoreció la formación de grupos silanol e hidróxido de aluminio en el adsorbente y que estos grupos pueden interactuar con la molécula de cafeína en la superficie del adsorbente mediante puentes de hidrógeno.

Seguidamente se aplicaron modelos difusionales a los datos obtenidos en los ensayos cinéticos y se encontró un buen ajuste a los modelos de difusión en la película líquida (DPL) y difusión intrapartícula (DIP). Este análisis permitió establecer que la velocidad global de adsorción de cafeína sobre bentonita modificada térmicamente a 400 °C, está controlada en los primeros dos minutos del proceso por la difusión en la película líquida, seguida de la difusión intrapartícula entre los 4 y 26 minutos de tiempo de contacto. El transporte externo de masa (difusión en la película líquida) y la difusión intrapartícula son responsables del 79,4 y 16,7% de la remoción promedio de cafeína sobre Bent-Na-400, aunque la difusión intrapartícula es mucho más lenta que la difusión en la película líquida. Por tanto, la difusión en la película líquida es la etapa limitante de la adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400.

Para finalizar, se realizó un análisis preliminar de costos para la adsorción de cafeína en solución acuosa (30 mg/L) usando Bent-Na-400 y un caudal de 8 L/s. Los costos unitarios estuvieron entre 41 y 43 USD/kg cafeína removida, considerando un escenario sin y con regeneración, respectivamente. Con base en el análisis de costos se puede inferir que la adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 es un sistema de tratamiento económico, y que el adsorbente de origen natural es favorable desde el punto de vista ambiental.

PALABRAS CLAVE: Adsorción, bentonita, cafeína, difusión, mecanismo, tratamiento térmico.

ABSTRACT

The present investigation studied caffeine adsorption on bentonite modified by heat treatment. The raw material of the adsorbent was a bentonite-type clay, coming from a deposit located in Armero-Guayabal (Tolima), an area characterized by the presence of clay rocks of volcanic origin, with the influence of the Nevado del Ruiz volcano. The purified clay was subjected to heat treatment at 200, 300, 400, and 500 °C to obtain different adsorbents. Chemical, structural, and textural characterization was carried out on each material obtained and on the purified clay dried at 60 °C using different analysis techniques (XRF, XRD, N₂ adsorption at 77 K) to identify associated changes to thermal treatment and its effect on the adsorption process.

From initial adsorption tests with each of the adsorbents obtained through thermal treatment at different temperatures, the influence of contact time, initial pH, and stirring speed on caffeine adsorption was established, and the thermally treated adsorbent at 400 °C (named Bent-Na-400) was selected as the one with the best performance. Subsequently, an experimental design was proposed based on the response surface methodology, where the effects of the adsorbent dose and initial concentration of caffeine on the removal of this compound were analyzed using Na-Bent-400 as adsorbent material. The experimental caffeine removal data were fitted to a quadratic model, which adequately described the relationships between the experimental variables and the response function. The experimental design also allowed the optimal parameters for removing caffeine to be obtained, which were the input to define the intervals for carrying out tests to study the equilibrium, kinetics, and diffusional processes in caffeine adsorption on Bent-Na-400.

The results of the adsorption equilibrium tests were adjusted to different adsorption isotherm models, obtaining the best fit to the Toth, Redlich-Peterson, and Langmuir models with determination coefficients greater than 0.9851. The maximum adsorption capacity at 25 °C determined with the Langmuir model was 80.33 mg/g. It was also found that the best-fitting kinetic models were those of Elovich and pseudo-second-order, which suggests that the active sites of the adsorbent are heterogeneous and that the adsorption process is controlled by external mass transfer. Considering the results of the physicochemical characterization of the Na-Bent-400 material, it was established that the thermal treatment at 400 °C favored silanol and aluminol groups forming in the adsorbent and that these groups can interact with the caffeine molecule on the surface of the adsorbent through hydrogen bonds.

Diffusional models were then applied to data obtained in the kinetic tests, and a good fit for the diffusion in the liquid film (DLF) and intraparticle diffusion (IPD) models was found. This analysis allowed us to establish that the global adsorption rate of caffeine on thermally

modified bentonite at 400 °C is controlled in the first two minutes of the process by diffusion in the liquid film, followed by intraparticle diffusion between 4 and 26 minutes of contact time. External mass transport (diffusion in the liquid film) and intraparticle diffusion are responsible for 79.4% and 16.7% of the average caffeine removal on Na-Bent-400, respectively. However, intraparticle diffusion is much slower than diffusion in the liquid film. Therefore, diffusion in the liquid film is the limiting step of caffeine adsorption on Na-Bent-400.

Finally, a preliminary cost analysis was carried out for caffeine adsorption in an aqueous solution (30 mg/L) using Na-Bent-400 and a flow rate of 8 L/s. Unit costs were between 41 and 43 USD/kg removed caffeine, considering a scenario without and with regeneration. Based on the cost analysis, it can be inferred that the adsorption of caffeine on Na-Bent-400 is an economical treatment system and that the adsorbent of natural origin is favorable from the environmental point of view.

KEYWORDS: Adsorption, bentonite, caffeine, diffusion, mechanism, heat treatment.

PREFACIO

Esta tesis de doctorado se ha planteado alrededor de tres ejes fundamentales:

Eje de ingeniería química: El proceso de adsorción fue el pilar de la presente investigación, específicamente el estudio de la velocidad global de adsorción de cafeína en solución acuosa sobre una arcilla modificada. Esta operación unitaria incluye procesos de transferencia de masa (transporte del adsorbato desde la solución hasta la superficie del adsorbente, difusión intraparticular del adsorbato desde la superficie externa del adsorbente hasta los sitios activos del adsorbente, y adsorción del adsorbato en los sitios activos del adsorbente) que convencionalmente se han simplificado mediante el empleo de modelos cinéticos para ajustar a los datos experimentales de la velocidad de adsorción. La aplicación de modelos cinéticos y difusionales para establecer el mecanismo de difusión de la cafeína en la arcilla modificada es un área de estudio específica de la ingeniería química.

Eje científico: La investigación se enmarcó en la síntesis y empleo de una bentonita colombiana modificada, área de la ciencia de materiales en desarrollo, debido a las características de estos nanomateriales relacionadas con sus propiedades hidrofílicas y las diversas aplicaciones ambientales. Dado que la cafeína está catalogada como un contaminante emergente y que Colombia es un país productor y consumidor de café, investigaciones relacionadas con la remoción de cafeína son una alternativa para el tratamiento de agua con presencia de este contaminante emergente.

Eje de desarrollo sostenible: La búsqueda de nuevos materiales de origen natural, bajo costo y mínima toxicidad (eco-amigables) para ser usados como adsorbentes de diferentes contaminantes, constituye una alternativa para la disminución del impacto ambiental asociado al vertimiento de contaminantes emergentes. Además, por tratarse de un adsorbente elaborado a partir de un recurso natural, de alta disponibilidad y limitada explotación, su aprovechamiento y valorización constituyen una opción de desarrollo para el país.

INTRODUCCIÓN

La eliminación de sustancias tóxicas de los cuerpos de agua y de las aguas residuales ha sido un tema de interés de muchos científicos e investigadores de todo el mundo durante las últimas décadas, debido a que se trata de un recurso vital [1]. El impacto del desarrollo industrial sobre la naturaleza se produce básicamente por la ocupación del espacio (urbanización), la utilización de los recursos naturales y la generación de residuos y sustancias contaminantes. De estos impactos, las diversas formas de contaminación han sido el aspecto de mayor preocupación pública, debido al desequilibrio que ocasiona en los ecosistemas [2].

Las investigaciones relacionadas con los efectos del vertimiento de contaminantes a los cuerpos de agua son fundamentales para evitar problemas de salud pública y adoptar medidas que preserven el recurso agua [3]. En Colombia, existe normativa legal que fija límites máximos permisibles de vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público. Sin embargo, no existe normatividad para el control de contaminantes emergentes (CE) en plantas de potabilización, ni en plantas de tratamiento de aguas residuales.

Los contaminantes emergentes (CE) son aquellos contaminantes cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por sus consecuencias. La investigación sobre los CE es una temática que ha atraído la atención de investigadores y de la comunidad en general, debido a sus impactos potenciales en el medio ambiente y en la salud de la población. Por esta razón, entidades no gubernamentales se han enfocado en considerar estos tipos de contaminantes como prioridad para investigaciones actuales y futuras [4, 5].

Los contaminantes emergentes comprenden una amplia gama de compuestos químicos, productos farmacéuticos y de cuidado personal, surfactantes, aditivos industriales, plastificantes y plaguicidas, entre otros [6]. Los CE se encuentran en bajas concentraciones en el agua, generalmente del orden de ng/L y µg/L, no están regulados en la mayoría de los países, pero pueden ser regulados en el futuro [7, 8], por las posibles consecuencias de los mismos para la salud humana y el medio ambiente (efectos en muchos casos todavía desconocidos) [8-10]. El problema de los CE presentes en los cuerpos de agua radica en que las plantas existentes de tratamiento de aguas residuales no consiguen eliminarlos por completo, por lo que su inclusión en el medio ambiente es continua.

Uno de los contaminantes emergentes comúnmente encontrado en las aguas superficiales (ríos, lagos, embalses, océanos y mares) [11], potables [12, 13], subterráneas [7], residuales [14-16] y aún en la Antártida [17], es la cafeína. Este compuesto químico se ha venido

detectando de forma continua, debido al avance y desarrollo de métodos instrumentales de análisis [18], y es considerado un indicador de contaminación antropogénica, dado su uso extendido en la población [19]. La principal fuente de cafeína en las aguas residuales domésticas la constituye el vertimiento de residuos líquidos de café, té, refrescos (bebidas energizantes), medicamentos sin consumir vertidos a los sumideros (actron, aspirina plus, tonopan, salvarina, etc.) y la excreción en la orina (del 1-2 % de la dosis de cafeína ingerida) [20, 21]. La Organización Internacional del Café (OIC) estimó que el año 2021/2022 el consumo mundial de café fue de 170,3 millones de sacos de 60 kg, siendo el estimulante de mayor consumo a nivel mundial [22].

Diversos tratamientos para la degradación de cafeína en agua han sido utilizados, entre ellos biodegradación, ozonización, procesos foto-Fenton, foto-electrólisis y oxidación electroquímica [23-26]. Sin embargo, algunas de estas tecnologías tienen baja eficiencia, alto consumo de energía y no logran una degradación completa; lo que sugiere que se deben explorar otros tratamientos [27]. En este sentido, es necesario investigar alternativas de remoción que sean eficientes, de bajo costo y amigables con el medio ambiente. La adsorción, además de cumplir con las características anteriores, es un proceso ampliamente utilizado para remover contaminantes en aguas, especialmente sustancias no biodegradables [28], metales pesados [29], contaminantes orgánicos [30] y en la última década su aplicación se ha centrado en la eliminación de contaminantes emergentes [31], como la cafeína [32, 33].

El adsorbente más empleado a nivel industrial ha sido el carbón activado en polvo o granular, debido a su elevada área superficial específica y propiedades químicas de superficie; sin embargo, su costo es elevado y en algunos casos el proceso de regeneración no es viable. La tendencia en el proceso de adsorción es hacia la búsqueda y desarrollo de materiales con propiedades adsorbentes (afinidad por el contaminante y elevada área superficial específica), que sean abundantes y de bajo costo. En este sentido, el fortalecimiento de la investigación científica relacionada con la aplicación de las arcillas como materiales adsorbentes para la remoción de cafeína, aporta a la implementación de tecnologías y procesos industriales limpios y ambientalmente amigables [33-36], metas establecidas en el Objetivo 9 de Desarrollo Sostenible del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo [37].

Colombia tiene abundancia en diferentes tipos de arcillas, las cuales pueden ingresar a cadenas de alta tecnología, pero la falta de conocimiento sobre sus aplicaciones ha limitado su utilización. De acuerdo con estudios reportados por Laguna et al. (2008), el ambiente geológico propicio para encontrar arcillas esmécticas en Colombia corresponde a zonas con aporte volcánico. Es así, como en las cercanías de Armero-Guayabal en el Departamento del Tolima, es una de las unidades de mayor potencial para explotar este recurso [38]. La

capacidad de adsorción de los minerales arcillosos aumenta al realizar modificaciones mediante tratamientos físicos y químicos, los cuales generan cambios en la estructura y área superficial específica del material [39].

La modificación de la arcilla genera cambios en las propiedades de superficie que pueden aumentar la capacidad de adsorción. Esta capacidad, solo puede ser definida y mejorada conociendo la etapa (o etapas) controlante(s) del proceso, las cuales se determinan con el estudio de la velocidad global de adsorción [40]. Además, para el diseño de adsorbentes, se requiere información de la cinética de adsorción y la influencia de variables como pH, tamaño de poro, masa de adsorbente y área superficial específica. Sin embargo, la información más relevante son los mecanismos de adsorción [41-43], los cuales se determinan por medio de los modelos de difusión. En este sentido, la velocidad global de adsorción para la presente investigación, se interpretó a partir de modelos de difusión de transporte de masa externo, difusión intraparticular y adsorción en los sitios activos [44, 45].

En conclusión, la cafeína es un compuesto de preocupación emergente presente en aguas potable y aguas residuales domésticas e industriales, así como en ríos, lagos y mares, cuya presencia genera efectos adversos sobre los ecosistemas acuáticos e impactos negativos sobre el medio ambiente [46]; por tanto, las investigaciones enfocadas en sistemas de tratamiento para su remoción y/o degradación son de interés científico actual.

El objetivo de la presente investigación fue obtener una arcilla modificada mediante un proceso térmico, para luego ser empleada como adsorbente del CE cafeína en disolución acuosa. Asimismo, se evaluaron diferentes modelos para el ajuste de las isothermas y la cinética de adsorción. También se evaluaron varios modelos difusionales para determinar la etapa controlante en el proceso de adsorción.

Para el desarrollo de la tesis se planteó la siguiente hipótesis y los siguientes objetivos:

Hipótesis

El estudio de los factores que afectan la adsorción de cafeína en solución acuosa sobre una arcilla modificada, permitirá entender los mecanismos de transporte de masa que controlan la velocidad global de adsorción de cafeína en un material laminar.

Objetivo general

Evaluar el proceso de adsorción de cafeína en medio acuoso empleando una arcilla modificada, aplicando modelos difusionales y cinéticos para la interpretación del mecanismo de remoción de este contaminante.

Objetivos específicos

1. Modificar el mineral arcilloso y caracterizar el material obtenido.
2. Establecer el efecto de las variables de operación del proceso de adsorción de cafeína en una arcilla modificada.
3. Elaborar las isothermas de adsorción de cafeína y ajustar los resultados con métodos no lineales a modelos establecidos.
4. Estimar la velocidad global de adsorción de cafeína en la arcilla modificada aplicando modelos cinéticos y difusionales.
5. Realizar un análisis preliminar de costos de remoción de cafeína empleando la arcilla modificada.

Este documento de tesis se estructuró en 6 capítulos así:

- Capítulo 1: Marco teórico y estado del arte.
- Capítulo 2: Modificación y caracterización del material adsorbente.
- Capítulo 3: Adsorción de cafeína – Diseño experimental.
- Capítulo 4: Equilibrio, cinética y termodinámica de adsorción.
- Capítulo 5: Modelos difusionales
- Capítulo 6: Análisis preliminar de costos de adsorción.

Finalmente, se presentan las conclusiones generales, recomendaciones, referencias y los anexos a la tesis.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

1.1 Contaminantes emergentes

El término contaminantes emergentes (CE) se ha definido como aquellos compuestos químicos producto de las actividades humanas, que presentan una amenaza percibida o potencial para la salud humana o el medio ambiente [4, 47]. Un contaminante puede estar emergiendo porque se ha descubierto una nueva fuente o una nueva vía de exposición para los humanos, o se han desarrollado metodologías analíticas para su detección y cuantificación [10]. Los CE también incluyen sustancias que han estado presentes durante mucho tiempo en el medio ambiente, pero cuyo impacto solo ha sido considerado en los últimos años, porque su presencia no es significativa en términos de concentración [48]. La principal característica que presentan los CE es que no están regulados, es decir, que no existen normativas para su control y tratamiento [47, 49, 50]. Adicionalmente, su eliminación en las plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales convencionales es mínima o nula [3, 13, 51].

La preocupación por los contaminantes emergentes ha alcanzado importancia a nivel mundial, debido a que recientes investigaciones han mostrado la presencia de estos compuestos en los diferentes tipos de aguas (superficiales, potable y residuales) [7, 52-58]. Organismos internacionales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Unión Europea (EU), el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (EPA) han establecido una línea prioritaria de investigación sobre los CE [4, 53, 59].

Entre los contaminantes emergentes existe una variedad de productos químicos de uso cotidiano, tales como productos farmacéuticos y de cuidado personal, pesticidas, sustancias químicas de uso industrial o doméstico, algunos iones metálicos, tensoactivos y disolventes [5, 7, 8, 13, 15, 60]. En la Figura 1.1 se muestran los principales tipos de contaminantes emergentes identificados.

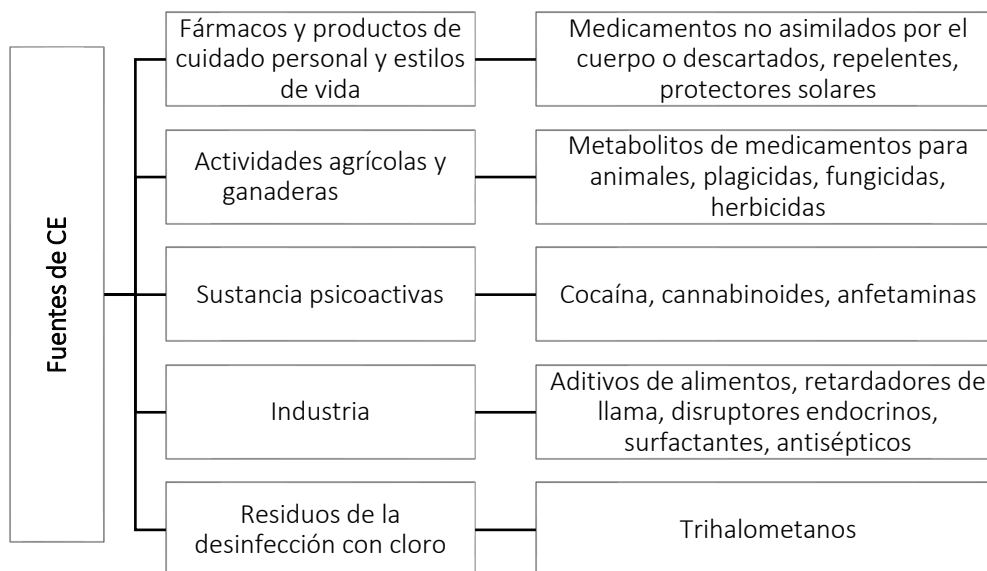


Figura 1.1. Fuentes de contaminantes emergentes.
Con información de Daughton (2004) [61].

Los fármacos o medicamentos son usados globalmente para el tratamiento de enfermedades en seres humanos y animales. El avance en técnicas analíticas para cuantificar trazas o residuos farmacéuticos ha demostrado la aparición de estos productos en el medio acuático [62]. Por tal razón, se han realizado estudios en aguas residuales tendientes a determinar la presencia de estos fármacos. Los compuestos más representativos son gemfibrozil (regulador de lípido en sangre), ácido mefenámico y naproxeno (antiinflamatorios), sulfamerazina, cloranfenicol, norfloxacin y carbadox (antibióticos), cuya presencia en el agua genera resistencia de las bacterias a los antibióticos [31, 63, 64]. También se reportan trabajos sobre cafeína (coadyudante de medicamentos para el dolor y estimulante del sistema nervioso) [46, 65], ibuprofeno (antiinflamatorio) y carbamazepina (anticonvulsivo), los cuales inhiben el crecimiento de plantas acuáticas y se acumulan en animales de consumo como peces y ganado [65].

Los tres principales compuestos de “estilo de vida” detectados en diversas fuentes de agua son cafeína, nicotina y triclosán, los cuales provienen principalmente de actividades domésticas [10, 19, 60, 66-70]. Por otra parte, los compuestos de cuidado personal son comunes en efluentes de plantas de tratamiento de agua residual, ya que estos compuestos no son removidos [60]. El triclosan se usa como componente activo en cremas de dientes, jabones y productos anti-bacteriales y se ha demostrado que su presencia en aguas produce alteraciones en especies acuáticas como la feminización de peces [71]. La nicotina es un alcaloide estimulante que puede inducir a cambios en el comportamiento de

los microorganismos acuáticos [66]. Otros compuestos derivados del uso de protectores solares, champús y tinturas para cabello también son catalogados como CE.

Las medicinas veterinarias son otras fuentes de contaminantes emergentes, y al igual que en los humanos, un porcentaje no es asimilado. Los CE provenientes de pesticidas o plaguicidas remanentes pueden llegar por escorrentía a cuerpos de agua [60].

También hay otros tipos de contaminantes emergentes menos estudiados, catalogados como *contaminantes emergentes recientemente identificados*. Algunos de ellos son tipos de nanomateriales que se han encontrado en el medio ambiente, tales como óxidos por iones metálicos, dendrímeros y nanopartículas de plata [10]. Por último, estudios recientes están evaluando subproductos de la desinfección, como por ejemplo los trihalometanos y quimioquina, los cuales son catalogados como sustancias cancerígenas.

Las principales características de los CE se describen a continuación [51]:

- Persistencia: son resistentes a la degradación biológica.
- Bioconcentración: Las sustancias tienen más afinidad con los tejidos de organismos que con el agua, y alcanzan mayores concentraciones en los primeros.
- Bioacumulación: La concentración de los contaminantes aumenta con el tiempo en los organismos vivos.
- Biomagnificación: La concentración aumenta al avanzar en eslabones de la cadena alimentaria.
- Toxicidad: Los CE tienen efectos adversos sobre la salud humana y animal.
- Movilidad ambiental: Tienen capacidad para cambiar de medio o seguir un ciclo natural, por ejemplo, con el ciclo del agua.

1.2 Remoción de contaminantes emergentes

Los sistemas de tratamiento de agua están diseñados para fines específicos como potabilización de agua y eliminación de materia orgánica en aguas residuales. Aunque se han utilizado tratamientos fisicoquímicos como coagulación, flotación y cloración para eliminar CE en aguas residuales, los resultados no han sido satisfactorios [72]. En un estudio realizado a nivel de laboratorio, soluciones acuosas de los productos farmacéuticos cafeína, carbadox, sulfadimetoxina, diclofenaco, carbamazepina, ibuprofeno, ketopreno y trimetoprim, fueron sometidas a coagulación con sulfato de aluminio y cloruro férrico, encontrándose que la remoción no fue significativa [73].

Por lo anterior, la remoción de CE implica la adaptación de los procesos convencionales y el desarrollo de nuevos procesos. En la actualidad, las plantas de tratamiento de aguas que incluyen tiempos de reacción largos, procesos biológicos, O₃/H₂O₂ y carbón activado; son las que alcanzan mayor remoción de contaminantes emergentes [74]. En la Figura 1.2 se

muestran los diferentes tipos de tratamientos para la remoción de CE y algunos de los contaminantes que se remueven cada proceso.

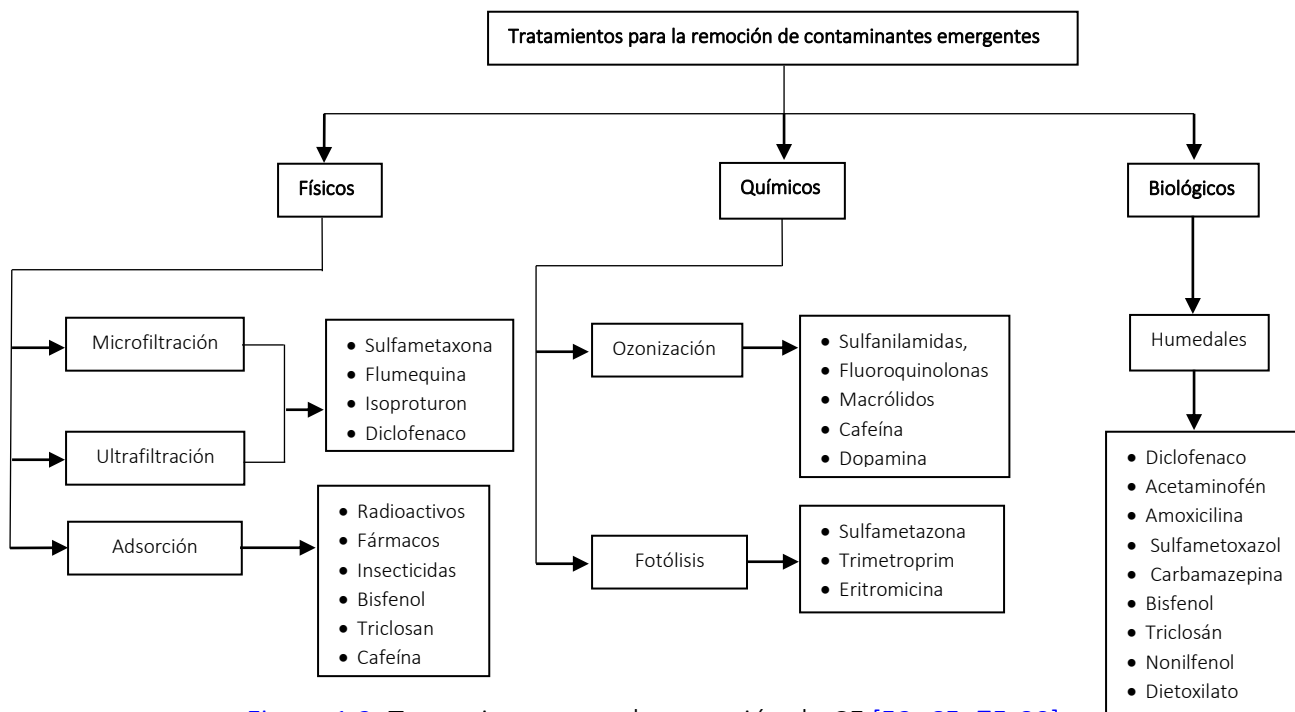


Figura 1.2. Tratamientos para la remoción de CE [53, 65, 75-80].

Tratamientos físicos

La microfiltración se usa en soluciones líquidas y gaseosas para la eliminación de partículas. El tamaño de poro de 0,1 μm o mayor, proporciona una buena eliminación de sólidos suspendidos, incluyendo la mayoría de bacterias, virus y macromoléculas. La micro y ultrafiltración son costosas y eficientes para la eliminación de algunos contaminantes, y en el caso específico de CE deben combinarse con otros procesos, con el fin de obtener un permeado que pueda reutilizarse [81, 82]. Además, el agua de entrada debe ser de buena calidad y el costo de operación, el consumo de energía y la inversión inicial son altas [83]. A la fecha, no se han realizado trabajos de investigación que empleen micro y ultrafiltración para la remoción de cafeína en agua.

La adsorción es un fenómeno de superficie, donde los contaminantes disueltos en fase líquida (adsorbato) interactúan con una superficie sólida porosa (adsorbente) [84]. Por lo general, la superficie del adsorbente contiene grupos funcionales que permiten la interacción física o química con los adsorbatos presentes en el fluido [85]. Las primeras aplicaciones de la adsorción en el tratamiento de aguas fueron para remover olor y color [86], sin embargo, en la actualidad se utiliza para eliminar CE presentes en diferentes tipos

de aguas, empleando adsorbentes con características fisicoquímicas adecuadas [85]. Por ejemplo, la remoción del producto farmacéutico atenolol en aguas residuales con piedra pómez como adsorbente, presentó una remoción de 60% [87]. Se han realizado numerosos trabajos de remoción de CE pertenecientes a diferentes categorías, tanto en modo discontinuo como en lecho fijo [88]. Algunos de estos trabajos han sido para remoción de compuestos radioactivos [29, 89], fármacos [31, 32, 90-92], insecticidas [91, 93] bisfenol [93, 94], triclosán [95-97] y cafeína [23, 28, 36, 67].

Tratamientos químicos

En los procesos de oxidación se producen especies altamente oxidantes, como por ejemplo el radical hidroxilo, dando lugar a la degradación parcial o total de contaminante [51]. Por lo tanto, la oxidación es un mecanismo eficiente para la remoción de CE [25, 98]. Sin embargo, se requiere un análisis de los intermediarios, ya que la degradación de estas sustancias químicas genera productos cuyos efectos se desconocen [99]. Adicionalmente, su elevado costo representa un inconveniente en el momento de ser seleccionado como tratamiento de algún contaminante [100].

Tratamientos biológicos

Aunque los tratamientos biológicos tales como lodos activados o filtro percoladores son eficientes para la eliminación de carga orgánica, las remociones de CE son bajas. Por ejemplo, los porcentajes de remoción reportados son máximo de 7% para el fármaco de carbamazepina y 45% para naproxeno [6].

1.3 Adsorción

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) ha definido la adsorción como el enriquecimiento (adsorción positiva o simplemente adsorción) o agotamiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en una interfase o capa interfacial. En este proceso, la especie que se adsorbe es el adsorbato y cuando una de las fases involucradas en la adsorción es sólida, a esta se le llama adsorbente [101]. En los procesos comerciales, el adsorbente generalmente tiene la forma de partículas pequeñas en un lecho fijo. El fluido se hace pasar por el lecho y las partículas sólidas adsorben componentes del fluido. Cuando el lecho está casi saturado, el flujo se detiene y el lecho se regenera, de modo que ocurre una desorción. Así se recupera el material adsorbido (adsorbato) y el adsorbente sólido queda listo para otro ciclo de adsorción [102].

La adsorción se clasifica en física (fisisorción) o química (quimisorción), dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente. La fisisorción es el resultado de fuerzas atractivas (fuerzas de Van der Waals) entre las moléculas de adsorbente y adsorbato [103]. Es decir, el adsorbato y el adsorbente mantienen su identidad, lo que hace

que la fisisorción sea reversible. En este proceso el calor de adsorción es bajo, generalmente inferior a 83 kJ/mol [104]. La quimisorción proporciona una interacción más fuerte, que implica la transferencia o el intercambio de electrones entre las especies adsorbidas y el adsorbente y tiene lugar sólo en determinadas zonas del sólido (centros activos); siendo normalmente un proceso irreversible. Los calores de adsorción son del mismo orden de magnitud que los de las reacciones químicas, entre 83 y 420 kJ/mol [104, 105].

La adsorción es un proceso que remueve contaminantes emergentes de forma eficiente [91], mientras que métodos como coagulación-floculación [72], microfiltración y ultrafiltración [106], son costosos y generalmente requieren una etapa adicional en el proceso para la remoción de CE. La adsorción tiene como ventaja que es económicamente más viable que otros tratamientos, es una de las tecnologías más usadas por su diseño simple y eficiencia energética [91, 105, 107]. Adicionalmente existen varios tipos de adsorbentes, desde los más sencillos como la piedra pómez y residuos agroindustriales, hasta otros más complejos como el carbón activado o las resinas carbonáceas [14].

La adsorción se ha empleado para eliminar contaminantes en aguas, especialmente aquellos que son no-biodegradables [28]. Así también, numerosas investigaciones sobre tratamiento de aguas de diversa naturaleza utilizan la adsorción con diferentes materiales adsorbentes. Por ejemplo, carbón activado para remoción de fármacos [90, 91] y metales [30], adsorbentes basados en montmorillonita para remover compuestos radioactivos [29] y bisfenol [108], microalgas para la eliminación de cafeína e ibuprofeno [32] y vermiculita exfoliada para remoción de fármacos [109]. La adsorción tiene como desventaja en algunos materiales el alto costo de regeneración del adsorbente [100].

Los adsorbentes son materiales sólidos con micro y mesoporos, y áreas superficiales específicas entre 100 y 2000 m²/g [110]. Por ejemplo, un adsorbente con una estructura porosa muy fina puede tener un volumen microporoso de hasta el 50% del volumen total del material [111]. Los principales adsorbentes industriales son carbón activado, silicagel, alúmina, zeolitas tipo tamiz molecular, arcillas, arcillas modificadas y adsorbentes poliméricos sintéticos [102]. Generalmente, los adsorbentes tienen forma granular de hasta 12 mm. El adsorbente comercial de mayor uso es el carbón activado granular, el cual se emplea en sistemas de lecho fijo [29, 102, 111, 112].

Para que una molécula de soluto pueda ser adsorbida por el adsorbente, el soluto tiene que pasar del seno de la fase líquida a la superficie del adsorbente, venciendo las siguientes resistencias: de la película del líquido que rodea al adsorbente, a la difusión en el seno del adsorbente, a la difusión dentro del poro y a la interacción con la superficie [113, 114].

1.3.1 Factores de influencia en adsorción

La adsorción es un proceso que es influenciado por varios factores, entre ellos pH, fuerza iónica, temperatura, cantidad de adsorbente, tamaño de partícula, tiempo de contacto, concentración inicial de soluto, área superficial específica y velocidad de agitación [115-117]. La selección de los rangos de operación para estos factores es primordial en el estudio del proceso de adsorción [118]. Los factores de mayor influencia en la adsorción se detallan a continuación:

pH: Influye en el grado de disociación del adsorbato (formación de especies iónicas) y en la carga superficial del adsorbente [102, 104, 111, 118]. En relación con el adsorbente, el punto de carga cero (pH_{PZC}) se define como el valor del pH en el cual la carga de la superficie del material adsorbente es neutra [119, 120]. El pH_{PZC} es un indicador de la carga superficial en función del pH [121]. Cuando el pH de la solución es menor al pH_{PZC} , la superficie del adsorbente está cargada positivamente y puede atraer especies aniónicas; mientras que si el pH es mayor al pH_{PZC} , la superficie del adsorbente está cargada negativamente y puede retener especies catiónicas [118, 119, 122, 123].

Fuerza iónica: Al igual que el pH, la fuerza iónica influye en las interacciones electrostáticas y las interacciones hidrofóbicas entre el adsorbato y el adsorbente [124]. Por lo tanto, el efecto de la fuerza iónica es diferente para cada soluto y adsorbente, puesto que su influencia dependerá de la carga en la superficie y su interacción con los iones del soluto en solución acuosa. Esto significa que la fuerza iónica está influenciada por cambios en la interfase y por cambios en la solución, entendiéndose como una competencia por los sitios activos del adsorbente [125, 126].

Temperatura: Su efecto sobre la capacidad de adsorción depende si el proceso es endotérmico o exotérmico [118, 127]. Un aumento en la temperatura incrementa la actividad molecular en la interfase de la capa límite, lo que puede aumentar la velocidad de difusión de las moléculas de soluto cuando el proceso de adsorción es endotérmico [111]. Sin embargo, la literatura muestra que la adsorción también puede ser de naturaleza exotérmica [128], debido a la menor interacción entre los grupos activos de la superficie del adsorbente y las especies de soluto [129]. En este sentido, la influencia de la temperatura debe evaluarse para cada sistema [127].

Masa de adsorbente: La remoción de solutos aumenta con el incremento en la masa de adsorbente, ya que el número de sitios de adsorción es mayor. Sin embargo, la capacidad de adsorción puede disminuir significativamente al aumentar masa de adsorbente, debido a la agregación de las partículas, dando como resultado una disminución en el número de sitios activos disponibles en el adsorbente [118, 130]. Este factor es útil para predecir el costo del adsorbente por unidad de solución a tratar [131].

Tamaño de partícula: El área superficial específica generalmente aumenta cuando el tamaño de partícula disminuye [132]. Como consecuencia, para una misma cantidad de adsorbente existen más sitios activos, lo que aumenta la capacidad de adsorción [133]. Adicionalmente, el equilibrio se alcanza más rápido cuando se trabaja con partículas pequeñas, ya que la resistencia a la difusión intraparticular es menor, y se facilita el acceso de las moléculas de soluto a los sitios internos [118].

Tiempo de contacto: Es un parámetro importante para la aplicación industrial de un adsorbente, debido a que un buen adsorbente, además de proporcionar una alta capacidad de adsorción, debe garantizar que el proceso sea rápido [118]. En general, durante el proceso de adsorción, la superficie del adsorbente se bloquea progresivamente con las moléculas de adsorbato, quedando cubierta después de algún tiempo. Cuando esto sucede, el adsorbente no puede absorber más moléculas del soluto [134, 135].

Concentración inicial del soluto: Para una masa fija de adsorbente, la cantidad de soluto adsorbido aumenta cuando la concentración inicial de soluto se incrementa, debido a que aumentan las interacciones en la interfase sólido-líquido [111, 136]. A una concentración baja de soluto en la solución, habrá sitios activos no ocupados en la superficie del adsorbente, y cuando la concentración inicial de soluto aumente, los sitios activos requeridos para la adsorción de las moléculas pueden ser insuficientes [118, 137, 138].

Velocidad de agitación: Influye en la distribución del soluto en la solución y en la formación de la película límite externa en el adsorbente [139]. Este parámetro afecta las etapas iniciales de la adsorción, donde la transferencia de masa externa es el mecanismo de control, sin embargo, la difusión intraparticular no está influenciada [140]. El aumento de la velocidad de agitación incrementa la disipación de energía y la turbulencia en la zona de mezcla, como consecuencia, se produce una disminución en el espesor de la película y la resistencia de la capa límite es menor [118, 141].

Área superficial específica: Dado que la adsorción es un fenómeno de superficie, cuanto mayor es el área superficial específica del adsorbente, mayor será la retención del adsorbato. Por esta razón, los sólidos que se emplean mayoritariamente son de tipo poroso tales como carbón activado y zeolitas [102, 104, 111]. Las propiedades texturales del adsorbente, el área superficial específica, el volumen de poros y tamaño de partícula, tienen efecto en la cantidad total de adsorbato retenida en el equilibrio, así como en la cinética del proceso [102, 104, 111].

1.3.2 Arcilla: Adsorbente

Son uno de los materiales más abundantes en la naturaleza y están constituidos por minerales arcillosos cristalinos, asociados a constituyentes no arcillosos (carbonatos,

feldespato, cuarzo y otros), materia orgánica y otras impurezas [142-144]. Estructuralmente, los minerales arcillosos están formados por dos capas, una de ellas constituida por grupos tetraédricos de Si^{4+} , cuyos iones pueden ser reemplazados por Al^{3+} y Fe^{3+} ; y otra capa formada por grupos octaédricos de Al^{3+} que pueden ser sustituidos por Mg^{2+} y Fe^{2+} [145]. La combinación de las capas tetraédricas y octaédricas forman una lámina y esta última puede ser 1:1, 2:1 y 2:1:1, basados en el número de arreglos de capas tetraédricas y octaédricas en la estructura. Por ejemplo, la estructura de una lámina 1:1 consiste en la unión de una capa tetraédrica y una octaédrica, mientras que la estructura de una lámina 2:1 está formada por una capa octaédrica entre dos capas tetraédricas. Así mismo, los minerales arcillosos se pueden clasificar en 5 grupos (caolinitas, micas, esmectitas, vermiculitas y cloritas), las cuales difieren en el arreglo de las capas que forman las láminas y en la carga neta [145, 146].

Debido a las sustituciones isomórficas, las láminas de las arcillas no son eléctricamente neutras y para mantener el balance de carga incorporan en el espacio interlaminar cationes hidratados o grupos hidroxilo [145, 147]. Los cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación pueden ser fácilmente intercambiados mediante el contacto de la arcilla con una solución saturada de otros cationes, propiedad conocida como capacidad de intercambio catiónico (CIC) [148].

La montmorillonita es un filosilicato 2:1 que pertenece al grupo de las esmectitas y es el principal componente de la arcilla bentonita (Figura 1.3). La estructura y composición química de la bentonita la hace responsable de propiedades únicas, que incluyen gran área superficial, alta capacidad de intercambio de cationes y facilidad de modificación con cationes orgánicos (por ejemplo sales de amonio cuaternario), para ser empleada como adsorbente de compuestos orgánicos y especies aniónicas [149, 150].

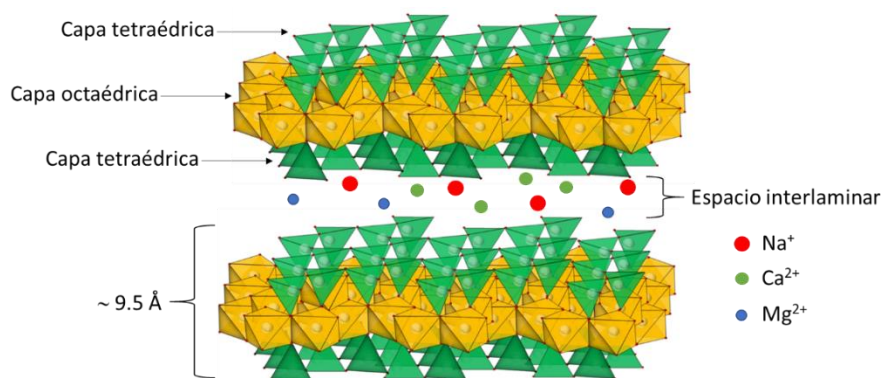


Figura 1.3. Estructura de una arcilla montmorillonita. Tomado de Nieto et al. (2022) [151].

La estructura y composición de la arcilla pueden ser modificados mediante tratamiento térmico [152]. La temperatura para el tratamiento térmico de la arcilla debe evaluarse para el caso particular de arcilla, ya que dependiendo de la estructura podrá tener cambios irreversibles o cambios que beneficien los procesos de adsorción para un soluto en particular [144, 153, 154]. El empleo de bentonita modificada térmicamente como adsorbente de cafeína ha mostrado resultados favorables en estudios previos [153, 155-157].

En las últimas décadas, el uso de la bentonita para remoción de CE se ha incrementado. En la [Tabla 1.1](#) se resumen algunas investigaciones sobre remoción de CE empleando bentonita.

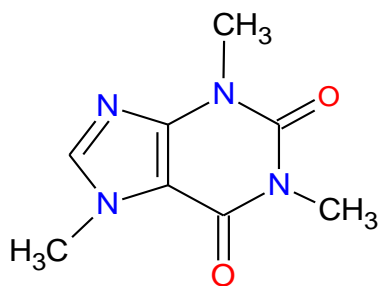
[Tabla 1.1](#). Uso de bentonita como adsorbente para remoción de CE.

Modificación	CE removido	Ref.
Térmica a 400 °C	Uranio	[127]
Intercambio con surfactante (bromuro de n-hexadeciltrimetilamonio)	Bisfenol A	[93]
Térmica a 200 °C	Cafeína	[155]
Intercambio con surfactante (β -ciclodextrina)	Naproxeno	[158]
Intercambio con surfactante (bromuro de n-hexadeciltrimetilamonio)	Cafeína	[33]
Intercambio con surfactante (bromuro de n-hexadeciltrimetilamonio)	Dibenzofurano	[159]
Únicamente purificación	Metalaxil, triciclazol	[160]
Únicamente purificación	Metalaxil, fludioxonil	[161]
Únicamente purificación y tamizaje malla 60	Amoxicilina	[162]
Únicamente purificación y tamizaje menor a 6 mm	Ciprofloxacina	[163, 164]

De acuerdo a lo reportado en la [Tabla 1.1](#) se puede concluir que Los resultados de las investigaciones de arcillas como adsorbente muestran que estos materiales arcillosos son prometedores desde el punto de vista económico, ambiental e ingenieril para el tratamiento de aguas [165].

1.3.3 Cafeína: Adsorbato

La cafeína es un compuesto químico del grupo de las metilxantinas ([Figura 1.4](#)), sustancias que tienen la propiedad de estimular el sistema nervioso central, además, es la sustancia psicoactiva más consumida en el mundo [166, 167]. De acuerdo a la información de la [Figura 1.4](#), el momento dipolar de la cafeína es alto, y aumenta con la polaridad del medio que la contenga [168], haciendo que la carga positiva del nitrógeno en la cafeína interactúe electrostáticamente con cualquier grupo funcional polarizado negativamente [23, 155].



Propiedades

Fórmula química: $C_8H_{10}N_4O_2$

Nombre IUPAC: 1,3,7-trimetilxantina

Estado físico: Sólido

Punto de fusión: 238 °C

Momento dipolar: 3,4

Log kow: -0,04 – 0,01

Solubilidad en agua: 20 g/L a 20 °C

Masa molar: 194,19 g/mol

Toxicidad aguda: LD₅₀ (ratas): 367 mg/kg

pKa: 5,3 a 14

Figura 1.4. Estructura química y propiedades de la cafeína [55, 169].

El coeficiente de partición octanol/agua (Log kow) es usado para analizar el comportamiento de CE en matrices ambientales, entre más alto el valor mayor es la hidrofobicidad [170]. Para el caso de la cafeína con un valor bajo de Log kow, indica que la sustancia se encuentra disuelta en agua debido a su elevada hidrofobicidad [171]. El pKa y el pH influyen en el comportamiento químico de contaminantes, en donde la forma protonada del compuesto se dará cuando el $pH < pKa$ [172]. Para el caso de la cafeína, cuando el pH sea menor la pKa, el nitrógeno de la molécula se desprotonará haciéndola menos soluble en agua [173].

La cafeína es un alcaloide presente naturalmente en aproximadamente 60 especies de plantas, entre ellas café, té y cacao [20, 69]. Se emplea como componente activo en medicamentos de uso psicoestimulante, analgésico y como broncodilatador [174]. La cafeína está catalogada junto con la nicotina, paraxantina y cotinina como marcador antropogénico de contaminación [175]. Vadillo et al. (2016) estudiaron la distribución de 7 contaminantes emergentes asociados a productos farmacéuticos y de cuidado personal en el río Guadalhorse (México) y encontraron que los de mayor concentración son ibuprofeno (79 ng/L), ácido mefenámico (35 ng/L) y cafeína (47 ng/L) [176].

La cafeína es un indicador de contaminación doméstica, debido a que está presente en efluentes de plantas de tratamiento de agua residual doméstica y en lixiviados de vertederos urbanos, característica asociada a su elevada persistencia y solubilidad. En promedio una taza de café de 150 mL (preparada a partir de 7 g de café) contiene entre 65 y 115 mg de cafeína, dependiendo el origen del grano y el método de preparación [177]. Una persona consume en promedio entre 80 y 400 mg de cafeína por día [178]. Después del consumo, la cafeína es absorbida y metabolizada, alcanzando un pico en el torrente sanguíneo entre 1 y 2 horas [169]. Se ha estimado que aproximadamente el 2% de la cafeína es excretada por la orina, por ello su presencia en las aguas residuales domésticas [20].

Se ha detectado cafeína en aguas residuales [14, 15, 54], ríos, lagos y mares [11, 55], aguas subterráneas [7, 52], agua potable [12, 13], humedales e incluso en la Antártida [17]; un hecho que ilustra el impacto antropogénico humano derivado del consumo de esta sustancia [179]. La cafeína es persistente y no se remueve completamente en plantas de tratamiento, e incluso en países donde se consume y no se cultiva café, se ha encontrado en forma de habitual, tal y como se muestra en la [Tabla 1.2](#). Las plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) existentes no fueron diseñadas para remover contaminantes emergentes como la cafeína, de allí haya sido detectada en muestras de aguas superficiales y subterráneas en Alemania [180], Inglaterra, Escocia [181], Estados Unidos [68] y Noruega [11].

[Tabla 1.2](#). Concentración de cafeína en fuentes de agua.

Zona	Matriz	Concentración	Ref.
California, USA	Agua potable	0,29 µg/L	[182]
España	Ríos	6 a 61 ng/L	[176]
Milán (Italia)	Ríos	4339 – 49965 ng/L	[183, 184]
Udupi (India)	Vertimiento (150000 habitantes)	5,1 kg/año	[13]
Milán- Italia	Agua potable	2,4 ng/l	[175]
China	Agua potable	564 ng/L	[24]
España	Aguas residuales	0,112 a 0,125 µg/L	[14]
Tromso-Noruega	Efluentes PTAR	20 a 293 µg/L	[185]

El tiempo de vida media de la cafeína en agua ha sido estimado desde 3,5 hasta de 100 días, dependiendo de las condiciones climáticas. Por ejemplo, [Álvarez, S. et al, \(2018\)](#), reporta concentraciones de cafeína en aguas residuales (20-300 µg/L), efluentes de plantas de tratamiento de agua residual (0,1-20 µg/L), ríos, lagos y mares (3-1500 ng/g) y aguas subterráneas (10-80 ng/L) [67]. Lo anterior sugieren que las reservas de agua que tiene el planeta para consumo humano ya están siendo afectadas por la presencia de cafeína.

Aunque la cafeína se ha encontrado a niveles bajos de concentración, del orden de µg/L a ng/L, la exposición prolongada puede tener efectos nocivos en los organismos acuáticos, como se resume en la [Tabla 1.3](#).

Tabla 1.3. Efecto de la cafeína en el medio ambiente.

Especie	Consecuencia de presencia de cafeína	Ref.
Corales	Blanqueo del coral	[46, 186]
Peces	Bioacumulación de 1,3 ng/g de cafeína	[187]
Rana <i>pipiens</i> (rana leopardo del norte)	Mayor depredación por organismos superiores en la cadena trófica	[46, 188]
Peces de colores (<i>carassius auratus</i>)	Efecto la disrupción endocrina	[15]
embriones de <i>Danio rerio</i>	Muerte a concentración mayor a 200 mg/L Problemas de malformación a concentración mayor a 150 mg/L	[189]

Además de lo reportado en el [Tabla 1.3](#), en una investigación se recolectaron muestras biológicas de siete peces que vivían en un estanque de agua dulce afectado por efluentes de una planta de tratamiento de agua residual cercana. En el estanque se halló una concentración igual a 81 ng/L de cafeína y los tejidos de los peces mosquito (con rango de tamaño 2 a 4,2 cm), presentaron una bioacumulación de cafeína de 1,3 ng/g [46].

La cafeína también puede acumularse en el tejido de frutas y vegetales, siendo absorbida por los cultivos a través de las aguas de riego o el suelo, exponiendo de tal forma al ser humano a través del consumo de alimentos a los posibles efectos de la cafeína (concentración de cafeína en el cultivo igual a 208 ng/kg en peso seco que correspondería a una ingesta de cafeína de 12 ng/persona/día si se consumiesen 400 g de frutas y verduras por persona y día) [46].

En Colombia son pocos los estudios que se han hecho sobre el impacto de contaminantes emergentes en la salud y en el medio ambiente. Un estudio específico en el Hospital de la Universidad del Norte en Barranquilla, encontró en el efluente que vierten al alcantarillado de la ciudad sustancias de origen farmacéutico como diclofenaco, ibuprofeno, aspirina, cafeína y otras drogas como morfina [99]. En Bogotá y Medellín se realizó una caracterizaron vertimientos antes y después de ingresar a la planta de tratamiento, encontrándose la presencia de 20 fármacos considerados como CE [190]. El consumo moderado de cafeína por los seres humanos no presenta riesgos para la salud, sin embargo, su presencia en los cuerpos de agua puede alterar la dinámica de los ecosistemas [169].

1.4 Modelos de isothermas de adsorción

Una isoterma de adsorción se define como la relación de equilibrio entre la concentración del soluto en la fase líquida (mg/L) y la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg/g) a una temperatura fija [105, 191, 192]. Existe una variedad de modelos matemáticos para ajustar los datos de las isothermas, siendo los modelos de dos y tres parámetros los de mayor aplicación. Los principales modelos de dos parámetros son Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich, Flory–Huggins, Hill, y Temkin; y los de tres parámetros son Redlich–Peterson, Toth, Sips, Khan, Radke–Prausnitz y Koble–Corrigan [191, 193]. En la [Tabla 1.4](#) se muestran algunos de los modelos y sus respectivas ecuaciones.

El modelo de Langmuir se fundamenta en las siguientes suposiciones [191, 194, 195]:

- Las moléculas son adsorbidas en sitios definidos en la superficie del adsorbente.
- Las moléculas adsorbidas no interactúan con moléculas vecinas.
- La energía de adsorción es independiente del cubrimiento.
- Se presenta un equilibrio dinámico.
- Todos los sitios de adsorción son equivalentes energéticamente (homogénea).
- La superficie tiene un número finito de sitios de adsorción.

El modelo de Freundlich se basa en las siguientes hipótesis [191, 195, 196]:

- La superficie del adsorbente es heterogénea y los sitios de adsorción tienen distintas afinidades, ocupando primero las de mayor afinidad y luego el resto.
- No hay quimisorción ni hay interacción entre las moléculas.
- La cantidad adsorbida es la suma de la adsorción en todos los sitios (cada uno con energía de enlace).

El modelo de Redlich-Peterson es un híbrido entre los modelos de Langmuir y Freundlich, y debido a su versatilidad puede aplicarse en sistemas homogéneos o heterogéneos [197]. El modelo de Redlich-Peterson se reduce a la ecuación de la isoterma de Langmuir si $\beta = 1$, y si el término $\alpha_R C_e^\beta$ es mayor a 1, se aproxima al modelo de Freundlich [195]. El modelo de Toth, es una modificación del modelo de Langmuir, pero con tres parámetros, lo cual reduce el error entre los valores experimentales y predichos. Además, el modelo de Toth describe mejor los sistemas de adsorción en rangos más amplios de concentración inicial de soluto [198]. En la [Tabla 1.4](#), se muestran las ecuaciones que representan los modelos de isothermas de adsorción usadas en la presente tesis de doctorado.

Tabla 1.4. Modelos de isotermas de adsorción.

Modelo	Ecuación	Unidad	Ref.
Langmuir	$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	K_L (L/mg)	[199]
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	[196]
Redlich-Peterson	$q_e = K_{RP} \frac{C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^{\beta_{RP}}}$	K_{RP} (L/g) α_{RP} (mg ⁻¹)	[200]
Toth	$q_e = q_m \frac{C_e}{(\alpha_T + C_e^\tau)^{(1/\tau)}}$	K_T (mg/g) α_T (mg/L)	[201]

1.5 Modelos cinéticos de adsorción

El estudio cinético de adsorción establece la velocidad a la cual el soluto es removido de la fase acuosa y considera que la etapa controlante en el proceso es la velocidad de adsorción en la superficie, ignorando la difusión intrapartícula y la transferencia de masa [202]. Los principales modelos empíricos que describen la cinética de adsorción de diferentes solutos sobre adsorbentes son pseudo primer orden (PFO), pseudo segundo orden (PSO) y Elovich, debido a su simplicidad matemática y buen ajuste a los datos experimentales [203]. Las ecuaciones que describen los anteriores modelos se muestran en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Modelos de cinética de adsorción.

Modelo	Ecuación	Unidad	Ref.
PFO	$q(t) = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	k_1 (min ⁻¹)	[204]
PSO	$q(t) = q_e [(k_2 q_e t) / (1 + k_2 q_e t)]$	k_2 (g/mg.min)	[205]
Elovich	$q(t) = (1/\beta) \ln(1 + \alpha_e \beta t)$	β (g/mg) α_e (mg/g.min)	[105]

1.6 Velocidad global de adsorción

El estudio de la velocidad global de adsorción permite conocer el mecanismo de transporte de masa que controla la adsorción, y su determinación brinda información para el diseño de adsorbedores, especialmente de lecho fijo [206].

La velocidad global de adsorción de un soluto sobre un material poroso puede ser interpretada por un modelo que considera tres etapas consecutivas [105, 202, 207]:

1. Transporte a través de la película del líquido en el exterior del adsorbente (difusión de película).

2. Difusión intrapartícula del adsorbible al interior de los poros del adsorbente. La difusión de poro puede llevarse a cabo de dos maneras: difusión en el líquido dentro del poro (difusión de poro) y en sitios activos a lo largo de la superficie de las paredes del poro (difusión superficial).
3. Adsorción del adsorbato en los centros activos del adsorbente.

La velocidad global de adsorción puede ser controlada por cualquiera de estas etapas, o bien por una combinación de ellas.

1.6.1 Modelos difusionales

Los modelos cinéticos no contemplan el transporte de masa en la adsorción, por lo que la estimación de la velocidad de adsorción debe realizarse con modelos difusionales [208]. Los modelos presentados en la [Tabla 1.6](#) son más específicos que los modelos cinéticos convencionales (ver [Tabla 1.5](#)), aunque no tienen en cuenta todas las etapas de difusión. Para el análisis de la velocidad global de adsorción, [Leyva y Geankoplis \(1994\)](#) sugieren el empleo de modelos de difusión intrapartícula que incluyan la difusión en el volumen de poro y la difusión superficial, aunque la solución matemática sea de mayor complejidad [209]. Estos modelos han sido empleados para estudiar la adsorción de compuestos orgánicos (piridina, acetaminofén, fenol y azul de metileno) sobre carbón activado [202, 203, 209, 210].

[Tabla 1.6](#). Modelos difusionales de adsorción.

Modelo	Ecuación	Ref.
Difusión intrapartícula, DIP	$q_t = k_{ip}\sqrt{t} + I$	[211]
Modelo de transporte externo de masa, MTE	$\frac{m\varepsilon_p}{\rho_p} \frac{dC_{Ar}}{dt} + m \frac{dq}{dt} = mSk_L(C_A - C_{Ar} _{R=r})$	[212]
Bangham	$\log\log\left(\frac{C_o}{C_o - q_t m}\right) = \log\left(\frac{mk_o}{2,303V}\right) + \propto \log t$	[209]
Difusión en la película líquida, DPL	$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_{fq}t$	[213]

El modelo de difusión intrapartícula (DIP) es una ecuación empírica que varía en proporción con $t^{1/2}$. Si la difusión intraparticular es el paso limitante de velocidad del proceso, la representación gráfica del adsorbato retenido frente a la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{0.5}$) debería dar una línea recta, que pasará por el origen de coordenadas cuando

la difusión intraparticular sea el único paso limitante de velocidad del proceso en la eliminación del adsorbato. La desviación de la línea con respecto al origen de coordenadas (l) puede ser atribuida a la diferencia de velocidad de transferencia de materia en las etapas iniciales y finales de la adsorción [105].

El modelo de transporte externo de masa (MTE) considera que la difusión interna de soluto es más rápida que el transporte de masa externo, por lo que no existe un gradiente de concentración en el interior del adsorbente. La primera parte del lado izquierdo de la ecuación del modelo MTE (Tabla 1.6) indica la acumulación de soluto en los poros del adsorbente, y la segunda parte representa la masa de soluto que se adsorbe sobre el adsorbente. La parte derecha de la ecuación equivale a la velocidad de transporte externo de masa [212].

El modelo de difusión de Bangham supone que la velocidad de adsorción está controlada por la difusión de adsorbato desde la fase líquida hacia el interior del adsorbente [209]. La ecuación que representa el modelo relaciona la concentración del analito en función del tiempo. De la recta entre $\log \log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t m} \right)$ vs $\log (t)$ se obtiene el intercepto el cual brinda el valor de k_0 , el cual representa la capacidad de las moléculas de adsorbible de moverse al interior del adsorbente, y de la pendiente se obtiene la constante α .

El modelo de difusión en la película líquida (DPL) considera que hay una capa delgada de líquido (la película líquida) en la interfaz entre la superficie sólida del adsorbente y la fase líquida que contiene el adsorbato. Esta película líquida es donde ocurre la transferencia de masa y permite entender como las moléculas del soluto se mueve desde la fase líquida hacia la superficie del adsorbente [105]. Su expresión matemática se muestra en la Tabla 1.6. De la recta entre $\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right)$ vs t se obtiene la pendiente el parámetro k_{fq} el cual es el coeficiente de difusión en la película líquida.

1.7 Revisión bibliográfica

La revisión bibliográfica empleando la base de datos Scopus (Diciembre 18 de 2023) encontró que la primera publicación en documentar preocupación por los aditivos químicos, medicamentos y productos presentes en la dieta, así como las reacciones adversas en la salud, data del año 1963 [214]. Sin embargo, solo hasta el año 2001 se empleó el término contaminantes emergentes ambientales, y se estableció la necesidad de mejorar las técnicas analíticas para su detección [215]. A partir de este año, se empiezan a reportar investigaciones sobre los CE, llegando a un total de 14112 publicaciones a diciembre de 2023 (Figura 1.5), de las cuales el 88% son posteriores al año 2013 (Ecuación de búsqueda emerging AND contaminants).

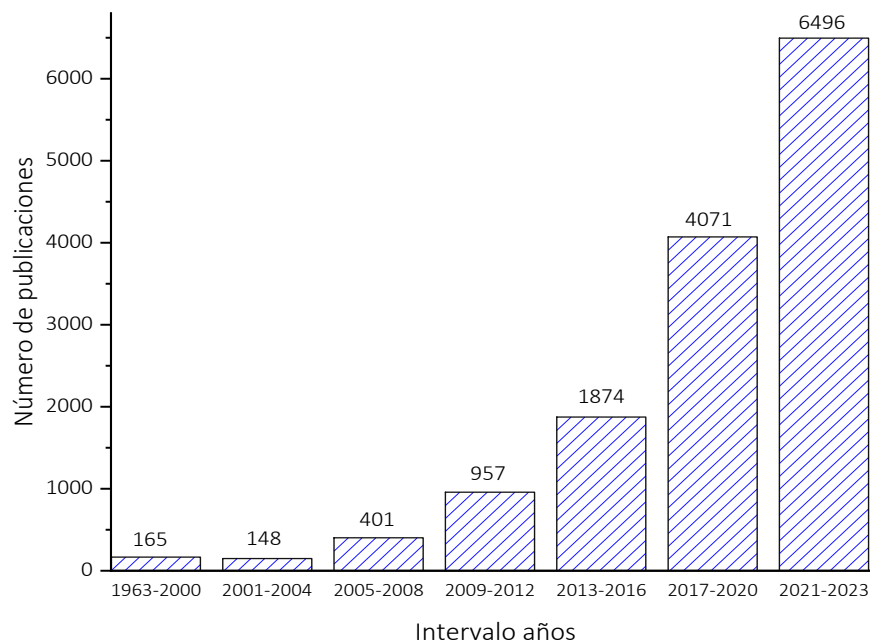


Figura 1.5. Evolución publicaciones sobre CE (Scopus 2023).

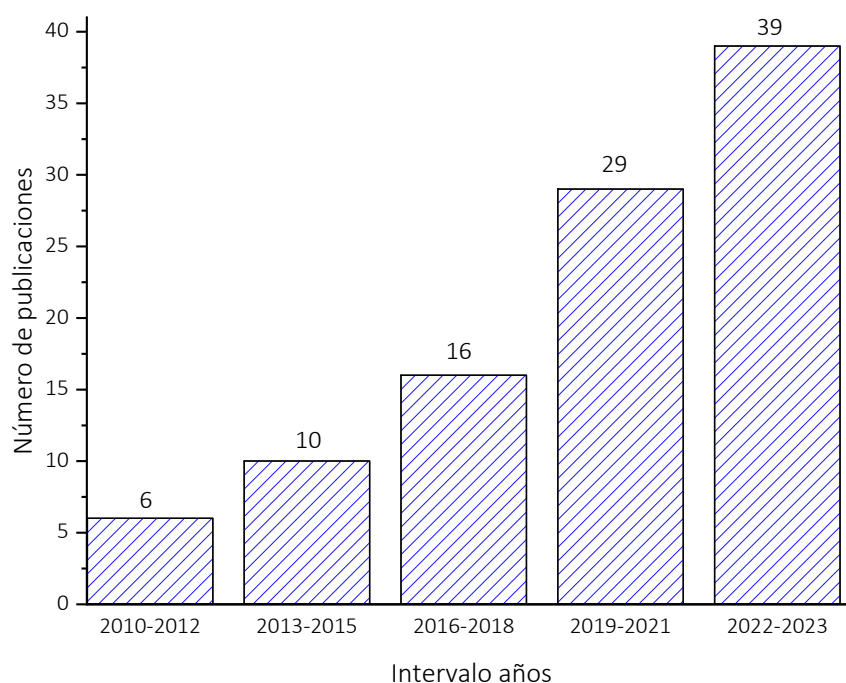
De los 14112 documentos reportados, el 66,7% corresponde a artículos de investigación, 17,5% a revisiones, 8,8% a capítulos de libros, 4,3% a artículos de conferencia, 0,9% a libros y el 1,8% corresponde a otros tipos de documentos tales como, notas, cartas editoriales etc. Las áreas de conocimiento asociadas a los documentos reportados son ciencia medio ambiental (34,8%), química (13,3%), ingeniería química (8,3%), ingeniería (8,2%), bioquímica (5,6%) y otros (29,8%). Los países con más documentos publicados son Estados Unidos y China, con 3148 y 2868 publicaciones, respectivamente.

Los primeros artículos reportados del uso de la adsorción para la remoción de CE son del año 2007 [216, 217], y a partir de esta fecha sus publicaciones han ido aumentando hasta un total de 2175 documentos (Fórmula de búsqueda adsorption AND "emerging contaminants"). El resultado de la búsqueda se encuentra en la Tabla 1.7.

Tabla 1.7. Publicaciones remoción de CE mediante adsorción (Scopus 2023).

Filtro de Búsqueda	Tipo de documento	Cantidad	Área temática	Áreas temáticas (%)
Título, Resumen, Palabras clave	Artículo	1513	Ambiental	33,1
	Revisión	432	Química	14,5
	Capítulo de libro	151	Ingeniería química	12,5
	Libro	5	Ingeniería	9,4
	Otros	74	Otros	30,5

Las primeras publicaciones en clasificar la cafeína como CE son del año 2003 [218, 219]. En el año 2005 se publican dos investigaciones, en las cuales se señala la preocupación en la disposición de residuos farmacéuticos (incluyendo la cafeína), que fueron cuantificados en vertimientos de plantas de tratamiento de aguas residuales [26, 220]. A diciembre 18 de 2023 se reportan documentos relacionados con sistemas de tratamiento para la remoción de cafeína como CE, llegando a un total de 100. De estos 100 documentos, 42 emplean el proceso de adsorción para su remoción. Los resultados de la evolución de publicaciones con la ecuación de búsqueda "caffeine" AND "removal" AND "emerging" AND "adsorption", se muestra en la [Figura 1.6](#).



[Figura 1.6](#). Publicaciones sobre remoción de cafeína mediante adsorción (Scopus 2023).

De los 100 documentos reportados, el 84,0% corresponde a artículos, 10,0% a artículos de revisión, 5,0% a artículos de conferencia y 1,0% a capítulos de libros. Las áreas de conocimiento asociadas a los documentos reportados son ciencia medio ambiental (37,6%), ingeniería química (16,0%), química (13,4%) y otras áreas (33%). Los países con más publicaciones son Brasil (22) España (21), Estados Unidos (10), India (8), Ecuador y Corea del Sur (5), mientras que Colombia, China, Suecia, Taiwán, Reino Unido con (4).

El adsorbente más usado para la remoción de cafeína ha sido el carbón activado, ya sea granular o en polvo [28, 82, 221-224]. Sin embargo, este adsorbente presenta la desventaja de un alto costo y difícil recuperación. Otros adsorbentes como quitosano [225-227], algas

[228, 229] y arcillas modificadas [33-35, 155, 230-233] también han sido empleados para la remoción de cafeína. Estos últimos materiales, han demostrado alta capacidad de adsorción del CE cafeína, con la ventaja de ser naturales, abundantes y de bajo costo.

El primer documento reportado sobre la caracterización de arcillas y sus propiedades de porosidad data de 1896 [234]. Después de esto, se publicaron otros trabajos y patentes sobre aplicaciones de adsorción con arcillas [235]. Para el caso de remoción de cafeína (como CE) mediante adsorción usando arcillas se reportan 8 publicaciones, siendo la primera en el año 2012. En la [Tabla 1.8](#) se muestra el resumen de la búsqueda con la ecuación “Caffeine” AND “removal” AND “emerging” AND “adsorption” AND “clay”, incluyendo el tipo de arcilla, el proceso de modificación y la capacidad máxima de adsorción reportada.

Tabla 1.8. Publicaciones remoción de cafeína (CE) mediante adsorción usando arcillas (Scopus 2023).

Tipo de arcilla	Modificación	Capacidad máxima de adsorción (mg/g)	Ref.
Saponita	Intercambio con surfactante	80	[33]
Bentonita	Pilarización	36	[34]
Sepiolita	Purificación	19	[230]
Sepiolita	Purificación	20	[231]
Bentonita	Pilarización	23	[233]
Bentonita	Térmica	52	[155]
Bentonita	Térmica	90% de remoción	[157]
Mica	Intercambio con surfactante	35% de remoción	[236]

Con respecto al estudio de la velocidad global de adsorción existen 100 publicaciones que abordan el tema, siendo el carbón activado el adsorbente más utilizado para la remoción de iones metálicos, medicamentos y colorantes. El resultado de la búsqueda se encuentra en la [Tabla 1.9](#).

Tabla 1.9. Publicaciones de velocidad global de adsorción (Scopus 2023).

Fórmula de búsqueda	Filtro de Búsqueda	Tipo de documento	Cantidad	Área temática	%
"Overall adsorption rate"	Título,	Artículo	94	Ambiental	21,0
	Resumen,	artículos de conferencia	4	Ingeniería química	20,2
	Palabras clave	Artículo de revisión	1	Química	20,2
		Capítulo de libro	1	Otros	38,6

Se destaca que la mayoría de publicaciones se encuentran en el área de la ingeniería química. Algunas de las investigaciones emplearon los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden y Elovich [42, 57, 237-241], y otras aplicaron los modelos difusionales [40, 41, 43, 44, 203, 242-246]. Se destacan China y México con el mayor número de publicaciones (23 y 19, respectivamente) y los autores [Ocampo-Pérez, R.](#) y [Leyva-Ramos, R](#) con 19 documentos. A diciembre 18 de 2023, no se dispone de un estudio sobre la velocidad global de adsorción de cafeína sobre bentonita. Para finalizar la revisión bibliográfica, se realizó una búsqueda de patentes relacionadas con la adsorción de cafeína usando bentonita modificada térmicamente y no se encontró resultado alguno. Solo se reporta una patente de descafeinación y eliminación de cafeína usando un material formado por un polímero reticulado (hidrogel) y una arcilla saponita [247].

CAPÍTULO 2. MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE

El principal componente de la bentonita es la montmorillonita, un mineral del grupo de los silicatos, subgrupo filosilicatos, caracterizado por su alta capacidad de hinchamiento y afinidad con el agua (naturaleza hidrofílica) [248]. Los países con mayores volúmenes de extracción de bentonita en 2018 fueron China ($5,6 \times 10^6$ toneladas), Estados Unidos ($3,7 \times 10^6$ toneladas) y Turquía ($3,1 \times 10^6$ toneladas), con un 62% de la producción mundial [249]. En Colombia, las bentonitas se encuentran en zonas de geología volcánica, como la cordillera central, en las formaciones La Paila y Zarzal en el departamento del Valle del Cauca y las formaciones Gualanday, Honda y Mesa en el departamento del Tolima [149, 250].

En este capítulo se describe la modificación térmica de la bentonita y los resultados de la caracterización fisicoquímica realizada, empleando las técnicas de fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X (DRX), análisis térmico (DTG, TGA, DSC) y sortimetría de nitrógeno a 77 K. Adicionalmente, se realizaron curvas de titulación potenciométrica y se determinó el punto de carga cero (pH_{PZC}) del material adsorbente.

2.1. Materiales y métodos

2.1.1 Separación – homoionización de la arcilla

La arcilla utilizada como materia prima correspondió a una bentonita proveniente de un depósito ubicado en Armero-Guayabal (Tolima), explotado por la empresa Gea Minerales S.A.S. desde el año 2011. La zona se caracteriza por rocas arcillosas de origen volcánico, con influencia del volcán Nevado del Ruiz [250]. En una sección del yacimiento a una altura de 3 m y con un distanciamiento horizontal de 2 m, se tomaron con una pala cinco (5) muestras de entre 5,0-5,5 kg cada una, las cuales se empacaron en bolsas plásticas y se llevaron a las instalaciones de la Universidad Nacional sede Manizales¹. Las muestras se secaron a 60 °C durante 36 h y se trituraron en un molino, obteniéndose partículas con tamaño aproximado menor a 4,0 mm (tamiz malla N° 5 - ASTM). La arcilla se trituró nuevamente en un molino de finos hasta obtener partículas con un tamaño menor a 149 μm (tamiz malla 100 - ASTM) [149].

Como la fracción arcillosa puede encontrarse en forma de agregados de tamaño mayor a 2 μm , Moreno et al. (2012) evaluaron la separación de agregados de bentonita con tamaño menor o igual a 2, 50 y 150 μm mediante análisis granulométrico por dispersión láser,

¹ La toma de muestra en campo fue realizada por el entonces estudiante de doctorado Iván Fernando Macías Quiroga, perteneciente al grupo de investigación. En la actualidad el Dr. Iván es profesor de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

encontrando que la distribución de tamaños era muy similar para las tres fracciones de bentonita, con aglomerados de tamaños entre 0,6 y 0,9 μm , los cuales corresponden a la definición de fracción arcillosa ($\leq 2 \mu\text{m}$) [251]. Para este trabajo, la ley de Stokes se aplicó en suspensiones diluidas de arcilla (10 g/L) y el tamaño de agregados seleccionado fue $\leq 50 \mu\text{m}$. Para la separación de la fracción arcillosa, la arcilla tamizada en malla 100 se mezcló con agua (10 g/L) y la suspensión arcilla-agua se dejó en reposo durante 24 h para favorecer la disgregación e hinchamiento del material. Posteriormente, la suspensión se sometió a agitación mecánica durante 3 h. La suspensión arcilla-agua diluida fue transferida a una probeta y transcurridos 90 segundos de sedimentación, se separó la fracción ubicada en los 20 cm superiores de la probeta, correspondiente a los agregados menores a 50 μm [251]. Este procedimiento se repitió hasta procesar toda la suspensión arcilla-agua y las muestras con la fracción arcillosa recuperada se mezclaron.

A la suspensión arcilla-agua purificada se adicionó NaCl en concentración 1 M. La suspensión se agitó mecánicamente durante un día, y finalmente se dejó en reposo (10 h) para permitir la sedimentación de la fracción arcillosa. El sobrenadante fue removido y se adicionó nueva disolución de NaCl hasta completar tres procesos de intercambio catiónico [149]. Posteriormente, la arcilla intercambiada (homoionizada con sodio) se recuperó por centrifugación a 4700 rpm y se sometió a procesos de lavado con agua, para disminuir la conductividad desde un valor aproximado de 4000 $\mu\text{S/cm}$, hasta un valor menor a 500 $\mu\text{S/cm}$. Finalmente, los lavados finales se realizaron con agua destilada-desionizada hasta que la conductividad del sobrenadante fue menor a 20 $\mu\text{S/cm}$. La arcilla, purificada y homoionizada con sodio, se secó al ambiente (18-23 $^{\circ}\text{C}$) durante 4 días. Luego, se fragmentó en trozos pequeños y se secó en horno a 60 $^{\circ}\text{C}$ durante 24 h. La arcilla seca, se sometió a un proceso de molienda en un mortero y se llevó nuevamente al horno a 60 $^{\circ}\text{C}$ durante 12 h. Finalmente, la arcilla obtenida se pasó por un tamiz de malla N° 100. A este material base se le denominó Bent-Na-60.

2.1.2 Modificación de la bentonita

Se realizó modificación a la bentonita sódica secada a 60 $^{\circ}\text{C}$ (Bent-Na-60) mediante tratamiento térmico a diferentes temperaturas. El tratamiento se realizó en una estufa marca Binder® (Alemania) con atmósfera de aire y consistió en el calentamiento en modo rampa (1,5 $^{\circ}\text{C/min}$) hasta la temperatura seleccionada y allí se mantuvo durante 2 h [153]. Las temperaturas de 200, 300, 400 y 500 $^{\circ}\text{C}$ fueron elegidas acorde a investigaciones sobre modificaciones térmicas en materiales similares [127, 153, 155, 232, 252-256]. Los materiales resultantes se denominaron Bent-Na-200, Bent-Na-300, Bent-Na-400 y Bent-Na-500, donde el número después de Bent-Na hace referencia a la temperatura del tratamiento. En la Figura 2.1 se presenta en resumen el procedimiento de modificación de la bentonita.

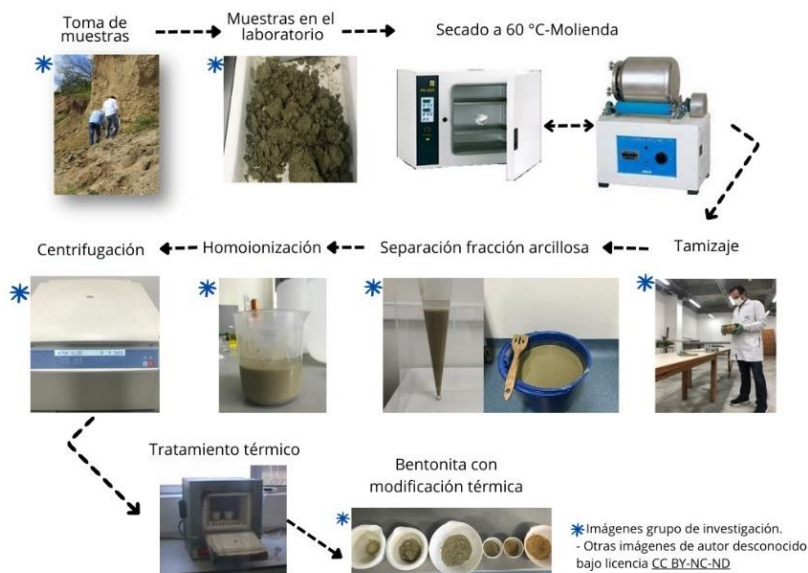


Figura 2.1. Procedimiento para la modificación de la bentonita

2.1.3 Caracterización

La bentonita purificada y homoionizada (Bent-Na-60) y las modificadas fueron caracterizadas con las técnicas instrumentales descritas en la [Tabla 2.1](#).

Tabla 2.1. Técnicas de caracterización de los materiales.

Análisis	Técnica	Equipo - Condiciones de análisis
Químico	FRX	Magix Pro PW 2440 (Philips, Eindhoven – NLD), preparación de muestras en forma de perlas
	FT-IR	Nicolet iS5 (Thermo Scientific, Madison, USA), accesorio iD3 ATR y iD1. Resolución de 2 cm^{-1} entre $450 - 4000\text{ cm}^{-1}$, preparación de muestras en pastillas con KBr
	pH _{PZC}	pH-metro Lab 850 (SI Analytics, Deutschland – DEU).
	Titulación potenciométrica	Titulador T50 (Metler Toledo, Schwerzenbach, CHE)
Estructural	DRX	LabX XRD-600 (Shimadzu, JPN) con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,5406\text{ \AA}$) a 40 kV y 30 mA. Barrido 2θ a un paso de $0,02^\circ$ con velocidad de $2^\circ/\text{min}$
Textural	Fisorción de N_2 a 77 K	Micromeritics 3 Flex Sorptometer ((Micromeritics, USA).
Térmico	Termogravimetría (TGA)	SDT Q600 TA Instruments (USA). $30^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ con rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo atmósfera de nitrógeno ($20\text{ cm}^3/\text{min}$)

El área superficial específica (S_{BET}) se determinó utilizando el modelo multipunto de Brunauer-Emmett-Teller [257]. El área superficial específica externa (S_{Ext}), el volumen microporoso ($V_{\mu\text{p}}$) y el área superficial específica de los microporos ($S_{\mu\text{p}}$) se calcularon a partir del modelo t -plot (Harkins-Jura de Boer) [258]. El volumen total de los poros ($V_{0,99}$) se determinó empleando el método de Gurvitch [259].

El método de adición sólida se utilizó para determinar el pH_{PZC} de las muestras [120, 260]. Para ello, a las soluciones de pH inicial conocido (ajustado con NaOH 0,1 M y HCl 0,1 M) se agregó el material sólido (500 mg/100mL de solución) y se agitaron a 250 rpm durante 24 h [260]. El valor de pH_{PZC} corresponde al valor de pH donde la diferencia $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ es nula [119, 120, 261].

El comportamiento ácido-base de los materiales se estudió mediante titulación potenciométrica por retroceso, usando NaOH 0,1 M y HCl 0,1 M y siguiendo la metodología reportada por Pinilla y Pinzón (2001) [262].

2.2 Resultados y discusión

2.2.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La composición química de la arcilla cruda (Bent-cruda), la bentonita purificada (Bent-Na-60) y la arcilla tratada térmicamente a 400 °C (Bent-Na-400) se muestran en la Tabla 2.2. Según el diagrama propuesto por Sivrikaya et al. (2017), basado en la composición de SiO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ para la clasificación de minerales arcillosos, la arcilla bruta y Bent-Na-60 se encuentran en la zona de montmorillonita [263]. La composición química de los principales óxidos presentes en las muestras analizadas se encuentra dentro del rango establecido para las montmorillonitas, a excepción del Fe_2O_3 . Una particularidad de los yacimientos de esmectita en el área de Armero-Guayabal en Colombia es la coloración rojiza, debido al alto contenido de Fe_2O_3 [149]. La composición química de Bent-Na-60 y Bent-Na-400 son similares, comportamiento también reportado por Vieira et al. (2010), quienes encontraron que la composición química de una bentonita de Brasil no cambió después de la calcinación a 500 °C [264].

Tabla 2.2. Composición química de los materiales (% en masa).

Óxidos	Bent cruda	Bent-Na-60	Bent-Na-400	Montmorillonita*
SiO ₂	62,09	61,13	61,98	48,24 – 65,07
Al ₂ O ₃	17,73	17,23	17,89	14,73 – 24,54
Fe ₂ O ₃	9,57	8,93	8,98	0,07 – 6,87
CaO	3,67	1,80	1,99	0,06 – 3,74
MgO	2,99	2,44	2,48	1,64 – 7,38
K ₂ O	1,78	1,69	1,85	0,03 – 3,33
Na ₂ O	0,25	2,35	2,34	0,00 – 3,87
MnO	0,19	0,21	0,23	0,93– 2,15

* Rango de 40 muestras de montmorillonita [265].

2.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

Según la caracterización mineralógica previa de esta arcilla, el componente mayoritario es la montmorillonita (Mt), seguido de impurezas de cuarzo, plagioclasa feldespato, sillimanita y cristobalita [149]. Después de la separación de la fracción arcillosa, la intensidad de las señales asociadas con las impurezas en la arcilla cruda disminuyó considerablemente, tal como se observa en la Figura 2.2. Los patrones de DRX de Bent-cruda y Bent-Na-60 siguen el comportamiento típico de una arcilla dioctaédrica de tipo esmectita [149, 266, 267].

La reflexión d_{001} en Bent-Na-60 tuvo un valor de 15,4 Å ($2\theta = 5,62^\circ$) y a medida que la bentonita fue sometida a los tratamientos térmicos, se observó un cambio en esta reflexión. Después del calentamiento de la bentonita de 60 a 200 °C, la reflexión d_{001} presentó una ligera disminución, de 15,4 a 14,9 Å. Aunque a 200 °C, la arcilla sufre una pérdida de agua por deshidratación, esta puede rehidratarse fácilmente con la humedad del aire. Después de calentamiento de la bentonita de 200 a 300 °C, el espaciado basal disminuyó de 14,9 a 10,1 Å, debido a la deshidratación completa de la arcilla. La posición de la señal d_{001} no cambió considerablemente entre 300 y 500 °C, pero la intensidad se hizo más pronunciada con el tratamiento térmico, lo que sugiere una mayor organización estructural en la arcilla. La montmorillonita deshidratada y parcialmente deshidroxilada ha sido referida como meta-montmorillonita (Mt*) y en el patrón de difracción muestra un alto grado de cristalinidad [268].

Para la bentonita tratada a 300, 400 y 500 °C, la reflexión d_{001} se desplazó a 9,9 Å, indicando un colapso entre las capas del mineral arcilloso [149]. Los resultados DRX anteriores son similares a los reportados para bentonita obtenida en Ankara (Turquía) sujeta a tratamiento térmico [267].

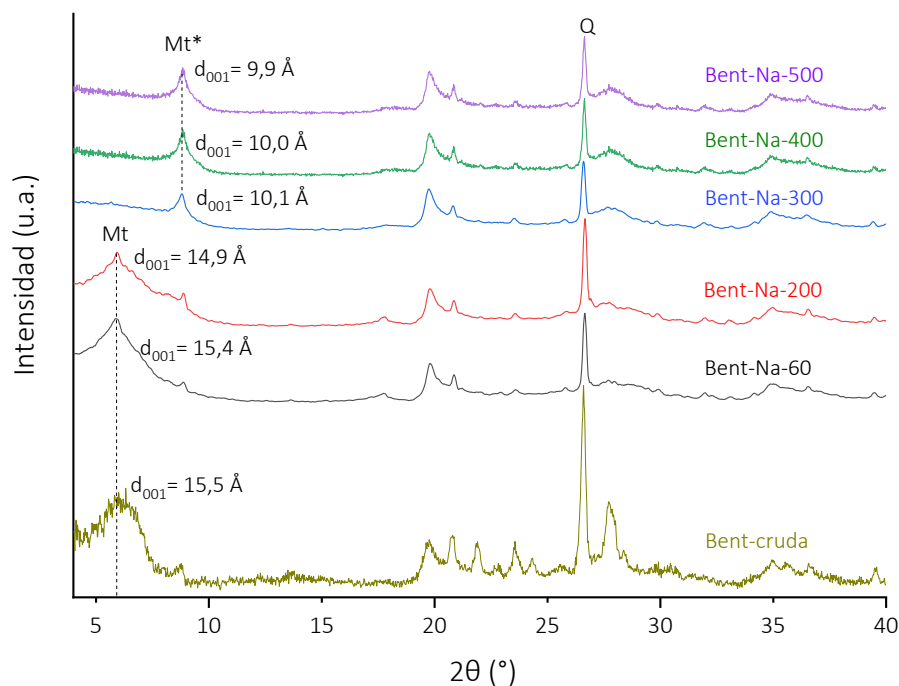


Figura 2.2. Patrones de DRX para la bentonita sometida a tratamiento térmico.

Mt: Montmorillonita, Mt*: meta-montmorillonita, Q: Cuarzo.

2.2.3 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

Los espectros FT-IR de bentonita sódica sometida a tratamiento térmico se muestran en la Figura 2.3. La banda ancha centrada cerca de 3397 cm^{-1} se atribuye al estiramiento de los grupos -OH para el agua presente en el espacio interlamilar. La intensidad de esta señal decrece en la bentonita cuando se incrementa la temperatura de tratamiento. Se ha reportado que las montmorillonitas con alto contenido de hierro muestran un estiramiento típico de la banda Al-OH a 3628 cm^{-1} , mientras que aquellas con bajo contenido de hierro lo presentan a 3622 cm^{-1} [149, 269, 270]. La banda de absorción en la región de 1632 cm^{-1} se asigna al modo de flexión -OH del agua adsorbida, y su intensidad disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento [270]. La señal a 1048 cm^{-1} en la arcilla de partida se atribuye a la vibración de estiramiento Si-O (en el plano) para los silicatos laminares [271]. Las vibraciones entre 993 y 916 cm^{-1} corresponden a estiramientos y deformaciones de Si-O y Al-Al-OH, respectivamente [149].

En la ampliación del FT-IR en el intervalo de 500 a 1800 cm^{-1} de la Figura 2.3, la señal en 1632 cm^{-1} tiende a desaparecer con el aumento de la temperatura, lo cual sugiere una deshidroxilación del material. Además, la señal ubicada en 993 cm^{-1} se ensancha con el aumento de la temperatura, sugiriendo que los grupos silanol se ordenan sobre la

superficie de la bentonita. Un comportamiento similar se apreció en las bandas a 531 y 916 cm^{-1} , cuya disminución está acorde con la pérdida de grupos $-\text{OH}$ y el incremento de grupos de hidróxido de aluminio ($=\text{Al}-\text{OH}$) y silanol. Ojeda et al (2014) realizaron estudios de espectroscopia de resonancia nuclear en materiales con superficies de SiO_2 , encontrando que la temperatura de calcinación en donde se maximiza la concentración de los grupos silanol es de 400 $^{\circ}\text{C}$ [272].

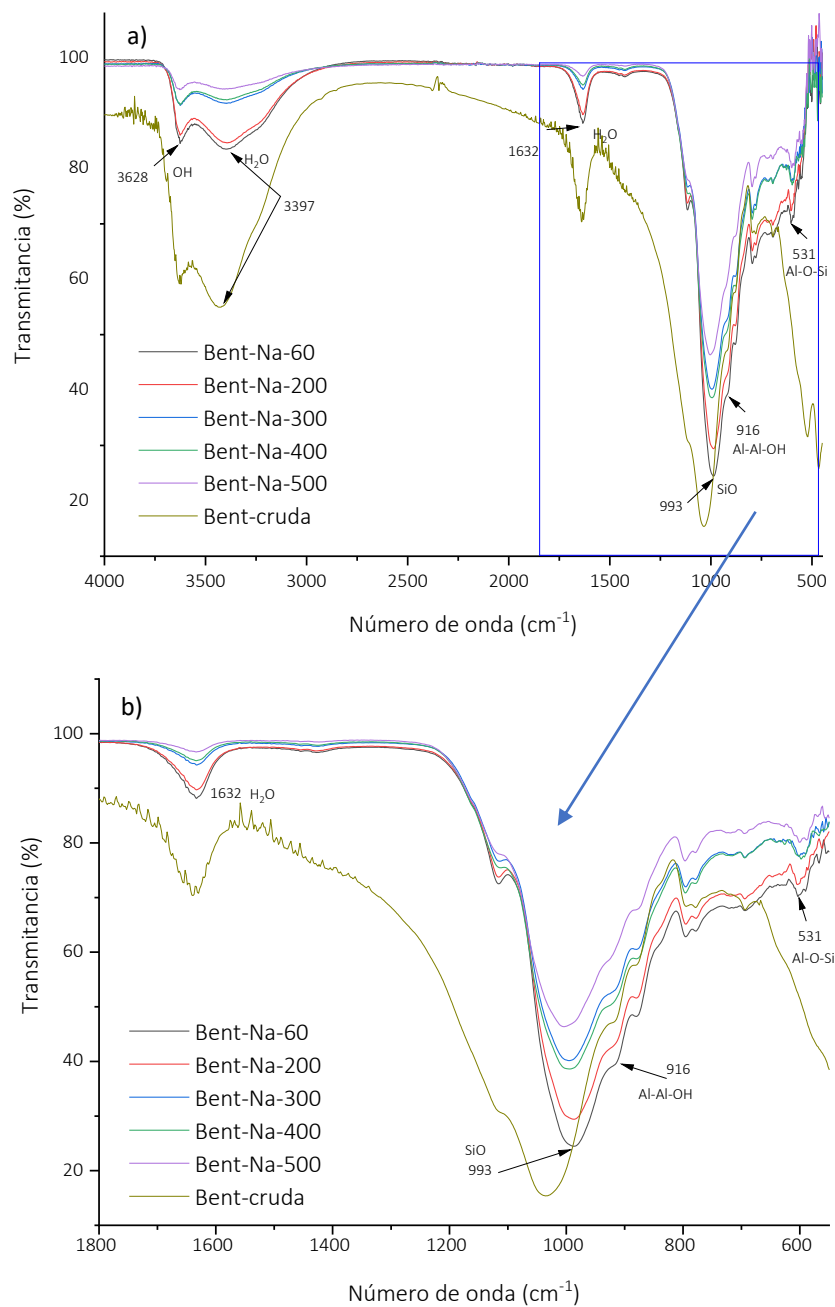


Figura 2.3. Espectros FT-IR para la bentonita sometida a tratamiento térmico. a) Rango de 400-500 cm^{-1} , b) Rango de 1800-500 cm^{-1} .

2.2.4 Análisis térmico

Las curvas del análisis termogravimétrico (TGA) y de la derivada (DTG) para la bentonita sódica (Bent-Na-60) se muestran en la [Figura 2.4a](#), donde se aprecian las regiones asociadas con la pérdida de agua y la deshidroxilación [273]. La pérdida de agua en la bentonita sódica ocurrió entre 60 y 160 °C, con picos endotérmicos a 60 y 132 °C, respectivamente. Entre 410 y 713 °C se produjo la deshidroxilación, con un pico endotérmico a 620 °C. En el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para Bent-Na-60 ([Figura 2.4b](#)), los picos endotérmicos de deshidratación y deshidroxilación se obtuvieron a 74 y 633 °C, seguidos de un pequeño pico exotérmico a 902 °C, asociado con la pérdida de la estructura de la arcilla [268, 274]. La pérdida de masa total por deshidratación y deshidroxilación fue de 10,6 y 3,7%, respectivamente.

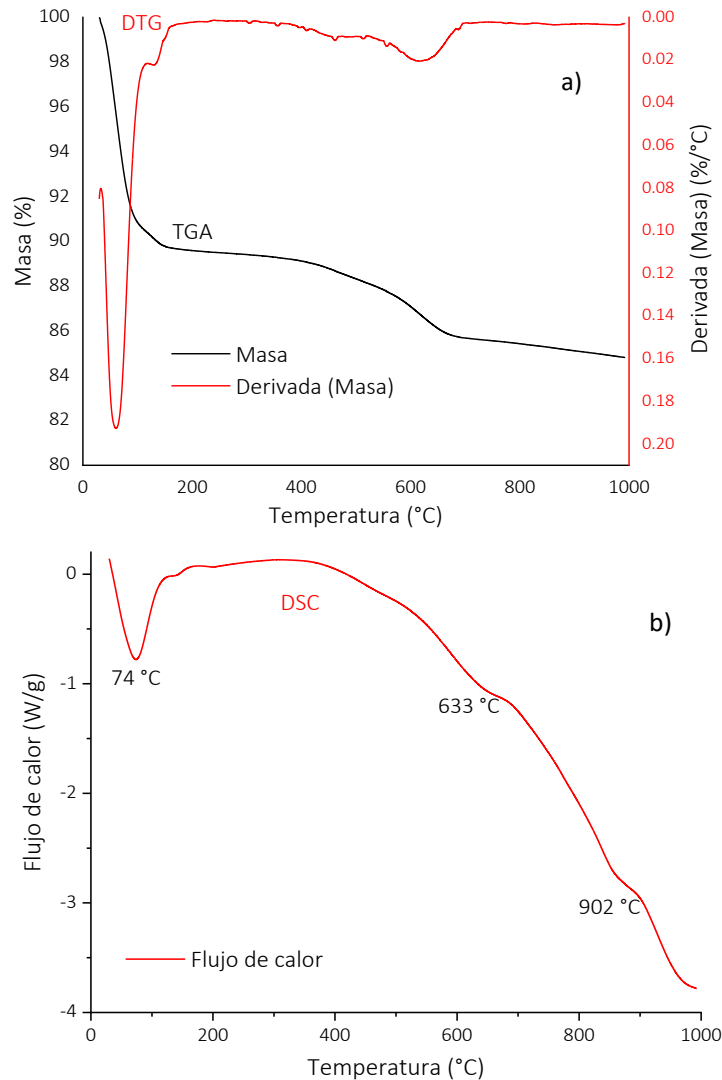
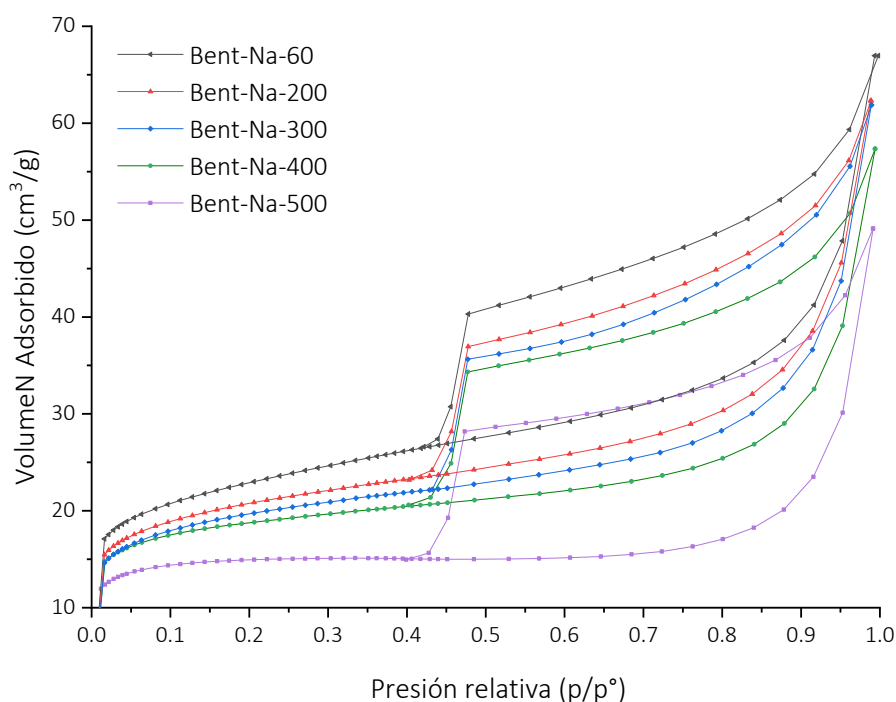


Figura 2.4. Análisis térmico de Bent-Na-60. a) TGA: análisis termogravimétrico y DTG: derivada del análisis termogravimétrico, b) DSC: calorimetría diferencial de barrido.

2.2.5 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de la bentonita sódica sometida a tratamiento térmico y los respectivos parámetros texturales calculados se muestran en la [Figura 2.5](#) y la [Tabla 2.3](#). De acuerdo con la clasificación establecida de la IUPAC para las isotermas de adsorción-desorción de N_2 , todas las isotermas son de tipo IVa con bucle de histéresis H3, característico de materiales mesoporosos con un pequeño volumen de microporos, con agregados no rígidos en forma de placas [\[275\]](#).

El tratamiento térmico de la bentonita resultó en una disminución de las propiedades texturales, obteniéndose materiales con menor área superficial específica, área micro-mesoporosa y volumen de microporos. Sin embargo, el ciclo de histéresis entre la isoterma de adsorción y desorción, muestra que el carácter mesoporoso de la bentonita se conservó después del tratamiento térmico [\[276\]](#).



[Figura 2.5](#). Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para la bentonita sometida a tratamiento térmico.

Tabla 2.3. Parámetros texturales de la bentonita sódica sometida a tratamiento térmico.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	S_{EXT} (m^2/g)	$S_{\mu p-mp}$ (m^2/g)	$V_{\mu p}$ (cm^3/g)	$V_{0,99}$ (cm^3/g)
Bent-Na-60	83,1	52,6	30,5	0,01209	0,10100
Bent-Na-200	75,8	48,3	27,5	0,01110	0,09673
Bent-Na-300	72,1	46,1	26,0	0,01058	0,09672
Bent-Na-400	69,9	40,4	29,5	0,00928	0,08863
Bent-Na-500	57,4	31,1	26,3	0,00714	0,06497

2.2.6 Punto de carga cero (pH_{PZC})

El pH_{PZC} para cada muestra se obtuvo de la gráfica de ΔpH ($pH_f - pH_i$) frente a pH_i . Los resultados de las mediciones de pH_{PZC} se muestran en la Figura 2.6. El aumento de pH_{PZC} con la temperatura puede ser explicado por el proceso deshidratación y deshidroxilación de la arcilla. Cuando la bentonita sódica es sometida a tratamiento térmico, inicialmente pierde agua (superficial y de hidratación de los cationes de intercambio) y posteriormente sufre deshidroxilación (perdida de grupos -OH), haciendo que el pH_{PZC} aumente con relación a la bentonita sódica secada a 60 °C. Los resultados indican que la modificación térmica tuvo influencia la estructura de la arcilla, y el incremento de los grupos silanol y aluminio está directamente relacionado con el aumento del pH_{PZC} .

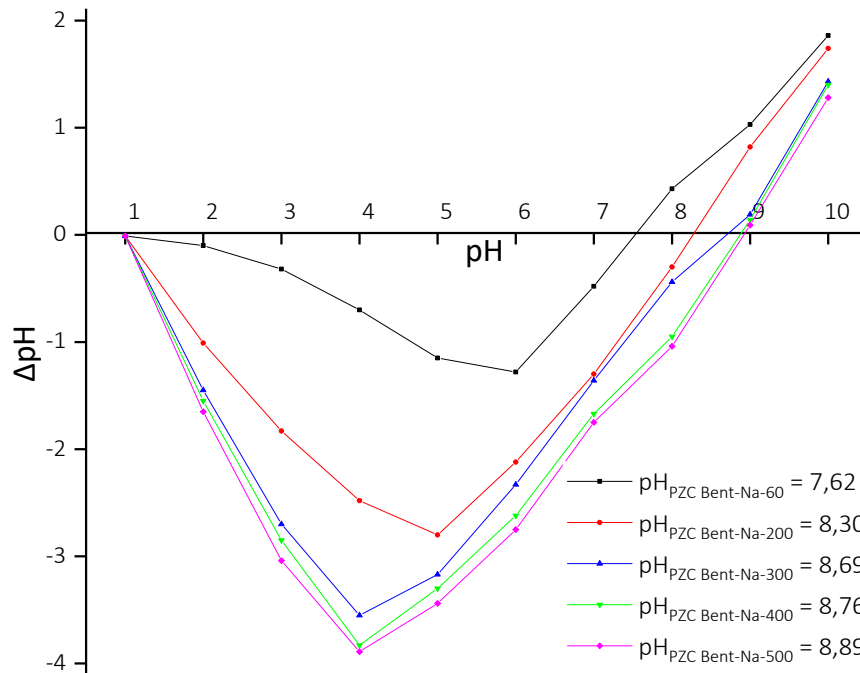


Figura 2.6. Punto de carga cero (pH_{PZC}) para la bentonita sometida a tratamiento térmico.

2.2.7 Curvas de titulación potenciométrica

Las curvas de titulación en sistemas agua-arcilla se han utilizado para determinar los centros ácidos superficiales presentes en los minerales, y están relacionados con la capacidad de intercambio iónico de los minerales arcillosos [262]. La cantidad de ácido o base que se requiere en la titulación, es proporcional a la cantidad consumida por la superficie del adsorbente. La Figura 2.7 muestra las curvas de titulación por retroceso realizadas a la suspensión acuosa de bentonita con HCl, seguida de la adición de NaOH. Adicionalmente, se incluyeron las derivadas de las curvas, que permite establecer los puntos de inflexión en la titulación potenciométrica.

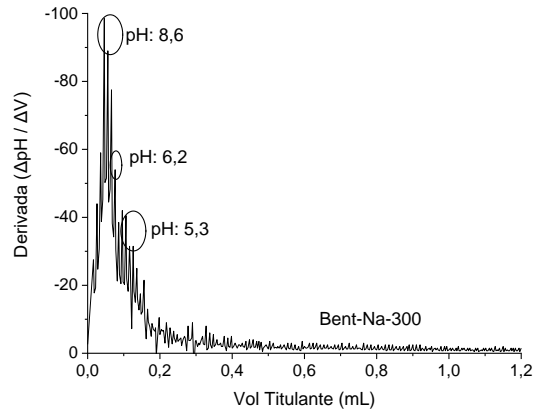
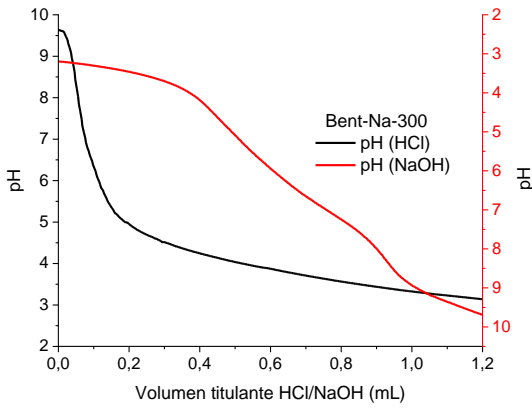
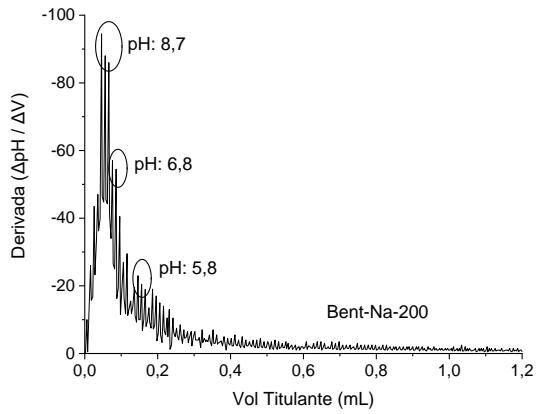
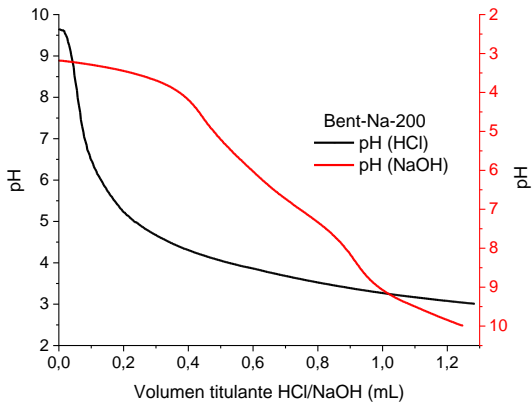
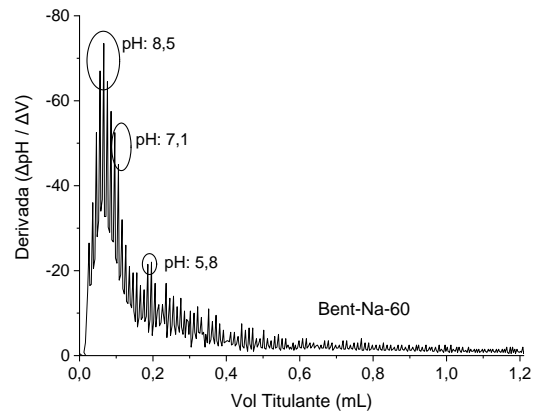
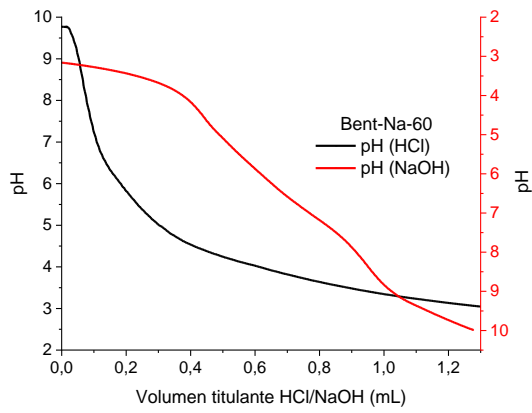
En las curvas de titulación por retroceso de bentonita sometida a tratamiento térmico se observa una histéresis similar a la reportada para la bentonita sódica del Valle de Cauca – Colombia [262]. Al aumentar la temperatura de tratamiento de la bentonita, la histéresis en las muestras se ensancha, debido a variaciones en el consumo de titulante. A mayor temperatura tratamiento, los cationes intercambiables presentes en el espacio interlamilar de la arcilla son menos accesibles para ser sustituidos por iones hidronio del ácido titulante [262].

En la primera derivada de las curvas de titulación potenciométrica se observan tres puntos de inflexión:

- A pH bajo (5,3-5,8) ocurre un intercambio de iones H^+ con los cationes presentes en el espacio interlamilar de la arcilla. La cantidad de iones hidronio intercambiados está directamente relacionada con la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla, y a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento de la arcilla, estos sitios disminuyen.
- A pH cerca de la neutralidad (6,2-7,1) se forman sitios de acomplejamiento superficial, los cuales se originan en grupos hidroxilo superficiales situados en las aristas del mineral arcilloso. Estos sitios puede ser protonados o desprotonados y corresponden a los grupos silanol ($\equiv SiOH$) e hidróxido de aluminio ($\equiv AlOH$) [262, 277].
- A pH básico (8,2-8,7) los sitios de acomplejamiento superficial se forman en los bordes y aristas del mineral arcilloso, de allí que a medida que la temperatura de tratamiento aumenta, la intensidad de este punto de inflexión es mayor. Estos sitios también pueden ser protonados o desprotonados y corresponden a los grupos silanol ($\equiv SiOH$) e hidróxido de aluminio ($\equiv AlOH$) [262, 277]. Adicionalmente, a una temperatura de 500 °C es posible que los grupos silanol se transformen en grupos siloxano [277].

Los cambios en los puntos de inflexión en la gráfica de la primera derivada de las curvas de titulación potenciométrica de la bentonita sódica sugieren un reordenamiento en los

enlaces de la red cristalina, principalmente en los grupos $\equiv\text{SiOH}$ y $(\equiv\text{AlOH})$, generados por la deshidroxilación de la arcilla.



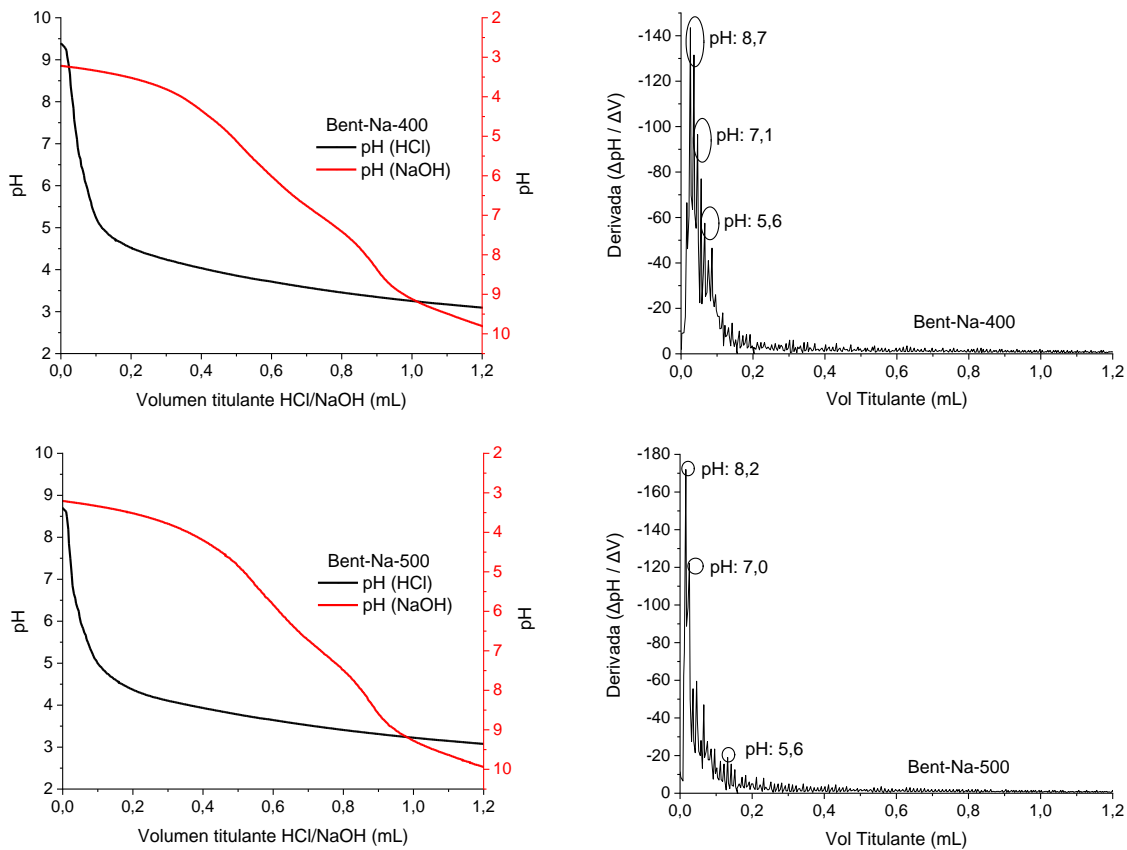


Figura 2.7. Curvas de titulación potenciométrica para la bentonita sódica sometida a tratamiento térmico.

2.3 Conclusiones

El tratamiento térmico realizado a la Bent-Na-60 a temperaturas de 300, 400 y 500 °C generó materiales con menor espaciado basal, debido a la pérdida de agua asociada a la hidratación de los cationes en el espacio interlaminar de la arcilla. A 200 °C ocurre deshidratación de la arcilla, pero al contacto de la bentonita con el aire húmedo está puede rehidratarse, de allí que no se aprecien cambios en el espaciado basal en los patrones de DRX. Para la bentonita tratada entre 300-500 °C, la reflexión d_{001} su ubicó en ángulos mayores, lo cual indica un colapso en la estructura de la bentonita.

El análisis textural a las muestras de bentonita modificada térmicamente mostró que, con el aumento de la temperatura de tratamiento, el área superficial específica y volumen microporoso disminuyeron. Este resultado es coherente con disminución en el espaciado basal de la arcilla establecido mediante DRX.

El análisis termogravimétrico (TGA) de la bentonita sódica entre 200 y 300 °C muestra una pérdida de masa del 0,18%. Sin embargo, los patrones de DRX de Bent-Na-200 y Bent-Na-

300 son muy diferentes porque la bentonita tratada a 200 °C puede rehidratarse rápidamente con la humedad atmosférica. Para Bent-Na-300, los cationes deshidratados presentes en el espacio interlamilar podrían reorganizarse porque la acidez de la superficie de la arcilla cambia con el tratamiento térmico y este material no puede rehidratarse.

Los resultados de la titulación potenciométrica y los espectros FT-IR de la bentonita permitieron establecer que a 400 °C se favorece la formación de grupos silanol y los hidróxidos de aluminio en la bentonita. Las vibraciones entre 993 y 916 cm^{-1} corresponden a estiramientos y deformaciones de Si-O y Al-Al-OH, respectivamente.

CAPÍTULO 3. ADSORCIÓN DE CAFEÍNA – DISEÑO EXPERIMENTAL

El tratamiento térmico de las arcillas deben evaluarse para caso en particular, ya que dependiendo del tipo de mineral podrán presentarse cambios en la estructura y propiedades de superficie, que favorezcan o no la adsorción de un soluto en particular [144, 153, 154]. El uso de la bentonita modificada térmicamente como adsorbente de cafeína ha mostrado resultados favorables en estudios previos [153, 155, 255, 278-280].

En este capítulo se presentan los ensayos preliminares de adsorción de cafeína realizados con la bentonita modificada mediante tratamiento térmico a 200, 300, 400 y 500 °C. El adsorbente de referencia en los ensayos correspondió a la bentonita purificada y homoionizada con sodio (Bent-Na-60). En los ensayos iniciales se estudió el efecto del pH inicial de la disolución acuosa, tiempo de contacto, velocidad de agitación, concentración inicial de cafeína y dosis de adsorbente sobre la remoción de cafeína, empleando un diseño OFAT - One Factor At a Time. Los valores de las variables y los intervalos para los ensayos iniciales de adsorción fueron elegidos considerando estudios previos de adsorción de cafeína sobre bentonitas modificadas [33-35, 230, 252].

Con base a los resultados iniciales de remoción de cafeína se planteó un diseño experimental basado en la metodología de superficie de respuesta, y se establecieron las condiciones óptimas para la adsorción de cafeína en el adsorbente previamente seleccionado.

3.1. Materiales y métodos

3.1.1. Reactivos

El adsorbato utilizado en este estudio correspondió a cafeína anhidra (99%, LobaChemie Pvt. Ltd., India). La disolución madre de cafeína de 100 mg/L se preparó disolviendo con precisión una cantidad específica de este compuesto en agua destilada/desionizada y aforando en un balón volumétrico. A partir de la disolución madre de cafeína se prepararon las soluciones de menor concentración para los ensayos de adsorción. El NaOH ($\geq 97,0\%$, Merck KGaA, Alemania) y el HCl (37,0-38,0 % Merck KGaA, Alemania) para el ajuste del pH en las muestras fueron grado analítico.

3.1.2. Ensayos iniciales de adsorción

Los experimentos de adsorción en modo “batch” o lote se realizaron a 25 °C y presión atmosférica de 77 kPa. Para ello, se colocaron 50 mL de solución de cafeína de concentración conocida en matraces Erlenmeyer de 100 mL, y se ajustó el pH inicial con

soluciones 0,1 M HCl y 0,1 M NaOH. A continuación, se añadió el adsorbente - bentonita modificada térmicamente - a la disolución acuosa de cafeína (Figura 3.1).

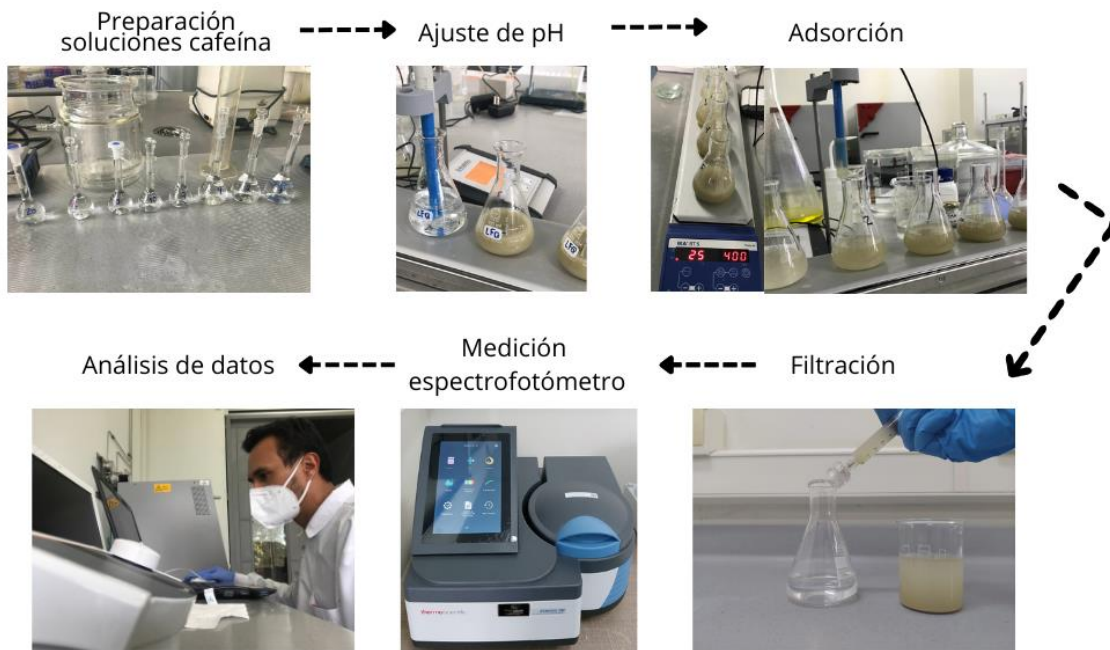


Figura 3.1. Procedimiento ensayos iniciales de adsorción.

La suspensión se agitó magnéticamente a velocidad constante (rpm) utilizando un agitador magnético digital de 5 posiciones con control de temperatura (RT 5, IKA, Alemania). La concentración de cafeína se cuantificó a partir de alícuotas (0,75 mL de muestra filtrada en 0,45 μm , membrana Millipore®) mediante una curva de calibración de absorbancia vs. concentración, obtenida previamente por espectrofotometría UV-Vis (Genesys 150, Thermo Scientific, EE.UU.) a una longitud de onda (λ) de 273 nm cuyo análisis se detalla en el Anexo 1. La eficiencia en la remoción de cafeína (R) se determinó a partir de la siguiente ecuación:

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

donde C_0 y C_t representan las concentraciones de cafeína en mg/L, al inicio de la adsorción ($t = 0$) y en el tiempo t , respectivamente, aproximando los resultados a dos cifras decimales de acuerdo a la Norma Técnica Colombiana 3711 [281].

La temperatura para el tratamiento térmico del Bent-Na-60 se estableció a partir de ensayos de adsorción de cafeína, en los que se analizaron los efectos del tiempo de

contacto y el pH inicial. Una vez seleccionado el adsorbente, se examinó el efecto de la velocidad de agitación, como se ilustra en la [Tabla 3.1](#).

Tabla 3.1. Condiciones experimentales para la adsorción de cafeína – Ensayos iniciales.

Tiempo de contacto, min	pH	Tratamiento térmico, °C	Velocidad de agitación, rpm
2 - 120	7,0	60–500	400
t seleccionado	4,0–10,0	60–500	400
t seleccionado	pH seleccionado	T seleccionado	400
t seleccionado	pH seleccionado	T seleccionado	60–800
t seleccionado	pH seleccionado	T seleccionado	Vel. Agit. seleccionada

3.1.3. Diseño experimental

A partir de los ensayos de adsorción descritos en la [Tabla 3.1](#), se seleccionó la temperatura de tratamiento térmico del adsorbente, así como el pH inicial de la disolución de cafeína y el tiempo de contacto y velocidad de agitación que garantizan las condiciones de equilibrio en el proceso. Para el diseño experimental se empleó la metodología de superficie de respuesta (MSR) basada en un diseño compuesto central (DCC), considerando como variables la dosis del adsorbente (X_1) y la concentración inicial de cafeína (X_2). Se utilizó el software Design Expert 8.0 (StatEase, Inc., Minneapolis, MN, EE.UU.) para diseñar y analizar los experimentos, donde la variable de respuesta fue la eficiencia de remoción de cafeína ([Ecuación 3.1](#)). Las variables independientes y sus rangos se muestran en la [Tabla 3.2](#).

Tabla 3.2. Rango experimental y niveles de las variables estudiadas en el diseño experimental.

Variables	Niveles codificados y no codificados				
	$-\alpha$ -1,1892	-1	0	+1	$+\alpha$ +1,1892
Dosis de adsorbente, D_{ads} (g/L), X_1	0,4	0,6	1,6	2,6	2,8
Concentración inicial de cafeína (mg/L), X_2	8,1	10,0	20,0	30,0	31,9
Réplicas de los puntos centrales	2				
Réplicas de los puntos axiales	2				
Total ensayos	14				

3.1.4. Validación y optimización

Una vez obtenido el modelo que representa la adsorción de cafeína sobre el adsorbente, se realizó la validación mediante ensayos experimentales a diferentes condiciones de dosis de adsorbente y concentración inicial de cafeína. Los valores de remoción obtenidos experimentalmente se compararon con los obtenidos con el modelo, y se calculó el error.

Posteriormente, al modelo de adsorción obtenido se realizó la primera derivada y se igualó a cero, para determinar los valores de dosis de adsorbente y concentración inicial óptimos. Con los valores encontrados, se realizaron tres ensayos experimentales de adsorción a estas condiciones y se determinó la remoción, las cuales fueron comparadas con las obtenidas con el modelo para determinar la desviación.

3.1.5. Regeneración y reúso del adsorbente

Para estudiar la capacidad de regeneración y reúso del adsorbente seleccionado, se realizaron varios ciclos de adsorción-desorción. La adsorción inicial se efectuó a las condiciones óptimas establecidas en el diseño experimental. Seguido de la adsorción, el adsorbente recuperado se puso en contacto con una disolución diluida de NaOH 0,05-0,010 M (pH entre 11,7-12,0) durante 30 min a 250 rpm. Según ensayos previos a pH = 12 la cafeína se desorbe del material Bent-Na-400. Posteriormente, el adsorbente se centrifugó a 3200 rpm durante 5 min. El sólido obtenido se lavó con agua destilada y se llevó a secado a 60 °C durante 24 h. Cuando el adsorbente estuvo seco, se utilizó en un nuevo ciclo de adsorción-desorción y así hasta completar tres ciclos.

3.2. Resultados

3.2.1. Ensayos iniciales de adsorción

3.2.1.1 Efecto del tiempo de contacto

El análisis del tiempo de contacto mostró una rápida adsorción de cafeína en todos los adsorbentes estudiados, alcanzando un comportamiento de equilibrio tras 60 min de tiempo de contacto ([Figura 3.2](#)). Para los adsorbentes modificados térmicamente entre 200 y 400 °C, a los 10 min de tiempo de contacto se obtienen remociones de cafeína superiores al 76%.

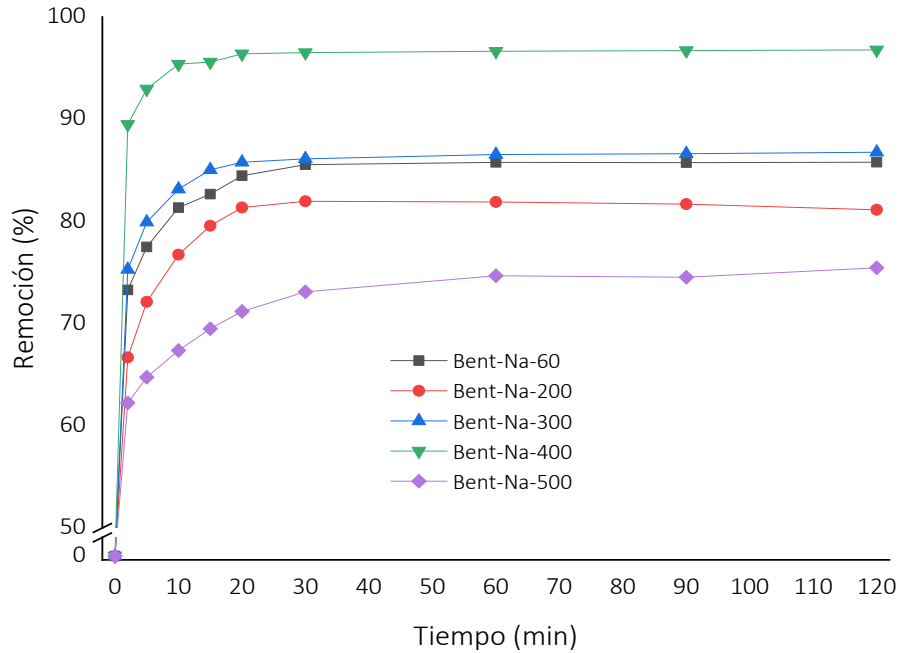


Figura 3.2. Efecto del tiempo de contacto sobre la remoción de cafeína empleando bentonita sódica sometida a tratamiento térmico. Condiciones: $C_o = 20$ mg/L, pH inicial = 7,0, velocidad de agitación = 400 rpm y $D_{ads} = 2$ g/L.

Tiempos de adsorción en el rango de 5 a 30 minutos han sido reportados para la adsorción de cafeína sobre saponita modificada orgánicamente [33], carbón activado obtenido a partir de tallo de uva [282], nanotubos de carbón [283], biochar de pino [284], taninos del caqui [285] y suelos naturales [286], lo que coincide con lo encontrado en la presente investigación. La eficiencia en la remoción de cafeína tuvo variaciones con la temperatura de tratamiento de la bentonita sódica, siendo mayor para la bentonita tratada térmicamente a 400 °C y menor para la tratada a 500 °C. El tiempo de contacto para los siguientes ensayos de adsorción se fijó en 120 min, asegurando condiciones de equilibrio.

3.2.1.2 Efecto del pH

La Figura 3.3 muestra el efecto del pH inicial de la disolución en la remoción de cafeína para los adsorbentes estudiados. La mayor remoción de cafeína se obtuvo con el material Bent-Na-400 a un pH inicial de 4,0, mientras que la menor se encontró con Bent-Na-500 a un pH inicial de 10,0.

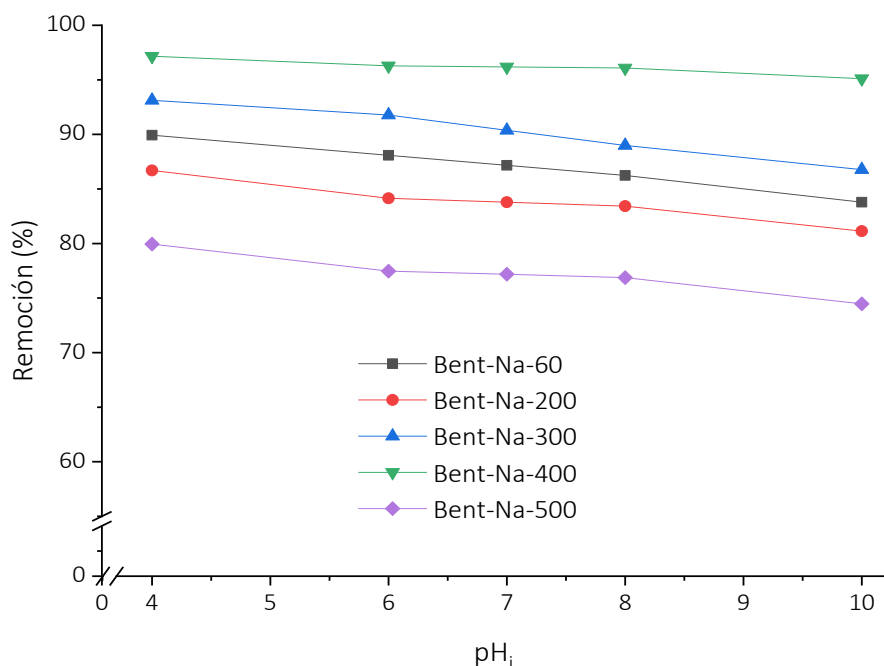


Figura 3.3. Efecto del pH inicial sobre la remoción de cafeína empleando bentonita sódica sometida a tratamiento térmico. Condiciones: $C_o = 20$ mg/L, tiempo de contacto = 120 min, velocidad de agitación = 400 rpm y $D_{ads} = 2$ g/L.

Aunque el pH inicial en los ensayos de adsorción se fijó en un valor específico, el seguimiento de esta variable mostró que al añadir el adsorbente a la disolución acuosa de cafeína el pH cambió rápidamente y se estabilizó después de 10 min. Para los adsorbentes analizados en el intervalo de pH inicial de 4,0 a 10,0, el pH final estuvo entre 7,5 y 8,0.

El material Bent-Na-400 mostró la mínima dependencia de la remoción de cafeína respecto a la variación del pH inicial, que osciló entre el 95,11 y el 97,16% en el intervalo de pH evaluado. De acuerdo con los resultados mostrados en las Figuras 3.2 y 3.3, el adsorbente con mayor eficiencia en la remoción de cafeína fue Bent-Na-400. Para los siguientes ensayos de adsorción se seleccionó un pH inicial de 8,0, debido que a este variable se estabilizó en $7,9 \pm 0,1$ a los 10 min de tiempo de contacto.

3.2.1.3 Efecto de la velocidad de agitación

En la Figura 3.4 se muestra el efecto de la velocidad de agitación sobre la remoción de cafeína. Entre 60 y 340 rpm, la eficiencia en la remoción de eliminación de cafeína aumenta con la velocidad de agitación; sin embargo, entre 340 y 800 rpm, la remoción de cafeína permanece constante. Velocidades de agitación superiores a 340 rpm garantizan

condiciones de mezcla completa, por lo tanto, se seleccionó 400 rpm para los siguientes ensayos de adsorción.

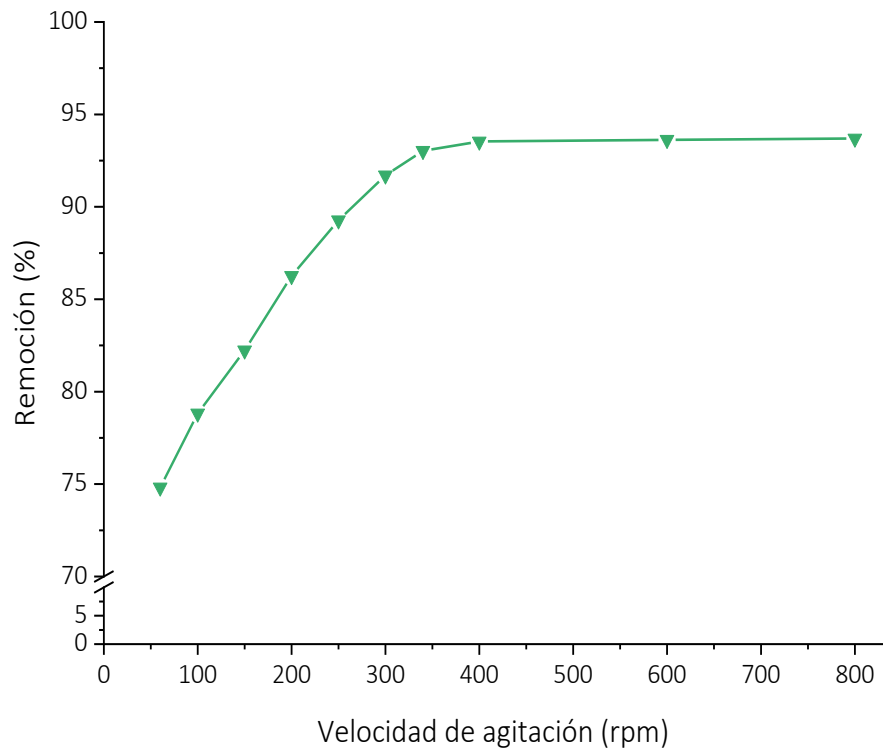


Figura 3.4. Efecto de la velocidad de agitación sobre la remoción de cafeína empleando Bent-Na-400. Condiciones: $C_o = 20$ mg/L, tiempo de contacto = 120min, pH = 8,0 y $D_{ads} = 2$ g/L.

3.3 Diseño experimental para la adsorción de cafeína

A partir de las condiciones iniciales de adsorción anteriormente analizadas, se seleccionó la bentonita tratada a 400 °C como material adsorbente (Bent-Na-400) para el diseño experimental. Se utilizó un tiempo de contacto de 120 min y una velocidad de agitación de 400 rpm para garantizar condiciones de equilibrio. Todos los ensayos del diseño experimental se llevaron a cabo a un pH inicial de 8,0.

La Tabla 3.3 muestra los valores codificados y experimentales de los ensayos realizados en el diseño experimental junto con la respuesta observada.

Tabla 3.3. Valores codificados y experimentales de los ensayos realizadas y resultados obtenidos para la adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400.

Ensayo	Valores				Resultado
	Codificados		Experimentales		Remoción (%)
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	Y
1	-α	0	0,4	20,0	79,99
2	0	0	1,6	20,0	94,79
3	+1	-1	2,6	10,0	95,10
4	0	+α	1,6	31,9	94,38
5	0	+α	1,6	31,9	94,12
6	-1	-1	0,6	10,0	82,98
7	-α	0	0,4	20,0	80,60
8	0	-α	1,6	8,1	89,29
9	0	-α	1,6	8,1	91,70
10	+α	0	2,8	20,0	95,20
11	+1	+1	2,6	30,0	95,28
12	-1	+1	0,6	30,0	84,30
13	0	0	1,6	20,0	94,79
14	+α	0	2,8	20,0	95,20

Los datos experimentales de remoción de cafeína (Y) en función de la dosis del adsorbente (X₁) y de la concentración inicial de cafeína (X₂) se ajustaron a una ecuación polinómica de segundo orden para determinar los coeficientes de los modelos de respuesta, así como su significancia [287]. Para las dos variables de entrada consideradas, el modelo de respuesta se muestra en la Ecuación 3.2:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{\substack{j=2 \\ j>i}}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (3.2)$$

donde Y es la respuesta predicha (eficiencia en la remoción, %), β₀, β_i, β_{ii} y β_{ij} son los coeficientes de regresión para el intercepto y los coeficientes lineal, cuadrático y de interacción, respectivamente; X_i y X_j son los niveles codificados para las variables independientes, y k = 2, es decir, el número de variables independientes [288].

Para identificar la importancia de los factores y sus interacciones se realizó el análisis de varianza – ANOVA, con un nivel de confianza del 95% (Tabla 3.4). El ajuste del modelo de regresión para la remoción de cafeína se confirmó con la evaluación de los parámetros estadísticos: coeficientes de determinación (R², R²-ajustado, R²-predicho), precisión

adecuada y coeficiente de variación (CV). El análisis se complementó con diagramas de dispersión de residuales, empleando el software Design Expert 8®.

Tabla 3.4. Resultados del análisis de regresión – ANOVA para la adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400.

Fuente	Suma de cuadrados	gl ^a	Media de cuadrados	Valor-F	Valor-p
Modelo	449,45	5	89,89	71,66	< 0,0001 ^b
X ₁ - D _{ads}	354,99	1	354,99	283,02	< 0,0001 ^b
X ₂ - C _o	11,27	1	11,27	8,98	0,0171 ^b
X ₁ X ₂	0,32	1	0,32	0,26	0,6245 ^c
X ₁ ²	76,66	1	76,66	61,11	< 0,0001 ^b
X ₂ ²	4,86	1	4,86	3,87	0,0846 ^c
Residual	10,03	8	1,25		
Falta de ajuste	6,91	3	2,30	3,69	0,0971 ^b
Error puro	3,12	5	0,62		
Coefic. Variación, %	1,24				
R ²	0,9782				
R ² ajustado	0,9645				
R ² predicho	0,9180				
Precisión adecuada	20,157				

^a grados de libertad, ^b significativo al 95% de intervalo de confianza,

^c no significativo al 95% de intervalo de confianza.

El análisis de varianza (ANOVA) suele ir acompañado de un parámetro estadístico de validación del modelo denominado carencia o falta de ajuste, utilizado para establecer si el modelo de regresión se ajusta adecuadamente a los datos [289]. El hecho de que la carencia de ajuste hubiese sido no significativa (valor-*p* = 0,0971), implica que el modelo de regresión describe adecuadamente las relaciones entre los factores experimentales y la función de respuesta. La falta de ajuste puede producirse cuando el modelo no incluye términos de interacción o cuadráticos.

Por otra parte, el valor-*p* es una variable estadística que indica la importancia de los resultados. Un valor-*p* inferior a 0,05 en el modelo de regresión indica que es poco probable que las diferencias observadas entre los grupos se deban al azar y son estadísticamente significativas, ocurriendo el caso contrario si el valor-*p* es > 0,05 [290, 291]. El valor-*p* del modelo fue < 0,0001, sugiriendo que la regresión puede ser utilizada para predecir la función de respuesta, en este caso la remoción de cafeína. Adicionalmente, los términos lineales X₁ y X₂ y el término cuadrático X₁² fueron significativos en el modelo.

La calidad de ajuste del modelo se evaluó mediante los coeficientes de determinación (R^2). Si la diferencia entre R^2 -ajustado y R^2 -predicho es inferior a 0,2, entonces ambos coeficientes concuerdan razonablemente [292, 293]. La "Precisión adecuada" mide la relación señal-ruido, y un valor superior a 4 resulta deseable [293-295]. El resultado del ANOVA en este estudio mostró un valor alto de R^2 para la remoción de cafeína (0,9782). La diferencia entre R^2 -ajustado y R^2 -predicho fue de 0,0464, lo que indica la aplicabilidad del modelo cuadrático. Además, la "Precisión adecuada" comparó el rango de valores predichos en los puntos de diseño con el error medio de predicción y, para la variable de respuesta analizada, este valor fue de 20,157, lo que indica una adecuada discriminación del modelo.

El modelo de regresión asociado al análisis ANOVA para la remoción de cafeína (R, %) en función de las variables independientes se presenta en la [Ecuación 3.3](#):

$$R(\%) = 65,96113 + 20,61964X_1 + 0,59379X_2 - 0,028500X_1X_2 - 4,37080X_1^2 - 0,011004X_2^2 \quad (3.3)$$

Los coeficientes de la ecuación polinómica representan el peso de cada variable, del efecto cuadrático y de las interacciones de primer orden de los factores analizados [296]. Considerando los efectos de primer orden, el signo positivo indica que la dosis de adsorbente (X_1) y la concentración de cafeína influyeron significativamente en la respuesta, siendo mayor el efecto para la dosis de adsorbente [291]. El signo negativo de la interacción X_1X_2 y de los efectos cuadráticos (X_1^2 y X_2^2) sugiere que pueden ocurrir interacciones que disminuyan la remoción de cafeína, pero sólo es significativa el efecto cuadrático X_1^2 . Esto indica que el incremento de la dosis de adsorbente favorece la remoción de cafeína, pero existe un límite para el rango de concentraciones estudiado, donde el efecto cuadrático de esta variable ya no aumenta la remoción, por ejemplo, cuando se presenta aglomeración de las partículas de arcilla y disminuyen los sitios disponibles para la adsorción del contaminante.

Para analizar el efecto integrado de las variables independientes en la remoción de cafeína, se obtuvo una superficie de respuesta 3D ([Figura 3.5a](#)) y una gráfica de contorno ([Figura 3.5b](#)) de la respuesta predicha por el modelo. La superficie de respuesta 3D presenta un máximo, que corresponde a las condiciones de optimización. La elipse pequeña en la superficie de contorno indica la zona con el valor máximo previsto, mientras que las otras dos variables de ensayo permanecen en sus respectivos niveles centrales. La mayor remoción de cafeína (> 94%) se obtuvo con dosis de adsorbente en el rango medio-alto (entre 1,7 y 2,8 g/L) y concentraciones de cafeína en el rango bajo-alto (12-30 mg/L).

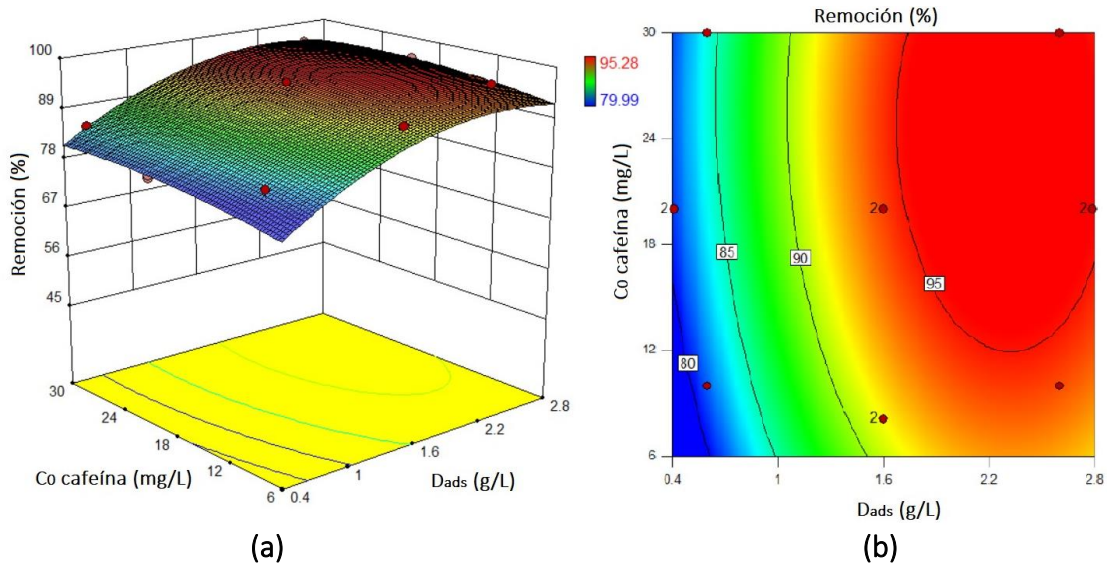


Figura 3.5. Gráficas obtenidas a partir del modelo cuadrático para la remoción de cafeína.
 a) Superficie de respuesta 3D, b) Superficie de contorno.

En el gráfico de remoción predicha vs. remoción experimental (Figura 3.6) se aprecia que la mayoría de los datos están bien distribuidos alrededor de la línea recta $X = Y$, en una zona estrecha, lo que indica que el modelo propuesto tiene una aproximación adecuada al valor real.

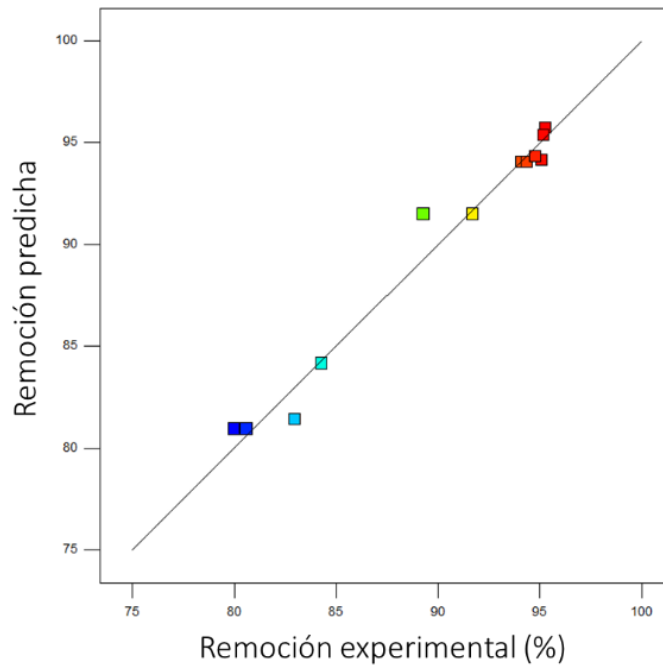


Figura 3.6. Valores predichos vs. experimentales para la remoción de cafeína.

Los gráficos de residuos (Figura 3.7) fueron usados para examinar si el modelo de remoción de cafeína es apropiado, debido a que un residuo es considerado como un error en el ajuste del modelo [296].

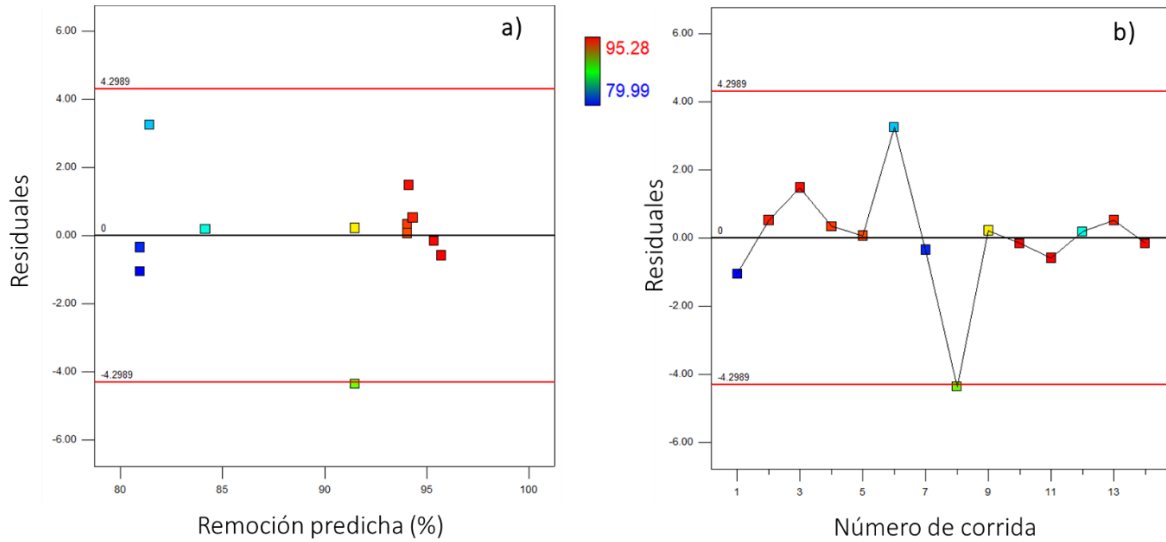


Figura 3.7. Gráficos de residuos para la remoción de cafeína. a) Residuales vs. Valores Predicho, b) Residuales vs. Número de ensayo según diseño experimental.

El gráfico “Residuales vs. Valor predicho” que evaluó la remoción de cafeína (Figura 3.6a), mostró un comportamiento aleatorio y la formación de una banda horizontal alrededor de la línea residual = 0. Este gráfico también se utiliza para examinar los valores atípicos, como el del ensayo N° 8 (Tabla 3.3), donde el residuo está por fuera de la línea roja del gráfico. Un valor atípico es una observación que no se ajusta bien al modelo.

El gráfico de “Residuales vs. Número de ensayo” para la remoción de cafeína (Figura 3.7b) indicó que los números de ensayo se distribuyeron aleatoriamente alrededor de la línea central, lo que sugiere un proceso aleatorio en la ejecución de los experimentos.

Con el fin de verificar la capacidad de la Ec. 3.3 para predecir la remoción de cafeína, se realizaron ensayos a condiciones de masa de adsorbente y concentración de cafeína diferentes a los planteados en el diseño experimental, y se compararon los valores experimentales con los valores predichos por el modelo (Tabla 3.5).

Tabla 3.5. Validación del modelo de adsorción de cafeína en Bent-Na-400.

D_{ads} g/L	C_0 mg/L	Remoción (%)		Error absoluto %
		Experimental	Predicha	
1,6	15,0	91,64	93,51	2,04
2,0	20,0	93,48	96,05	2,75
2,2	21,8	94,77	96,52	1,85
2,4	25,0	91,97	96,53	4,96

Los resultados obtenidos en la validación indican que el modelo obtenido puede ser usado para predecir la respuesta del sistema de adsorción con mínimas variaciones. El error absoluto máximo entre la remoción experimental-predicha fue inferior al 5,0%.

3.3.1 Optimización numérica de diseño experimental

La dosis de adsorbente (Bent-Na-400) y la concentración inicial de cafeína que garantizan la máxima remoción fueron determinadas mediante optimización numérica, empleando el concepto de derivada de la ecuación del modelo (Ec. 3.3) y verificada en el software Design-Expert 8.0. (Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA) que usa la función de deseabilidad.

Reescribiendo la Ec. 3.3 en función de los parámetros:

$$R(\%) = 65,96113 + 20,61964D_{ads} + 0,59379C_0 - 0,028500D_{ads} * C_0 - 4,37080D_{ads}^2 - 0,011004C_0^2 \quad (3.4)$$

y derivando con respecto a cada una de las variables independientes se obtiene lo siguiente:

Derivada con respecto a la dosis de adsorbente:

$$\frac{d(R)}{d(D_{ads})} = 20,61694 - 0,028500 * C_0 - 8,7416 * D_{ads} \quad (3.5)$$

Derivada con respecto a la concentración inicial de cafeína:

$$\frac{d(R)}{d(ConCFN)} = 0,59379 - 0,028500 * D_{ads} - 0,022008 * C_0 \quad (3.6)$$

Al igualar las dos ecuaciones a cero $\partial R / \partial D_{ads} = 0$ y $\partial R / \partial C_0 = 0$

$$\frac{d(R)}{d(D_{ads})} = \frac{d(R)}{d(C_0)} = 0 \quad (3.7)$$

se encontró que la máxima remoción de cafeína se obtiene con los valores óptimos de $D_{ads} = 2,26$ g/L y $C_0 = 29,91$ mg/L. Mediante el software Design Expert® se realizó la verificación de la optimización, obteniéndose para las condiciones de $D_{ads} = 2,26$ g/L y

$C_0 = 29,91 \text{ mg/L}$, una remoción del 96,23% con una deseabilidad de 1,000 (Figura 3.8). Los criterios establecidos en el software Design Expert® 8.0 para la optimización fueron maximizar la remoción de cafeína y mantener los parámetros X_1 y X_2 en el rango estudiado.

El software Design Expert utiliza un cuadro de rampas para la representación de la deseabilidad, que son graficas de la solución óptima de la respuesta, donde la deseabilidad representa la cercanía de la respuesta a un valor ideal o deseado. Para la obtención de esta gráfica se incluyeron los niveles máximos y mínimos a cada variable. Una deseabilidad cercana de 0,0 indica que respuesta alcanzada se encuentra fuera de un intervalo de tolerancia, y cercana de 1,0 que la respuesta alcanza el valor deseado [297, 298].

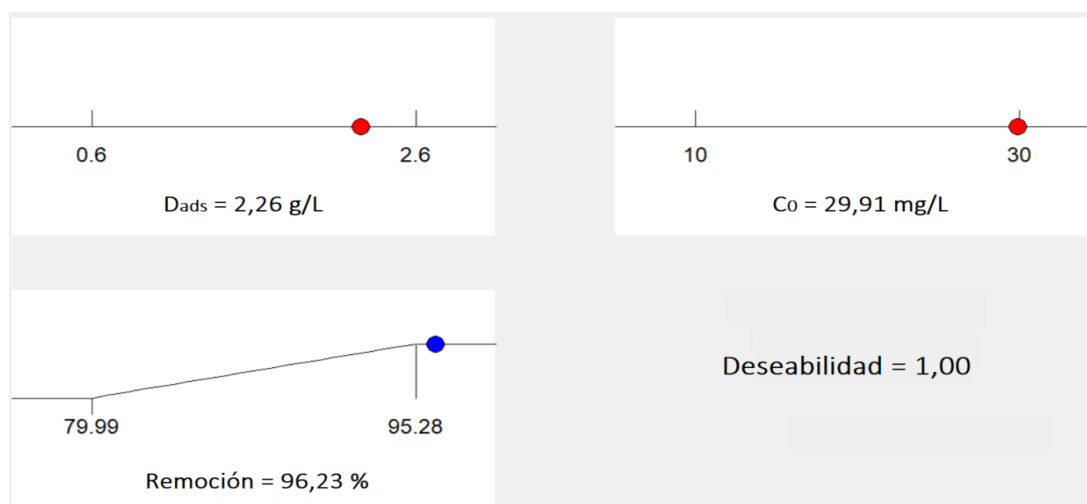


Figura 3.8. Comprobación de la optimización del DCC mediante la función deseabilidad.

Para validar los resultados obtenidos en la optimización de la remoción de cafeína, se realizaron tres ensayos de adsorción adicionales, a las mismas condiciones de pH, agitación y tiempo de equilibrio en las que se obtuvo el modelo y a los valores de dosis de adsorbente y concentración de cafeína que garantizan la máxima remoción. El error absoluto promedio entre el valor experimental y el predicho para las condiciones óptimas fue del 1,35%, por tanto, el modelo obtenido predice adecuadamente la respuesta del sistema con una variación mínima.

Tabla 3.6. Resultados de la validación a las condiciones de optimización.

D_{ads}	C_0	C_f	Remoción (%)		Error (%)	Deseabilidad
			Experimental	Predicha		
2,26	29,91	1,52	94,88	96,23	1,35	1,00
2,26	29,54	1,39	95,57	96,27	0,70	1,00
2,26	29,88	1,41	94,28	96,23	1,95	1,00

Remociones similares o superiores han sido reportadas usando otros adsorbentes de tipo mineral. Por ejemplo, con los adsorbentes *Clinoptilolita* (zeolita natural) y *Palygorskita* (arcilla) se lograron remociones de cafeína en muestras sintéticas (concentración inicial de 100 µg/L) del 94 y 89%, respectivamente [299].

3.4. Regeneración del adsorbente

La reutilización del adsorbente seleccionado se estudió haciendo varios ciclos de adsorción-desorción a las condiciones de optimización. La adsorción se evaluó a pH = 8, y mediante ensayos preliminares se encontró que la mejor condición de desorción fue a pH = 11, así que el adsorbente (Bent-Na-400) se regeneró por contacto con una disolución acuosa de NaOH a pH ≈ 11 (agitación a 250 rpm, tiempo de contacto de 120 min), y luego se lavó con agua destilada-desionizada y secó a 60 °C durante 24 h.

La eficiencia en la remoción de cafeína en los 3 ciclos de adsorción/desorción varió de 95,97 (adsorbente inicial) a 74,27% (Figura 3.9), con una reducción de 22,6%. La regeneración redujo los sitios activos de adsorción, sin embargo, los resultados indican que el procedimiento empleado para la regeneración del Bent-Na-400 fue satisfactorio, ya que la disolución de NaOH (0,005 – 0,010 M, pH = 11,7-12,0) es de bajo costo y el adsorbente mantiene su actividad incluso tras tres ciclos de reuso.

Con dos ciclos de regeneración del adsorbente conservó el 80% de la capacidad del material Bent-Na-400 para la adsorción de cafeína, lo cual podría disminuir los costos del proceso de adsorción.

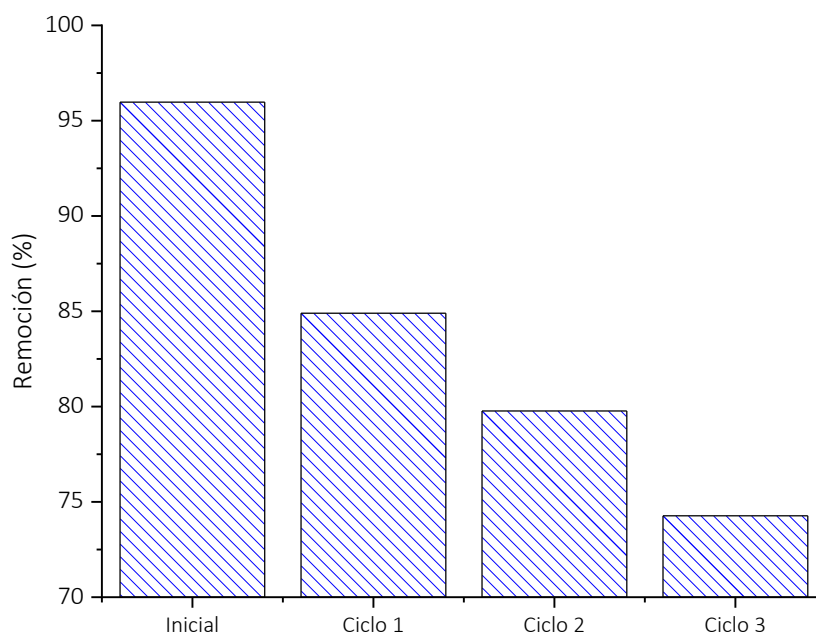


Figura 3.9. Resultados de regeneración Bent-Na-400.

3.5. Mecanismo propuesto para la adsorción de cafeína

Se han sugerido varios mecanismos para la adsorción de cafeína en diferentes adsorbentes, incluyendo interacciones π - π , dipolo-dipolo, enlace de hidrógeno, interacción nucleofílica e interacciones electrostáticas [300-302]. Aunque la cafeína puede ionizarse parcialmente en las formas catiónica y aniónica, mediante métodos de análisis electroquímicos se ha establecido que la forma neutra de la cafeína predomina en el intervalo de pH de 5,5 a 9,0 [303].

En los ensayos iniciales de adsorción de cafeína sobre bentonita sódica tratada térmicamente entre 60 y 500 °C (Figuras 3.2 y 3.3), se encontró que todos los adsorbentes tienen la capacidad de remover cafeína, y que el material Bent-Na-400 fue el que exhibió la mayor remoción. Considerando los resultados de caracterización de los materiales y las diferencias en cuanto a cambios estructurales, texturales y de las curvas de titulación potenciométrica, es posible que el mecanismo de adsorción de cafeína no sea igual en todos los adsorbentes.

Según el análisis térmico en la bentonita sódica (Figura 2.4), la pérdida de masa es debida a la deshidratación y deshidroxilación de la arcilla. La deshidratación ocurre entre 60 y 160 °C, con picos endotérmicos a 60 y 132 °C. Sin embargo, en la curva DTG se aprecian dos pequeños señales a 360 y 410 °C, que podrían estar asociadas a pedidas de agua del espacio interlaminar e inicio de la deshidroxilación, respectivamente [304]. En un estudio sobre el efecto del tratamiento térmico en las propiedades fisicoquímicas de una bentonita cálcica de Turquía, se estableció que la mayor variación en el espaciado basal y área superficial específica ocurre entre 300 y 500 °C [256]. Como la deshidroxilación de la bentonita sódica ocurre entre 410-713 °C, con un pico endotérmico a 620 °C (Figura 2.4a), a 400 °C el material Bent-Na-400 se encuentra completamente deshidratado y estaría iniciando la deshidroxilación.

Los adsorbentes Bent-Na-60 y Bent-Na-200 pueden rehidratarse al contacto con el agua y en estos materiales la adsorción de cafeína fue similar (ver Figura 3.2). Sakuma et al. (2020) confirmaron mediante análisis de difracción de rayos X con humedad controlada y resonancia magnética nuclear de ángulo mágico de ^{23}Na y ^{27}Al , que la adsorción de cafeína sobre montmorillonita sódica se producía principalmente en el espacio interlaminar, mediante una interacción atractiva entre los cationes interlaminares y las moléculas de cafeína [305]. Sin embargo, a 400 °C, la bentonita ha perdido la capacidad de rehidratación (verificada mediante análisis de DRX) e iniciado el proceso de deshidroxilación, lo cual restringe la adsorción de cafeína en el espacio interlaminar.

Al presentarse un colapso en la estructura de los materiales Bent-Na-400 y Bent-Na-500, el mecanismo de adsorción de cafeína se asocia con los grupos funcionales de la superficie de

la bentonita, específicamente en los bordes y caras de la arcilla modificada térmicamente a 400 y 500 °C (Figura 3.10).

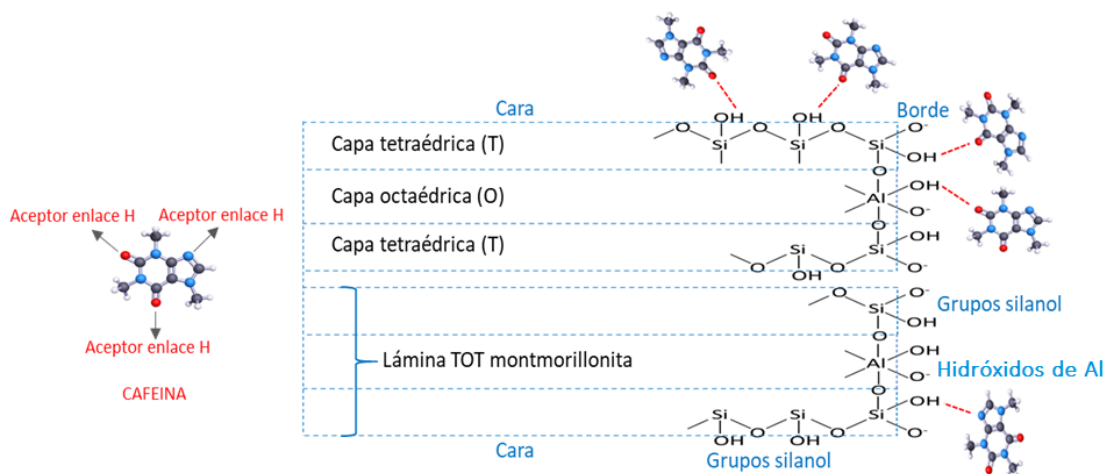


Figura 3.10. Posible mecanismo de adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400.

En la bentonita sódica existen grupos silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) e hidróxidos de aluminio ($\equiv\text{Al-OH}$), cuya proporción varía con el tratamiento térmico. Yamamoto et al. (2019) estudiaron la interacción de la cafeína con la montmorillonita calcinada y encontraron que más del 80% de los grupos $\equiv\text{Si-OH}$ de la arcilla participaban en la adsorción de cafeína. Además, se sugirió que el átomo N del anillo de imidazol interactuaba con los grupos $\equiv\text{Si-OH}$ de la montmorillonita y los átomos de O de los grupos siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) [153].

Sotelo et al. (2012) investigaron la remoción de cafeína en carbones activados y encontraron que la adsorción es debida a interacciones no electrostáticas que involucran puentes de hidrógeno [306]. La adsorción de cafeína en Bent-Na-400 puede ocurrir por la interacción de la molécula de cafeína con la superficie del adsorbente mediante puentes de hidrógeno, tal como se ilustra en la Figura 3.10. Tanto el átomo de nitrógeno del grupo imidazol de la cafeína, como los átomos de oxígeno con pares de electrones libres son aceptores de enlaces de hidrógeno, que pueden interactuar con los grupos silanol e hidróxidos de aluminio de la arcilla.

3.6. Conclusiones

La bentonita sódica tratada térmicamente entre 60-500 °C fue sometida a ensayos iniciales adsorción a unas condiciones establecidas de tiempo de contacto, pH inicial de la disolución y velocidad de agitación (Diseño OFAT); donde la arcilla modificada a 400 °C (Bent-Na-400) fue la presentó mayor remoción de cafeína. Para una concentración inicial de cafeína de 20 mg/L, un tiempo de contacto de 60 min y velocidad de agitación mayor a 340 rpm, se garantizaron condiciones de equilibrio en el proceso de adsorción. Aunque la

remoción de cafeína es dependiente del pH inicial de la disolución, el material Bent-Na-400 fue el que mostró la menor variación en el rango de pH estudiado (4,0-10,0).

Para el diseño experimental se establecieron como variables independientes la dosis de adsorbente (Bent-Na-400) y la concentración inicial de cafeína, y se mantuvieron constantes el tiempo de contacto (120 min) y la velocidad de agitación (400 rpm). Si bien con tiempos de contacto de 60 min y velocidad de agitación de 340 rpm en los ensayos iniciales de adsorción se obtuvieron condiciones de equilibrio, para el diseño experimental se incrementó el tiempo de contacto, debido a que este contempla concentraciones bajas (8,1 y 10 mg/L), donde los tiempos para lograr el equilibrio son mayores.

El efecto de la dosis de adsorbente (Bent-Na-400) y la concentración inicial de cafeína sobre la remoción de este compuesto fue estudiado empleando la metodología de superficie de respuesta (MSR) basada en un diseño compuesto central (DCC), encontrándose que los datos experimentales de remoción de cafeína se ajustan adecuadamente a un modelo de regresión cuadrático o de segundo orden.

De acuerdo a los resultados del ANOVA, la remoción de cafeína se vio afectada positivamente por la dosis de adsorbente (X_1) y la concentración de cafeína (X_2), siendo mayor el efecto para la dosis de adsorbente. De acuerdo con la superficie de respuesta obtenida, las mayores remociones de cafeína (> 94%) se obtienen con dosis de adsorbente en el rango medio-alto (entre 1,7 y 2,8 g/L) y concentraciones de cafeína en el rango bajo-alto (12-30 mg/L).

Los resultados experimentales obtenidos en la validación del modelo para la remoción de cafeína sobre Bent-Na-400 presentaron errores absolutos con respecto a los valores predichos menores al 5,0%, indicando que el modelo obtenido puede ser usado para predecir la respuesta del sistema con mínimas variaciones.

La mayor remoción de cafeína (optimización) se logró con dosis de adsorbente (Bent-Na-400) de 2,26 g/L y concentración inicial de cafeína de 29,91 mg/L. La remoción predicha en la optimización fue del 96,23%, y el valor experimental promedio obtenido en la validación fue de 94,95%, con un error absoluto promedio de 1,33%.

El mecanismo propuesto para la adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 sugiere la formación en enlaces o puentes de hidrógeno, entre el átomo de nitrógeno del grupo imidazol de la cafeína, y los átomos de oxígeno con pares de electrones libres de la cafeína con los grupos silanol e hidróxidos de aluminio de la arcilla.

CAPÍTULO 4. EQUILIBRIO, CINÉTICA Y TERMODINÁMICA DE ADSORCIÓN

Una isoterma de adsorción se define como la relación de equilibrio entre la concentración del soluto en la fase líquida (mg/L) y la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg/g) a una temperatura fija [105, 191, 192]. El estudio cinético de adsorción establece la velocidad a la cual el soluto es removido de la fase acuosa y su análisis está limitado en gran medida por la complejidad teórica de los mecanismos de adsorción.

Los resultados del diseño experimental presentado en el [Capítulo 3](#) permitieron establecer las condiciones óptimas para la adsorción de cafeína sobre la bentonita sódica tratada térmicamente a 400 °C (Bent-Na-400), y estos fueron base para la elaboración de las isotermas y el estudio cinético de adsorción presentado en este capítulo. Para el análisis de las isotermas de adsorción se aplicaron los modelos no lineales de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Toth, se determinó la capacidad máxima de adsorción y se realizó la comparación con la de otros adsorbentes reportados para la adsorción de cafeína. Los datos de la cinética de adsorción se ajustaron a los modelos de pseudo primero orden (PFO), pseudo segundo orden (PSO) y Elovich, debido a su simplicidad matemática y buen ajuste a los datos experimentales [203]. Para finalizar se realizó una estimación de los parámetros termodinámicos ΔG , ΔH , ΔS para el proceso de adsorción de cafeína sobre el adsorbente Bent-Na-400.

4.1. Materiales y métodos

4.1.1. Reactivos

El adsorbato utilizado en este estudio correspondió a cafeína anhidra (99%, LobaChemie Pvt. Ltd., India). La disolución madre de cafeína de 250 mg/L se preparó disolviendo con precisión una cantidad específica de este compuesto en agua destilada/desionizada y aforando en un balón volumétrico. A partir de la disolución madre de cafeína se prepararon las soluciones de menor concentración para los ensayos de equilibrio y cinética de adsorción. La disolución diluida de NaOH 0,05 M para el ajuste del pH de las soluciones de cafeína se preparó a partir del reactivo grado analítico (NaOH, pureza $\geq 97,0$ %, Merck KGaA, Alemania).

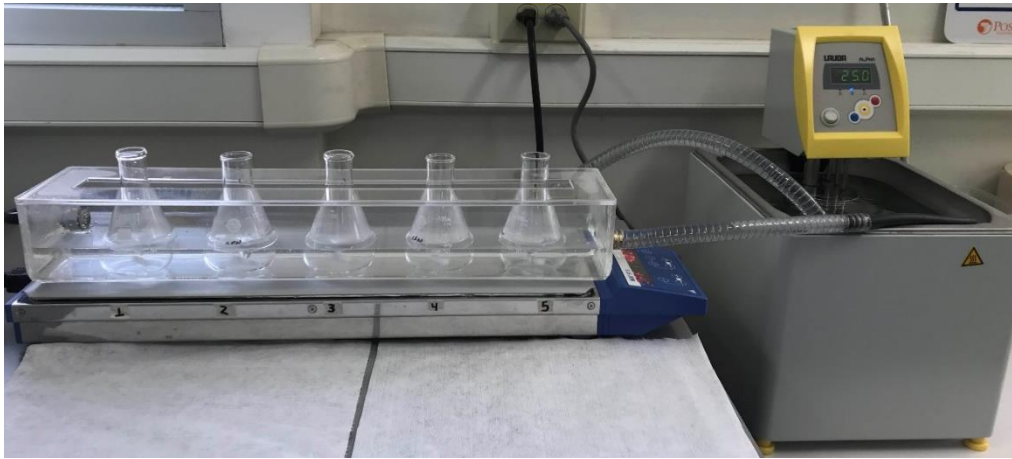
4.1.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción corresponden a experimentos de adsorción tipo lote donde se varió la concentración inicial de cafeína en el rango de 5 a 250 mg/L, manteniendo fijos el pH de la disolución (pH = 8,0), dosis de adsorbente en 2,26 mg/L (113 mg de Bent-Na-400 en 50 mL de solución), agitación en 400 rpm y tiempo de equilibrio de 120 min. Los ensayos de adsorción de cafeína se realizaron a tres diferentes temperaturas (25, 35 y 45°C) y el

control de temperatura se realizó mediante un baño termostático (Alpha A6, Lauda, Alemania), tal como se observa en la [Figura 4.1](#). La capacidad de adsorción de equilibrio (q_e , mg/g) de la cafeína se calculó mediante la [ecuación \(4.1\)](#):

$$q_e \text{ (mg/g)} = \frac{V \times (C_0 - C_e)}{m_{ads}} \times 100 \quad (4.1)$$

donde C_0 y C_e son las concentraciones inicial y de equilibrio de cafeína en disolución acuosa (mg/L), respectivamente; V es el volumen de la disolución (L) y m_{ads} es la masa del adsorbente (g).



[Figura 4.1](#). Montaje para el control de temperatura en la adsorción.

Con los datos experimentales de q_e y C_e a las diferentes temperaturas se elaboraron las isotermas de adsorción. El ajuste de los datos a los modelos no-lineales de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Toth ([Tabla 4.1](#)) se realizó con el software OriginLab®-Pro 8 (OriginLab Corporation, United States), obteniéndose las constantes propias de los modelos.

[Tabla 4.1](#). Modelos de isotermas de adsorción.

Modelo	Ecuación	Unidad	Ref.
Langmuir	$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	K_L (L/mg)	[199]
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F (mg/g)(L/g) ⁿ	[196]
Redlich-Peterson	$q_e = K_{RP} \frac{C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^{\beta_{RP}}}$	K_{RP} (L/g) α_{RP} (mg ⁻¹)	[200]
Toth	$q_e = q_m \frac{C_e}{(\alpha_T + C_e)^{(1/\tau)}}$	q_T (mg/g) α_T (mg/L)	[201]

4.1.3. Cinética de adsorción

La cinética de adsorción sobre Bent-Na-400 se estudió a tres concentraciones diferentes de cafeína, 10, 22 y 30 mg/L, empleando 300 mL de disolución de cafeína a la cual se le ajustó el pH a 8,0 unidades, 0,678 g de Bent-Na-400 (equivalente a una dosis de 2,26 g/L), temperatura de 25 °C y velocidad de agitación de 400 rpm. El seguimiento de la concentración de cafeína se realizó durante 2 h.

Para cada tiempo t se midió la capacidad de adsorción q_t y los datos experimentales se ajustaron a los modelos de pseudo primer orden (PFO), pseudo segundo orden (PSO) y Elovich (Tabla 4.2), empleando el software OriginLab®-Pro 8.

Tabla 4.2. Modelos de cinética de adsorción.

Modelo	Ecuación	Unidad	Ref.
PFO	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	k_1 (min ⁻¹)	[204]
PSO	$q_t = q_e[(k_2 q_e t)/(1 + k_2 q_e t)]$	k_2 (g/mg.min)	[205]
Elovich	$q_t = (1/\beta) \ln(1 + \alpha \beta t)$	β (g/mg) α_e (mg/g.min)	[105]

4.1.4. Termodinámica de adsorción

Para el análisis de la termodinámica de adsorción se emplearon los datos del estudio de las isothermas de adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 a 25, 35 y 45 °C. El proceso de adsorción se analizó en términos de los cambios en los parámetros termodinámicos: energía de Gibbs (ΔG^0), entalpía (ΔH^0) y entropía (ΔS^0). La energía de Gibbs se define de la siguiente manera:

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (4.2)$$

donde:

ΔG = cambio de energía de Gibbs, J/mol

T = temperatura absoluta en K

R = constante de los gases = 8,314 J/mol K

K_c = constante de equilibrio.

La constante de equilibrio K_c a un valor específico de temperatura (25, 35 y 45 °C) se obtuvo ajustando los datos de $\ln(q_e/C_e)$ vs C_e a un modelo lineal, donde el intercepto corresponde a $\ln K_c$ [307]. El cambio en la energía de Gibbs (ΔG) se estimó a partir de la Ec.

4.2, mientras que los cambios de entalpía (ΔH) y entropía (ΔS) se calcularon con la ecuación de van't Hoff:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (4.3)$$

4.2. Resultados y discusión

4.2.1. Isotermas de adsorción

La Figura 4.2 muestra el ajuste de los datos experimentales de q_e vs. C_e a los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Toth a las temperaturas de 25, 35 y 45 °C, y en la Tabla 4.3 se resumen los parámetros de los modelos evaluados.

Tabla 4.3. Parámetros de isotermas de adsorción.

Langmuir				
T (°C)	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	r^2	
25	0,0692 ± 0,0053	80,33 ± 2,11	0,9914	
35	0,0588 ± 0,0070	76,47 ± 2,81	0,9851	
45	0,0678 ± 0,0081	71,79 ± 2,74	0,9893	
Freundlich				
T (°C)	K_F ((mg/g)/(mg/l) ^{1/n})	n	r^2	
25	10,4686 ± 1,7802	2,2950 ± 0,2338	0,9119	
35	9,8991 ± 2,2555	2,3359 ± 0,3178	0,9034	
45	10,6814 ± 2,3944	2,5279 ± 0,3599	0,9027	
Redlich-Peterson				
T (°C)	K_{RP} (L/g)	α_{RP} (1/mg)	β_{RP}	r^2
25	4,3559 ± 0,1036	0,0185 ± 0,0023	1,2406 ± 0,0233	0,9991
35	3,2577 ± 0,1498	0,0094 ± 0,0029	1,3331 ± 0,0468	0,9970
45	3,8238 ± 0,1554	0,0229 ± 0,0029	1,1815 ± 0,0465	0,9947
Toth				
T (°C)	q_m (mg/g)	α_T	τ	r^2
25	68,61 ± 0,67	156,4945 ± 42,3686	1,7834 ± 0,0877	0,9992
35	62,58 ± 0,96	1021,6206 ± 812,3570	2,2588 ± 0,2413	0,9981
45	63,30 ± 1,72	106,9519 ± 75,6068	1,6170 ± 0,2154	0,9952

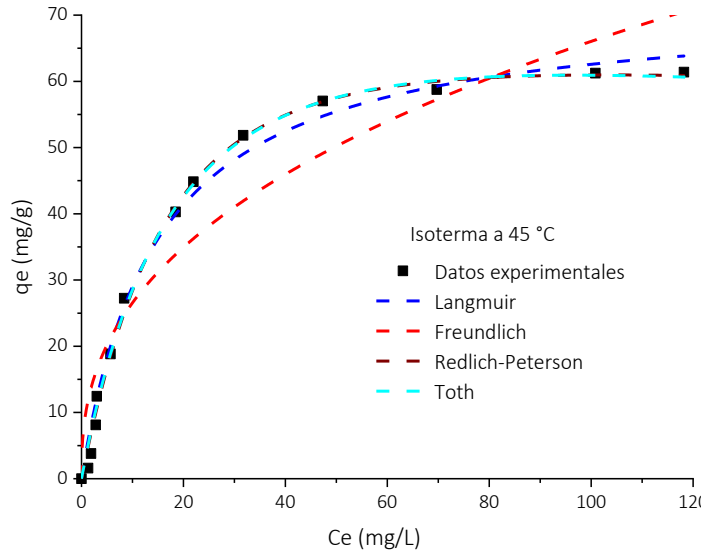
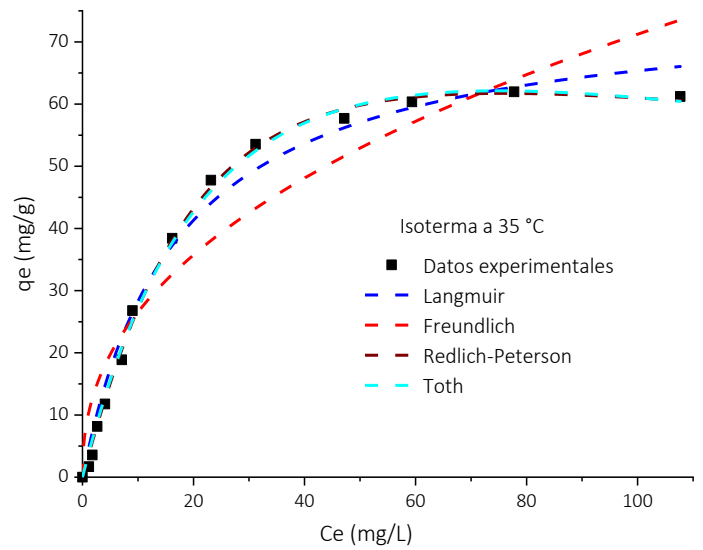
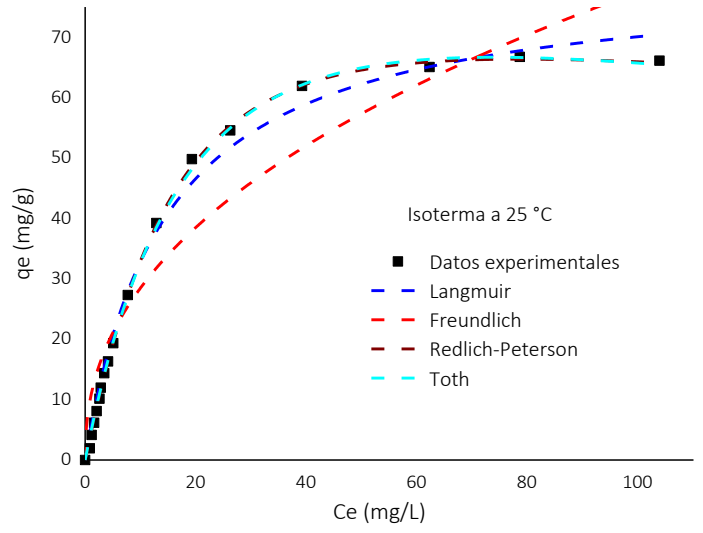


Figura 4.2. Isotermas de adsorción de cafeína en Bent-Na-400 a diferentes temperaturas.

Las isotermas de adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 a 25, 35 y 45 °C son similares en cuanto a la forma, curvas cóncavas hacia el eje de la concentración en la fase líquida, correspondiente a isotermas tipo L en la clasificación de Giles [192]. Este tipo de isoterma se presenta cuando existe fuerte atracción entre las moléculas del adsorbato y el adsorbente. De acuerdo a los valores de los coeficientes de determinación (r^2) para el ajuste de los datos experimentales de las isotermas, los modelos de Redlich-Peterson y Toth son los que mejor representan el equilibrio de adsorción, con $r^2 > 0,9947$ para las tres temperaturas estudiadas. La isoterma de Redlich-Peterson es un híbrido de los modelos de Langmuir y Freundlich [200, 308], que incorpora tres parámetros en una ecuación empírica para representar equilibrios de adsorción en un amplio rango de concentración, tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos [197]. El modelo de isoterma de Toth corresponde a una ecuación empírica desarrollada para mejorar los ajustes de la isoterma de Langmuir y es útil para describir sistemas de adsorción heterogéneos, que satisfacen los límites de concentración tanto bajos como altos [309, 310]. El parámetro τ está relacionado con la heterogeneidad del adsorbente [201, 311], y los valores de τ para la adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 estuvieron entre 1,6170 y 2,2588, indicando que la adsorción ocurrió sobre una superficie heterogénea (τ alejado de 1,0). De acuerdo con el mecanismo propuesto para la adsorción de cafeína, los grupos silanol (cara y borde) e hidróxidos de aluminio (borde) en el material Bent-Na-400 pueden interactuar con la molécula de cafeína, de allí que la adsorción ocurra sobre una superficie heterogénea. La capacidad máxima de adsorción (q_m) obtenida con los modelos de Langmuir y Toth disminuyó con el incremento de la temperatura, siendo más notable el cambio para los valores calculados con el modelo de Langmuir. Para el modelo de Toth, la variación de q_m entre 35 y 45 °C fue mínima, con valores menores a los obtenidos a 25 °C. Por tanto, se puede concluir que el proceso de adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 entre 25 y 45 °C no se favorece con el aumento de la temperatura. A 25 °C, los valores de q_m calculados con los modelos de Langmuir y Toth fueron de $80,33 \pm 2,11$ y $68,61 \pm 0,67$ mg/L, respectivamente. Es importante resaltar que usualmente la capacidad máxima de adsorción es calculada con el modelo de Langmuir, y para este estudio los valores de r^2 fueron mayores a 0,9851.

En la [Tabla 4.4](#) se muestra una comparación de la capacidad máxima de adsorción de cafeína (q_m) sobre Bent-Na-400 con la reportada para otros adsorbentes [312]. Aunque algunos carbones activados presentan mayor capacidad de adsorción de cafeína que Bent-Na-400, es importante resaltar que el carbón activado es hasta 20 veces más costoso que los materiales arcillosos [313]. El valor de q_m para Bent-Na-400 resultó mayor que los de carbones obtenidos de residuos agrícolas y el del compuesto óxido de grafeno reducido con quitosano.

Tabla 4.4. Comparación de máximas capacidades de adsorción de cafeína para diferentes adsorbentes.

Adsorbente	q_m Langmuir (mg/g)	Ref.
Carbón activado granular	1961,3	[314]
Carbón activado de tallo de uva	916,7	[282]
Carbón activado de pino	500,0	[315]
Tela de carbono	369,0	[316]
MCM-48-GO	153,8	[317]
Organoarcilla (montmorillonita)	143,7	[35]
Montmorillonita (calcinada a 200°C)	99,0	[153]
Montmorillonita calcinada a 400°C (Bent-Na-400)	80,3	Presente estudio
Óxido de grafeno reducido con quitosano	63,6	[318]
Carbón activado de <i>Luffa cylindrica</i>	59,9	[319]
Bentonita	42,5	[320]
Carbón activado de bagazo de fique	40,2	[321]
Carbón activado de <i>Acacia mangium</i>	30,3	[322]

4.2.2. Cinética de adsorción

La [Figura 4.3](#) muestra los resultados del ajuste del seguimiento en el tiempo de la adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 (q_t vs. t) a los modelos de PFO, PSO y Elovich, a diferentes concentraciones iniciales de cafeína: 10, 22 y 30 mg/L. La [Tabla 4.5](#) resume los parámetros obtenidos en el ajuste de los datos experimentales de los modelos PFO, PSO y Elovich.

Tabla 4.5. Parámetros cinéticos de los modelos PFO, PSO y Elovich.

Modelo	Parámetros	Concentración inicial cafeína (mg/L)		
		10	22	30
PFO	k_1 (min ⁻¹)	4,010 ± 0,556	0,912 ± 0,089	1,079 ± 0,070
	r^2	0,8511	0,8348	0,9253
	q_e (mg/g)	3,677 ± 0,036	8,131 ± 0,115	11,589 ± 0,104
PSO	k_2 (g/mg.min)	1,862 ± 0,220	0,177 ± 0,016	0,1600 ± 0,008
	r^2	0,9418	0,9380	0,9821
	q_e (mg/g)	3,763 ± 0,02	8,487 ± 0,084	11,974 ± 0,059
Elovich	α_e (mg/g.min)	4,129*10 ⁶ ± 1,829 *10 ⁶	486,537 ± 150,183	2271,944 ± 1256,197
	β (g/mg)	5,338 ± 0,128	1,164 ± 0,045	0,9339 ± 0,0556
	r^2	0,9947	0,9644	0,9284

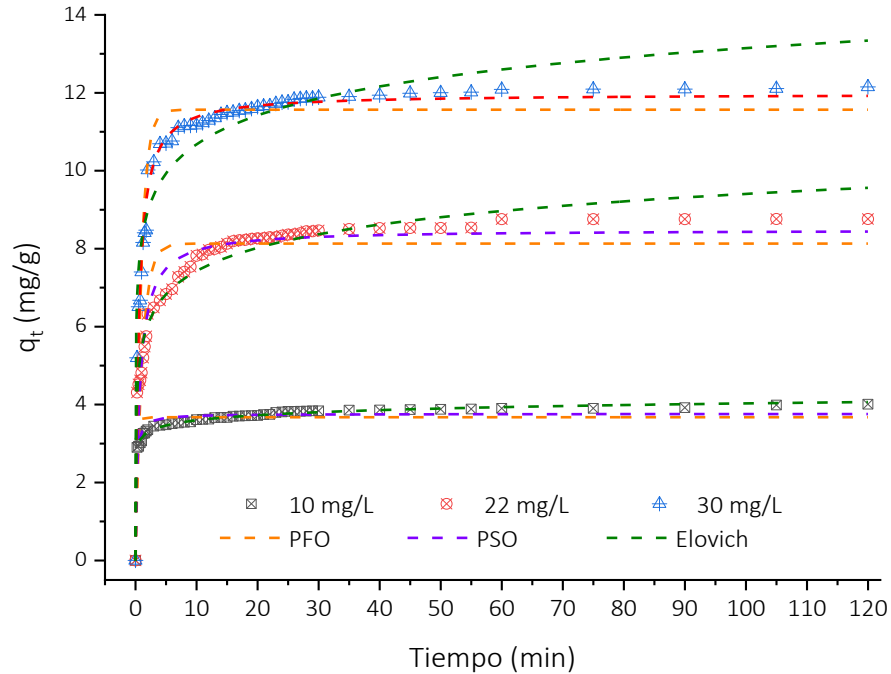


Figura 4.3. Cinética de adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 a 25°C y diferentes concentraciones iniciales de cafeína.

Al incrementar la concentración inicial de cafeína, aumentó la capacidad absorbida en el equilibrio (q_e), lo que sugiere que aún no se ha alcanzado la saturación del adsorbente y se cuenta con sitios activos disponibles para la adsorción. Para las tres concentraciones de estudio, a los 5, 10, 30 y 60 min de tiempo de contacto se había adsorbido en promedio el 84,3, 90,0, 96,7 y 98,9% de la cafeína, respectivamente. La adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 fue muy rápida y a los 10 min la remoción del adsorbato llegó al 90,0%, sugiriendo que el proceso de adsorción está controlado por la transferencia de masa externa [323].

Al aumentar la concentración inicial de cafeína de 10 a 22 mg/L, se obtuvo una disminución en los parámetros k_1 (PFO), k_2 (PSO), y α y β (Elovich), indicando que a la concentración de 22 mg/L se llegó más rápidamente al equilibrio [105]. Sin embargo, al incrementar la concentración de cafeína de 22 a 30 mg/L, los mismos parámetros aumentaron, debido a que la concentración está muy cerca del valor obtenido en la optimización multiobjetivo (29,91 mg/L de cafeína) que garantiza la máxima remoción, y en esta condición el tiempo para alcanzar el equilibrio tiende a ser mayor.

Analizando los valores de los coeficientes de determinación, los datos cinéticos a las concentraciones de 10 y 22 mg/L de cafeína se ajustaron muy bien al modelo de Elovich ($r^2 > 0,9644$), en tanto que a 30 mg/L el mejor ajuste fue al modelo PSO ($r^2 = 0,9821$). La mayoría de los estudios de cinética de contaminantes de interés ambiental se ha modelado

con PSO, y normalmente la constante k_2 es un factor de escala de tiempo que disminuye al aumentar la concentración inicial de adsorbato, C_0 [324-326]. El modelo de Elovich supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea [327, 328].

4.2.3. Parámetros termodinámicos

En la Figura 4.4a se muestran los resultados de los ajustes de datos de $\ln(q_e/C_e)$ vs C_e a una ecuación de primer orden para la determinación de la constante K_c , a las tres temperaturas de estudio (25, 35 y 45 °C). El intercepto de cada recta corresponde al valor de $\ln K_c$ [307]. En la Figura 4.4d se aprecia la variación del $\ln K_c$ vs. $1/T$, correspondiente a la ecuación van't Hoff.

El signo negativo de ΔG indica una adsorción espontánea, es decir que la cafeína tiene una alta afinidad por el adsorbente usado [329]. En contraste, el aumento de ΔG con T indica que la adsorción mejora con la disminución de la temperatura, resultado coherente con los valores q_m de obtenidos del estudio de equilibrio (isotermas), donde la capacidad máxima de adsorción se obtuvo a 25 °C. El valor negativo de ΔS corresponde a la disminución de aleatoriedad de las moléculas de cafeína en la interfase solución/sólido durante la adsorción. Este fenómeno puede ser el resultado de cambios en la interacción de la cafeína y el material Bent-Na-400, que al aumentar la temperatura disminuye la eficiencia de la adsorción [330, 331]. El signo negativo de ΔH denota un proceso exotérmico, hecho que se refuerza con el comportamiento obtenido en las isotermas de adsorción. La magnitud en el cambio de entalpía ($\Delta H = 10,1514$ kJ/mol) sugiere que el proceso de adsorción es físico ($\Delta H < 84,0$ kJ/mol) [332], o que la interacción cafeína-Bent-Na-400 ocurrió mediante fisorción. La interacción por quimisorción ocurre a valores de entalpía entre 84,0 y 420,0 kJ/mol [332, 333].

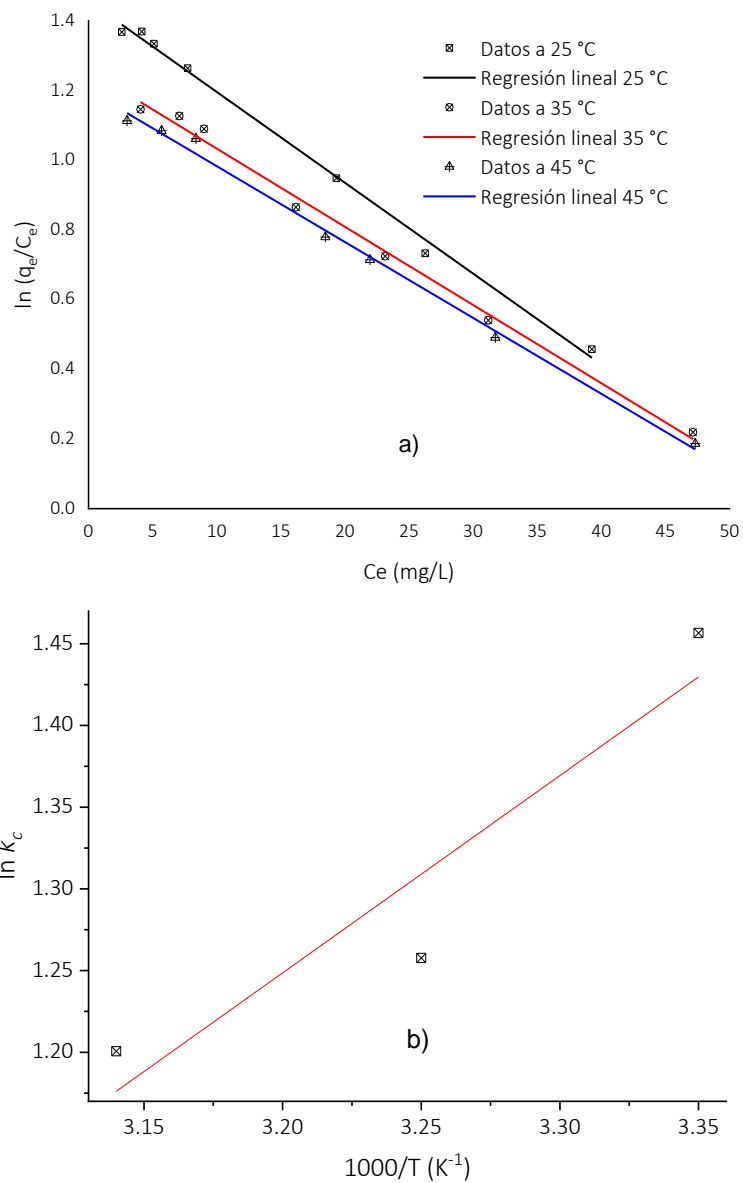


Figura 4.4. Termodinámica de adsorción. a) Regresión para obtener $\ln K_c$, b) Regresión de la ecuación de van't Hoff.

Tabla 4.6. Parámetros termodinámicos

T (°C)	$\ln K_c$	K_c	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)	ΔH (kJ/mol)
25	1,4566	4,2913	-3,6105 ± 0,0147		
35	1,2577	3,5173	-3,2222 ± 0,0186	-22,1169	-10,1514
45	1,2006	3,3221	-3,1756 ± 0,0166		

4.3. Conclusiones

A partir del análisis de las isotermas de adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 se estableció que el modelo de Toth representa adecuadamente el sistema de equilibrio, en consecuencia, el mecanismo de adsorción tiene lugar sobre una superficie heterogénea, que puede atribuirse a distintos sitios activos o presencia de diferentes grupos funcionales en el adsorbente. La capacidad máxima de adsorción obtenida con el modelo de Toth fue de 68,61 mg/g a 25 °C y al aumentar la temperatura a 35 y 45 °C, este valor se redujo a aproximadamente 63 mg/g. Los valores de q_m obtenidos con el modelo de Langmuir fueron superiores a los calculados con el modelo de Toth, y a 25 °C la capacidad máxima de adsorción fue de 80,33 mg/g.

La remoción de cafeína sobre Bent-Na-400 a las tres concentraciones de estudio (10, 22 y 30 mg/L) fue muy rápida y a los 10 min había llegado a un 90,0%. Los datos de la cinética de adsorción presentaron un buen ajuste al modelo de Elovich, lo que sugiere que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y que el proceso de adsorción está controlado por la transferencia de masa externa.

La capacidad máxima de adsorción obtenida con los modelos de Langmuir y Toth disminuyó con el aumento de la temperatura, resultado coherente con el incremento de ΔG con T . El cambio de entalpía obtenido para el proceso de adsorción fue de -10,1515 kJ/mol, indicando que la interacción entre la cafeína y el material Bent-Na-400 fue una fisisorción, donde las moléculas de adsorbato se mantienen unidas a la superficie del sólido por una interacción débil, asociada generalmente a un proceso exotérmico.

CAPÍTULO 5. MODELOS DIFUSIONALES

Los modelos difusionales son una herramienta analítica que describe la forma cómo los solutos se transfieren desde la fase líquida hasta el adsorbente. Explorar estos modelos además de ayudar a entender el mecanismo de adsorción en soluciones acuosas, también facilita el diseño y la mejora en los procesos de adsorción de contaminantes. Los datos cinéticos obtenidos en el [capítulo 4](#) a diferente concentración inicial de cafeína ($C_0 = 10, 22$ y 30 mg/L) fueron analizados mediante varios modelos difusionales: difusión intrapartícula (DIP), difusión en la película líquida (DPL), difusión de Bangham y transporte externo de masa (MTE).

5.1. Materiales y métodos

5.1.1. Ensayos experimentales

Para los ensayos difusionales, se utilizó la metodología descrita en la [sección 4.1.3](#) del presente documento, correspondiente al estudio cinético. La dosis de adsorbente se fijó en $2,26$ g/L de Bent-Na-400 ($0,678$ g en 300 mL de disolución de cafeína), con tres diferentes concentraciones iniciales de cafeína, $10, 22$ y 30 mg/L. En tiempos determinados se tomaron muestras para la medición de la concentración de cafeína ($0,75$ mL) y los datos experimentales se ajustaron a los modelos de difusión intrapartícula (DIP), difusión en la película líquida (DPL), Bangham y transporte externo de masa (MTE), de acuerdo a las ecuaciones que se presentan en la [Tabla 5.1](#). El seguimiento de la concentración de cafeína se realizó durante 2 h para el análisis de los modelos DIP, DPL, Bangham y MTE.

[Tabla 5.1](#). Modelos difusionales.

Modelo	Ecuación	Parámetros	Ref.
DIP	$q_t = k_{ip}\sqrt{t} + I$	k_{ip} (mg/g.min ^{1/2}) I (mg/g)	[334]
DPL	$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_{fq}t$	k_{fq} (min ⁻¹)	[213]
Bangham	$\log\log\left(\frac{C_o}{C_o - q_t m}\right) = \log\left(\frac{mk_o}{2,303V}\right) + \alpha\log t$	k_o (mg/g.min ^{1/m}) α (mg/g.min)	[209]
MTE	$V \frac{dC}{dt} = -mSk_L[C - C_{r=R}]$ $\left(\frac{m\varepsilon_p}{\rho_p}\right) \frac{dC_r}{dt} + m \frac{dq}{dt} = mSk_L[C - C_{r=R}]$	mSk_L/V (min ⁻¹)	[212]

Para el análisis gráfico del modelo MTE se utilizó el parámetro adimensional de la concentración normalizada:

$$\phi = \frac{C_t}{C_0} \quad (5.1)$$

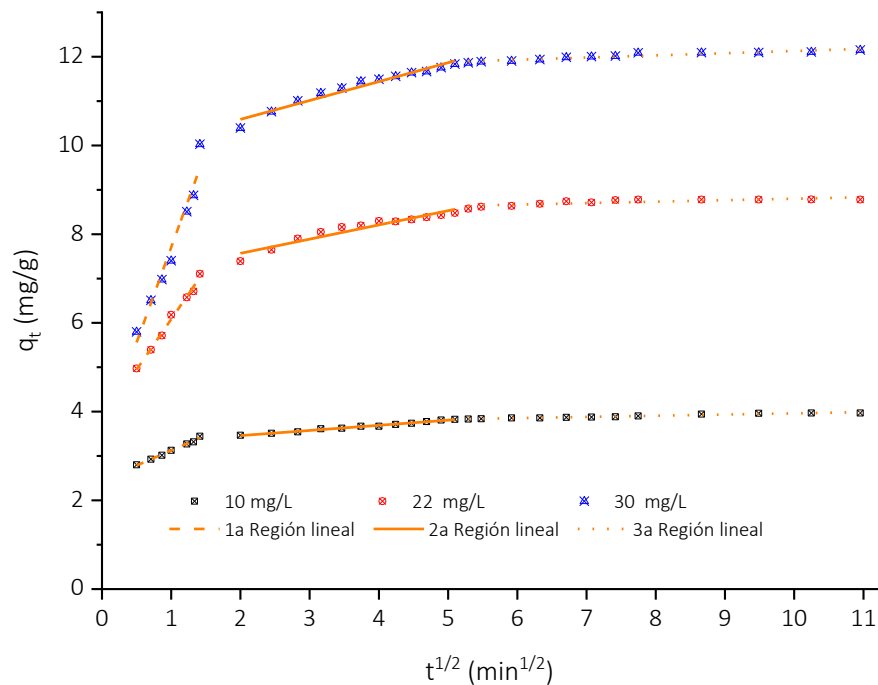
donde C_0 y C_t son las concentraciones inicial y en el tiempo t (mg/L), respectivamente.

5.2. Resultados y discusión

5.2.1. Modelo de difusión intrapartícula

En la [Figura 5.1](#) se muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo de difusión intrapartícula (DIP) a las tres concentraciones de estudio. Se aprecian tres regiones lineales distintas, lo cual es un indicio de la adsorción ocurre en diferentes etapas [\[335, 336\]](#). Los parámetros de ajuste al modelo DIP se resumen en la [Tabla 5.2](#).

La primera región ($t^{1/2} \leq 1,41 \text{ min}^{1/2}$) representa la adsorción superficial instantánea o externa, donde ocurre la difusión en la película. La segunda región ($2,0 \leq t^{1/2} \leq 5,1$), consiste en una etapa de adsorción gradual, en donde la difusión intrapartícula es el paso limitante de la adsorción [\[254\]](#). Finalmente, la tercera región ($t^{1/2} \geq 5,5$) representa la etapa de equilibrio, donde la difusión intrapartícula empieza a ser más lenta, debido a la disminución del gradiente de concentración entre la disolución que contiene cafeína y la superficie del adsorbente [\[105\]](#).



[Figura 5.1](#). Modelo de difusión intrapartícula (DIP) a diferente concentración inicial de cafeína, $C_0 = 10, 22$ y 30 mg/L.

Tabla 5.2. Parámetros del modelo de difusión intrapartícula.

Modelo	Parámetro	C_0 (mg/L)		
		10	22	30
DIP Región 1	k_{ip1} (mg/g·min ^{1/2})	0,6788 ± 0,0293	2,2703 ± 0,0973	4,2958 ± 0,4009
	l (mg/g)	2,4470 ± 0,3085	3,8126 ± 0,1025	3,4105 ± 0,4219
	r^2	0,9908	0,9909	0,9583
DIP Región 2	k_{ip2} (mg/g·min ^{1/2})	0,1160 ± 0,0036	0,2783 ± 0,0298	0,4258 ± 0,0287
	l (mg/g)	3,2278 ± 0,0138	7,1245 ± 0,1155	9,7362 ± 0,1112
	r^2	0,9906	0,8971	0,9565
DIP Región 3	k_{ip3} (mg/g·min ^{1/2})	0,0267 ± 0,0016	0,0331 ± 0,0070	0,0493 ± 0,0053
	l (mg/g)	3,6943 ± 0,0126	8,4678 ± 0,0547	11,6364 ± 0,0413
	r^2	0,9646	0,9236	0,9967

La adsorción para las tres concentraciones de estudio fue más rápida en la primera región (k_{ip1} de mayor magnitud) y se redujo en la segunda y tercera región, debido a la disminución del número de moléculas de cafeína y de sitios activos de adsorción. Estos resultados permiten inferir que la difusión intrapartícula está presente en el mecanismo de adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400, pero dado los valores intermedios de k_{ip2} ($k_{ip1} > k_{ip2} > k_{ip3}$), este no es el mecanismo de mayor influencia. Los valores de k_{ip1} aumentaron a media que se incrementó la concentración inicial de cafeína, debido a un aumento del espesor de la capa límite y de la fuerza impulsora para la adsorción asociada con la concentración inicial del soluto [337].

5.2.2. Modelo de difusión en la película líquida

El ajuste de los datos experimentales al modelo de difusión en la película líquida (DPL) a las tres concentraciones de estudio se muestra en la Figura 5.2a, y los parámetros del modelo se presentan en la Tabla 5.2. El modelo DPL se ha empleado con buenos resultados en contaminantes orgánicos [338-343], y considera que la interfaz entre la superficie sólida del adsorbente y la fase líquida que contiene el adsorbato es una capa delgada, es decir, una película de líquido donde ocurre la transferencia de masa [105]. El parámetro k_{fq} es el coeficiente de difusión en la película líquida.

El estudio cinético encontró que la adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 es muy rápida (Figura 4.3) y el análisis del modelo DIP mostró que la difusión en la película ocurre en la primera región, por tanto, la aplicación del modelo DPL debe realizarse en los primeros minutos de adsorción (Figura 5.2b) y no sobre todo el tiempo del ensayo (Figura 5.2a). Para

un $t = 2$ min, la adsorción promedio a las tres concentraciones de estudio fue del 79,4%. El parámetro k_{fq} aumentó a medida que la concentración se incrementó (Tabla 5.3), lo que demuestra la aplicabilidad del modelo DPL a los datos experimentales.

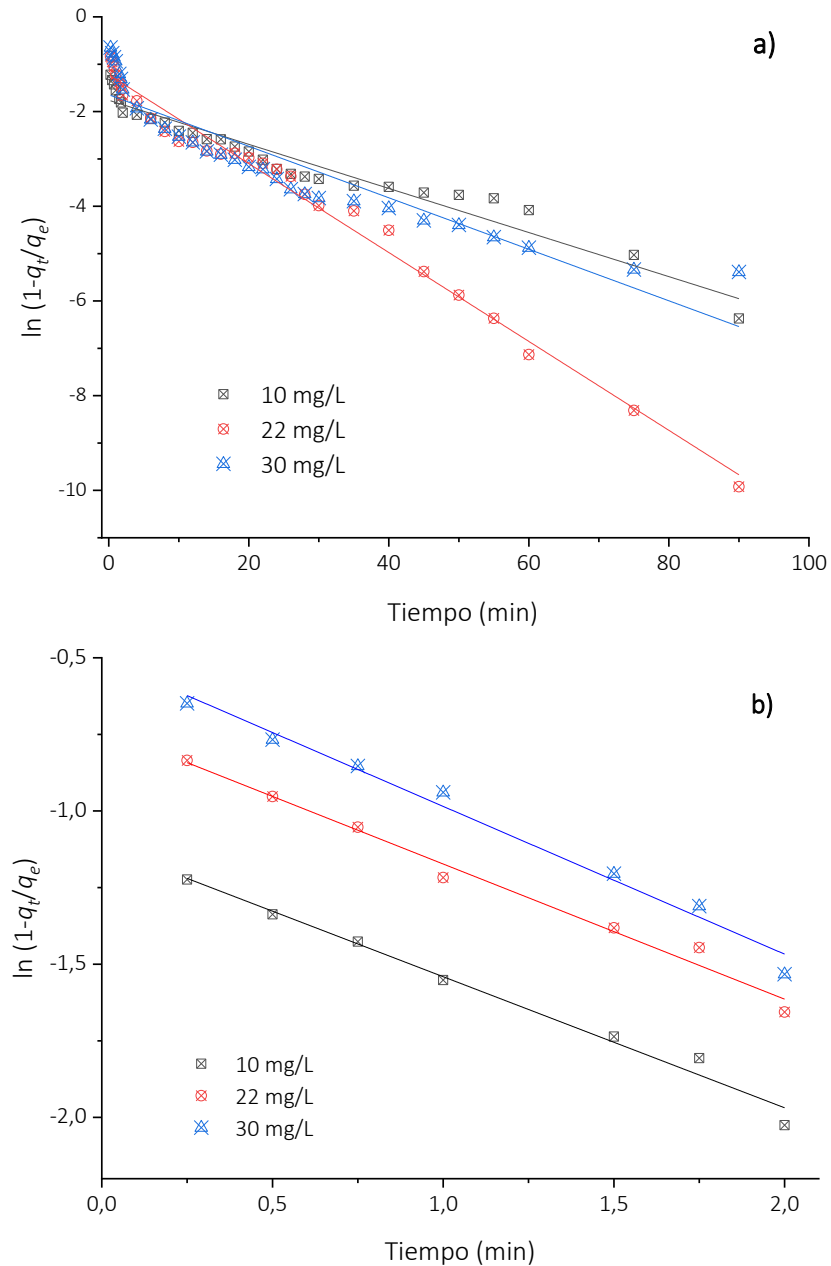


Figura 5.2. Modelo de difusión en la película líquida (DPL) a diferente concentración inicial de cafeína, $C_0 = 10, 22$ y 30 mg/L. a) Modelo aplicado durante 90 min de adsorción, b) Modelo aplicado durante los primeros 2 min de adsorción.

El buen ajuste de los datos experimentales obtenidos durante los dos primeros minutos al DPL (Figura 5.2b) y los valores altos de la constante k_{ip1} en el modelo DIP, permiten

concluir que la difusión en la película líquida tiene una contribución importante en la velocidad global de adsorción [340].

Tabla 5.3. Parámetros del modelo de difusión en la película líquida.

Modelo	Parámetros	C_0 (mg/L)		
		10	22	30
DPL	k_{fq} (min ⁻¹)	0,0465 ± 0,0023	0,0938 ± 0,0021	0,0543 ± 0,0042
90 min	r^2	0,9401	0,9864	0,8599
DPL	k_{fq} (min ⁻¹)	0,4278 ± 0,0230	0,4412 ± 0,0238	0,4823 ± 0,0269
2 min	r^2	0,9858	0,9857	0,9847

5.2.3. Modelo de Bangham

El modelo de Bangham considera que la velocidad de adsorción está controlada por la difusión del adsorbible desde la fase líquida hacia el interior del adsorbente [209]. El ajuste de los datos experimentales al modelo de Bangham a las tres concentraciones de estudio se muestra en la Figura 5.3, y los parámetros del modelo se resumen en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Parámetros del modelo de Bangham.

Modelo	Parámetros	C_0 (mg/L)		
		10	22	30
Bangham 0-120 min	α (mg/g·min)	0,0856 ± 0,0078	0,0712 ± 0,0046	0,0477 ± 0,0018
	k_o (mg/g·min ^{1/m})	0,7629 ± 0,0107	0,7915 ± 0,0063	0,8469 ± 0,0025
	r^2	0,8214	0,9026	0,8214
Bangham 6-26 min	α (mg/g·min)	0,0599 ± 0,0032	0,0543 ± 0,0045	0,0630 ± 0,0019
	k_o (mg/g·min ^{1/m})	0,8220 ± 0,0037	0,8556 ± 0,0053	0,8437 ± 0,0022
	r^2	0,9756	0,9420	0,9921

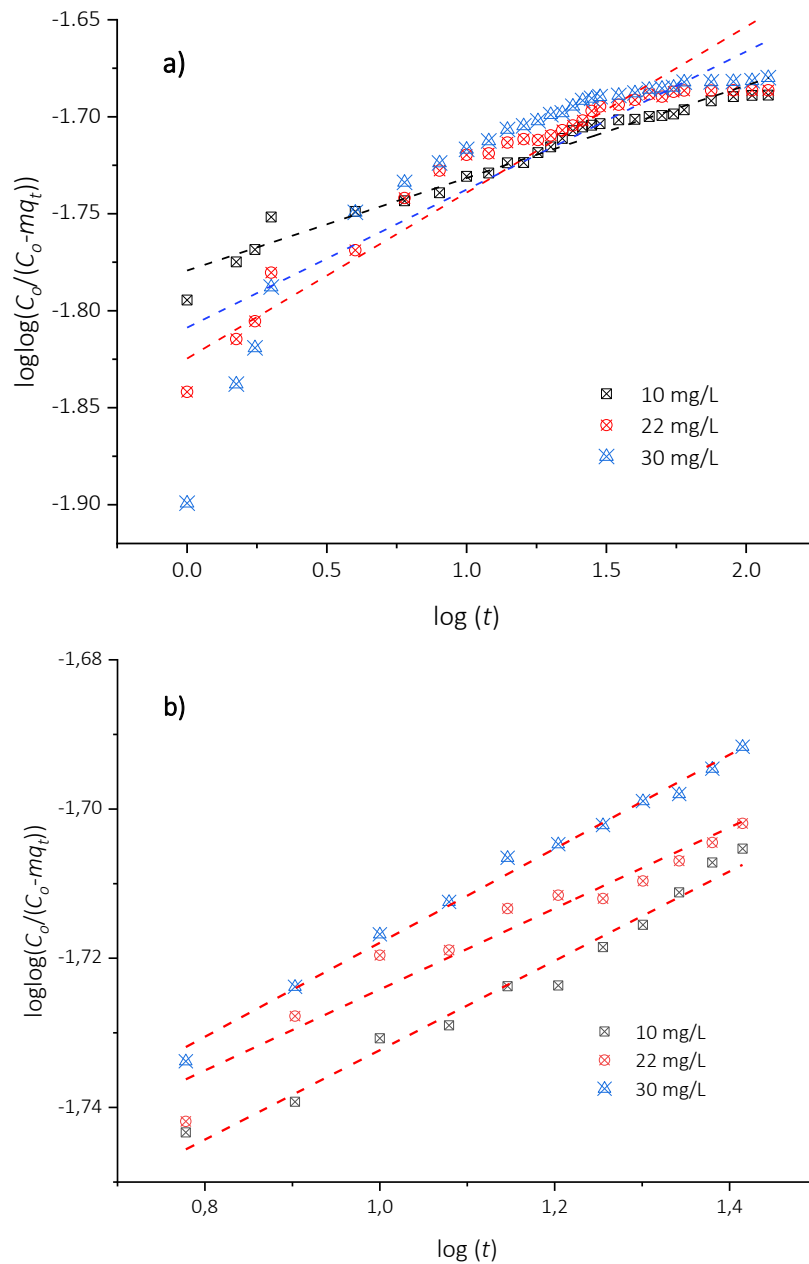


Figura 5.3. Modelo de difusión de Bangham a diferente concentración inicial de cafeína, $C_0 = 10, 22$ y 30 mg/L. a) Modelo aplicado durante 120 min. b) Modelo aplicado en el rango de 6-26 min.

El parámetro k_0 en la ecuación del modelo representa la capacidad de las moléculas de cafeína de moverse al interior del adsorbente. A medida que la concentración inicial de cafeína aumentó, el valor de k_0 se incrementó, siendo más notable el cambio de 10 a 22 mg/L. El buen ajuste de los datos obtenidos entre 6 y 26 min ($\log t$ entre 0,778 y 1,415) al modelo de Bangham significa que en esta zona la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente es la fase que controla la velocidad de adsorción [209]. La remoción promedio

de cafeína para las tres concentraciones de estudio entre 6-26 min pasó del 85,2 al 96,1%, y la adsorción en esta zona es debida a la difusión en los poros, resultado coherente con el obtenido en la segunda región lineal del modelo DIP ([Sección 5.2.1](#)).

5.2.4. Modelo de transporte externo de masa (MTE)

El modelo de transporte externo de masa (MTE) se supone que la difusión del soluto desde el seno de la solución hasta la superficie externa de la partícula es el mecanismo de transporte de masa que controla la velocidad global de adsorción. Por esta razón, no existe gradiente de concentración dentro de la partícula [212]. Los detalles de la solución del modelo MTE se encuentran en el [Anexo 2](#).

En la [Figura 5.4](#) se muestran los resultados del ajuste de los datos experimentales al modelo MTE, donde se aprecia una rápida disminución de la concentración normalizada ϕ en los primeros 2 minutos de la adsorción, donde se logró una remoción promedio del 79,4% para las 3 concentraciones estudiadas. Las curvas de decaimiento predichas con el modelo MTE son mucho más rápidas que las experimentales y los tiempos de equilibrio predichos fueron de 3,1, 4,0 y 6,5 min para las concentraciones iniciales de cafeína de 10, 22 y 30 mg/L, respectivamente. Dado que a los 60 min se alcanzó el equilibrio (remoción mayor al 99,0%), las velocidades globales de adsorción pronosticadas con el modelo MTE para las tres concentraciones fueron más rápidas (entre 9,2 y 19,3 veces) que la experimentales. Estos resultados confirman la presencia de efectos difusionales intrapartícula, los cuales provocaron que la curva de decaimiento de la concentración experimental fuera más lenta que la curva que se predijo con el modelo MTE.

Los parámetros de ajuste de los datos experimentales al modelo MTE se resumen en la [Tabla 5.5](#). Los bajo valores de los coeficientes de determinación sugieren que la difusión intrapartícula es más lenta que el transporte externo de masa en la película del líquido que rodea al adsorbente. A medida que la concentración inicial de cafeína se incrementó, r^2 aumentó, obteniéndose el valor más alto para $C_0 = 30$ mg/L, debido a que esta concentración es cercana a la obtenida en la optimización multiobjetivo (29,91 mg/L de cafeína).

[Tabla 5.5](#). Parámetros del modelo MTE.

Parámetros	Concentración inicial cafeína (mg/L)		
	10	22	30
ϕ_{equil}	0,1702	0,1333	0,1164
mSk_L/V	4,9557	3,2702	1,8808
r^2	0,3162	0,5206	0,7464

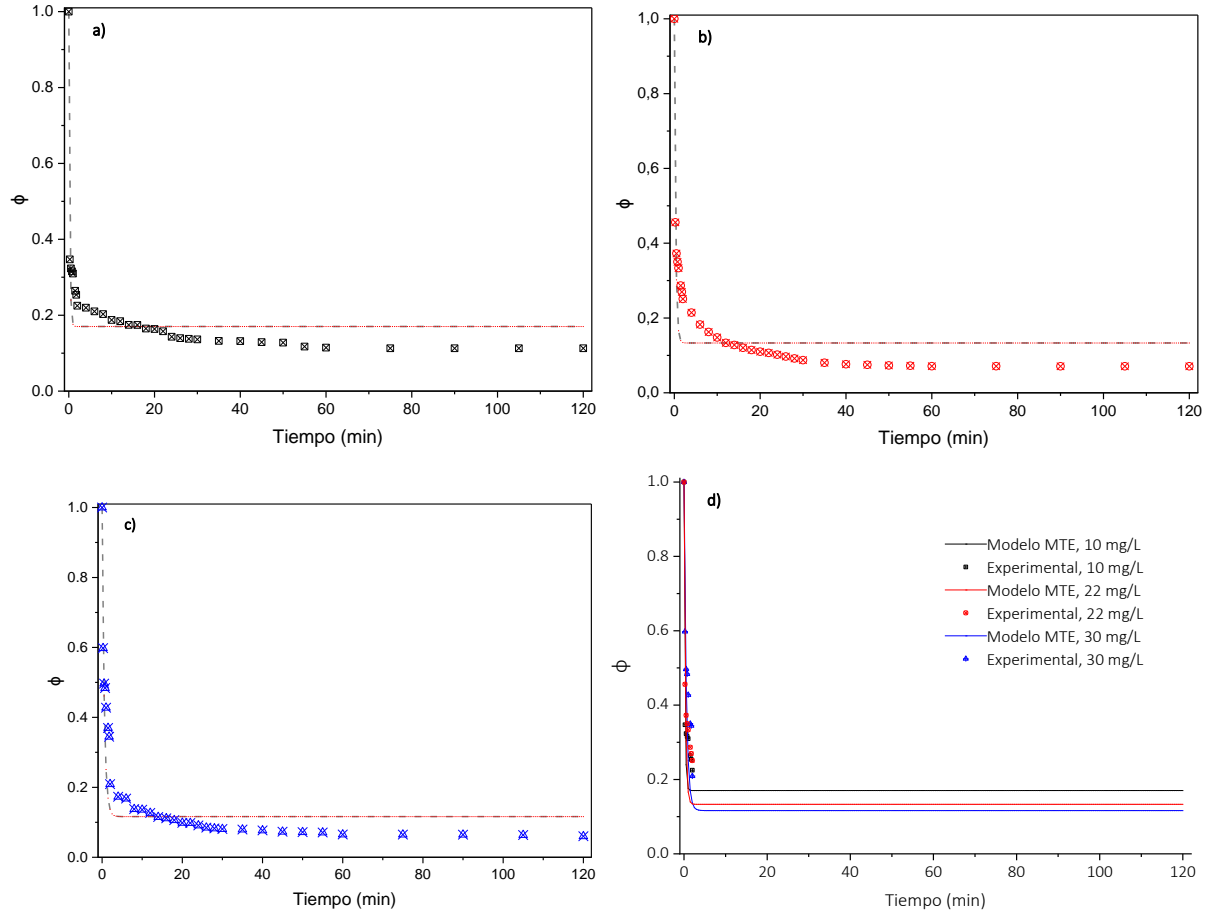


Figura 5.4. Modelo de difusión MTE a diferente concentración inicial de cafeína. a) 10 mg/L, b) 22 mg/L, c) 30 mg/L y d) Todas las concentraciones, ajuste 2 min.

Las concentraciones normalizadas de equilibrio (ϕ_{equil}) obtenidas con el modelo MTE fueron mayores a las obtenidas experimentalmente, de allí los bajo valores de r^2 . Dado que la masa de adsorbente (m), volumen de la disolución (V) y área superficial específica del adsorbente (S) se mantuvieron constantes en los ensayos, la disminución del parámetro mSk_L/V con el incremento de la concentración inicial de cafeína, está asociada con variaciones en k_L . El coeficiente de transporte externo de masa disminuyó a medida que se aumentó la cantidad de cafeína adsorbida sobre Bent-Na-400, dado que cuando el adsorbente se comienza a saturar, la fuerza que impulsa a transferencia de masa es menor.

5.3. Dinámica en la adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400

De acuerdo a los resultados obtenidos en el estudio de la cinética de adsorción (Capítulo 4) y el análisis difusional, la adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 ocurrió sobre una superficie heterogénea y las etapas controlantes en la adsorción fueron la difusión en la película líquida y la difusión intrapartícula.

La difusión en la película líquida fue verificada con los modelos DIP (k_{ip1} de mayor magnitud), DPL ($t < 2$ min) y MTE ($t < 2$ min), y es la etapa responsable de la remoción promedio de 79,4% de la cafeína sobre Bent-Na-400. El bajo ajuste de los modelos DPL y MTE durante todo el tiempo de los ensayos (120 min) indica que la difusión intrapartícula también contribuye a la velocidad global de adsorción, y de acuerdo con el modelo DPI, la segunda región lineal (4-26 min) corresponde a una etapa de adsorción gradual, en donde la difusión intrapartícula es una etapa limitante de la adsorción, llegando a una remoción promedio de cafeína a los 26 min del 96,1%.

La difusión intrapartícula puede ocurrir por difusión en el volumen del poro, difusión superficial, o por una combinación de ambas [209]. Considerando el análisis textural del adsorbente, donde el área superficial externa de Bent-Na-400 corresponde al 57,8% del área superficial específica, y que el tratamiento térmico a 400 °C favoreció la formación de grupos $\equiv\text{Si-OH}$ y $=\text{Al-OH}$ en el adsorbente, la difusión intrapartícula corresponde principalmente a difusión superficial. No se descarta la formación de agregados en el material Bent-Na-400 que puedan generar porosidad (Figura 5.5) y contribuir a la difusión en el volumen del poro.

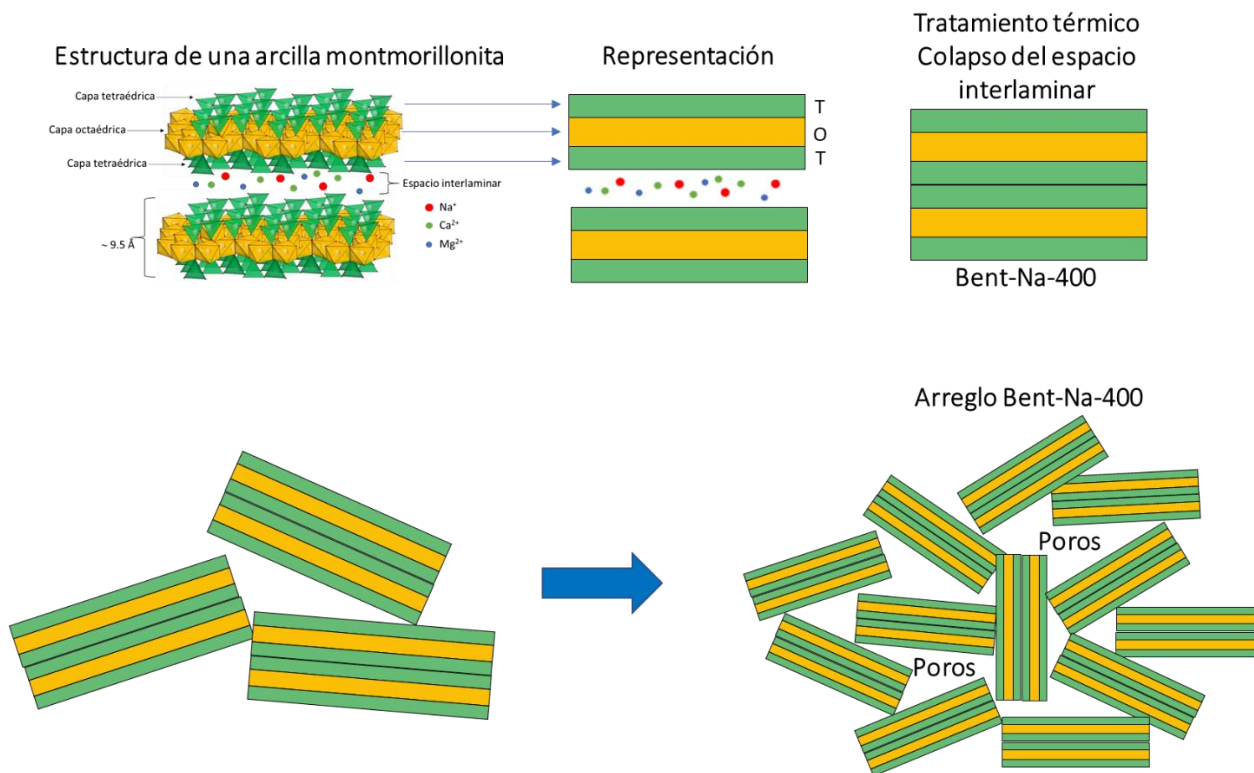


Figura 5.5. Formación de agregados en Bent-Na-400

La propuesta de la dinámica de adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 se ilustra en la Figura 5.6, y considera tres etapas en la velocidad global de adsorción, las cuales ocurren gradualmente:

Etapa 1: Adsorción muy rápida en los primeros 2 minutos de contacto, controlada por la difusión en la película líquida o transporte externo de masa. La adsorción promedio de cafeína sobre Bent-Na-400 en esta etapa fue del 79,4%.

Etapa 2: Adsorción más lenta que en la epata 1, controlada por la difusión intrapartícula (difusión superficial y difusión en el volumen del poro). La adsorción promedio de cafeína sobre Bent-Na-400 para el intervalo de tiempo de 4-26 min pasó del 85,1 al 96,1%.

Etapa 3: Adsorción más lenta que en la epata 2, con una disminución del gradiente de concentración entre la disolución que contiene cafeína y la superficie del adsorbente hasta llegar al equilibrio. La adsorción promedio de cafeína sobre Bent-Na-400 para el intervalo de tiempo de 28-120 min fue superior al 97,0%.

Los intervalos de tiempo entre 2-4 y 26-28 min de contacto de la disolución de cafeína con Bent-Na-400 corresponden a zonas de transición entre las etapas antes descritas.

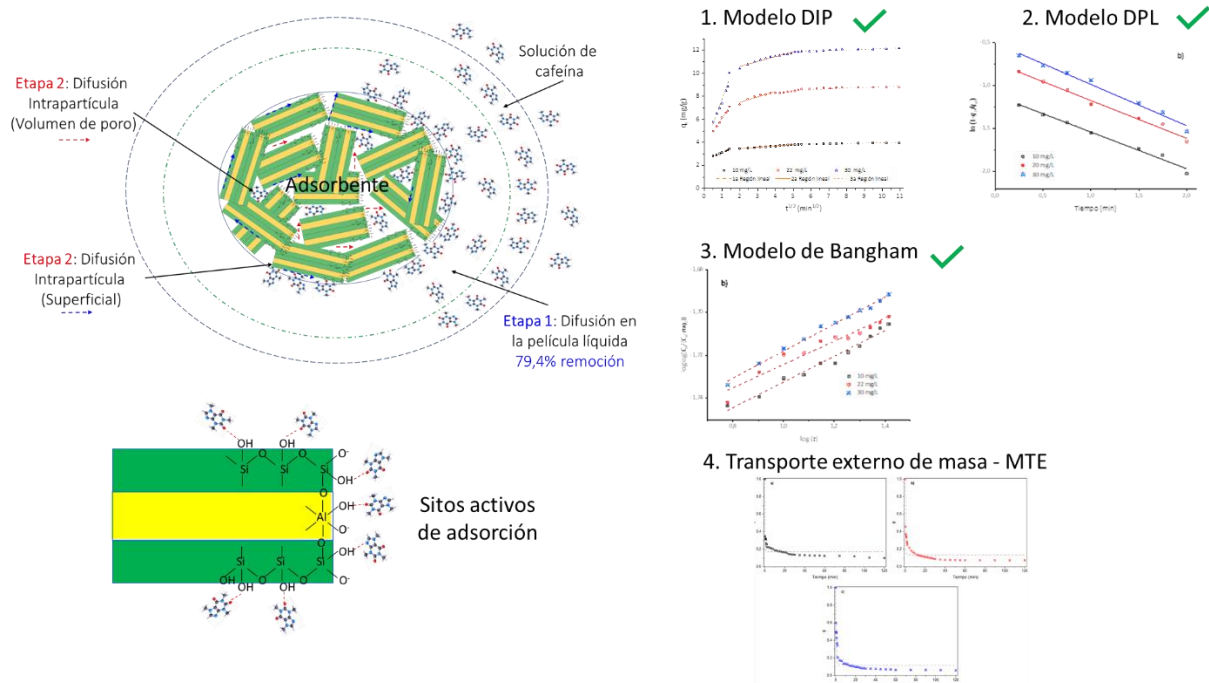


Figura 5.6. Propuesta de la dinámica de adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400.

5.4. Conclusiones

A partir de los análisis de los modelos difusionales, se concluye que la velocidad global de adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 está regida por la difusión en la película líquida, seguida de la difusión intrapartícula, y que el transporte externo de masa es responsable del 79,4% de la remoción promedio de cafeína.

De acuerdo a los resultados de ajuste de los datos experimentales a los modelos DIP, DPL y MTE, la mayor remoción de cafeína sobre Bent-Na-400 se obtuvo en los primeros dos minutos de tiempo de contacto, siendo la etapa de difusión en la película líquida quien controla la velocidad global de adsorción.

Después de los 4 minutos de contacto de la cafeína con el adsorbente se presenta una segunda etapa en la velocidad global de adsorción, donde según los modelos DIP y Bangham ocurre la difusión intrapartícula en los poros del adsorbente. En esta etapa la remoción de cafeína es menor y más lenta que en la etapa 1, con remociones promedio de un 16,7%, es decir, 4,8 veces menos que la obtenida en la etapa 1.

Los bajos coeficientes de determinación ($< 0,7464$) para el ajuste de los datos al modelo MTE durante los 120 minutos de los ensayos, indican que el efecto difusional intrapartícula tiene influencia en la velocidad global de adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400. Por tanto, la difusión intrapartícula es mucho más lenta que el transporte externo de masa y debe existir un gradiente de concentración dentro de las partículas del adsorbente.

CAPÍTULO 6. ANÁLISIS PRELIMINAR DE COSTOS DE ADSORCIÓN

Las plantas de tratamiento de aguas convencionales no fueron diseñadas para la remoción de contaminantes emergentes, es por ello, que la información sobre costos de tratamiento para la remoción de cafeína es limitada. Con base en los resultados obtenidos en el diseño experimental para la remoción de cafeína con el material Bent-Na-400 ([Capítulo 3](#)), se realizó un estudio preliminar de costos para la adsorción de este contaminante. Mediante la simulación de procesos fue posible analizar aspectos técnicos y económicos para la adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400, tales como la cantidad de adsorbente requerida por unidad volumétrica de agua a tratar, el costo unitario de disposición, costos operativos y costos de capital.

Mediante análisis preliminares de adsorción se seleccionó la temperatura para el tratamiento térmico de la bentonita y mediante el diseño experimental del proceso de adsorción fue posible obtener las condiciones que favorecieron la remoción de cafeína, las cuales presentan en la [Tabla 6.1](#).

[Tabla 6.1](#). Valores óptimos para la remoción de cafeína utilizando bentonita modificada térmicamente.

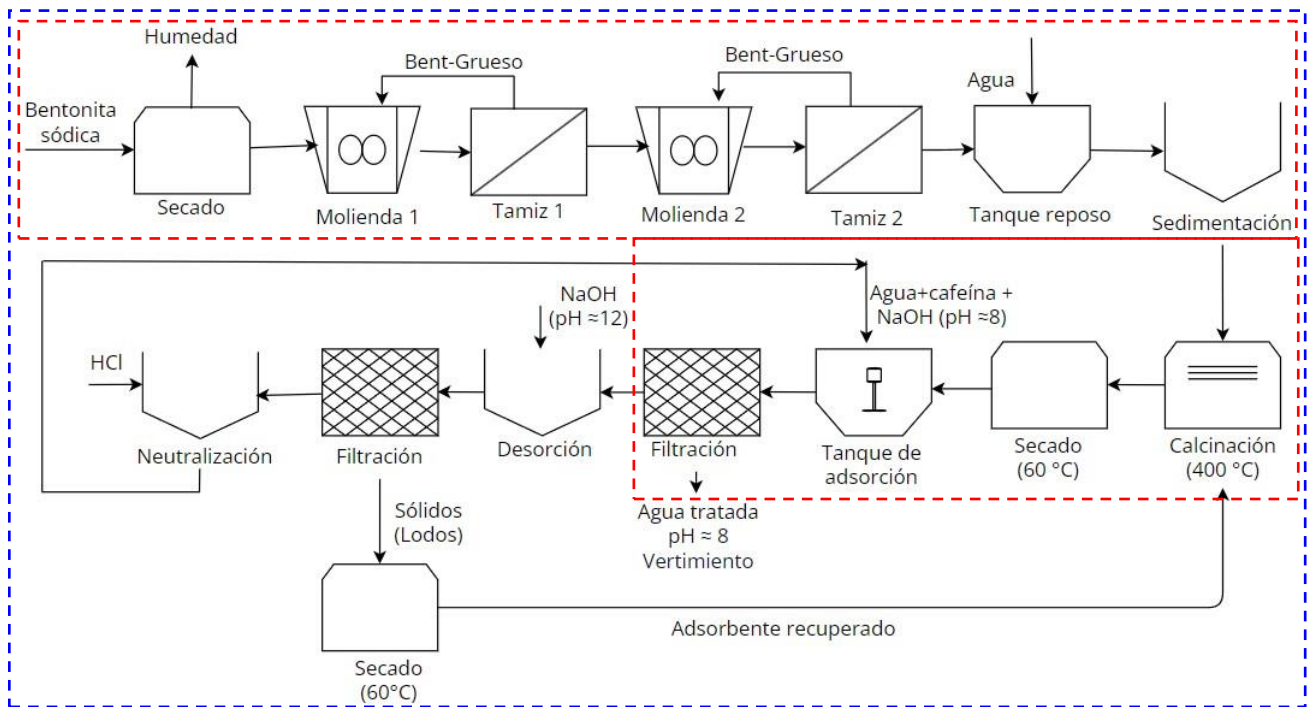
Ítem	Valor
Material adsorbente	Bent-Na-400
Temperatura	25°C
pH inicial de la disolución	8
Velocidad de agitación	400 rpm
Tiempo de contacto	120 minutos
Concentración inicial de cafeína	30 mg/L
Dosis de adsorbente	2,26 g/L
Rendimiento de adsorción (ciclo 1)	95%
Rendimiento de adsorción (ciclo 2)	85%
Rendimiento de adsorción (ciclo 3)	79%
Rendimiento de adsorción (ciclo 4)	74%

Los datos presentados en la [Tabla 6.1](#) fueron utilizados para:

- Identificar las etapas desde el punto de vista del diseño conceptual de procesos para el tratamiento de las aguas contaminadas con cafeína.
- Realizar la simulación del proceso de adsorción considerando un caudal volumétrico de agua contaminada con cafeína de tipo industrial.
- Desarrollar el análisis económico del proceso con el fin de determinar el valor del tratamiento del agua contaminada con cafeína.

6.1. Materiales y métodos

En la [Figura 6.1](#) se plateó un diagrama de proceso para la adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400, y aunque es una idealización, podría corresponder a una etapa final de tratamiento, donde el objetivo se centra en la remoción de este contaminante.



[Figura 6.1](#). Diagrama de bloques del proceso de adsorción de cafeína con Bent-Na-400 sin regeneración (línea roja) y con regeneración (línea azul).

6.1.1. Descripción del proceso

El proceso de adsorción de cafeína empleando bentonita consta de las siguientes etapas: (i) molienda de la bentonita sódica, (ii) calcinación a 400 °C, (iii) ajuste del pH de la disolución inicial, (iv) adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400, y (v) filtración. Estas etapas corresponden al tratamiento térmico y condiciones experimentales para la adsorción de cafeína. La descripción de cada una de estas etapas considerando aspectos de ingeniería de procesos se realiza a continuación:

- **Molienda:** La arcilla tipo bentonita sódica (bruta) es comercializada por la empresa Gea Minerales SAS (Armero, Colombia) y presenta un contenido de humedad entre el 10-12%. La operación de molienda se realiza considerando dos etapas conformadas por un molino y un tamiz. El molino primario se encarga de disminuir el tamaño de partícula y el tamiz de realizar la separación entre las fracciones de materiales finos y gruesos. El

material grueso es recirculado nuevamente a la etapa de molienda con el fin de garantizar una reducción completa del tamaño de partícula. Al final del proceso de molienda se obtiene un material con un tamaño de partícula uniforme (~ 150 μm).

- **Calcinación:** La bentonita es transportada de manera manual o automática a la etapa de calcinación. El proceso de calcinación se realiza durante dos horas (2h) a una temperatura de 400°C. La temperatura de calcinación se logra en un horno con resistencias eléctricas disponibles a nivel comercial, disminuyendo el empleo de combustibles fósiles tales como carbón o gas natural. Los hornos eléctricos industriales pueden variar en volumen desde 0,1 a 1,2 m³, con temperatura máxima de 1300 °C [344], y el uso de esta tecnología a nivel industrial es de bajo impacto ambiental. En términos generales, el proceso de calcinación puede realizarse en operación por lotes o continua (horno de tambor rotatorio con capacidades desde 1 ton/h). Si el proceso se realiza por lotes se deben considerar variables como el tiempo de cargue, operación y descargue. El tiempo de cargue se define según el método de transporte de la bentonita, mientras que el tiempo de descargue debe considerar el enfriamiento del material.
- **Adsorción:** La bentonita sódica calcinada a 400 °C es adicionada a un tanque agitado que contiene el agua con cafeína, a la cual se le ha ajustado previamente el pH a un valor de 8,0 para el proceso de adsorción (ver [Tabla 6.1](#)). Previo a la adsorción se evalúa la concentración de cafeína en el agua a tratar, y con base en ésta se hace la dosificación del material adsorbente. El tiempo de contacto (tiempo de residencia) de esta etapa es de 2 horas, manteniendo una agitación de 400 rpm. El proceso de adsorción se realiza en un tanque agitado, que contiene el adsorbente (Bent-Na-400) y el adsorbato (cafeína). Otras configuraciones de proceso que incluyan aglomeración del adsorbente y la adsorción en un sistema continuo (lecho fijo) no se consideraron en el diseño y evaluación del proceso de adsorción de esta tesis doctoral, sin embargo, podría considerarse en futuras investigaciones. La eficiencia predicha en el proceso de adsorción bajo las condiciones de optimización fue del 95%.
- **Filtración:** Una vez finalizado el proceso de adsorción, la suspensión de adsorbente + disolución residual debe ser separada en un filtro de placas. La corriente líquida que sale del proceso de filtración es el agua tratada, la cual contiene una baja concentración de cafeína. Este efluente del proceso de adsorción tiene un pH de aproximadamente 8,0 unidades y puede ser vertido en un cuerpo de agua bajo la normativa vigente en Colombia. La Resolución 0631 de 2015 expedida por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, reglamenta que el pH para el vertimiento de aguas residuales en fuentes puntuales debe estar entre 6,00 y 9,00 [50]. Por otro lado, la fracción sólida del proceso consiste de bentonita con cafeína adsorbida. El proceso puede finalizar en este

punto, dado que la disposición de este material sólido no es un residuo peligroso con un impacto ambiental considerable [345]. No obstante, la bentonita puede ser recuperada y regenerada según los procedimientos experimentales descritos en el [Capítulo 3](#) de este documento de tesis doctoral.

- **Regeneración-Desorción:** La regeneración de la bentonita saturada con cafeína implica el contacto en un tanque de mezclado del adsorbente generado en la anterior etapa con una disolución acuosa de NaOH a pH ~ 11, durante 2 horas (tiempo de residencia), acorde con los ensayos experimentales de regeneración ([Sección 3.4](#)). Luego del proceso de desorción, la bentonita es filtrada y secada. La regeneración es un proceso que involucra tres operaciones unitarias (mezclado, filtración y secado), lo cual incrementa los costos operativos y de capital, y disminuye la eficiencia global de remoción.

El diagrama de bloques de la [Figura 6.1](#) muestra todas las operaciones unitarias que deben considerarse para la adsorción de cafeína empleando bentonita modificada térmicamente a 400 °C. Las especificaciones de los equipos considerados en este proceso deben tender hacia la minimización de los costos, dado que el tratamiento de adsorción se realiza con el fin de mitigar el impacto ambiental de efluentes con alto contenido de cafeína. En este sentido, optimizaciones y otras configuraciones de proceso deben ser consideradas, no obstante, el diagrama de bloques de la [Figura 6.1](#) muestra una base preliminar del diseño.

6.1.2. Simulación de procesos

El diagrama de bloques del proceso de adsorción de cafeína sobre Bent-Nas-400 ilustrado en la [Figura 6.1](#) fue empleado como base conceptual para realizar la simulación. El flujo de agua contaminada con cafeína se estableció en 8 L/s (28,8 m³/h) y corresponde al caudal promedio de aguas residuales generadas en una empresa descafeinadora ubicada en el Parque Industrial Juanchito en la ciudad de Manizales - Caldas [346]. El caudal vertido por la empresa se empleó como base de cálculo para realizar la simulación del proceso de adsorción.

La simulación del proceso se realizó empleando el software *Aspen Plus v.9.0*. Este software de simulación ha sido empleado para el análisis técnico y económico de diferentes procesos, entre los cuales se destacan trabajos relacionados con el objeto de estudio de la presente tesis. Por ejemplo, la adsorción hidrocarburos aromáticos policíclicos (PHAs) [347], la bioadsorción de metales pesados en una columna de lecho fijo [345], y la adsorción de compuestos orgánicos clorados (2-diclorofenol) [348], fueron simuladas en el software Aspen Plus. Lo anterior demuestra el gran potencial que tiene este software de simulación para analizar procesos de adsorción desde una vista de la ingeniería de procesos.

El proceso de simulación se realizó considerando los siguientes pasos: 1) introducción de componentes dentro de la simulación, 2) especificación del modelo termodinámico y 3) detalles de los equipos que forman parte del proceso.

El **primer paso** para realizar el proceso de simulación está relacionado con la especificación de los componentes que formarán parte de la simulación. Los siguientes componentes fueron especificados: bentonita (sólido), cafeína, agua, compuesto de adsorción (sólido), hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl). Elementos tales como el H₂O, el NaOH, y HCl se encuentran dentro de las bases de datos del software de simulación. Sin embargo, compuestos como la bentonita y el compuesto de adsorción bentonita-cafeína no están disponibles. Por lo tanto, estos componentes se crearon dentro del software de simulación. La bentonita y el compuesto bentonita-cafeína son componentes sólidos dentro de la simulación. Así, las propiedades termodinámicas reportadas por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL) de los Estados Unidos de América fueron empleadas y cargadas en el software [349].

En la [Tabla 6.2](#) se presentan las propiedades termodinámicas necesarias para la simulación. Los valores numéricos y las ecuaciones que son empleadas por el software Aspen Plus han sido reportadas por [Wooley et al. \(1996\) \[350\]](#). Las propiedades termodinámicas son necesarias para poder realizar la estimación de los balances de energía del proceso, así como la interacción molecular de las diferentes especies químicas que interaccionan en estado líquido y vapor de cualquier proceso [351].

[Tabla 6.2.](#) Propiedades termodinámicas cargadas en el proceso de adsorción de cafeína.

Propiedades escalares	Propiedades dependientes de la temperatura
<ul style="list-style-type: none"> ● Peso molecular ● Temperatura crítica ● Presión crítica ● Factor acéntrico ● Volumen crítico ● Factor de compresibilidad crítico ● Entalpía de combustión ● Energía de Gibbs de formación ● Volumen molar líquido ● Calor sólido de formación 	<ul style="list-style-type: none"> ● Presión de vapor ● Calor de vaporización ● Volumen molar sólido ● Capacidad calorífica de gas ideal ● Capacidad calorífica de sólido ● Capacidad calorífica de líquido ● Viscosidad

El **segundo paso** está relacionado con la especificación del modelo termodinámico para el proceso. En este caso se seleccionó el modelo termodinámico de gas ideal, debido que la

mayor parte de las operaciones unitarias que suceden dentro del proceso de adsorción de cafeína ocurren a bajas presiones y bajas temperaturas [352].

Una vez especificados los componentes, el modelo termodinámico, y las generalidades de la simulación se introdujeron todos los elementos que formarán parte de la simulación (**tercer paso**). Las operaciones unitarias fueron simuladas empleando los modelos que posee el software y se muestran en la [Tabla 6.3](#), en donde se detallan las unidades que forman parte del proceso de simulación.

[Tabla 6.3](#). Modelos (Equipos) empleados en la simulación del proceso de adsorción.

Operación unitaria	Propósito	Condiciones de operación	Modelo en Aspen Plus
Molino primario	Reducir el tamaño de partícula	1 bar, molino giratorio, molino primario, índice de bond 6,5 kWh/ton, relación de corte 1,7	Crusher
Tamiz #1	Separar materiales gruesos y finos antes de adsorción	1 bar, diámetro de apertura 3 mm	Sieve
Molino secundario	Reducir el tamaño de partícula	1 bar, molino giratorio, molino secundario, índice de bond 6,5 kWh/ton, relación de corte 3,4	Crusher
Tamiz #2	Separar materiales gruesos y finos antes de adsorción	1 bar, diámetro de apertura 0,15 mm.	Sieve
Calcinación	Activación de la bentonita para proceso de adsorción	1 bar, 400 °C, horno eléctrico	Heater
Enfriamiento	Disminuir la temperatura para el proceso de adsorción	1 bar, 60°C, cámara de enfriamiento	Heater
Acondicionamiento pH	Incrementar el pH del agua contaminada	1 bar, 25°C, 100 rpm	Mixer
Homogeneización	Mezclado de la bentonita con las aguas residuales	1 bar, 25°C, 100 rpm	Mixer
Adsorción	Remoción de la cafeína bajo las condiciones óptimas de operación	1 bar, 25°C, 400 rpm, dosis de bentonita 2,26 g/L	RStoic
Filtración #1	Separación de la fracción sólida (bentonita-cafeína) y agua tratada	1 bar, humedad del sólido de salida 65% en base húmeda, filtro de placas	Filter
Incremento de pH	Regeneración de la	1 bar, 25°C, 250 rpm	Mixer

bentonita en medio alcalino			
Filtración #2	Separación de la fracción sólida (bentonita) y agua residual	1 bar, humedad del sólido de salida 65% en base húmeda, filtro de placas	Filter
Secado	Remoción de humedad de la bentonita para el proceso de secado y regeneración.	Horno secador convectivo de tiro forzado, 60 °C, 1 bar	Dryer

El proceso de adsorción de cafeína empleando bentonita está diseñado para un caudal volumétrico de 8 L/s. La carga óptima para este proceso fue de 2,26 g/L. Por tanto, se requiere una masa de bentonita de 65 kg/h para el caudal propuesto. La eficiencia en la remoción de cafeína varía según los ciclos de regeneración del adsorbente (ver [Tabla 6.1](#)). La eficiencia energética del molino (potencia del eje/potencia del motor) se asumió en un 85% [353]. Los otros parámetros del proceso tales como la temperatura de calcinación, condiciones específicas para la adsorción, filtración y regeneración se incluyeron en los requerimientos específicos de cada equipo.

6.1.3. Análisis económico

El análisis económico del proceso de adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 es un proceso de mitigación del impacto ambiental. Por tanto, no se analizaron indicadores económicos tales como valor presente neto (VPN), período de retorno de la inversión y tasa interna de retorno (TIR), entre otros indicadores. Lo anterior debido a que la adsorción no crea un producto de valor que pueda ser comercializado y genere ganancias. En este sentido, los indicadores económicos que pueden ser estimados son el costo unitario de disposición (USD/kg cafeína), inversión total de capital (costo de la línea de procesamiento) y costos operativos (depreciación, materias primas, servicios industriales). Estos parámetros económicos fueron estimados en función de los balances de materia y energía generados en la etapa de simulación [354].

La metodología empleada para el análisis de económico se basó en los pasos descritos por [Towler et al. \(2013\)](#) para el diseño de plantas y procesos [355]. El costo total de inversión de capital se estimó con ayuda del software de simulación *Aspen Process Economic Analyzer v.9.0 (APEA)*. Este software realizó el dimensionamiento de los equipos en función de los balances de materia y estimó los costos de los equipos. Adicionalmente, el costo de los equipos se verificó con la búsqueda de costos reales de equipos. El costo total de inversión se estimó como la suma del costo de todos los equipos, incluyendo los costos de instalación que también fueron calculados por el software. El año base de las estimaciones económicas realizadas por el software APEA fue el 2016. Por tanto, se empleó el indicador

Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) para actualizar los valores del año 2016 a 2023, cuya fórmula se presenta a continuación [356]:

$$C_{\text{Equipo 2023}} = C_{\text{Equipo 2016}} * \left(\frac{\text{CEPCI}_{2023}}{\text{CEPCI}_{2016}} \right) \quad 6.1$$

donde:

$C_{\text{Equipo 2023}}$: Costo del equipo en 2023

$C_{\text{Equipo 2016}}$: Costo del equipo en 2016

CEPCI_{2023} : Indicador en 2023 (295,4)

CEPCI_{2016} : Indicador en 2016 (541,7)

Según la Asociación para el Avance de la Ingeniería de Costos (AAACE), las estimaciones económicas que realiza el software de simulación tienen un porcentaje de incertidumbre [357], siendo clasificadas como clase V (incertidumbre $\pm 50\%$) [358]. Finalmente, incrementos relacionados con impuestos en el contexto colombiano fueron considerados: transporte (5%), impuestos adicionales (10%) e impuesto de valor agregado IVA (19%).

Los costos operativos se calcularon en función de las materias primas, servicios industriales, insumos, depreciación, mantenimiento, mano de obra y costos de disposición. Una de las principales suposiciones del presente análisis económico es que es un proceso “*Brownfield*”, lo que implica que es una adición a una planta existente. En este sentido, no se incurre en la contratación de nueva mano de obra para operar la planta, dado que se asume que para implementar el proceso se dispone de personal. De igual manera, los costos asociados a la adquisición de nuevo terreno, adecuación y construcción de edificaciones no se consideran. Así, los costos generales y administrativos son iguales a cero. La línea de producción se evaluó para un período de 25 años. Los costos de depreciación se estimaron considerando el método de la línea recta y un valor de salvamento del 10%. El proceso de adsorción de cafeína se simuló considerando un proceso en continuo con un periodo de operación de 8400 horas al año (350 días/año). Los costos de mantenimiento se estimaron considerando un 6% de la inversión total de capital. La [Tabla 6.4](#) muestra el precio unitario del costo de los insumos requeridos en el proceso de adsorción de cafeína.

[Tabla 6.4](#). Valores unitarios de la materia prima, insumos y disposición de lodos.

Ítem	Costo	Unidades	Ref.
Bentonita sódica	400	USD/ton	Este trabajo (Gea Minerales SAS)
Ácido sulfúrico	94	USD/ton	[359]
Hidróxido de sodio	70	USD/ton	[359]
Agua de proceso	0,33	USD/m ³	Aguas de Manizales
Costo de disposición	35	USD/ton	Este trabajo
Electricidad	0,055	USD/kWh	CHEC Manizales

El indicador más importante en el desarrollo del análisis económico está enfocado en el cálculo del costo unitario de disposición. Este costo se calculó como el cociente entre los costos operativos y el flujo de cafeína removida. Para este proceso se realizó un análisis de sensibilidad, considerando un incremento en la cantidad de adsorbente y su efecto en la eficiencia de remoción. Finalmente, todos los análisis se realizaron considerando la Tasa Representativa del Mercado (TRM) del 15 de noviembre de 2023 (1 USD = 3,963 COP).

6.2. Resultados y discusión

Los resultados del proceso de simulación están enfocados específicamente al análisis económico del proceso, dado que los resultados de los balances de materia son iguales a los reportados a nivel experimental. En relación con los balances de energía, se estimó un consumo de electricidad a partir de los requerimientos de potencia de los molinos, agitadores, filtros, y bombas que hacen parte del proceso de simulación. El diagrama base usado en el software Aspen se muestra en la [Figura 6.2](#).

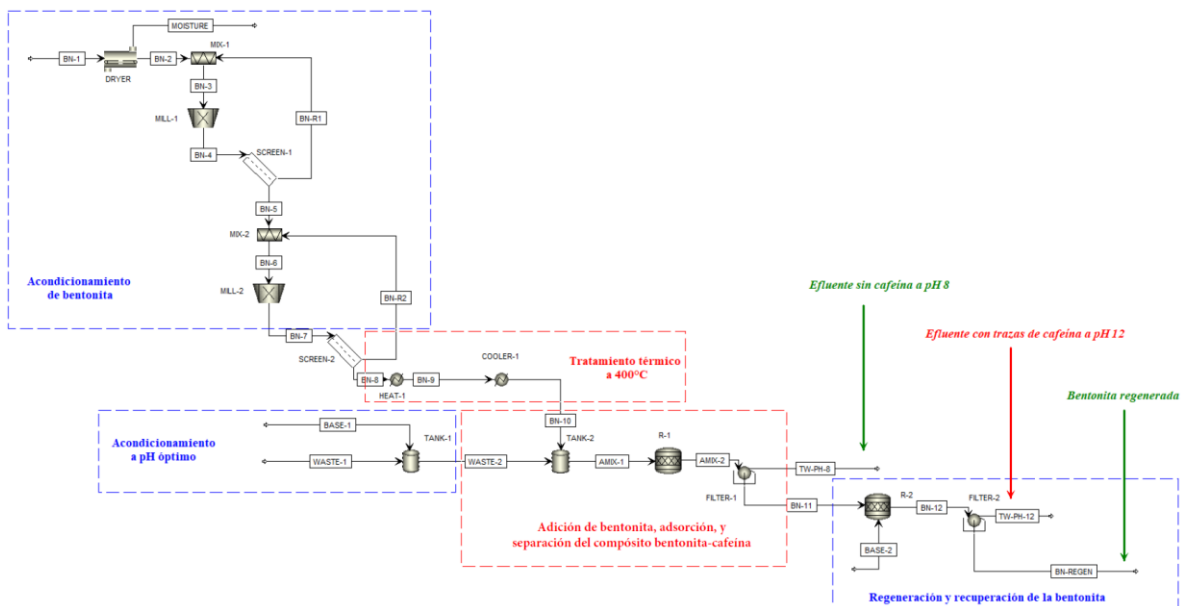


Figura 6.2. Resultado simulación de cafeína sobre Bent-Na-400.

6.2.1. Análisis económico.

Los costos de capital relacionados con la inversión de los equipos se analizaron considerando dos escenarios (i) proceso sin desorción y (ii) proceso con desorción (ver [Figura 6.1](#)). Una lista con los precios de todos los equipos se presenta en la [Tabla 6.5](#).

Tabla 6.5. Costos de capital para el proceso de adsorción.

No.	Ítem	Costos directos (USD)	Costos adicionales (USD)	Inversión de capital	
				Escenario 1	Escenario 2
1	Molino primario	4.700,3	1.598,0	6.298,0	6.298,0
2	Tamiz #1	28,3	97,7	385,0	385,0
3	Molino Secundario	4.441,1	1.510,0	5.951,1	5.951,1
4	Tamiz #2	287,3	97,7	385,0	385,0
5	Calcinación	22.300,0	7.582,0	29.882,0	29.882,0
6	Enfriamiento	1.223,0	415,8	1.638,8	1.638,8
7	Homogeneizador	27.500,5	9.350,0	36.850,0	36.850,0
8	Adsorción	98.690,0	33.554,6	132.244,6	132.244,6
9	Filtro #1	87.589,3	28.780,4	117.369,7	117.369,7
10	Incremento de pH	27.50,5	9.350,2		36.850,7
11	Filtración #2	87.589,3	29.780,4		117.369,7
12	Secado	1.120,0	380,8		1.500,8
Total, costos de inversión de capital				\$331.004,1	\$486.725,2

La inversión total de capital para el escenario 1 (adsorción sin regeneración) fue de \$331.004,1 USD, mientras que el escenario 2 (adsorción con regeneración) fue de \$486.725,2 USD. En este sentido, introducir en el proceso de regeneración incrementó los costos de capital en \$155.721,1 USD, equivalente a un 47%. El incremento en la inversión de capital para hacer la regeneración de la bentonita es un factor determinante que aumenta el costo unitario de disposición del agua a tratar. Los costos adicionales en el escenario sin regeneración fueron de \$83.986,1 USD. Los impuestos generaron un incremento del 25,37% en ambos escenarios. Estos impuestos son otro factor importante en la estimación del costo unitario de tratamiento del agua contaminada con cafeína. Finalmente, la inversión total de capital que se requiere para implementar este sistema de tratamiento puede ser subsidiada a partir de las aplicaciones de beneficios tributarios y exenciones ambientales. En las [Figura 6.3](#) se muestra la distribución de los costos para los escenarios 1 y 2.

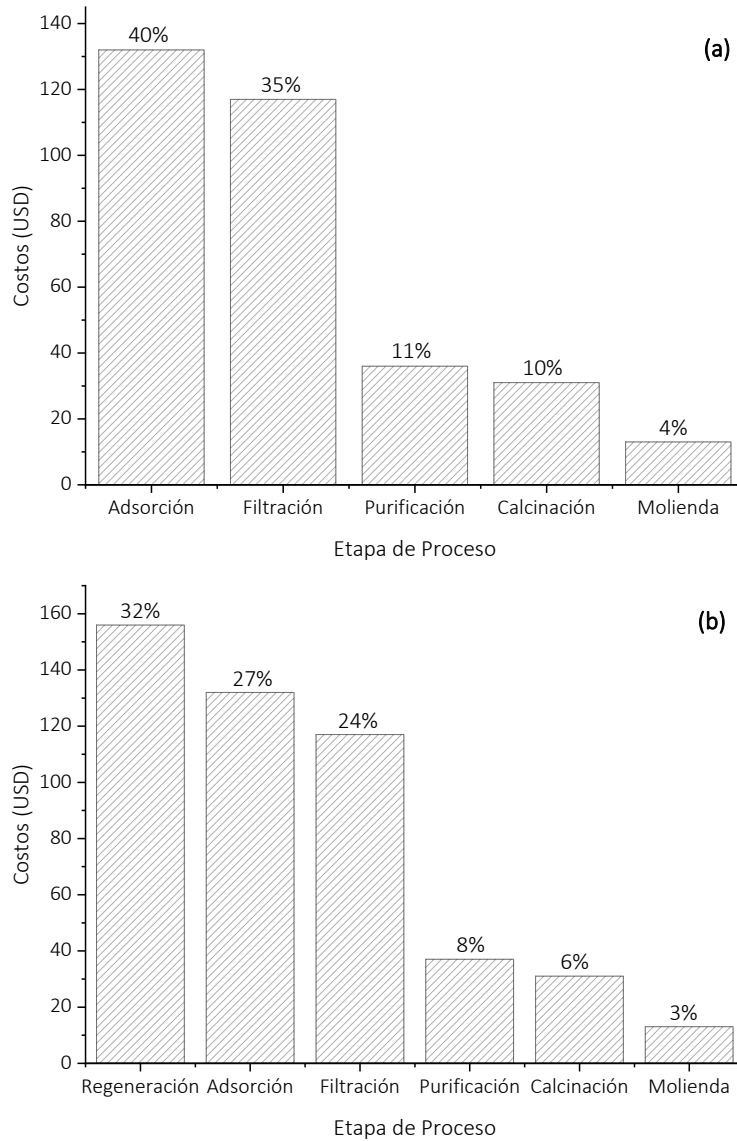


Figura 6.3. Distribución de los costos de inversión de capital. (a) Escenario 1 (adsorción de cafeína sin regeneración). (b) Escenario 2 (adsorción de cafeína con regeneración).

Los costos para el escenario sin regeneración asociados a adsorción y filtración suman el 75% del costo total de las etapas necesarias para implementar la línea productiva. Por otro lado, el escenario con regeneración tiene una distribución de costos completamente diferente al escenario 1. Específicamente, la etapa de regeneración tiene el 32% del costo total de capital, seguido por el precio de la etapa de adsorción (27%). Los resultados obtenidos en estos escenarios de proceso no pueden ser comparados directamente con otros valores reportados en la literatura, debido a las especificades del proceso productivo. No obstante, la distribución de los rubros y valores referenciales permiten justificar cuales son las alternativas en el proceso productivo propuesto.

Los costos operativos fueron calculados con base en los rubros de insumos, servicios industriales, materias primas, depreciación, costos de mantenimiento y costos operativos. Otros rubros que son normalmente estimados para procesos químicos tales como el sobredimensionamiento de la planta, cargos fijos, cargos administrativos, cargos por investigación y desarrollo, entre otros, no fueron incluidos. La [Tabla 6.6](#) muestra todos los valores estimados para el cálculo de los costos operativos.

Tabla 6.6. Costos operativos relacionados con los escenarios de adsorción propuestos.

Ítem	Escenario 1	%	Escenario 2	%
Servicios industriales	\$ 24.596	7,98	\$ 30.745	10,28
Insumos	\$ 254.955	82,73	\$ 226.164	75,65
Materia prima	\$ 0	0,00	\$ 0	0,00
Depreciación	\$ 8.512	2,76	\$ 12.516	4,19
Costos de mantenimiento	\$ 20.117	6,53	\$ 29.581	9,89
Costos operativos (labor)	\$ 0	0,00	\$ 0	0,00
Total	\$ 308.179	100,00	\$ 299.005	100,00

El rubro de insumos (relacionados con la compra de la bentonita y el ajuste de pH) son los costos operativos más elevados dentro de toda la línea de proceso. En efecto, el escenario sin recirculación tiene un 8273% de sus gastos operativos en la adquisición de los insumos. Igualmente, el escenario con recirculación tiene un 75,65% de gastos en la adquisición de insumos. Además, el valor de salvamento del 10% y el largo periodo de vida del proyecto (25 años) hacen que el rubro de depreciación sea muy bajo. Así, los costos operativos solo dependen de los insumos.

El costo unitario de tratamiento de agua residual puede ser estimado como una función del volumen de agua tratado o de la cantidad de cafeína removida. El flujo total de agua tratado en un año de operación fue de 241.920 m³/año. Por otro lado, el flujo total de cafeína removida en un año de operación fue de 7.235,8 kg/año. Estos valores son el dato que permite estimar el costo unitario de disposición. Así, la [Tabla 6.7](#) muestra los costos unitarios de tratamiento en función del flujo de agua tratada y de cafeína removida.

Tabla 6.7. Costo unitario de disposición de adsorción de cafeína.

Ítem	Escenario 1	Escenario 2
Costo unitario – agua tratada (USD/m ³)	1,27	1,24
Costo unitario – cafeína removida (USD/kg cafeína)	42,59	41,32

A partir de los datos dados de la [Tabla 6.7](#) se deduce que la regeneración de la bentonita sólo disminuye los costos en un 2,5%. Por tanto, incurrir en gastos de capital, ocupación de

espacio y disminución en la eficiencia de adsorción (ciclos de reuso), además del bajo costo de la bentonita (0,4 USD/kg = 1.585 COP/kg) no son favorables para el escenario 2.

Una estrategia para la reducción de los costos unitarios de adsorción sería incrementar la concentración de cafeína, manteniendo constante la dosis de Bent-Na-400. La anterior apreciación ha sido confirmada en otros estudios relacionados con procesos de disposición de residuos. Por ejemplo, [Diaz et al. \(2021\)](#) realizó el análisis tecno-económico de la disposición de cocaína empleado reactores biológicos, donde los costos de disposición se vieron disminuidos entre 1,25 USD/kg y 0,85 USD/kg al incrementar la concentración del material a degradar [360]. La [Tabla 6.8](#) muestra los datos relacionados con la concentración de cafeína, masa de adsorbente, y eficiencia de remoción a diferentes condiciones.

[Tabla 6.8](#). Variación de la eficiencia adsorción en función de la concentración de cafeína.

Concentración inicial de cafeína (mg/L)	Adsorbente (mg/L)	Remoción (%)	Costo unitario (USD/kg)
5	2,35	92,63	280,43
10	2,33	94,45	136,67
15	2,40	95,68	92,00
20	2,26	96,05	65,82
25	2,00	96,26	48,22
30	2,40	96,13	42,59
35	2,22	95,28	37,39
40	2,24	93,81	33,46
45	2,23	91,78	30,36
50	2,19	89,21	27,74
55	2,18	86,10	26,03
60	2,15	82,43	24,68

Los costos unitarios de disposición de cafeína presentados en la [Tabla 6.8](#) muestran que, a mayor concentración de cafeína, el costo unitario disminuye, y estos resultados se ilustran en la [Figura 6.4](#).

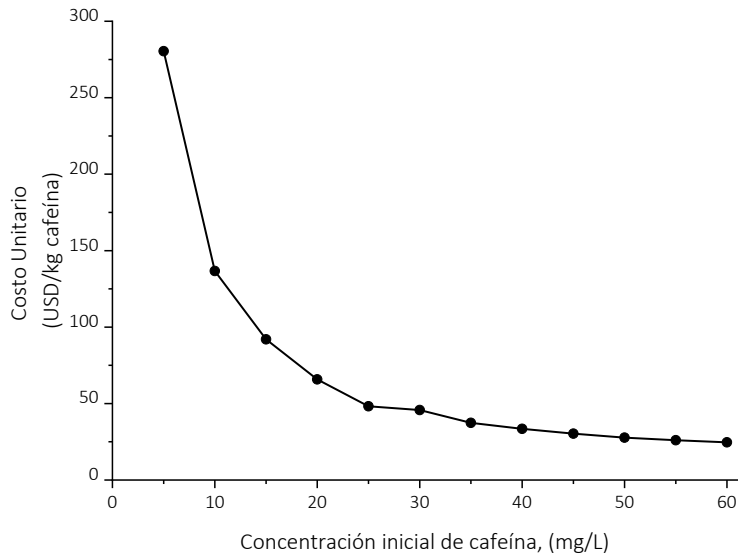


Figura 6.4. Variación del costo unitario de disposición de cafeína en función de la concentración de cafeína.

El precio de disposición disminuyó exponencialmente a medida que se incrementó la concentración de cafeína en el efluente. El costo unitario disminuyó hasta 2,6 veces con un incremento de 3 veces la concentración del contaminante, aunque la eficiencia en la adsorción decreció en un 14%.

Los resultados económicos muestran que, aunque el proceso de adsorción es eficiente, la remoción de cafeína a bajas concentraciones es muy costosa. Así, la mejor opción para la implementación de la línea de adsorción de cafeína está relacionada con procesar un efluente con alta concentración de cafeína. Aunque en la [Figura 6.4](#) no se visualiza muy bien el efecto de pasar de una concentración de cafeína de 20 mg/L a 60 mg/L, el efecto es una reducción de más del 62% de costo unitario.

Otro aspecto relevante al incrementar la concentración de cafeína en el efluente es la cantidad de cafeína removida. Si se considera un flujo de 8 L/s con una concentración de 20 mg/L y una eficiencia de remoción del 96% se estarían removiendo 4.838 kg/año, mientras que si se mantiene el mismo caudal (8 L/s) y se incrementa la concentración de cafeína a 60 mg/L, la eficiencia de adsorción decrece a un 82% y se removerían 11,2 ton/año de cafeína. Incrementar la concentración de cafeína y bajar la eficiencia del proceso tiene repercusiones importantes en la economía del proceso.

6.3. Conclusiones

El precio unitario para la remoción de cafeína a las condiciones óptimas tiene un valor que oscila entre los 41 -43 USD/kg. Este valor debe ser comparado con los valores actuales que se están pagando por la disposición de las aguas residuales. Estos costos deben ser

introducidos en el balance general financiero de la empresa que genera las aguas residuales. Por ejemplo, el costo de tratamiento de las aguas residuales no debe ser mayor a los costos o precio de venta de los productos generados en el proceso. Así, los ingresos netos (luego de tributación y pago de impuestos) deben ser siempre positivos sin afectar la rentabilidad actual del proceso.

El análisis tecno-económico de la adsorción de cafeína empleando bentonita modificada térmicamente a 400 °C como adsorbente es una alternativa novedosa para el tratamiento de aguas residuales con este contaminante. El costo unitario de disposición de un efluente con un caudal de 8 L/s y una concentración de cafeína de 30 mg/L tiene un costo entre 41 y 43 USD/kg, considerando un escenario sin y con regeneración, respectivamente. Este costo de operación se alcanzó considerando una eficiencia de remoción del 95%. Por otro lado, se demostró que incrementar la concentración de cafeína en el efluente hasta 60 mg/L permite disminuir hasta 2,6 veces los costos de tratamiento, sin importar la reducción en la eficiencia de remoción del 14%. En este sentido, la línea de adsorción de cafeína tiene un mejor rendimiento tecno-económico si se considera tratar un efluente de 8 L/s con una concentración de cafeína de 60 mg/L, y una dosis de adsorbente de 2,15 g/L, dado que tiene los costos unitarios más económicos (24,68 USD/kg) y la mayor cantidad de contaminante tratado (aproximadamente 11 ton/año).

CONCLUSIONES GENERALES

El interés de la comunidad científica en los contaminantes emergentes, especialmente en técnicas de análisis para su cuantificación, presencia en los cuerpos de agua, impacto sobre la naturaleza y los seres vivos, así como de sistemas de tratamiento para su eliminación/degradación, son temas actuales con un desarrollo creciente. En Colombia, son pocos los estudios sobre la presencia e impacto de los contaminantes emergentes en los cuerpos de agua, así como de las tecnologías para su tratamiento. La presente tesis abre un camino en la investigación sobre la adsorción de cafeína en disolución acuosa con una arcilla bentonita modificada térmicamente, y profundiza en aspectos relacionados con la caracterización del material adsorbente, la optimización del proceso de adsorción, la aplicación de modelos cinéticos y difusionales para el análisis del mecanismo de adsorción, así como un análisis de los costos de tratamiento.

El tratamiento térmico realizado a la bentonita sódica a temperaturas de 300, 400 y 500 °C generó materiales con menor espaciado basal, obteniéndose un colapso en la estructura de la bentonita, el cual fue verificado mediante análisis de DRX. El aumento en la temperatura de tratamiento de la bentonita produjo una pérdida de masa en la arcilla, asociada a la deshidratación y deshidroxilación parcial del material, el cual tuvo un impacto sobre las propiedades texturales, disminuyendo el área superficial específica y volumen poroso. Adicionalmente, el tratamiento de la arcilla a 400 °C favoreció la formación de grupos silanol y los hidróxidos de aluminio en la bentonita.

A partir de ensayos preliminares de adsorción de cafeína sobre la bentonita modificada térmicamente a diferentes temperaturas (60 - 500 °C) se evaluó el efecto de las variables tiempo de contacto, pH inicial de la disolución y velocidad de agitación sobre la eficiencia en la remoción del contaminante y se seleccionó el adsorbente Bent-Na-400 como el de mejor desempeño. El efecto de la dosis de adsorbente y la concentración inicial de cafeína sobre la remoción en la bentonita tratada a 400 °C fueron optimizados usando un diseño central compuesto (DCC) y la metodología de superficie de respuesta (MSR). Los datos de eficiencia en la remoción de cafeína se ajustaron a una ecuación polinómica de segundo orden y los errores entre los resultados predichos y experimentales fueron menores al 5,0, indicando la aplicabilidad del modelo. La mayor remoción de cafeína (94,95% experimental, 96,23% predicha) se logró con dosis de adsorbente (Bent-Na-400) de 2,26 g/L y concentración inicial de cafeína de 29,91 mg/L.

A las condiciones de equilibrio (pH inicial = 8,0, velocidad de agitación = 400 rpm, tiempo de contacto = 120 min) se realizó el análisis de las isothermas, cinética y termodinámica de la adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400. La máxima capacidad de adsorción de cafeína a 25 °C obtenida con los modelos de Langmuir y Toth fue de $80,3 \pm 2,1$ y $68,6 \pm 0,7$ mg/g, respectivamente. La adsorción de cafeína fue muy rápida en el rango de concentraciones

estudiado (10-30 mg/L) y a los 10 min la remoción promedio había llegado a un 90,0%. Los datos de la cinética de adsorción presentaron un buen ajuste al modelo de Elovich, lo que sugiere que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y que el proceso de adsorción está controlado por la transferencia de masa externa. La adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 fue un proceso espontáneo (ΔG negativo) y el cambio de entalpía (-10,1515 kJ/mol) indica que la interacción entre la cafeína y el material adsorbente fue una fisisorción.

El ajuste de los datos experimentales de remoción de cafeína vs. tiempo a los modelos DIP, DPL, Bangham y MTE, permitió establecer que la velocidad global de adsorción de cafeína sobre Bent-Na-400 está controlada en los primeros dos minutos del proceso por la difusión en la película líquida, seguida de la difusión intrapartícula entre los 4 y 26 minutos. El transporte externo de masa y la difusión intrapartícula son responsables del 79,4 y 16,7% de la remoción promedio de cafeína. Aunque la difusión intrapartícula es mucho más lenta que la difusión en la película líquida, estos dos mecanismos consecutivos contribuyen a la velocidad global de adsorción. Considerando el análisis textural del adsorbente, donde el área superficial externa de Bent-Na-400 corresponde al 57,8% del área superficial específica, y que el tratamiento térmico a 400 °C favoreció la formación de grupos silanol y los hidróxidos de aluminio en el adsorbente, la difusión intrapartícula corresponde principalmente a difusión superficial.

El análisis tecno-económico de la adsorción de cafeína empleando bentonita modificada térmicamente a 400 °C indicó que los mayores costos se dan en la inversión inicial, esto es, la adquisición de equipos e insumos para la adsorción. El costo operativo unitario para la remoción de cafeína a las condiciones de optimización tuvo un valor que oscila entre los 1,27 y 1,24 USD/m³, considerando el escenario sin y con regeneración del adsorbente. En consecuencia, la bentonita modificada térmicamente puede ser considerada como un adsorbente de bajo costo con potencial aplicación para la remoción de cafeína en disolución acuosa.

RECOMENDACIONES

Complementar la caracterización del adsorbente Bent-Na-400 mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa con una molécula sonda como el amoníaco (DRIFT-NH₃), para evaluar la acidez del material. Esta técnica permite el estudio de los sitios ácidos tipo Brönsted y tipo Lewis presentes en el adsorbente, los cuales según las curvas de titulación potenciométrica son los sitios activos responsables de la adsorción de cafeína.

Dado la eficiencia del material Bent-Na-400 en la remoción de cafeína en ensayos tipo lote, se podría considerar la aglomeración del material o formación de extruidos que puedan ser empleados en un proceso de adsorción en continuo (adsorción en lecho fijo), donde la etapa de filtración del adsorbente en polvo no es necesaria.

Aplicar la metodología desarrollada en esta investigación para la adsorción de otros contaminantes emergentes de origen farmacéutico y de cuidado personal, tales como ibuprofeno, acetaminofén, naproxeno, carbamazepina, nicotina y triclosán.

Evaluar el proceso de adsorción de cafeína con Bent-Na-400 con una muestra de agua residual real.

Realizar ensayos experimentales de adsorción de cafeína a escala de laboratorio o escala piloto, evaluando las diferentes alternativas de aprovechamiento o disposición/tratamiento del material sólido resultante del proceso de adsorción que contiene la cafeína.

REFERENCIAS

1. Uddin, M., (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.*, 308, p: 438-462.
2. Shushu, L.; Yong, M., (2014). Urbanization, economic development and environmental change. *Sustainability*, 6(8), p: 5143-5161.
3. Sharma, A.; Gupta, A.K.; Ganguly, R., (2018). Impact of open dumping of municipal solid waste on soil properties in mountainous region. *J. Rock. Mech. Geot. Eng.*, 10(4), p: 725-739.
4. United States Environmental Protection Agency. EPA, (2008). Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products. Disponible en: <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>.
5. Unesco. Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura, (2015). Contaminantes emergentes en la reutilización de aguas residuales en los países en desarrollo. Suecia. p: 1-4. Disponible en: https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000235241_spa.
6. García, C.; Gortáres, P.; Drogui, P., (2011). Contaminantes emergentes: Efectos y tratamientos de remoción. *Quím. Viva.*, 10(2), p: 96-105.
7. Lapworth, D.J.; Baran, N.; Stuart, M.E.; Ward, R.S., (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environ. Pollut.*, 163, p: 287-303.
8. Taheran, M.; Naghdi, M.; Brar, S.K.; Verma, M.; Surampalli, R.Y., (2018). Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, 10, p: 122-126.
9. Naidu, R.; Jit, J.; Kennedy, B.; Arias, V., (2016). Emerging contaminant uncertainties and policy: The chicken or the egg *conundrum*. *Chemosphere.*, 154, p: 385-390.
10. Stuart, M.; Lapworth, D.; Crane, E.; Hart, A., (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci. Total. Environ.*, 416, p: 1-21.
11. Santos M, J., (2006). Análisis y distribución de principios activos farmacológicos en los procesos convencionales de depuración de aguas residuales urbanas. Tesis Doctotal. España: Universidad de Sevilla. Departamento de Química Analítica.
12. Miranda, F.S.; Kenneth, B., (2011). Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Sci. Total. Environ.*, 409(18), p: 3409-3417.
13. Philip, J.M.; Aravind, U.K.; Aravindakumar, C.T., (2018). Emerging contaminants in Indian environmental matrices – A review. *Chemosphere*, 190, p: 307-326.
14. De Bustamante, I.; Cabrera, M.C.; Candela, L.; Lillo, J.; Palacios, M.P., (2010). La reutilización de aguas regeneradas en España: Ejemplos de aplicación en el marco del proyecto Consolider-Tragua. *Aqua-LAC* 2(1), p: 1-17.
15. Gogoi, A.; Mazumder, P.; Tyagi, V.K.; Tushara Chaminda, G.G.; An, A.K.; Kumar, M., (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundw. Sustain. Dev.*, 6, p: 169-180.
16. Huang, Y.H.; Dsikowitzky, L.; Yang, F.; Schwarzbauer, J., (2020). Emerging contaminants in municipal wastewaters and their relevance for the surface water contamination in the tropical coastal city Haikou, China. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.*, 235, p: 106611.
17. González Alonso, S.; Merino, L.M.; Esteban, S.; López de Alda, M.; Barceló, D.; Durán, J.J.; López Martínez, J.; Acena, J.; Pérez, S.; Mastroianni, N., (2017). Occurrence of

- pharmaceutical, recreational and psychotropic drug residues in surface water on the northern Antarctic peninsula region. *Environ. Pollut.*, 229, p: 241-254.
18. Postigo, C.; Barceló, D., (2015). Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater: Occurrence, fate and mitigation. *Sci. Total. Environ.*, 503, p: 32-47.
 19. Buerge, I.J.; Kahle, M.; Buser, H.R.; Müller, M.D.; Poiger, T., (2008). Nicotine derivatives in wastewater and surface waters: Application as chemical markers for domestic wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 42(17), p: 6354-6360.
 20. Pardo Lozano, R.; Alvarez García, Y.; Barral Tafalla, D.; Farré Albaladejo, M., (2007). Cafeína: Un nutriente, un fármaco, o una droga de abuso. *Adicciones*, 19(3), p: 225-238.
 21. Jiménez, C., (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: Productos farmacéuticos. *Rev. Lasallista. Investig.*, 8(2), p: 143-153.
 22. Organización Internacional del Café, (2022). Anuario. Año cafetero 2021/2022. Londres, Reino Unido. Disponible en: <https://icocoffee.org/>.
 23. Rigueto, C.; Nazari, M.; De Souza, C.; Cadore, J.; Brião, V.; Piccin, J., (2020). Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: An overview of opportunities and challenges. *J. Water. Process. Eng.*, 35, p: 101231.
 24. Lin, T.; Yu, S.; Chen, W., (2016). Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China. *Chemosphere*, 152, p: 1-9.
 25. Mena, E.; Rey, A.; Beltrán, F.J., (2018). TiO₂ photocatalytic oxidation of a mixture of emerging contaminants: a kinetic study independent of radiation absorption based on the direct-indirect model. *Int. J. Chem. Eng.*, 339, p: 369-380.
 26. Thomas, P.M.; Foster, G.D., (2005). Tracking acidic pharmaceuticals, caffeine, and triclosan through the wastewater treatment process. *Environ. Toxicol. Chem.*, 24(1), p: 25-30.
 27. Li, L.; Gong, L.; Wang, Y.X.; Liu, Q.; Zhang, J.; Mu, Y.; Yu, H.Q., (2016). Removal of halogenated emerging contaminants from water by nitrogen-doped graphene decorated with palladium nanoparticles: Experimental investigation and theoretical analysis. *Water. Res.*, 98, p: 235-241.
 28. Sotelo, J.; Rodríguez, A.; Álvarez, S.; García, J., (2012). Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chem. Eng. Res. Des.*, 90(7), p: 967-974.
 29. Zhu, R.; Chen, Q.; Zhou, Q.; Xi, Y.; Zhu, J.; He, H., (2016). Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Appl. Clay. Sci.*, 123, p: 239-258.
 30. Valladares Cisneros, M.G.; Valerio Cárdenas, C.; de la Cruz Burelo, P.; Melgoza Alemán, R.M., (2017). Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. *Rev. Ing. Univ. Medellín.*, 16(31), p: 55-73.
 31. Dordio, A.; Miranda, S.; Ramalho, J.P.; Carvalho, A.P., (2017). Mechanisms of removal of three widespread pharmaceuticals by two clay materials. *J. Hazard. Mater.*, 323, p: 575-583.
 32. Hurtado, C.; Trapp, S.; Bayona, J.M., (2016). Inverse modeling of the biodegradation of emerging organic contaminants in the soil-plant system. *Chemosphere.*, 156, p: 236-244.
 33. Marcal, L.; de Faria, E.H.; Nassar, E.J.; Trujillano, R.; Martin, N.; Vicente, M.A.; Rives, V.; Gil, A.; Korili, S.A.; Ciuffi, K.J., (2015). Organically modified saponites: SAXS study of swelling and application in caffeine removal. *ACS. Appl. Mater. Interfaces.*, 7(20), p: 10853-10862.
 34. Cabrera, W.A.; Román, F.R.; Hernández, A.J., (2015). Single and multi-component adsorption of salicylic acid, clofibrac acid, carbamazepine and caffeine from water onto

- transition metal modified and partially calcined inorganic–organic pillared clay fixed beds. *J. Hazard. Mater.*, 282, p: 174-182.
35. Okada, T.; Oguchi, J.; Yamamoto, K.; Shiono, T.; Fujita, M.; Liyama, T., (2015). Organoclays in water cause expansion that facilitates caffeine adsorption. *Langmuir*, 31(1), p: 180-187.
 36. Anastopoulos, I.; Pashalidis, I.; Orfanos, A.G.; Manariotis, I.D.; Tatarchuk, T.; Sellaoui, L.; Bonilla-Petriciolet, A.; Mittal, A.; Núñez-Delgado, A., (2020). Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste) waters by various adsorbents. A review. *J. Environ. Manage.*, 261, p: 110236.
 37. Departamento Nacional de Planeación, (2015). Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS). Agenda de Desarrollo Post-2015 de la Organización de las Naciones Unidas. Disponible en: <http://www.un.org/sustainabledevelopment/es/summit/>.
 38. Laguna, O.H.; Molina, C.M.; Moreno, S.; Molina, R., (2008). Naturaleza mineralógica de esmectitas provenientes de la formación Honda (noreste del Tolima Colombia). *Boletín de Ciencias de la Tierra*, 23, p: 55-68.
 39. Ismajli, S.; Soetaredjo, F.E.; Ayucitra, A., (2015). Clay materials for environmental remediation. Vol 25. Springer International Publishing. Berlin (Alemania), p: 124.
 40. Díaz Blancas, V.; Ocampo Pérez, R.; Leyva Ramos, R.; Alonso Dávila, P.A.; Moral Rodríguez, A.I., (2018). 3D modeling of the overall adsorption rate of metronidazole on granular activated carbon at low and high concentrations in aqueous solution. *Chem. Eng. J.*, 349, p: 82-91.
 41. Segovia Sandoval, S.J.; Ocampo Pérez, R.; Berber Mendoza, M.S.; Leyva Ramos, R.; Jacobo Azuara, A.; Medellín Castillo, N.A., (2018). Walnut shell treated with citric acid and its application as biosorbent in the removal of Zn(II). *J. Water. Process. Eng.*, 25, p: 45-53.
 42. Khan, T.A.; Khan, E.A.; Shahjahan, (2016). Adsorptive uptake of basic dyes from aqueous solution by novel brown linseed deoiled cake activated carbon: Equilibrium isotherms and dynamics. *J. Environ. Chem. Eng.*, 4(3), p: 3084-3095.
 43. Flores Cano, J.V.; Sánchez Polo, M.; Messoud, J.; Velo Gala, I.; Ocampo Pérez, R.; Rivera Utrilla, J., (2016). Overall adsorption rate of metronidazole, dimetridazole and diatrizoate on activated carbons prepared from coffee residues and almond shells. *J. Environ. Manage.*, 169, p: 116-125.
 44. Moral-Rodríguez, A.I.; Leyva-Ramos, R.; Ocampo-Pérez, R.; Mendoza-Barron, J.; Serratos-Alvarez, I.N.; Salazar-Rabago, J.J., (2016). Removal of ronidazole and sulfamethoxazole from water solutions by adsorption on granular activated carbon: Equilibrium and intraparticle diffusion mechanisms. *Adsorption*, 22(1), p: 89-103.
 45. Bautista-Toledo, M.I.; Rivera-Utrilla, J.; Ocampo-Pérez, R.; Carrasco-Marín, F.; Sánchez-Polo, M., (2014). Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium (III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste. *Carbon*, 73, p: 338-350.
 46. Dafouz, R.; Valcárcel Rivera, Y., (2016). Cafeína como contaminante ambiental. *Rev. Mex. Fitopatol.*, 34(2), p: 131-141.
 47. United States Environmental Protection Agency. EPA, (2007). ECOTOX User Guide. Minesota (USA). Disponible en: <https://cfpub.epa.gov/ecotox/>.
 48. Geissen, V.; Mol, H.; Klumpp, E.; Umlauf, G.; Nadal, M.; Van der Ploeg, M.; Van de Zee, S.; Ritsema, C.J., (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *J. Soil. Water. Conserv.*, 3(1), p: 57-65.
 49. Ministerio de la Protección Social; Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, (2007). Resolución 2115. Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano. Colombia. p: 1-23. Disponible en:

http://www.minambiente.gov.co/images/GestionIntegraldelRecursoHidrico/pdf/Legislacion_del_agua/Resolucin_2115.pdf.

50. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, (2015). Resolución 631. Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. Colombia. p: 1-73. Disponible en: https://docs.supersalud.gov.co/PortalWeb/Juridica/OtraNormativa/R_MADS_0631_2015.pdf.
51. De la Cruz, N., (2015). Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante procesos de oxidación avanzados. Tesis Doctoral. España: Universidad de Barcelona. Departamento de Ingeniería de Química.
52. Leon, G.R., (2018). Estudio de la adsorción de irgasán y cafeína utilizando residuos lignocelulósicos modificados con óxido de titanio. Tesis de Pregrado. Ecuador: Escuela Politécnica Nacional. Facultad de Ingeniería Civil y Ambiental.
53. World Health Organization, (2012). Pharmaceuticals in drinking-water. in Public Health and Environment. Geneva (Suiza). Disponible en: https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/pharmaceuticals_20110601.pdf.
54. Heberer, T., (2002). Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *J. Hydrol.*, 266(3-4), p: 175-189.
55. Buerge, I.J.; Poiger, T.; Muller, M.; Buser, H.R., (2003). Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environ. Sci. Technol.*, 37(4), p: 691-700.
56. Petrović, M.; Gonzalez, S.; Barceló, D., (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trend. Anal. Chem.*, 22(10), p: 685-696.
57. Rivera Utrilla, J.; Sánchez Polo, M.; Ocampo Pérez, R., (2017). Removal of antibiotics from water by adsorption/biosorption on adsorbents from different raw materials. In: *Adsorption processes for water treatment and purification*. Springer International Publishing. Granada (España), p: 139-204.
58. Schriks, M.; Heringa, M.B.; Van der Kooi, M.M.; De Voogt, P.; Van Wezel, A.P., (2010). Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water. Res.*, 44(2), p: 461-476.
59. European Commission, (2015). First Watch List for emerging water pollutants. Bruselas (Bélgica). Disponible en: <https://ec.europa.eu/jrc/en/news/first-watch-list-emerging-water-pollutants>.
60. Naidu, R.; Arias Espana, V.A.; Liu, Y.; Jit, J., (2016). Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere*, 154, p: 350-357.
61. Daughton, C.G., (2004). PPCPs in the environment: Future research - beginning with the always in mind. In: *Pharmaceuticals in the environment: Sources, fate, effects and risks*. Vol 2nd. United States Environmental Protection Agency. USA, p: 463-495.
62. Li, Y.; Zhu, G.; Ng, W.J.; Tan, S.K., (2014). A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism. *Sci. Total. Environ.*, 468-469, p: 908-932.
63. Yan, W.; Zhang, J.; Jing, C., (2013). Adsorption of enrofloxacin on montmorillonite: Two-dimensional correlation ATR/FTIR spectroscopy study. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 390(1), p: 196-203.
64. Qiang, Z.; Adams, C., (2004). Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics. *Water. Res.*, 38(12), p: 2874-2890.

65. Matamoros, V.; Uggetti, E.; García, J.; Bayona, J.M., (2016). Assessment of the mechanisms involved in the removal of emerging contaminants by microalgae from wastewater: A laboratory scale study. *J. Hazard. Mater.*, 301, p: 197-205.
66. Liu, S.H.; Tang, W.T.; Yang, Y.H., (2018). Adsorption of nicotine in aqueous solution by a defective graphene oxide. *Sci. Total. Environ.*, 643, p: 507-515.
67. Álvarez, S.; Rodríguez, A.; Ovejero, G.; Gómez, J.M.; García, J., (2016). Removal of caffeine from pharmaceutical wastewater by adsorption: Influence of NOM, textural and chemical properties of the adsorbent. *Environ. Technol.*, 37(13), p: 1618-1630.
68. Batt, A.L.; Bruce, I.B.; Aga, D.S., (2006). Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges. *Environ. Pollut.*, 142(2), p: 295-302.
69. Bruton, T.; Alboloushi, A.; De La Garza, B.; Kim, B.O.; Halden, R.U., (2010). Fate of caffeine in the environment and ecotoxicological considerations. In: *Contaminants of emerging concern in the environment: Ecological and human health considerations*. American Chemical Society. Washington, DC, USA, p: 257-273.
70. Yargeau, V.; Lopata, A.; Metcalfe, C., (2007). Pharmaceuticals in the Yamaska River, Quebec, Canada. *Water. Qual. Res. J. Can.*, 42(4), p: 231-239.
71. Oliver, M.; Kudłak, B.; Wiczerzak, M.; Reis, S.; Lima, S.A.C.; Segundo, M.A.; Miró, M., (2020). Ecotoxicological equilibria of triclosan in Microtox, XenoScreen YES/YAS, CacO2, HEPG2 and liposomal systems are affected by the occurrence of other pharmaceutical and personal care emerging contaminants. *Sci. Total. Environ.*, 719, p: 137358.
72. Archer, E.; Petrie, B.; Kasprzyk-Hordern, B.; Wolfaardt, G.M., (2017). The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. *Chemosphere*, 174, p: 437-446.
73. Adams, C.; Wang, Y.; Loftin, K.; Meyer, M., (2002). Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Eng.*, 128(3), p: 253-260.
74. Bhattarai, R. P., (2016). Emerging trace contaminants: Prevalence and treatment options. Texas (USA). Disponible en: <http://sections.weat.org/sanantonio/files/09%20-%20Summer%20Seminar%202016%20-%20Raj%20Bhattarai%20-%20Emerging%20Trace%20Contaminants.pdf>.
75. Tran, N.H.; Reinhard, M.; Yew Hoong Gin, K., (2017). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water. Res.*, 133, p: 182-207.
76. Ávila, C.; Bayona, J.M.; Martín, I.; Salas, J.J.; García, J., (2015). Emerging organic contaminant removal in a full-scale hybrid constructed wetland system for wastewater treatment and reuse. *Ecol. Eng.*, 80, p: 108-116.
77. Ávila, C.; Nivala, J.; Olsson, L.; Kassa, K.; Headley, T.; Mueller, R.A.; Bayona, J.M.; García, J., (2014). Emerging organic contaminants in vertical subsurface flow constructed wetlands: influence of media size, loading frequency and use of active aeration. *Sci. Total. Environ.*, 494, p: 211-217.
78. Zhang, Y.; Lv, T.; Carvalho, P.N.; Zhang, L.; Arias, C.A.; Chen, Z.; Brix, H., (2017). Ibuprofen and iohexol removal in saturated constructed wetland mesocosms. *Ecol. Eng.*, 98, p: 394-402.
79. Ávila, C.; Reyes, C.; Bayona, J.M.; García, J., (2013). Emerging organic contaminant removal depending on primary treatment and operational strategy in horizontal subsurface flow constructed wetlands: influence of redox. *Water. Res.*, 47(1), p: 315-325.

80. Papaevangelou, V.A.; Gikas, G.D.; Tsihrintzis, V.A.; Antonopoulou, M.; Konstantinou, I.K., (2016). Removal of endocrine disrupting chemicals in HSF and VF pilot-scale constructed wetlands. *Chem. Eng. J.*, 294, p: 146-156.
81. Rodriguez-Mozaz, S.; Ricart, M.; Köck-Schulmeyer, M.; Guasch, H.; Bonnineau, C.; Proia, L.; de Alda, M.L.; Sabater, S.; Barceló, D., (2015). Pharmaceuticals and pesticides in reclaimed water: Efficiency assessment of a microfiltration–reverse osmosis (MF–RO) pilot plant. *J. Hazard. Mater.*, 282, p: 165-173.
82. Acero, J.L.; Benitez, F.J.; Real, F.J.; Teva, F., (2012). Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent. *Int. J. Chem. Eng.*, 210, p: 1-8.
83. Palacio, D.A.; Leiton, L.M.; Urbano, B.F.; Rivas, B.L., (2020). Tetracycline removal by polyelectrolyte copolymers in conjunction with ultrafiltration membranes through liquid-phase polymer-based retention. *Environ. Res.*, 182, p: 109014.
84. Pandey, S., (2017). A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. *J. Mol. Liq.*, 241, p: 1091-1113.
85. Bonilla, A.; Mendoza, D.I.; Dotto, G.L.; Duran, C.J., (2019). Adsorption in water treatment. In: Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering. Elsevier. España.
86. Bhatnagar, A.; Hogland, W.; Marques, M.; Sillanpää, M., (2013). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chem. Eng. J.*, 219, p: 499-511.
87. Quesada Rodríguez, J.M., (2017). Evaluación de la metodología de tratamiento por adsorción con piedra pómez para un contaminante orgánico emergente en aguas residuales. Tesis de Pregrado en Ingeniería Ambiental. Cartago (Costa Rica): Instituto Tecnológico de Costa Rica.
88. Álvarez-Torrellas, S.; Rodríguez, A.; Ovejero, G.; García, J., (2014). La adsorción como alternativa de tratamiento de contaminantes emergentes en aguas. *Fac. Ciencias Químicas*, 1, p: 1-7.
89. Jiang, J.-Q.; Ashekuzzaman, S., (2012). Development of novel inorganic adsorbent for water treatment. *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 1(2), p: 191-199.
90. Ahmed, M.B.; Zhou, J.L.; Ngo, H.H.; Guo, W., (2015). Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. *Sci. Total. Environ.*, 532, p: 112-126.
91. Carmalin, S.A.; Lima, E.C., (2018). Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotox. Environ. Safe.*, 150, p: 1-17.
92. Tran, H.N.; Tomul, F.; Thi Hoang Ha, N.; Nguyen, D.T.; Lima, E.C.; Le, G.T.; Chang, C.-T.; Masindi, V.; Woo, S.H., (2020). Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism. *J. Hazard. Mater.*, 394, p: 1-12.
93. Park, Y.; Sun, Z.; Ayoko, G.A.; Frost, R.L., (2014). Bisphenol A sorption by organo-montmorillonite: Implications for the removal of organic contaminants from water. *Chemosphere*, 107, p: 249-256.
94. Hernández-Abreu, A.B.; Álvarez-Torrellas, S.; Águeda, V.I.; Larriba, M.; Delgado, J.A.; Calvo, P.A.; García, J., (2020). Enhanced removal of the endocrine disruptor compound Bisphenol A by adsorption onto green-carbon materials. Effect of real effluents on the adsorption process. *J. Environ. Manage.*, 266, p: 1-10.
95. Wu, X.; Liu, P.; Huang, H.; Gao, S., (2020). Adsorption of triclosan onto different aged polypropylene microplastics: Critical effect of cations. *Sci. Total. Environ.*, 717, p: 137033.

96. Jiang, N.; Shang, R.; Heijman, S.G.J.; Rietveld, L.C., (2020). Adsorption of triclosan, trichlorophenol and phenol by high-silica zeolites: Adsorption efficiencies and mechanisms. *Sep. Purif. Technol*, 235, p: 116152.
97. Sharipova, A.A.; Aidarova, S.B.; Bekturganova, N.Y.; Tleuova, A.; Kerimkulova, M.; Yessimova, O.; Kairaliyeva, T.; Lygina, O.; Lyubchik, S.; Miller, R., (2017). Triclosan adsorption from model system by mineral sorbent diatomite. *Colloid. Surfa. A*, 532, p: 97-101.
98. Byrne, C.; Subramanian, G.; Pillai, S.C., (2017). Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *J. Environ. Eng. Chem. Eng.*, 6(3), p: 3531-3555.
99. Janet, M.; Garzón, G.; Gil, M.J.; Soto, M.; Usma, J.I.; Gutiérrez, O., (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Rev. P+L*, 7(2), p: 52-73.
100. Campos Pozuelo, Elena.; Zarzo, Domingo, (2016). Experiencias de eliminación de contaminantes emergentes en diferentes entornos: Oxidación avanzada frente a tecnologías de bajo coste. XII Jornadas técnicas de saneamiento y depuración. Murcia (España). Disponible en: <http://www.esamur.com/public/file/EcamposExperienciasdeeliminacindeCE.pdf>.
101. Everett, D.H., (2001). Appendix II Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. In: *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units*. Vol 51. International Union of Pure and Applied Chemistry. p: 1-78.
102. Geankoplis, C.J., (1998). Procesos de separación líquido-líquido y sólido fluido. In: *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. Tercera ed., Continental SA. México.
103. Treybal, R.E.; García Rodríguez, A., (1988). *Operaciones de transferencia de masa*. 2nd ed. Mc Graw Hill. Madrid (España).
104. García, N., (2014). Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales. Tesis de Doctorado de Ciencia y Tecnología de Materiales. España: Universidad de Oviedo.
105. Tan, K.L.; Hameed, B.H., (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *J. Taiwan. Inst. Chem. E.*, 74, p: 25-48.
106. Acero, J.L.; Benitez, F.J.; Real, F.J.; Teva, F., (2017). Removal of emerging contaminants from secondary effluents by micellar-enhanced ultrafiltration. *Sep. Purif. Technol*, 181, p: 123-131.
107. Ngulube, T.; Gumbo, J.R.; Masindi, V.; Maity, A., (2017). An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *J Environ Manage*, 191, p: 35-57.
108. Park, Y.; Sun, Z.; Ayoko, G.A.; Frost, R.L., (2014). Bisphenol A sorption by organo-montmorillonite: implications for the removal of organic contaminants from water. *Chemosphere*, 107, p: 249-256.
109. Dordio, A.V.; Miranda, S.; Prates Ramalho, J.P.; Carvalho, A.J.P., (2017). Mechanisms of removal of three widespread pharmaceuticals by two clay materials. *J Hazard Mater*, 323(Pt A), p: 575-583.
110. Inagaki, M.; Tascón, J.M.D., (2006). Chapter 2. Pore formation and control in carbon materials. In: *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. Vol 7. New York, USA, p: 49-105.
111. Akhtar, J.; Amin, N.A.S.; Shahzad, K., (2016). A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. *Desalin. Water. Treat.*, 57(27), p: 12842-12860.
112. Lladó, J., (2016). Adsorption of organic and emerging pollutants on carbon materials in aqueous media: Environmental implications. Doctoral thesis programme in Natural Resources and Environment. España: Universitat Politècnica de Catalunya.

113. Caballero, F.M., (2015). Desarrollo de interfaces gráficas de usuario para descripción del proceso de adsorción de proteínas por lotes o en columna empacada como herramientas educativas. Tesis de pregrado en Ingeniería de Bioprocesos. San Luis de Potosí (México): Universidad Autónoma de San Luis de Potosí.
114. Tejeda Mansir, A.; Búsani, I.; Rentería, M.E.; Montesinos, R.M., (2002). Adsorción de proteínas por afinidad en procesos por lotes: Modelación, estimación de parámetros y simulación. *Rev. Soc. Quím.*, 46, p: 43-48.
115. Salleh, M.; Mahmoud, D.; Karim, W.; Idris, A., (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 280(1-3), p: 1-13.
116. Mezohegyi, G.; van der Zee, F.P.; Font, J.; Fortuny, A.; Fabregat, A., (2012). Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. *J. Environ. Manage.*, 102, p: 148-164.
117. Saratale, R.G.; Saratale, G.D.; Chang, J.; Govindwar, S., (2011). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.*, 42(1), p: 138-157.
118. Dotto, G.L.; Sharma, S.K.; Pinto, L.A., (2015). Biosorption of organic dyes: Research opportunities and challenges. In: *Green chemistry for dyes removal from waste water: Research trends and applications*. 1st ed., Scrivener Publishing LLC. New Jersey, USA, p: 295-329.
119. Amaringo Villa, F.A.; Hormaza Anaguano, A., (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *RIAA*, 4(2), p: 27-36.
120. Guechi, E.-K.; Hamdaoui, O., (2016). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by potato (*Solanum tuberosum*) peel: Equilibrium modelling, kinetic, and thermodynamic studies. *Desalin. Water. Treat.*, 57(22), p: 10270-10285.
121. Dotto, G.; Lima, E.; Pinto, L., (2012). Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. *Bioresource. Technol.*, 103(1), p: 123-130.
122. Çelekli, A.; Birecikligil, S.S.; Geyik, F.; Bozkurt, H., (2012). Prediction of removal efficiency of Lanaset Red G on walnut husk using artificial neural network model. *Bioresource. Technol.*, 103(1), p: 64-70.
123. Chowdhury, S.; Chakraborty, S.; Saha, P., (2011). Biosorption of basic green 4 from aqueous solution by *Ananas comosus* (pineapple) leaf powder. *Colloid. Surf. B.*, 84(2), p: 520-527.
124. Hu, Y.; Guo, T.; Ye, X.; Li, Q.; Guo, M.; Liu, H.; Wu, Z., (2013). Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions. *Chem. Eng. J.*, 228, p: 392-397.
125. Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W., (1999). Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (Hydr)oxides. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 210(1), p: 182-193.
126. Bradl, H.B., (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 277(1), p: 1-18.
127. Aytas, S.; Yurtlu, M.; Donat, R., (2009). Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite. *J. Hazard. Mater.*, 172(2-3), p: 667-674.
128. Zawani, Z.; Abdullah, L.C.; Thomas, S., (2009). Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies: adsorption of black azo 5 on the palm kernel shell activated carbon (PKS-AC). *Eur. J. Sci.*, 37, p: 67-76.
129. Jia, D.A.; Zhou, D.M.; Wang, Y.J.; Zhu, H.W.; Chen, J.L., (2008). Adsorption and cosorption of Cu(II) and tetracycline on two soils with different characteristics. *Geoderma*, 146(1-2), p: 224-230.

130. Zhang, Z.; O'Hara, I.M.; Kent, G.A.; Doherty, W.O., (2013). Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Ind. Crop. Prod.*, 42, p: 41-49.
131. 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. *Prog. Polym. Sci.*, 33(4), p: 399-447.
132. Piccin, J.S.; Dotto, G.L.; Vieira, M.L.; Pinto, L.A., (2011). Kinetics and mechanism of the food dye FD&C Red 40 adsorption onto chitosan. *J. Chem. Eng. Data.*, 56(10), p: 3759-3765.
133. Singh, V.; Soni, A.; Singh, R., (2016). Process optimization studies of malachite green dye adsorption onto eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) wood biochar using response surface methodology. *Orient. J. Chem.*, 32(5), p: 2621-2631.
134. Dotto, G.; Esquerdo, V.; Vieira, M.; Pinto, L., (2012). Optimization and kinetic analysis of food dyes biosorption by *Spirulina platensis*. *Colloid. Surf. B.*, 91, p: 234-241.
135. Dotto, G.L.; Pinto, L.A.A., (2011). Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. *Carbohydr. Polym.*, 84(1), p: 231-238.
136. Kannan, N.; Sundaram, M.M., (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—A comparative study. *Dyes. Pigm.*, 51(1), p: 25-40.
137. Bulut, Y.; Aydin, H., (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194(1-3), p: 259-267.
138. Eren, Z.; Acar, F.N., (2006). Adsorption of reactive black 5 from an aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies. *Desalination*, 194(1-3), p: 1-10.
139. Ruthven, D.M., (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. Vol 1st. John Wiley & Sons. New York, USA, p: 427.
140. Li, P.; Xiu, G.; Rodrigues, A.E., (2003). Modeling separation of proteins by inert core adsorbent in a batch adsorber. *Chem. Eng. Sci.*, 58(15), p: 3361-3371.
141. Dotto, G.; Pinto, L., (2011). Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *J. Hazard. Mater.*, 187(1-3), p: 164-170.
142. Sposito, G.; Skipper, N.T.; Sutton, R.; Park, S.; Soper, A.K.; Greathouse, J.A., (1999). Surface geochemistry of the clay minerals. *P. Natl. Acad. Sci. USA.*, 96, p: 3358-3364.
143. Bergaya, F.; Lagaly, G., (2006). Chapter 1. General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. In: *Developments in clay science*. Vol 1. Elsevier. Oxford, UK, p: 1-18.
144. Padilla, E.; Medellín, N.; Robledo, A., (2020). Comparative study of the effect of structural arrangement of clays in the thermal activation: Evaluation of their adsorption capacity to remove Cd(II). *J. Environ. Chem. Eng.*, 8(4), p: 103850.
145. Martínez S, S.Y., (2017). Evaluación sobre el uso de arcillas para la adsorción de colorantes utilizados en la industria textil. Tesis de Doctorado en Ingeniería. La Plata (Argentina): Universidad Nacional de la Plata.
146. Grim, R.E., (2006). Chapter 2. Structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical properties. In: *Applied clay mineralogy*. Vol 2sn. McGraw-Hill Book Company. Georgia, USA, p: 7-31.
147. He, H.; Ma, L.; Zhu, J.; Frost, R.L.; Theng, B.K.; Bergaya, F., (2014). Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Appl. Clay. Sci.*, 100, p: 22-28.
148. Giese, R.F.; Van Oss, C.J., (2002). Colloid and surface properties of clays and related minerals. Vol 1st. CRC Press. New York, USA, p: 285.
149. Macias-Quiroga, I.F.; Giraldo-Gómez, G.I.; Sanabria-González, N.R., (2018). Characterization of colombian clay and its potential use as adsorbent. *Sci. World. J.*, p: 5969178.
150. Gamoudi, S.; Srasra, E., (2019). Adsorption of organic dyes by HDPy⁺-modified clay: Effect of molecular structure on the adsorption. *J. Mol. Struct.*, 1193, p: 522-531.

151. Nieto, S.; Toro, N.; Robles, P.; Gálvez, E.; Gallegos, S.; Jeldres, R., (2022). Flocculation of clay-based tailings: Differences of kaolin and sodium montmorillonite in salt medium. *J. Materials.*, 15(3), p: 1156.
152. Gupta, V., (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *J. Environ. Manage.*, 90(8), p: 2313-2342.
153. Yamamoto, K.; Shiono, T.; Matsui, Y.; Yoneda, M., (2016). Changes the structure and caffeine adsorption property of calcined montmorillonite. *Int. J. Geomate.*, 11(24), p: 2301-2306.
154. Pradas, E.G.; Sánchez, M.V.; Cruz, F.C.; Viciano, M.S.; Pérez, M.F., (1994). Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 59(3), p: 289-295.
155. Yamamoto, K.; Shiono, T.; Matsui, Y.; Yoneda, M., (2019). Interaction of caffeine with montmorillonite. *Part. Sci. Technol.*, 37(3), p: 1-8.
156. Shiono, T.; Yamamoto, K.; Yotsumoto, Y.; Yoshida, A., (2017). Caffeine adsorption of montmorillonite in coffee extracts. *J. Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 81(8), p: 1591-1597.
157. Lenzi, G.G.; Fuziki, M.E.K.; Fidelis, M.Z.; Fávoro, Y.B.; Ribeiro, M.A.; Chaves, E.S.; Lenzi, E.K., (2020). Caffeine adsorption onto bentonite clay in suspension and immobilized. *Braz. Arch. Biol. Technol*, 63.
158. Rafati, L.; Ehrampoush, M.H.; Rafati, A.A.; Mokhtari, M.; Mahvi, A.H., (2016). Modeling of adsorption kinetic and equilibrium isotherms of naproxen onto functionalized nano-clay composite adsorbent. *J. Mol. Liq.*, 224, p: 832-841.
159. Erdem, B.; Özcan, A.S.; Özcan, A., (2010). Preparation of HDTMA-bentonite: Characterization studies and its adsorption behavior toward dibenzofuran. *Surf. Interface. Anal.*, 42, p: 1351-1356.
160. Azarkan, S.; Peña, A.; Draoui, K.; Sainz-Díaz, C.I., (2016). Adsorption of two fungicides on natural clays of Morocco. *Appl. Clay. Sci.*, 123, p: 37-46.
161. Rodríguez-Liébana, J.A.; López-Galindo, A.; de Cisneros, C.J.; Gálvez, A.; Rozalén, M.; Sánchez-Espejo, R.; Caballero, E.; Peña, A., (2016). Adsorption/desorption of fungicides in natural clays from Southeastern Spain. *Appl. Clay. Sci.*, 132, p: 402-411.
162. Putra, E.K.; Pranowo, R.; Sunarso, J.; Indraswati, N.; Ismadji, S., (2009). Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water. Res.*, 43(9), p: 2419-2430.
163. Genç, N.; Dogan, E.C., (2015). Adsorption kinetics of the antibiotic ciprofloxacin on bentonite, activated carbon, zeolite, and pumice. *Desalin. Water. Treat.*, 53(3), p: 785-793.
164. Genç, N.; Can Dogan, E.; Yurtsever, M., (2013). Bentonite for ciprofloxacin removal from aqueous solution. *Water. Sci. Technol.*, 68(4), p: 848-855.
165. Al-Ghouti, M.A.; Khraisheh, M.A.M.; Allen, S.J.; Ahmad, M.N., (2003). The removal of dyes from textile wastewater: A study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *J. Environ. Manage.*, 69(3), p: 229-238.
166. Gardinali, P.R.; Zhao, X., (2002). Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry (LC–APCI–MS). *Environ. Int.*, 28(6), p: 521-528.
167. Calle A, S., (2011). Determinación analítica de la cafeína en diferentes productos comerciales. Tesis de pregrado en Ingeniería Técnica Industrial especialidad Química. Barcelona (España): Universidad Politécnica de Catalunya.
168. Tavagnacco, L.; Di Fonzo, S.; D'Amico, F.; Masciovecchio, C.; Brady, J.; Cesàro, A., (2016). Stacking of purines in water: The role of dipolar interactions in caffeine. *J. Phys. Chem. A.*, 18(19), p: 13478-13486.

169. Heckman, M.A.; Weil, J.; Gonzalez De Mejia, E., (2010). Caffeine (1, 3, 7-trimethylxanthine) in foods: A comprehensive review on consumption, functionality, safety, and regulatory matters. *J. Food. Sci.*, 75(3), p: 77-87.
170. Hijosa, M.; Reyes, C.; Domínguez, C.; Bécares, E.; Bayona, J.M., (2016). Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in constructed wetland compartments: Influent, effluent, pore water, substrate and plant roots. *Chemosphere*, 145, p: 508-517.
171. De Oliveira, M.; Atalla, A.A.; Frihling, B.E.F.; Cavalheri, P.S.; Migliolo, L.; Filho, F.J.C.M., (2019). Ibuprofen and caffeine removal in vertical flow and free-floating macrophyte constructed wetlands with *Heliconia rostrata* and *Eichornia crassipes*. *Chem. Eng. J.*, 373, p: 458-467.
172. Licon, K.P.; Geaquito, L.R.; Nicolini, J.V.; Figueiredo, N.G.; Chiapetta, S.C.; Habert, A.C.; Yokoyama, L., (2018). Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water. *J. Water Process. Eng.*, 25, p: 195-204.
173. Garcia, J.; Iborra, M.I.; Massella, M.; Carbonell, C.; Alcaina, M.I., (2017). Removal of pharmaceutically active compounds using low-pressure membrane processes. *Desalin. Water. Treat.*, 69, p: 252-260.
174. Srisuphan, W.; Bracken, M.B., (1986). Caffeine consumption during pregnancy and association with late spontaneous abortion. *Am. J. Obstet. Gynecol.*, 154(1), p: 14-20.
175. Riva, F.; Castiglioni, S.; Fattore, E.; Manenti, A.; Davoli, E.; Zuccato, E., (2018). Monitoring emerging contaminants in the drinking water of Milan and assessment of the human risk. *Int. J. Hyg. Envir. Heal.*, 221(3), p: 451-457.
176. Vadillo Pérez, I.; Lledó Candela, L.; Jiménez Gavilán, P.; Urresti Estala, Begoña.; Corada Fernández, Carmen., (2016). Estudio de contaminantes emergentes en ecuíferos detríticos de la cuenca hidrográfica del río Guadalhorce (Málaga). Málaga (España). Disponible en: <http://hdl.handle.net/10630/12577>.
177. International Coffee Organization., (2015). Contenido de la cafeína. Londres (Inglaterra). Disponible en: http://www.ico.org/ES/caffeine_c.asp.
178. Barreda Abascal, R.; Molina, L.; Haro Valencia, R.; Alford, C.; Verster, J.C., (2012). Actualización sobre los efectos de la cafeína y su perfil de seguridad en alimentos y bebidas. *Rev. Med. Hosp. Gen. Mex.*, 75(1), p: 60-67.
179. Hernández, F.; Calisto-Ulloa, N.; Gómez-Fuentes, C.; Gómez, M.; Ferrer, J.; González-Rocha, G.; Bello-Toledo, H.; Botero-Coy, A.M.; Boix, C.; Ibáñez, M.; Montory, M., (2019). Occurrence of antibiotics and bacterial resistance in wastewater and sea water from the Antarctic. *J. Hazard. Mater.*, 363, p: 447-456.
180. Ternes, T.; Bonerz, M.; Schmidt, T., (2001). Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromatogf. A.*, 938, p: 175-185.
181. Weigel, S.; Kuhlmann, J.; Hühnerfuss, H., (2002). Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: Occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. *Sci. Total. Environ.*, 295(1-3), p: 131-141.
182. Hernandez H, E., (2013). Análisis de contaminantes emergentes de tipo farmacéutico (acetaminofeno, cafeína, dexketoprofeno, diclofenaco sódico, fenilefrina e ibuprofeno) en el agua del río Las Vacas (Municipio de Guatemala) y río Villalobos (Municipio de Amatitlán). Tesis de Pregrado en Química. Ciudad de Guatemala (Guatemala): Universidad de San Carlos de Guatemala.
183. Reinoso, J.; Serrano, C.; Delgado, S.; Orellana, D., (2017). Contaminantes emergentes y su impacto en la salud. *Rev. Fac. Cienc. Med.*, 35(2), p: 55-59.

184. Castiglioni, S.; Davoli, E.; Riva, F.; Palmiotto, M.; Camporini, P.; Manenti, A.; Zuccato, E., (2018). Data on occurrence and fate of emerging contaminants in a urbanised area. *Data. Br.*, 17, p: 533-543.
185. Weigel, S.; Berger, U.; Jensen, E.; Kallenborn, R.; Thoresen, H.; Hühnerfuss, H., (2004). Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. *Chemosphere*, 56(6), p: 583-592.
186. Pollack, K.; Balazs, K.; Ogunseitan, O., (2009). Proteomic assessment of caffeine effects on coral symbionts. *Environ. Sci. Technol.*, 43(6), p: 2085-2091.
187. Wang, J.; Gardinali, P.R., (2012). Analysis of selected pharmaceuticals in fish and the fresh water bodies directly affected by reclaimed water using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 404(9), p: 2711-2720.
188. Fraker, S.L.; Smith, G.R., (2004). Direct and interactive effects of ecologically relevant concentrations of organic wastewater contaminants on *Rana pipiens tadpoles*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 19(3), p: 250-256.
189. Chen, Y.H.; Huang, Y.H.; Wen, C.C.; Wang, Y.H.; Chen, W.L.; Chen, L.C.; Tsay, H.J., (2008). Movement disorder and neuromuscular change in zebrafish embryos after exposure to caffeine. *Neurotoxicol. Teratol.*, 30(5), p: 440-447.
190. Botero Coy, A.M.; Martínez Pachón, D.; Boix, C.; Rincón, R.J.; Castillo, N.; Arias-Marín, L.; Manrique Losada, L.; Torres-Palma, R.; Moncayo-Lasso, A.; Hernández, F., (2018). An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. *Sci. Total. Environ.*, 642, p: 842-853.
191. Foo, K.Y.; Hameed, B.H., (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, 156(1), p: 2-10.
192. Limousin, G.; Gaudet, J.-P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthes, V.; Krimissa, M., (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *J. Appl. Geochem.*, 22(2), p: 249-275.
193. Bañón J, H., (2017). Diseño de un sistema de adsorción en carbón activado para la eliminación de cromo hexavalente en disolución acuosa. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. España: Universidad Politécnica de Valencia.
194. Moreno, A.R., (2013). Estudio de diferentes bioadsorbentes como posibles retenedores de fosfatos en aguas. Tesis de Maestría en Ciencias- Química. Colombia: Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá.
195. Liu, Y.; Liu, Y.J., (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Sep. Purif. Technol.*, 61(3), p: 229-242.
196. Freundlich, H., (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, 57(385471), p: 1100-1107.
197. Gimbert, F.; Morin-Crini, N.; Renault, F.; Badot, P.M.; Crini, G., (2008). Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *J. Hazard. Mater.*, 157(1), p: 34-46.
198. Al-Ghouti, M.A.; Da'ana, D.A., (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J. Hazard. Mater.*, 393, p: 122383.
199. Langmuir, I., (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 38(11), p: 2221-2295.
200. Redlich, O.; Peterson, D.L., (1959). A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.*, 63(6), p: 1024-1024.
201. Tóth, J., (1981). A uniform interpretation of gas/solid adsorption. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 79(1), p: 85-95.

202. Ocampo Perez, R.; Leyva Ramos, R.; Alonso Davila, P.; Rivera Utrilla, J.; Sanchez Polo, M., (2010). Modeling adsorption rate of pyridine onto granular activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 165, p: 133–141.
203. Ocampo Perez, R.; Aguilar Madera, C.G.; Díaz Blancas, V., (2017). 3D modeling of overall adsorption rate of acetaminophen on activated carbon pellets. *Chem. Eng. J.*, 321, p: 510-520.
204. Elemen, S.; Akçakoca, E.; Yapar, S., (2012). Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. *Dyes. Pigm.*, 95(1), p: 102-111.
205. Gupta, S.S.; Bhattacharyya, K.G., (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Adv. Colloid. Interfac.*, 162(1-2), p: 39-58.
206. Moral, A.; Carrales Alvarado, D.; Leyva Ramos, R.; Ocampo Pérez, R., (2015). Equilibrio y cinética de adsorción de compuestos farmacéuticos sobre carbón activado granular en solución acuosa. *J. Gec.*, 36, p: 6-10.
207. Ramos, J., (2010). Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) de café. Tesis de Maestría en Ciencias-Química. Colombia: Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá.
208. Prieto García, J.O.; Rodríguez Suárez, E.; Mollineda Trujillo, A., (2016). Estudio de los mecanismos cinéticos y difusivos en la adsorción de Cu(II) en ceniza de bagazo de caña de azúcar. *Centro Azúcar*, 43(4), p: 36-41.
209. Leyva Ramos, R.; Geankoplis, C., (1994). Diffusion in liquid-filled pores of activated carbon. I. Pore volume diffusion. *Can. J. Chem. Eng.*, 72(2), p: 262-271.
210. Leyva Ramos, R.; Ocampo Perez, R.; Mendoza Barron, J., (2012). External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth. *Chem. Eng. J.*, 183, p: 141-151.
211. Ho, Y.S.; McKay, G., (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process. Saf. Environ. Prot.*, 76(2), p: 183-191.
212. Ocampo P, R., (2010). Modelado de las cinéticas de adsorción y aplicación de procesos de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes orgánicos en solución acuosa. Tesis de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química. México: Universidad Autónoma de San Luis de Potosí.
213. Yu, L.-l.; Jiang, L.-n.; Wang, S.-y.; Sun, M.-m.; Li, D.-q.; Du, G.-m., (2018). Pectin microgel particles as high adsorption rate material for methylene blue: Performance, equilibrium, kinetic, mechanism and regeneration studies. *Int. J. Biol. Macromol.*, 112, p: 383-389.
214. Sternberg, T.H.; Bierman, S.M., (1963). Unique syndromes involving the skin induced by drugs, food additives, and environmental contaminants. *Arch. Dermatol.*, 88(6), p: 779-788.
215. Richardson, S.D., (2001). Emerging contaminants: The need for elegant analytical chemistry solutions for the new environmental pollutants of concern. *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, 41(2), p: 598.
216. Dalrymple, O.K.; Yeh, D.H.; Trotz, M.A., (2007). Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. *J. Chem. Technol. Biot.*, 82(2), p: 121-134.
217. Zhang, H.; Huang, C.H., (2007). Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite. *Chemosphere*, 66(8), p: 1502-1512.
218. Loos, R.; Hanke, G.; Eisenreich, S.J., (2003). Multi-component analysis of polar water pollutants using sequential solid-phase extraction followed by LC-ESI-MS. *J. Environ. Monitor.*, 5(3), p: 384-394.

219. Vanderford, B.J.; Pearson, R.A.; Rexing, D.J.; Snyder, S.A., (2003). Analysis of endocrine disruptors, pharmaceuticals, and personal care products in water using liquid chromatography/candem mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 75(22), p: 6265-6274.
220. Glassmeyer, S.T.; Furlong, E.T.; Kolpin, D.W.; Cahill, J.D.; Zaugg, S.D.; Werner, S.L.; Meyer, M.T.; Kryak, D.D., (2005). Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: Potential for use as indicators of human fecal contamination. *J. Envir. Sci. Tech.*, 39(14), p: 5157-5169.
221. Benitez, J.; Acero, J.L.; Real, F.L.; Teva, F., (2011). Assessing the contribution of coagulation/UF, PAC/UF, and UF/GAC combined processes to the elimination of emerging contaminants. *Fresen. Environ. Bull.*, 20(12), p: 3173-3179.
222. Cunha, M.R.; Lima, E.C.; Cimirro, N.F.; Thue, P.S.; Dias, S.L.; Gelesky, M.A.; Dotto, G.L.; dos Reis, G.S.; Pavan, F.A., (2018). Conversion of *Eragrostis plana* Nees leaves to activated carbon by microwave-assisted pyrolysis for the removal of organic emerging contaminants from aqueous solutions. *J. Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25(23), p: 23315-23327.
223. Huang, Z.; Gong, B.; Huang, C.-P.; Pan, S.Y.; Wu, P.; Dang, Z.; Chiang, P.C., (2019). Performance evaluation of integrated adsorption-nanofiltration system for emerging compounds removal: Exemplified by caffeine, diclofenac and octylphenol. *J. Environ. Manage.*, 231, p: 121-128.
224. Álvarez, S.; García, R.; Escalona, N.; Sepúlveda, C.; Sotelo, J.L.; García, J., (2015). Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. *Int. J. Chem. Eng.*, 279, p: 788-798.
225. Lessa, E.F.; Nunes, M.L.; Fajardo, A.R., (2018). Chitosan/waste coffee-grounds composite: an efficient and eco-friendly adsorbent for removal of pharmaceutical contaminants from water. *J. Carbohydr. Polym.*, 189, p: 257-266.
226. Yang, G.; Tang, P., (2016). Removal of phthalates and pharmaceuticals from municipal wastewater by graphene adsorption process. *J. Water Sci. Technol.*, 73(9), p: 2268-2274.
227. Yang, G.C.; Tang, P.L.; Yen, C.H., (2017). Removal of micropollutants from municipal wastewater by graphene adsorption and simultaneous electrocoagulation/electrofiltration process. *J. Water. Sci. Technol.*, 75(8), p: 1882-1888.
228. Xiong, J.-Q.; Kurade, M.B.; Jeon, B.-H., (2018). Can microalgae remove pharmaceutical contaminants from water? *Trends. Biotechnol.*, 36(1), p: 30-44.
229. Delhiraj, K.; Vellingiri, K.; Boukhvalov, D.W.; Philip, L., (2019). Development of highly water stable graphene oxide based composites for the removal of pharmaceuticals and personal care products. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58(8), p: 2899-2913.
230. Sotelo, J.L.; Ovejero, G.; Rodríguez, A.; Álvarez, S.; García, J., (2013). Study of natural clay adsorbent sepiolite for the removal of caffeine from aqueous solutions: Batch and fixed-bed column operation. *Water. Air. Soil. Pollut.*, 224(3), p: 1466.
231. Alvarez, S.; Sotelo, J.; Ovejero, G.; Rodriguez, A.; Garcia, J., (2013). Low-cost adsorbent for emerging contaminant removal in fixed-bed columns. *Chem. Eng. Trans.*, 32, p: 61-66.
232. Yamamoto, K.; Shiono, T.; Yoshimura, R.; Matsui, Y.; Yoneda, M., (2018). Influence of hydrophilicity on adsorption of caffeine onto montmorillonite. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 36(3-4), p: 967-981.
233. Cabrera, W.A.; Román, F.R.; Hernández, A.J., (2012). Transition metal modified and partially calcined inorganic-organic pillared clays for the adsorption of salicylic acid, clofibrac acid, carbamazepine, and caffeine from water. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 386(1), p: 381-391.
234. Oulton, T.D., (1896). The pore size-surface area distribution of a cracking catalyst. *J. Phys. Chem.*, 1, p: 1296-1314.

235. Brindley, G.; Sempels, R., (1977). Preparation and properties of some hydroxy-aluminium beidellites. *Clay. Miner.*, 12(3), p: 229-237.
236. Martín, J.; Orta, M.; Medina, S.; Santos, J.L.; Aparicio, I.; Alonso, E., (2018). Removal of priority and emerging pollutants from aqueous media by adsorption onto synthetic organo-functionalized high-charge swelling micas. *Environ. Res.*, 164, p: 488-494.
237. Jung, K.W.; Lee, S.Y.; Choi, J.W.; Lee, Y.J., (2019). A facile one-pot hydrothermal synthesis of hydroxyapatite/biochar nanocomposites: Adsorption behavior and mechanisms for the removal of copper(II) from aqueous media. *Chem. Eng. J.*, 369, p: 529-541.
238. Parus, A., (2018). Copper(II) ions' removal from aqueous solution using green horse-chestnut shell as a low-cost adsorbent. *Chem. Ecol.*, 34(1), p: 56-69.
239. Kahina, L.; Nasser, S.M., (2017). Adsorption of auramine-o using activated globe artichoke leaves: Kinetic and isotherm studies. *Asian. J. Chem.*, 29(8), p: 1646-1650.
240. Yao, S.; Sun, S.; Wang, S.; Shi, Z., (2016). Adsorptive removal of lead ion from aqueous solution by activated carbon/iron oxide magnetic composite. *Indian. J. Chem. Tech.*, 23(2), p: 146-152.
241. Abbas, M.; Trari, M., (2015). Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on the removal of Congo Red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone. *Process. Saf. Environ.*, 98, p: 424-436.
242. Xie, X.; Deng, R.; Pang, Y.; Bai, Y.; Zheng, W.; Zhou, Y., (2017). Adsorption of copper(II) by sulfur microparticles. *Chem. Eng. J.*, 314, p: 434-442.
243. Dotto, G.L.; Ocampo-Pérez, R.; Moura, J.M.; Cadaval, T.R.S., Jr.; Pinto, L.A.A., (2016). Adsorption rate of Reactive Black 5 on chitosan based materials: Geometry and swelling effects. *Adsorption*, 22(7), p: 973-983.
244. Leyva-Ramos, R.; Ocampo-Pérez, R.; Bautista-Toledo, I.; Rivera-Utrilla, J.; Medellín-Castillo, N.A.; Aguilar-Madera, C.A., (2020). The adsorption kinetics of sodium dodecylbenzenesulfonate on activated carbon. Branched-pore diffusional model revisited and comparison with other diffusional models. *Chem. Eng. Commun.*, 207(5), p: 705-721.
245. Leyva-Ramos, R.; Ocampo-Pérez, R.; Flores-Cano, J.V.; Padilla-Ortega, E., (2015). Comparison between diffusional and first-order kinetic model, and modeling the adsorption kinetics of pyridine onto granular activated carbon. *Desalin. Water. Treat.*, 55(3), p: 637-646.
246. Ocampo-Pérez, R.; Leyva-Ramos, R.; Sanchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J., (2013). Role of pore volume and surface diffusion in the adsorption of aromatic compounds on activated carbon. *Adsorption*, 19(5), p: 945-957.
247. Liu, Yu; Willett, Matthew; Kao, Chun; Khalil, Muhamad; Asyraaf, Bin; Said, Muhamad, (2020). Caffeine-adsorbing material, caffeine-adsorbing system, decaffeination system, and related methods of removing caffeine from solutions. USA. Disponible en: <https://patents.google.com/patent/US10813375B2/en>.
248. Li, Z.; Su, G.; Zheng, Q.; Nguyen, T.S., (2020). A dual-porosity model for the study of chemical effects on the swelling behaviour of MX-80 bentonite. *Acta. Geotech.*, 15(3), p: 635-653.
249. GlobalTrade, (2020). Global bentonite market slipped back slightly to \$4.3B. Disponible en: <https://www.globaltrademag.com/tag/global-bentonite-production/>.
250. Camacho, J.; Celada, C., (2004). Definición de zonas potenciales para esmectitas en los departamentos del Valle del Cauca, Tolima y Caldas. Ingeominas. Bogotá, Colombia.
251. Álvarez, A.; Moreno, S.; Molina, R.; Ivanova, S.; Centeno, M.A.; Odriozola, J.A., (2012). Gold supported on pillared clays for CO oxidation reaction: Effect of the clay aggregate size. *Appl. Clay. Sci.*, 69, p: 22-29.

252. Oliveira, M.; Da Silva, M.; Vieira, M., (2019). Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified verde-lodo bentonite. *Appl. Clay. Sci.*, 168, p: 366-373.
253. Antonelli, R.; Malpass, G.R.P.; da Silva, M.G.C.; Vieira, M.G.A., (2020). Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. *J. Environ. Chem. Eng.*, 8(6), p: 104553.
254. do Nascimento, D.C.; da Silva, M.G.C.; Vieira, M.G.A., (2021). Adsorption of propranolol hydrochloride from aqueous solutions onto thermally treated bentonite clay: A complete batch system evaluation. *J. Mol. Liq.*, 337, p: 116442.
255. Betancourt-Parra, S.; Domínguez-Ortiz, M.; Martínez-Tejada, M., (2020). Colombian clays binary mixtures: Physical changes due to thermal treatments. *J. Dyna*, 87(212), p: 73-79.
256. Sarikaya, Y.k.; Önal, M.s.e.; Baran, B.l.; Alemdaroğlu, T.l., (2000). The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite. *J. Clay, Miner.*, 48(5), p: 557-562.
257. Emmett, P.; Brunauer, S., (1934). The adsorption of nitrogen by iron synthetic ammonia catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 56(1), p: 35-41.
258. De Boer, J.; Linsen, B.; Osinga, T., (1965). Studies on pore systems in catalysts: VI. The universal t curve. *J. Catal.*, 4(6), p: 643-648.
259. Harkins, W.; Jura, G., (1944). Surfaces of solids. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid. *J. Am. Chem. Soc.*, 66(8), p: 1366-1373.
260. Balistrieri, L.; Murray, J.W., (1981). The surface chemistry of goethite (alpha FeOOH) in major ion seawater. *Am. J. Sci.*, 281(6), p: 788-806.
261. Wang, S.; Dong, Y.; He, M.; Chen, L.; Yu, X., (2009). Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb (II) from aqueous solutions. *Appl. Clay. Sci.*, 43(2), p: 164-171.
262. Pinilla Cuenca, L.A.; Pinzón, J., (2001). Curvas de titulación potenciométrica ácido-base de una bentonita. *Rev. Colomb. Quim.*, 30(2).
263. Sivrikaya, O.; Uzal, B.; Ozturk, Y., (2017). Practical charts to identify the predominant clay mineral based on oxide composition of clayey soils. *Appl. Clay. Sci.*, 135, p: 532-537.
264. Vieira, M.; Neto, A.A.; Gimenes, M.; da Silva, M., (2010). Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *J. Hazard. Mater.*, 177(1-3), p: 362-371.
265. Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; Sing, K.S., (2013). Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications. 2nd ed. Academic Press. Amsterdam, The Netherlands, p: 467-527.
266. Jović-Jovičić, N.; Milutinovic-Nikolic, A.; Banković, P.; Dojčtnović, B.; Vasiljević, B.; Gržetić, I.; Jovanović, D., (2010). Synthesis, characterization and adsorptive properties of organobentonites. *Acta. Phys. Pol. A.*, 117, p: 849-854.
267. Noyan, H.; Önal, M.; Sarikaya, Y., (2006). The effect of heating on the surface area, porosity and surface acidity of a bentonite. *Clay. Miner.*, 54(3), p: 375-381.
268. Andrini, L.; Toja, R.M.; Gauna, M.R.; Conconi, M.S.; Requejo, F.G.; Rendtorff, N., (2017). Extended and local structural characterization of a natural and 800 C fired Na-montmorillonite–Patagonian bentonite by XRD and Al/Si XANES. *Appl. Clay. Sci.*, 137, p: 233-240.

269. Patel, H.A.; Somani, R.S.; Bajaj, H.C.; Jasra, R.V.J., (2006). Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment. *Bull. Mater. Sci.*, 29(2), p: 133-145.
270. Morgan, D., (1995). *Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*. Vol 30. Clay. Miner., London.
271. Fil, B.A.; Özmetin, C.; Korkmaz, M., (2014). Characterization and electrokinetic properties of montmorillonite. *Bulg. Chem. Commun.*, 46(2), p: 258-263.
272. Ojeda-López, R.; Pérez-Hermosillo, I.J.; Esparza-Schulz, J.M.; Domínguez-Ortiz, A., (2014). Efecto de la temperatura de calcinación sobre la concentración de grupos silanoles en superficies de SiO₂ (SBA-15). *Av. en Química*, 9(1), p: 21-28.
273. Önal, M.; Sarıkaya, Y., (2007). Thermal behavior of a bentonite. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 90(1), p: 167-172.
274. Damonte, M.; Sánchez, R.; dos Santos Afonso, M., (2007). Some aspects of the glyphosate adsorption on montmorillonite and its calcined form. *Appl. Clay. Sci.*, 36(1-3), p: 86-94.
275. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S., (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure. Appl. Chem.*, 87(9-10), p: 1051-1069.
276. Danková, Z.; Mockovčiaková, A.; Dolinská, S.; Briančin, J., (2012). Effect of thermal treatment on the bentonite properties. *Arh. Tech. Sci*, 7(1), p: 49-56.
277. Baeyens, B.; Bradbury, M.H., (1997). A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part I: Titration and sorption measurements. *J. Contam. Hydrol.*, 27(3), p: 199-222.
278. Okada, K.; Yamamoto, N.; Kameshima, Y.; Yasumori, A., (2003). Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *J. Colloid. Sci.*, 262(1), p: 179-193.
279. Fernández, M.; Alba, M.; Sánchez, T., (2013). Effects of thermal and mechanical treatments on montmorillonite homoionized with mono-and polyvalent cations: Insight into the surface and structural changes. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 423, p: 1-10.
280. Gridi-Bennadji, F.; Lecomte-Nana, G.; Mayet, R.; Bonnet, J.-P.; Rossignol, S., (2015). Effect of organic modification on the thermal transformations of abentonite during sintering up to 1250° C. *J. Mater. Sci.*, 38, p: 357-363.
281. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, ICONTEC, (1995). Norma Técnica Colombiana NTC 3711. Reglas para el Redondeo de Valores Numéricos. Colombia. Disponible en: <https://www.icontec.org/>.
282. Portinho, R.; Zanella, O.; Féris, L., (2017). Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. *J. Environ. Manage.*, 202, p: 178-187.
283. Gil, A.; Santamaría, L.; Korili, S., (2018). Removal of caffeine and diclofenac from aqueous solution by adsorption on multiwalled carbon nanotubes. *J. Colloid. Sci.*, 22, p: 25-28.
284. Anastopoulos, I.; Katsouromalli, A.; Pashalidis, I., (2020). Oxidized biochar obtained from pine needles as a novel adsorbent to remove caffeine from aqueous solutions. *J. Mol. Liq.*, 304, p: 112661.
285. Ahmad, L.O.; Le, H.M.; Akimoto, M.; Kaneki, Y.; Honda, M.; Suda, M.; Kunitomo, K.-K., (2013). Persimmon tannin gel: Formation by autoxidation and caffeine adsorption properties. *J. Food. Sci. Technol.*, 19(4), p: 697-703.
286. Martínez, V.; Meffe, R.; López, S.H.; De Bustamante, I., (2016). The role of sorption and biodegradation in the removal of acetaminophen, carbamazepine, caffeine, naproxen and sulfamethoxazole during soil contact: A kinetics study. *Sci. Total Environ.*, 559, p: 232-241.

287. Herzog, M.H.; Francis, G.; Clarke, A., (2019). Understanding statistics and experimental design: How to not lie with statistics. Springer Nature. Switzerland.
288. Herney, J.; Lampinen, M.; Vicente, M.; Costa, C.; Madeira, L., (2008). Experimental design to optimize the oxidation of Orange II dye solution using a clay-based Fenton-like catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(2), p: 284-294.
289. Asfaram, A.; Ghaedi, M.; Agarwal, S.; Tyagi, I.; Gupta, V., (2015). Removal of basic dye Auramine-O by ZnS: Cu nanoparticles loaded on activated carbon: Optimization of parameters using response surface methodology with central composite design. *J. RSC. Adv.*, 5(24), p: 18438-18450.
290. Dritsa, V.; Rigas, F.; Doulia, D.; Avramides, E.; Hatzianestis, I., (2009). Optimization of culture conditions for the biodegradation of lindane by the polypore fungus *Ganoderma australe*. *Wat. Air. Soil. Pollut.*, 204(1), p: 19-27.
291. Hiew, B.; Lee, L.; Lai, K.; Gan, S.; Thangalazhy, S.; Pan, G.; Yang, T., (2019). Adsorptive decontamination of diclofenac by three-dimensional graphene-based adsorbent: Response surface methodology, adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Environ. Res.*, 168, p: 241-253.
292. Roudi, A.; Salem, S.; Abedini, M.; Maslahati, A.; Imran, M., (2021). Response surface methodology (RSM)-based prediction and optimization of the fenton process in landfill leachate decolorization. *Processes*, 9(12), p: 2284.
293. Myers, R.; Montgomery, D.; Anderson-Cook, C., (2016). Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments. 4th ed. John Wiley & Sons. Nueva Jersey (USA), p: 700.
294. Leili, M.; Shirmohammadi, N.; Godini, K.; Azarian, G.; Moussavi, R.; Peykhoshian, A., (2020). Application of central composite design (CCD) for optimization of cephalixin antibiotic removal using electro-oxidation process. *J. Mol. Liq.*, 313, p: 113556.
295. Sharahi, F.; Shahbazi, A., (2017). Melamine-based dendrimer amine-modified magnetic nanoparticles as an efficient Pb (II) adsorbent for wastewater treatment: Adsorption optimization by response surface methodology. *Chemosphere*, 189, p: 291-300.
296. Ramirez, J.; Costa, C.; Madeira, L., (2005). Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. *Catal. Today.*, 107-108, p: 68-76.
297. Trautmann, H.; Weihs, C., (2006). On the distribution of the desirability index using Harrington's desirability function. *Metrika*, 63, p: 207-213.
298. Walpole, R.E.; Myers, R.H.; Myers, S.L.; Ye, K., (2012). Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias. 9th ed. Vol 162. Pearson Educación de México. México.
299. Leal, M.; Martinez Hernandez, V.; Meffe, R.; Lillo, J.; de Bustamante, I., (2017). Clinoptilolite and palygorskite as sorbents of neutral emerging organic contaminants in treated wastewater: Sorption-desorption studies. *Chemosphere*, 175, p: 534-542.
300. Diogo Januário, E.; Vidovix, T.; Ribeiro, A.; Duarte, E.; Bergamasco, R.; Salcedo Vieira, A., (2022). Evaluation of hydrochar from peach stones for caffeine removal from aqueous medium and treatment of a synthetic mixture. *J. Environ. Technol.*, Oct 30, p: 1-14.
301. Keerthan, S.; Bhatnagar, A.; Mahatantila, K.; Jayasinghe, C.; Ok, Y.S.; Vithanage, M., (2020). Engineered tea-waste biochar for the removal of caffeine, a model compound in pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), from aqueous media. *Environ. Technol. Innov.*, 19, p: 100847.
302. Bachmann, S.A.L.; Calvete, T.; Féris, L.A., (2020). Caffeine removal from aqueous media by adsorption: An overview of adsorbents evolution and the kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Sci. Total. Environ.*, p: 144229.

303. Švorc, L.u., (2013). Determination of caffeine: A comprehensive review on electrochemical methods. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, p: 5755-5773.
304. García-Bórquez, A.; Salmón, M.; Labastida, E.; Aguilar-Sahagun, G.; Sanchez, H.; Gomez, V.; Vargas-Rodríguez, Y., (2008). Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. *Rev. mex. cienc. geol*, 25(1), p: 135-144.
305. Sakuma, H.; Tamura, K.; Hashi, K.; Kamon, M., (2020). Caffeine adsorption on natural and synthetic smectite clays: Adsorption mechanism and effect of interlayer cation valence. *J. Phys. Chem. C.*, 124(46), p: 25369-25381.
306. Sotelo, J.L.; Rodríguez, A.R.; Mateos, M.M.; Hernández, S.D.; Torrellas, S.A.; Rodríguez, J.G., (2012). Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials. *J. Environ. Sci. Health B.*, 47(7), p: 640-652.
307. Khan, A.R.; Ataullah, R.; Al-Haddad, A., (1997). Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures. *J. Colloid. Inter. Sci.*, 194(1), p: 154-165.
308. Prasad, R.K.; Srivastava, S., (2009). Sorption of distillery spent wash onto fly ash: kinetics and mass transfer studies. *J. Chem. Eng.*, 146(1), p: 90-97.
309. Toth, J., (1971). State equation of the solid-gas interface layers. *Acta. Chem.*, 69, p: 311-328.
310. Vijayaraghavan, K.; Padmesh, T.; Palanivelu, K.; Velan, M., (2006). Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *J. Hazard. Mater.*, 133(1-3), p: 304-308.
311. Toth, J., (2002). *Adsorption Theory Modeling and Analysis*, ed. Marcel Dekker, I. CRC Press. New York (USA).
312. Quintero J, J.A.; Carrero M, J.I.; Sanabria G, N.R., (2021). A review of caffeine adsorption studies onto various types of adsorbents. *Sci. World. J.*, 2021, p: 9998924.
313. Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A., (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.*, 177(1), p: 70-80.
314. Luján, M.J.; Iborra, M.I.; Mendoza, J.A.; Alcaina, M.I., (2019). Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant. *J. Clean. Prod.*, 238, p: 117866.
315. Galhetas, M.; Mestre, A.S.; Pinto, M.L.; Gulyurtlu, I.; Lopes, H.; Carvalho, A.P., (2014). Chars from gasification of coal and pine activated with K_2CO_3 : Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions. *J. Colloid. Interface. Sci.*, 433, p: 94-103.
316. Masson, S.; Vaulot, C.; Reinert, L.; Guittonneau, S.; Gadiou, R.; Duclaux, L., (2017). Thermodynamic study of seven micropollutants adsorption onto an activated carbon cloth: Van't Hoff method, calorimetry, and COSMO-RS simulations. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24(11), p: 10005-10017.
317. Akpotu, S.O.; Moodley, B., (2018). MCM-48 encapsulated with reduced graphene oxide/graphene oxide and as-synthesised MCM-48 application in remediation of pharmaceuticals from aqueous system. *J. Mol. Liq.*, 261, p: 540-549.
318. Zhang, M.; Ma, G.; Zhang, L.; Chen, H.; Zhu, L.; Wang, C.; Liu, X., (2019). Chitosan-reduced graphene oxide composites with 3D structures as effective reverse dispersed solid phase extraction adsorbents for pesticides analysis. *Analyst.*, 144(17), p: 5164-5171.
319. Anastopoulos, I.; Pashalidis, I., (2019). The application of oxidized carbon derived from *Luffa cylindrica* for caffeine removal. Equilibrium, thermodynamic, kinetic and mechanistic analysis. *J. Mol. Liq.*, 296, p: 112078.

320. Oliveira, M.; De Souza, V.; Da Silva, M.; Vieira, M., (2018). Fixed-bed adsorption of caffeine onto thermally modified verde-lodo bentonite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57(51), p: 17480-17487.
321. Correa, Y.; Giraldo, L.; Moreno, J., (2019). Dataset for effect of pH on caffeine and diclofenac adsorption from aqueous solution onto fique bagasse biochars. *Data. Br.*, 25, p: 104-111.
322. Danish, M.; Birnbach, J.; Ibrahim, M.; Hashim, R., (2020). Scavenging of caffeine from aqueous medium through optimized H₃PO₄-activated *Acacia mangium* wood activated carbon: Statistical data of optimization. *Data. Br.*, 28, p: 105045.
323. Klett, C.; Barry, A.; Balti, I.; Lelli, P.; Schoenstein, F.; Jouini, N., (2014). Nickel doped Zinc oxide as a potential sorbent for decolorization of specific dyes, methylorange and tartrazine by adsorption process. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2(2), p: 914-926.
324. Pinzón-Bedoya, M.; Vera Villamizar, L., (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Dyna*, 76(160), p: 95-106.
325. Setiabudi, H.; Jusoh, R.; Suhaimi, S.; Masrur, S., (2016). Adsorption of methylene blue onto oil palm (*Elaeis guineensis*) leaves: Process optimization, isotherm, kinetics and thermodynamic studies. *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.*, 63, p: 363-370.
326. Franca, A.; Oliveira, L.; Ferreira, M., (2009). Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*, 249(1), p: 267-272.
327. Cheung, C.; Porter, J.; McKay, G., (2001). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *J. Water. Res.*, 35(3), p: 605-612.
328. Pérez-Marín, A.; Zapata, V.M.; Ortuno, J.; Aguilar, M.; Sáez, J.; Lloréns, M., (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *J. Hazard. Mater.*, 139(1), p: 122-131.
329. Mansouriieh, N.; Sohrabi, M.R.; Khosravi, M., (2016). Adsorption kinetics and thermodynamics of organophosphorus profenofos pesticide onto Fe/Ni bimetallic nanoparticles. *Int. J Environ. Sci. Tech.*, 13(5), p: 1393-1404.
330. Tan, K.A.; Morad, N.; Teng, T.T.; Norli, I., (2015). Synthesis of magnetic nanocomposites (AMMC-Fe₃O₄) for cationic dye removal: Optimization, kinetic, isotherm, and thermodynamics analysis. *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.*, 54, p: 96-108.
331. Alkan, M.; Demirbaş, Ö.; Doğan, M., (2007). Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *J. Microporous. Mesoporous. Mater.*, 101(3), p: 388-396.
332. Dahri, M.K.; Kooh, M.R.R.; Lim, L.B.L., (2013). Removal of methyl violet 2B from aqueous solution using *Casuarina Equisetifolia Needle*. *ISRN. Environ. Chem.*, 2013, p: 619819.
333. Ahmad, R.; Kumar, R., (2010). Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *J. Appl. Surf. Sci.*, 257(5), p: 1628-1633.
334. Ho, Y.S.; McKay, G., (1998). Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(2), p: 183-191.
335. El-Khaiary, M.I.; Malash, G.F., (2011). Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy.*, 105(3-4), p: 314-320.
336. 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. Res.*, 120, p: 88-116.
337. Beltrame, K.K.; Cazetta, A.L.; de Souza, P.S.; Spessato, L.; Silva, T.L.; Almeida, V.C., (2018). Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 147, p: 64-71.

338. Zhang, W.; Huo, C.; Hou, B.; Lin, C.; Yan, X.; Feng, J.; Yan, W., (2021). Secondary particle size determining sedimentation and adsorption kinetics of titanate-based materials for ammonia nitrogen and methylene blue removal. *J. Mol. Liq.*, 343, p: 117026.
339. Shen, Z.; Ji, X.; Yao, S.; Zhang, H.; Xiong, L.; Li, H.; Chen, X.; Chen, X., (2023). Study on the adsorption behavior of chlorogenic acid from *Eucommia ulmoides* Oliver leaf extract by a self-synthesized resin. *Ind. Crops. Prod.*, 197, p: 116585.
340. QinQin; Li, M.; Lan, P.; Liao, Y.; Sun, S.; Liu, H., (2021). Novel CaCO₃/chitin aerogel: Synthesis and adsorption performance toward Congo red in aqueous solutions. *Int. J. Biol. Macromol.*, 181, p: 786-792.
341. Li, W.; Zu, B.; Yang, Q.; An, J.; Li, J., (2022). Nanoplastic adsorption characteristics of bisphenol A: The roles of pH, metal ions, and suspended sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, 178, p: 113602.
342. Obayomi, K.S.; Yon Lau, S.; Akubuo-Casmir, D.; Diekola Yahya, M.; Auta, M.; Fazle Bari, A.S.M.; Elizabeth Oluwadiya, A.; Obayomi, O.V.; Mahmudur Rahman, M., (2022). Adsorption of endocrine disruptive congo red onto biosynthesized silver nanoparticles loaded on *Hildegardia Barteri* activated carbon. *J. Mol. Liq.*, 352, p: 118735.
343. Zhang, P.; Li, Y.; Cao, Y.; Han, L., (2019). Characteristics of tetracycline adsorption by cow manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures. *Bioresour. Technol.*, 285, p: 121348.
344. Gutiérrez-Mosquera, L.; Arias-Giraldo, S.; Ceballos-Peñaloza, A., (2018). Energy and productivity yield assessment of a traditional furnace for noncentrifugal brown sugar (Panela) production. *Int. J. Chem. Eng.*, 2018, p: 6841975.
345. Boon, C.; Padmesh, T., (2022). Aspen adsorption simulation on biosorption between water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and Pb (II) ions in packed bed column. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 1257(1), p: 012049.
346. Daza Pacheco, S.L., (2022). Diseño conceptual para el tratamiento de aguas coloreadas provenientes de la industria de alimentos utilizando el sistema peróxido activado con bicarbonato. Tesis de Maestría. Manizales (Colombia): Universidad Nacional de Colombia.
347. Meramo-Hurtado, S.; Moreno-Sader, K.; González-Delgado, Á., (2020). Design, simulation, and environmental assessment of an adsorption-based treatment process for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from seawater and sediments in North Colombia. *J. Am. Chem. Soc.*, 5(21), p: 12126-12135.
348. Yasir, H.; Zein, S.; Holliday, M.; Jabbar, K.; Ahmed, U.; Jalil, A., (2023). Comparison of activated carbon and low-cost adsorbents for removal of 2, 4-dichlorophenol from wastewater using Aspen Adsorption and response surface methodology. *Environ. Technol.*, 27, p: 1-19.
349. Zhang, N.; Hoadley, A.; Patel, J.; Lim, S.; Li, C., (2017). Sustainable options for the utilization of solid residues from wine production. *J. Waste. Manag.*, 60, p: 173-183.
350. Wooley, R.; Putsche, V., (1996). Development of an ASPEN PLUS physical property database for biofuels components. National Renewable Energy Laboratory. Colorado, USA, p: 33.
351. Jaroenhasemmesuk, C.; Tippayawong, N.; Ingham, D.B.; Pourkashanian, M., (2020). Process modelling and simulation of fast pyrolysis plant of lignocellulosic biomass using improved chemical kinetics in Aspen Plus®. *J. Chem. Eng. Trans.*, 78, p: 73-78.
352. Serna-Loaiza, S.; Ortiz-Sánchez, M.; Pisarenko, Y.; Serafimov, L.; Cardona, C., (2019). Application of thermodynamic-topological analysis in the design of biorefineries: Development of a design strategy. *J. Theor. Found. Chem. Eng.*, 53, p: 166-184.
353. Williams, O.; Eastwick, C.; Kingman, S.; Giddings, D.; Lormor, S.; Lester, E., (2015). Investigation into the applicability of Bond Work Index (BWI) and Hardgrove Grindability

- Index (HGI) tests for several biomasses compared to Colombian La Loma coal. *Fuel*, 158, p: 379-387.
354. Parada, M.P.; Osseweijer, P.; Duque, J.A.P.; Products, (2017). Sustainable biorefineries, an analysis of practices for incorporating sustainability in biorefinery design. *J. Ind. Crops. Prod.*, 106, p: 105-123.
355. Towler, G.; Sinnott, R., (2013). *Chemical engineering design: Principles, practice and economics of plant and process design*. 1st ed. Butterworth-Heinemann. California, USA, p: 1263.
356. Charles Maxwell, (2020). Plant cost index. Engineering, Financial Analysis, Project Management. USA. Disponible en: <https://toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/#chemical-engineering-plant-cost-index-cepci>.
357. Rueda-Duran, C.-A.; Ortiz-Sanchez, M.; Cardona-Alzate, C.; Biorefinery, (2022). Detailed economic assessment of polylactic acid production by using glucose platform: Sugarcane bagasse, coffee cut stems, and plantain peels as possible raw materials. *J. Biomass. Convers. Biorefin.*, 12(10), p: 4419-4434.
358. Solarte-Toro, J.; Rueda-Duran, C.; Ortiz-Sanchez, M.; Alzate, C.A., (2021). A comprehensive review on the economic assessment of biorefineries: The first step towards sustainable biomass conversion. *J. Biomass. Convers. Biorefin.*, 15, p: 100776.
359. Solarte-Toro, J.; Ortiz-Sanchez, M.; Restrepo-Serna, D.; Piñeres, P.; Cordero, A.; Alzate, C., (2021). Influence of products portfolio and process contextualization on the economic performance of small-and large-scale avocado biorefineries. *J. Bioresour. Technol.*, 342, p: 126060.
360. Vargas, C.; Solarte-Toro, J.; Veloza, L.; Alzate, C.; Restrepo-Parra, E.; Higuera, J., (2021). Cocaine degradation using a rotating biological disc reactor: Techno-economic and environmental analysis using experimental data. *J. Hazard. Mater.*, 404, p: 124219.

ANEXO 1. CUANTIFICACIÓN DE CAFEÍNA

La concentración de cafeína se estimó a partir de la relación lineal de la absorbancia medida en un espectrofotómetro UV-VIS Genesys 150 (Thermo Scientific, USA). La longitud de onda máxima se determinó con barridos espectrales en el intervalo de 245 a 400 nm con soluciones estándar de 2, 10 y 20 mg/L (Figura A.1.1), usando una celda de cuarzo de 1 cm de paso [1, 2]. Después de determinar la longitud de onda de trabajo, se preparó una solución madre de 200 mg/L de concentración de cafeína, de un estándar Chemie PVT de 98% de pureza. A partir de la solución de 200 mg/L, se realizaron patrones de 50 mL de concentraciones de cafeína entre 1 y 40 mg/L y se obtuvieron sus valores de absorbancia, y así se construyó la curva de calibración y la ecuación de ajuste lineal. La curva de calibración se obtuvo a concentraciones de cafeína por debajo de 50 mg/L para asegurar una relación lineal [3, 4].

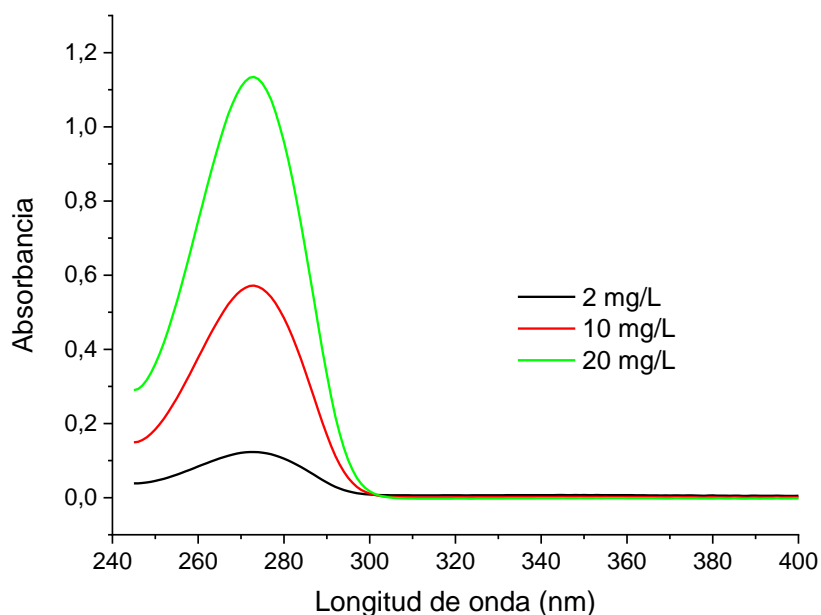


Figura A.1.1. Espectro muestras estándar de cafeína

Para las tres concentraciones evaluadas se obtuvo un pico máximo de 273 nm, lo cual coincide con mediciones previas realizadas en equipos y patrones de concentración diferentes, además este valor es concordante con investigaciones de determinación de cafeína por el método espectrofotométrico de UV-VIS [2, 5-7]. Por lo tanto, la curva de calibración en la Figura A.1.2 se obtuvo a longitud de onda de 273 nm. En la Tabla A1.1 se presentan los datos estadísticos de la curva de calibración obtenida.

Tabla A1.1. Parámetros estadísticos curva de calibración

Parámetro	Valor
Intercepto	0,0020 ± 0,0004
Pendiente	0,0522 ± 0,0002
Residuales suma de cuadrados	0,00085
Coefficiente de determinación	0,9998
Error típico	0,002835

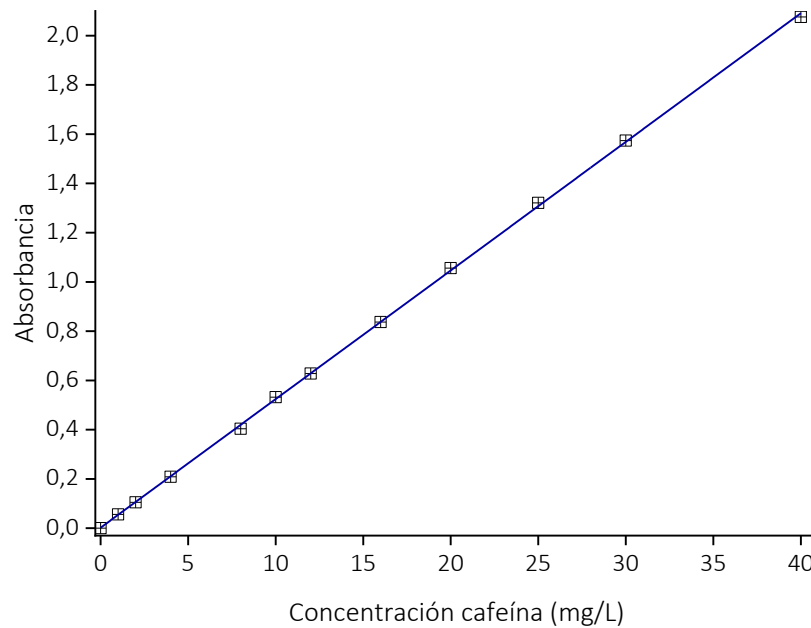


Figura A.1.2. Curva de calibración cafeína

De acuerdo con los resultados representados en la [Figura A1.2](#), se obtuvo una aceptable concordancia con la ley de Beer-Lambert, con un coeficiente de determinación de casi 1, por lo tanto, la curva obtenida se usó para determinar la concentración de cafeína en los ensayos de la tesis. Las soluciones con absorbancias mayores a 1, se diluyeron para realizar la lectura en el espectrofotómetro.

ANEXO 2. DEDUCCIÓN ECUACIÓN DE DIFUSIÓN MTE

El modelo difusional denominado Modelo de Transporte Externo de Masa (MTE) se representa mediante las siguientes ecuaciones [8]:

$$V \frac{dC}{dt} = -mSk_L [C - C_{r=R}] \quad \text{Ec. A2.1}$$

$$\left(\frac{m\varepsilon_p}{\rho_p}\right) \frac{dC_r}{dt} + m \frac{dq}{dt} = mSk_L [C - C_{r=R}] \quad \text{Ec. A2.2}$$

Aquí se considera que la difusión interna de soluto es más rápida que el transporte de masa externo, por lo que no existe un gradiente de concentración en el interior del adsorbente. La primera parte del lado izquierdo de la ecuación Ec. A2.2, indica la acumulación de cafeína en los espacios huecos del adsorbente, y la segunda parte representa la masa de cafeína que se adsorbe sobre Bent-Na-400. La parte derecha de la ecuación equivale a la velocidad de transporte externo de masa [9].

Con las condiciones iniciales, en $t = 0$

$$C = C_0$$

$$C_r = q = 0$$

El conjunto de datos de prueba corresponde a $v = 400$ rpm, $T = 25$ °C, $D_p = 0,098$ mm, $C_0 = 10, 22$ y 30 mg/L, con t entre 2 y 120 minutos.

De acuerdo a la simulación realizada en Scilab, del código se obtiene que para cada tiempo:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad \text{Ec. A2.3}$$

$$\phi = \frac{C}{C_0} \quad \text{Ec. A2.4}$$

Se propone usar la ecuación A2.1:

$$V \frac{dC}{dt} = -mSk_L [C - C_{r=R}] \quad \text{Ec. A2.1}$$

La ecuación Ec. A2.1 se divide por VC_0

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{C}{C_0} \right) = - \left(\frac{mSk_L}{V} \right) \left[\frac{C}{C_0} - \left(\frac{C_r}{C_0} \right)_{r=R} \right]$$

Según la ecuación A2.4 C/C_0 es igual a ϕ , así que la ecuación diferencial queda así:

$$\frac{d\phi}{dt} = -\left(\frac{mSk_L}{V}\right)[\phi - \phi_{r=R}]$$

Donde:

$$\phi = \frac{C_r}{C_0}$$

Reordenando la ecuación se obtiene:

$$-\left(\frac{mSk_L}{V}\right) = \frac{d}{dt}\left(\frac{C}{C_0}\right)_{t=0} = \left(\frac{d\phi}{dt}\right)_{t=0}$$

Y se puede estimar de dos maneras:

$$\left(\frac{d\phi}{dt}\right)_{t=0} \approx \frac{\Delta\phi}{\Delta t}$$

Y con una interpolación con splines cúbicos. Para el conjunto de datos de los ensayos realizados se obtuvo 0,2575236 y 0,3769021 (ver código).

Consideraciones:

- $d\phi/dt$ es una variable dependiente, los valores se obtienen para cada tiempo del ajuste con splines cúbicos (Ver código), entonces se define $y = d\phi/dt$
- La variable independiente es ϕ
- Suponiendo que $\phi_{r=R}$ es una constante, se le identifica como $b = \phi_{r=R}$
- Se define también que $a = mSk_L/V$

Reemplazando todo en la Ec A2.1 se obtiene:

$$\frac{d\phi}{dt} = -\left(\frac{mSk_L}{V}\right)[\phi - \phi_{r=R}]$$

$$y = -a[\phi - b]$$

$$y = -a\phi + ab$$

Así que en una regresión lineal de $d\phi/dt$ Vs ϕ la pendiente y el intercepto dan los valores de los parámetros mSk_L/V y $\phi_{r=R}$.

Resulta también que la segunda manera de resolverla es con una solución analítica, basada en que $\phi_{r=R}$ es constante, por lo tanto:

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{d}{dt} [\phi - \phi_{r=R}] = -\left(\frac{mSk_L}{V}\right) [\phi - \phi_{r=R}]$$

Reescribiendo:

$$\frac{d}{dt} \ln[\phi - \phi_{r=R}] = -\left(\frac{mSk_L}{V}\right) dt$$

Al integrarse la ecuación anterior desde $t = 0$ ($\phi = 1$) hasta $t = t$ se obtiene:

$$\phi = \phi_{r=R} + [1 - \phi_{r=R}] \exp\left[-\left(\frac{mSk_L}{V}\right) t\right]$$

De la ecuación anterior se obtiene la [Figura 5.6](#) de la presente tesis.

Código de Scilab

```
//-----//
// Reducción de datos de adsorción de cafeína
// Modelo MET
//-----//
// carga de funciones auxiliares
exec("fitters.sce");
exec("procesador.sce");
// datos experimentales (se añade el de t=0, que es C0)
C0 = 22.961
t_list = [0 2 5 10 15 20 25 30 40 50 60 90 120 150 180]'
C_list = [C0 11.135 6.427 5.151 4.156 2.817 2.376 2.211 ...
          1.917 1.824 1.449 1.206 1.168 1.129 1.098]'
R_list = ( C0 - C_list ) ./ C0
Phi_list = C_list ./ C0

//-----//
// ajuste con splines cúbicos interpolantes
```

```

//d = splin(x, y)
//-----//
derPhi = splin(t_list, Phi_list)
t_largo = (0:0.5:180)'
Phi_splin = interp(t_largo, t_list, Phi_list, derPhi)

//-----//
// derivada en t=0
// se comparan las dos formas
//-----//
derO_delta = (Phi_list(2) - Phi_list(1)) / (t_list(2) - t_list(1))
derO_splin = derPhi(1)
disp("derivada Phi (t=0)")
disp([derO_delta derO_splin])

//-----//
// Regresión lineal ajuste con solo una ecuación (MET-1) //
// y=a*x+b
// [a,b,sig]=reglin(x,y)
// y = a*x - ab
// [a,b,sig]=reglin(x,y)
//-----//
[a, ab, sigreg] = reglin(Phi_list', derPhi')
mSKLV = -a
PhiRr = -ab / a
disp("mSKLV PhiRr")
disp([mSKLV PhiRr])

Phi_MET1 = PhiRr + ( ( 1 - PhiRr ) * exp( -mSKLV * t_largo ) )
//Esto es para Obtener r2
Phi_Calc = PhiRr + ( ( 1 - PhiRr ) * exp( -mSKLV * t_list ) )
List_res=(Phi_Calc-Phi_list)^2
SR=sum(List_res(2:$)) //se evita sumar el primero por dar cero
PromPhi=sum(Phi_list(2:$))/(length(Phi_list)-1)
aux=Phi_list(2:$)-PromPhi
ST=sum(aux.^2)
r2=1-(SR/ST)
disp(r2)

//-----//
// gráfica
//-----//
plot(t_list, Phi_list, "o")
plot(t_largo, Phi_splin, t_largo, Phi_MET1)

```

```
xlabel("t(min)")
ylabel("Phi")
//Lo siguiente es para exportar los comentarios
[t_list Phi_list Phi_Calc]
disp([t_list Phi_list Phi_Calc])
clipboard("copy",[t_list Phi_list Phi_Calc])
clipboard("copy",[t_largo, Phi_MET1])
```

ANEXO 3. PRODUCTOS ACADÉMICOS

Artículo de investigación publicado:

Quintero J, J.A.; Carrero M, J.I.; Sanabria G, N.R., (2021). A review of caffeine adsorption studies onto various types of adsorbents. Sci. World. J., 2021, p: 9998924.
<https://doi.org/10.1155/2021/9998924>.

Artículo de investigación publicado:

Quintero-Jaramillo, J.A.; Carrero, J.I.; Sanabria-González, N.R., (2024). Caffeine adsorption on a thermally modified bentonite: adsorbent characterization, experimental design, equilibrium and kinetics. Colloids Interfaces, 8, 26.
<https://doi.org/10.3390/colloids8020026>.

Capítulo de Libro:

Alan D. Pérez.; Javier Quintero.; Juan A. León.; (2023). Chapter 8. Emerging Strategies for Ethanol Purification. In: Bioethanol. Biochemistry and Biotechnological Advances. First Edition. Taylor & Francis Group. Palm Bay, USA., p: 195-232.

Participación en eventos:

2do Congreso Internacional de Ciencias Ambientales.

Universidad Mariana.

Ponencia: Remoción de cafeína en solución acuosa usando bentonita como material adsorbente.

Octubre de 2021.

9 Congreso Internacional en Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente.

Universidad de Manizales.

Ponencia: Adsorción de cafeína sobre una órgano-bentonita colombiana como adsorbente.
Septiembre de 2022.

IV Workshop of Adsorption, Catalysis and Porous Materials.

Universidad de Los Andes.

Ponencia: Efecto del pH en la adsorción de cafeína sobre una arcilla modificada con HDTMA
Noviembre de 2022.

REFERENCIAS ANEXOS

1. Bahrami, M.; Amiri, M.J.; Mahmoudi, M.R.; Koochaki, S., (2017). Modeling caffeine adsorption by multi-walled carbon nanotubes using multiple polynomial regression with interaction effects. *J. Water. Health.*, 15(4), p: 526-535.
2. Gil, A.; Santamaría, L.; Korili, S., (2018). Removal of caffeine and diclofenac from aqueous solution by adsorption on multiwalled carbon nanotubes. *J. Colloid. Sci.*, 22, p: 25-28.
3. Beltrame, K.K.; Cazetta, A.L.; de Souza, P.S.; Spessato, L.; Silva, T.L.; Almeida, V.C., (2018). Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 147, p: 64-71.
4. Al-Khateeb, L.A.; Almotiry, S.; Salam, M.A., (2014). Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. *Int. J. Chem. Eng.*, 248, p: 191-199.
5. Kaur, H.; Bansawal, A.; Hippargi, G.; Pophali, G.R., (2018). Effect of hydrophobicity of pharmaceuticals and personal care products for adsorption on activated carbon: Adsorption isotherms, kinetics and mechanism. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25(21), p: 20473-20485.
6. Yang, G.C.; Tang, P.L.; Yen, C.H., (2017). Removal of micropollutants from municipal wastewater by graphene adsorption and simultaneous electrocoagulation/electrofiltration process. *J. Water. Sci. Technol.*, 75(8), p: 1882-1888.
7. Oliveira, M.; Da Silva, M.; Vieira, M., (2019). Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified verde-lodo bentonite. *Appl. Clay. Sci.*, 168, p: 366-373.
8. Ocampo P, R., (2010). Modelado de las cinéticas de adsorción y aplicación de procesos de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes orgánicos en solución acuosa. Tesis de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química. México: Universidad Autónoma de San Luis de Potosí.
9. Leyva Ramos, R.; Ocampo Perez, R.; Mendoza Barron, J., (2012). External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth. *Chem. Eng. J.*, 183, p: 141-151.

Review Article

A Review of Caffeine Adsorption Studies onto Various Types of Adsorbents

Javier Andrés Quintero-Jaramillo , **Javier Ignacio Carrero-Mantilla** ,
and **Nancy Rocío Sanabria-González** 

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Campus La Nubia, km 7 vía al Aeropuerto, AA 127, Manizales, Colombia

Correspondence should be addressed to Nancy Rocío Sanabria-González; nrsanabriag@unal.edu.co

Received 31 March 2021; Revised 26 June 2021; Accepted 30 June 2021; Published 20 July 2021

Academic Editor: Juei Tang Cheng

Copyright © 2021 Javier Andrés Quintero-Jaramillo et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

A systematic literature review of publications from 2000 to 2020 was carried out to identify research trends on adsorbent materials for the removal of caffeine from aqueous solutions. Publications were retrieved from three databases (Scopus, Web of Science, and Google Scholar). Words “adsorption AND caffeine” were examined into titles, abstracts, and keywords. A brief bibliometric analysis was performed with emphasis on the type of publication and of most cited articles. Materials for the removal of caffeine were classified according to the type of material into three main groups: organic, inorganic, and composites, each of them subdivided into different subgroups consistent with their origin or production. Tables resume for each subgroup of adsorbents the key information: specific surface area, dose, pH, maximum adsorption capacity, and isotherm models for the removal of caffeine. The highest adsorption capacities were achieved by organic adsorbents, specifically those with granular activated carbon (1961.3 mg/g) and grape stalk activated carbon (916.7 mg/g). Phenyl-phosphate-based porous organic polymer (301 mg/g), natural sandy loam sediment (221.2 mg/g), composites of MCM-48 encapsulated graphene oxide (153.8 mg/g), and organically modified clay (143.7 mg/g) showed adsorption capacities lower than those of activated carbons. In some activated carbons, a relation between the specific surface area (SSA) and the maximum adsorption capacity (Q_{max}) was found.

1. Introduction

Emerging contaminants (ECs) include a wide range of chemical compounds, pharmaceuticals, personal care products, surfactants, industrial additives, plasticizers, and pesticides, among other, and their possible consequences for human health and the environment effects in many cases are still unknown [1–4]. The problem with ECs present in water sources is that plants for purification and wastewater treatment are not able to eliminate them completely, so their persistence in the environment is continuous. Caffeine is continuously detected, due to the advancement and development of instrumental analysis methods [5], and it is considered an indicator of anthropogenic contamination due to its common use by peoples [6]. Caffeine is an EC commonly found in drinking water [7–9], groundwater [4],

wastewater [10–12], effluents from wastewater treatment plants [12], rivers, lakes, seas [13], and even in the Antarctic waters [14]. Caffeine is a persistent compound, routinely detected even in countries where coffee is not cultivated but consumed. For example, caffeine concentrations of 0.29 $\mu\text{g/L}$ and 564 ng/L were determined in drinking water in California (USA) [9] and China [15], respectively. Also, caffeine concentration values in the 1644–3344 ng/L range have been measured in the Italian river Lambro after receiving the wastewater discharge from the city of Milan [16].

Caffeine is a stimulant of the central nervous system, a chemical compound from the group of methylxanthines (as illustrated in Figure 1), and the mostly consumed psychoactive substance in the world [19]. Caffeine is a naturally occurring alkaloid in approximately 60 plant species, including coffee, tea, and cocoa [20]. It also appears in some

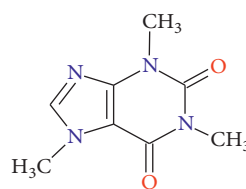
analgesic and bronchodilator drugs, and even in shampoos [16, 17, 18].

According to the information in Figure 1, the dipole moment of caffeine is high, increasing with the polarity of the medium that holds it [21]. It means that the positive charge of nitrogen in caffeine electrostatically interacts with any negatively polarized functional group [17, 22]. The pKa and pH affect the chemical behavior of pollutants, and a protonated form of caffeine will be produced when $\text{pH} < \text{pKa}$ [23, 24]. The pKa and pH affect the chemical behavior of contaminants, so a protonated form of caffeine will be produced when $\text{pH} < \text{pKa}$.

Chemical treatments for emerging contaminants in water, as caffeine, include ozonation, photo-Fenton processes, photoelectrolysis, and electrochemical oxidation [15, 17, 25, 26]. However, these technologies tend to consume high energy and do not achieve a complete mineralization [27]. In contrast, adsorption is efficient, inexpensive, versatile, and environmentally friendly. Adsorption is widely used to remove contaminants in water, especially those that are not biodegradable such as heavy metals and ECs, being caffeine one of them [28–32]. Recent proposals for the removal of caffeine include batch and fixed bed adsorption treatments [26, 33]. Powdered activated carbon (PAC) and granular activated carbon (GAC) have been the most widely used adsorbents due to their high specific surface area and chemical surface properties.

Adsorption is a surface phenomenon, where contaminants dissolved in a liquid phase (adsorbate) interact with a porous solid surface (adsorbent). Generally, the adsorbent surface contains functional groups that allow physical or chemical interaction with the adsorbates present in the fluid [34]. In industrial processes, the contaminated fluid passes through a fixed bed where solid adsorbate particles retain the contaminant. When the bed becomes almost saturated, it regenerates inducing desorption of the adsorbate by heating or other methods, so the adsorbent becomes ready for another adsorption cycle [35]. Adsorption is influenced by several factors, including pH, ionic strength, temperature, amount of adsorbent, particle size, contact time, initial solute concentration, specific surface area, and stirring speed [36–38]. The selection of the operating ranges for these factors is essential in the study of the adsorption process [39].

Interest in the use of adsorbents for the removal of caffeine from aqueous solutions has led to the publication of several reviews on topics related to the very same purpose of this paper. Anastopoulos et al. [40] published a review focusing on emerging contaminants such as caffeine, nicotine, and amoxicillin. That review covered the toxic effect of caffeine in humans and animals and described some of the main adsorbents used for its removal. Isothermal and kinetic models for the analysis of caffeine adsorption were also presented, as well as the maximum adsorption capacity and possible adsorption mechanisms. Rigueto et al. [17] prepared a review on methods for removing caffeine from aqueous solutions and real effluents, examining major findings and limits for each process. The research concluded that, despite encouraging application trends, current technologies for



Properties

Chemical formula: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$
 IUPAC name: 1,3,7-trimethylxanthine
 Physical state: solid
 Melting point: 238°C
 Dipole moment: 3.4 debye
 Log Kow: -0.04 -0.01
 Solubility in water: 20g/L at 20°C
 Molar mass: 194.19g/mol
 Acute toxicity: LD50 (rats): 367 mg/kg
 pKa: 5.3 to 14

FIGURE 1: Chemical structure and properties of caffeine [17, 18].

caffeine removal have significant limitations, including the complexity of adsorption mechanisms, quantification of contaminants in real effluents, and the low sustainability of the technique. Finally, Bachmann et al. [41] performed a systematic review of the removal of caffeine by adsorption, emphasizing on the evolution of adsorbents used and the kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. The pseudo-second-order (kinetic model) and the Langmuir isotherm models yield the best fit of the experimental data in most studies. On the other hand, our review presents a brief bibliometric analysis of publications of the last two decades, a classification of adsorbents in three groups, including a novel analysis of the process variables (pH and mass of adsorbent), characterization of the adsorbent (SSA), and the maximum adsorption capacity (Q_{max}).

Current trends in caffeine adsorption point the development of materials with adsorbent properties (affinity for the pollutant and high specific surface area), which are abundant and inexpensive. In this sense, the strengthening of scientific research related to the application of new adsorbent materials for the removal of caffeine, contributes to the implementation of clean and environmentally friendly industrial technologies and processes [32, 40, 42, 43]. This document provides a systematic review of literature about caffeine adsorption, presenting the diversity of adsorbents used in research reported in the last two decades, as well as a brief bibliometric analysis. An analysis of the results of the specific surface area of adsorbents was performed, as well as the variables that affect the adsorption process, specifically pH and adsorbent mass (pH is commonly controlled and evaluated in studies of caffeine adsorption). The results of the maximum adsorption capacities and their adjustments to the model's adsorption isotherms are also presented. This review article will allow researchers to identify the types of adsorbents mostly used for caffeine adsorption in aqueous medium, in addition to adsorption conditions such as adsorbent dose and pH. An analysis of the maximum adsorption capacity (Q_{max}) and its relationship with the specific surface area (SSA) of each adsorbent is also shown to determine the performance of the different types of materials used for adsorption.

2. Materials and Methods

A systematic literature review of publications (research articles, review articles, book, book chapters, and conference papers) from 2000 (January 1) to 2020 (July 29) was carried out to identify the research trends on caffeine adsorption from

aqueous solutions, emphasizing the adsorbent materials. During the period 2000–2020, there was an increase in the number of publications on adsorption of different ECs and, although caffeine is mentioned, the first found document that studies caffeine adsorption was published in 2004 [44].

The references were obtained from three search and indexing databases: Scopus, Web of Science, and Google Scholar, which together cover approximately 95% of the publications worldwide. Scopus indexes the largest number of journals (20% more coverage than WoS), but WoS performs a more open search so the filters had to be more specific and personalized [45, 46]. These databases included research articles, review articles, books, book chapters, and conference papers. The search was performed in the title, abstract, and keywords of publications. For search equation “caffeine AND adsorption,” 528 results were found.

The 528 preliminary results were manually filtered to remove repeated articles in the databases, to exclude publications that were not within the scope of the present work, and most importantly, to identify the most relevant publications. Finally, 133 publications were used for the preparation of this review, mainly journal articles on environmental sciences, chemistry, chemical engineering, engineering, and material sciences.

3. Results and Discussion

3.1. Brief Bibliometric Analysis. A bibliometric analysis of the 133 publications selected in the search strategy was performed. Figure 2 shows the number of publications on caffeine adsorption per quadrennium from 2004 to 2020. The period between 2012 and 2019 corresponds to 82.7% of the total number of publications, which suggests that it is a current research topic. For the year 2020 (until July 29) there are 11 publications, a similar value to the number of publications between 2004 and 2011.

The distribution of publications in Table 1 shows that most publications are research articles, concentrated in the areas of are chemistry, environmental science, and chemical engineering, which add up to 56.3% of the total number of publications. Most of the publications (52.8%) come from three countries: China, Spain, and the USA. Besides, 93.8% of all publications are published in English, while 4.9% in Chinese, and the remaining in other languages: Spanish, French, Japanese, German, Portuguese, and Italian. Two-thirds of the publications on caffeine adsorption are concentrated on four journals: Science of the Total Environment (23.1%), Chemosphere (18.7%), Environmental Science (13.2%), and Chemical Engineering Journal (12.1%). Also, a ranking of institutions per number of publications on caffeine adsorption is shown in Table 2.

The ten most cited publications are listed in Table 3, eight of them describe remotion with carbonaceous adsorbents: graphene nanoplatelets, activated carbons, and carbon xerogels. The remaining two publications describe the application of low-cost adsorbents: carbon fibers prepared from pineapple plant leaves, and natural sediments.

To conclude the bibliometric analysis, the cloud shown in Figure 3 summarizes the appearance of keywords in the

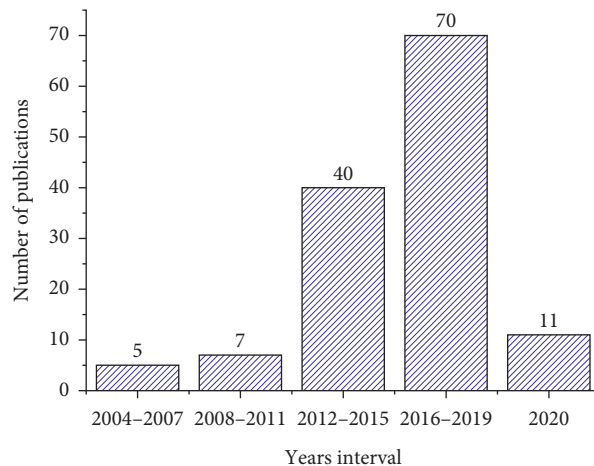


FIGURE 2: Number of publications related to the removal of caffeine from water using adsorption per quadrennium.

TABLE 1: Distribution of publications by type, area, and country.

Type	(%)	Area	(%)	Country	(%)
Article	91.7	Chemistry	25.7	China	23.3
Review	4.0	Environmental Science	17.3	Spain	17.5
Conference	2.8	Chemical Engineering	13.3	USA	12.0
Other*	1.5	Biochemistry	11.1	Brazil	8.4
Book	0.0	Materials Science	7.5	France	5.5
Book chapter	0.0	Engineering	6.4	Other	33.3
		Other	18.7		

*Data paper, book paper.

TABLE 2: Ranking of academic institutions by number of publications (NP).

Rank	Institution	Country	NP
1	Complutense University of Madrid	Spain	10
2	University of Lisbon	Portugal	8
3	Xi’an University of Architecture and Technology	China	6
4	University of South Carolina (USA)	USA	3
5	University of Cyprus	Cyprus	3
6	West Virginia University	USA	2

publications. The five most used keywords were *adsorption* (102 times), *caffeine* (94 times), *water pollutants* (54 times), *drug* (21 times), and *activated carbon* (19 times). Therefore, this word cloud illustrates the interest in water and wastewater treatment and the use of adsorbents such as activated carbons for the removal of pharmaceutical products (caffeine, ibuprofen, diclofenac, and carbamazepine). The term pH also stands out, indicating that it is one of the most frequently studied variables in caffeine adsorption processes, being a keyword in 20 of the 133 publications. Finally, the appearance of *kinetic* and *isotherm* highlights the interest in understanding the caffeine adsorption mechanism.

3.2. Classification of Adsorbents. All the adsorbents mentioned in the publications follow the common definition, i.e., solid materials with micro- and mesopores that can take a

TABLE 4: Summary of characteristics of activated carbons and conditions of the adsorption process.

Type	SSA (m ² /g)	Dose (mg/L)	pH	Q _{max} (mg/g)	IM	Ref
GAC	1100	1000	7	1961.3	Langmuir	[68]
Hydrothermal carbons	2431	200	7	448.4	Langmuir	[69]
F-400	—	60	7	393.7	Langmuir	[70]
AC from polymer waste	1900	100	5.65	363.6	Langmuir	[67]
GAC	917	6.7	5	271.1	Langmuir	[71]
PAC	997	—	3	271.0	Langmuir	[72]
F-400	1102	—	6.5	219.2	—	[33]
F-400	997	800	6.2	214.7	—	[73]
F-400	997	—	6.3	190.9	Freundlich	[49]
GAC	997	800	—	155.6	Freundlich	[30]
GAC	578	50	6	112	Toth	[74]
PAC	882.6	10	4	71.7	Freundlich	[75]
GAC	—	10000	6	31.94	Langmuir	[76]
PAC	710.4	20	8	12.63	Langmuir	[77]
PAC	—	500	7	4.95	—	[78]
GAC	—	900	7.9	396 μg/g	Langmuir	[79]
PAC	1256	540	—	27 μg/g	Freundlich	[80]
GAC	1000	3000	7.3	161 ng/g	—	[81]

TABLE 5: Summary of characteristics of carbon-based adsorbents and conditions of the adsorption process.

Type	SSA (m ² /g)	Dose (mg/L)	pH	Q _{max} (mg/g)	IM	Ref
Carbon cloth	1560	12	7.45	369.0 (1.9 mmol/g)	Langmuir	[85]
Carbon xerogels treated with urea solution	435	60	—	182.5	Sips	[52]
Carbon xerogel modified with (CH ₃ COO) ₂ Cu	546	20	2	107.0	Langmuir	[87]
Carbon nanotubes	199.1	—	3	41.6	Langmuir	[72]
Carbon nanofibers	162.2	—	3	28.3	Langmuir	[72]
Graphene	570.2	100	7.5	22.7	Langmuir	[84]
Graphene nanoplatelets	635.2	200	—	19.72	—	[48]
Commercial column C ₁₈	—	200	—	11.35	Freundlich	[82]
Carbon nanotubes	13	50	7	10.1	Toth	[86]
Carbon nanotubes	360	—	—	8.14	—	[83]

TABLE 6: Summary of characteristics of agricultural wastes, directly as adsorbents or as precursors for activated carbon, and conditions of the adsorption process.

Source	SSA (m ² /g)	Dose (mg/L)	pH	Q _{max} (mg/g)	IM	Ref
Grape stalk-AC	1099.86	—	4	916.7	Sips	[92]
Pine activated-AC	945	6	5	500	Langmuir	[91]
Biodiesel production waste-AC	1165	6	5	296.3	Langmuir	[97]
Peach stones modified by oxidation-AC	959	120	6.3	270.0	Sips	[51]
Peach stones-AC	1216	120	6.3	260.0	Sips	[51]
<i>Eragrostis plana</i> (Nees leaves)-AC	1250	70	7	235.5	Liu	[95]
Dende coco-AC	755	10	3	212.3	Langmuir	[94]
Babassu coco-AC	980	10	3	186.9	Langmuir	[94]
Biomass impregnated KOH-AC	1597	10	—	181.23	Freundlich	[98]
Pineapple plant leaves-AC	1031	25	7	155.5	Langmuir	[54]
Industrial pretreated cork-AC	750	6	5	153.4	—	[55]
Peach stones under helium-AC	1064	120	4.8	260	Sips	[51]
Biomass-AC	1373	10	—	102.04	Langmuir	[98]
<i>Luffa cylindrica</i> -AC	—	50	4	59.9	Langmuir	[99]
<i>Acacia mangium</i> wood-AC	—	3000	7.7	30.3	—	[96]
<i>Elaeis guineensis</i> -AC	407.66	200	2	13	Langmuir	[93]
Date stone (<i>Phoenix dactylifera</i>)-AC	—	8000	—	8.7	—	[100]
<i>Eichhornia crassipes</i> -water hyacinth	—	1200	2	2.49	Langmuir	[101]

TABLE 7: Summary of characteristics of biochar adsorbents and conditions of the adsorption process.

Biochar base	SSA (m ² /g)	Dose (mg/L)	pH	Q _{max} (mg/g)	IM	Ref
Fique bagasse	211.7	10000	5.9	40.2	—	[107]
Pistachio shells	20	10	—	22.6	Langmuir	[108]
<i>Gliricidia sepium</i>	216.4	1000	4.5	16.26	Freundlich	[102]
Tea-waste	576	1	3.5	15.4	Freundlich	[109]
Rice husk	144	50	5	8	Langmuir	[110]
Pine needles	—	50	4	6.54	Langmuir	[111]

TABLE 8: Summary of characteristics of polymeric resins and biopolymers and conditions of the adsorption process.

Adsorbent	SSA (m ² /g)	Dose (mg/L)	pH	Q _{max} (mg/g)	IM	Ref
<i>Polymeric resin</i>						
P-POP-2	581	200	5	301	Langmuir	[60]
P-POP-1	714	200	5	245	Langmuir	[60]
GS18 (MAR)	480–520	33333	—	239.9	Freundlich	[112]
XDA-200	1000	40000	—	209.0	Freundlich	[113]
D101	710.1	1000	—	75.2	Langmuir	[114]
Amberlite® XAD-7	450	—	7	58.32	Langmuir	[115]
MIP	—	20000	—	39.65	—	[82]
Copolymer divinylbenzene-acrylonitrile	632	4800	—	19.3	Freundlich	[116]
NIPAAm-based hydrogels	—	—	—	19 mg/mL	Langmuir	[44]
Oasis® HLB	800	200	—	18.64 (96 mmol/kg)	Langmuir	[117]
Polyvinylpyrrolidone	—	500	7	11.09	Langmuir	[118]
Macroporous crosslinked polyvinyl alcohol	700–800	500	—	7.73	—	[119]
Resinex/SR 5500	861	5.4 mL/L	7	256.4 ng/g	Langmuir	[120]
<i>Biopolymer</i>						
Chitosan	3.6	1000	7	0.00617	Langmuir	[121]

Carbon xerogels and carbon cloth show adsorption capacities of 107.0 and 369.0 mg/g, respectively [52, 85], while carbon nanotubes and commercial column C18 show adsorption capacities in the range of 8.14 to 41.6 mg/g and less specific surface area [72, 82, 83, 86]. Following Table 5, the most used pH for removal of caffeine is close to neutrality, except for carbon xerogel modified with (CH₃COO)₂Cu, nanotubes, and carbon nanofibers, where the optimal pH at values of 2 and 3 was found [72, 87].

Agricultural wastes (Table 6) are low-cost natural raw materials, abundantly available. The agricultural waste subgroup includes them used directly as adsorbents and the activated carbons produced from them, which have improved properties, mainly specific surface area (407.66–1099.86 m²/g) and adsorption capacity for caffeine (8.7–916.7 mg/g).

Activated carbons are produced from agricultural wastes by controlled pyrolysis combined with chemical treatment, taking advantage of its high carbon content and low percentage of inorganic matter [88–90]. Activated carbons from grape stalk and pine have the highest SSA and adsorption capacity [91, 92], while those obtained from other agricultural wastes such as peach stones, dende coco, and babassu coco have a Q_{max} between 186.9 and 270 mg/g, which is anyway higher than those of other carbon-based adsorbents such as nanotubes (41.6 mg/g) and nanofibers (28.3 mg/g) [72].

Regarding pH, acidic pHs in the range 2–5 tend to yield the best results, such as produced as follows: at pH 2, a

maximum adsorption capacity of 13 mg/g for the activated carbon obtained from *Elaeis guineensis* (palm oil) [93]; at pH 3, a Q_{max} of 212.3 mg/g for biomass-derived activated carbons (dende coco and babassu coco) [94]; at pH 4, a Q_{max} of 916.7 mg/g for grape stalk activated carbon [92]; and at pH 5, a Q_{max} of 500 mg/g for pine activated carbon with K₂CO₃ [91]. For pH values between 6.3 and 7.7, a Q_{max} of 30.3 to 270 mg/g has been reported, being the case of activated carbons obtained from residues of *Acacia mangium* wood, pineapple plant leaves, *Eragrostis plana*, and peach stones [51, 54, 95, 96].

Biochar adsorbents (Table 7) are obtained from pyrolysis of animal or vegetable biomass at temperatures between 300 and 700°C with a low oxygen amount [102–104]. The interest in biochar adsorbents has recently surged due to their high specific surface area and adsorption capacity [105, 106]. The adsorption capacities of the biochar adsorbent subgroup (Table 7) are between 6.54 and 40.2 mg/g, well below values of activated carbons but comparable with those of carbon-based adsorbents such as nanoplatelets [48], carbon nanofibers [72], and graphene [84]. The pH for caffeine adsorption in this subgroup of adsorbents is slightly acidic, with values between 3.5 and 5.9.

Polymeric resins, solid or liquid, are usually based on polystyrene, polyacrylamide, and polyvinyl alcohol. Recent improvements in polymerization processes have achieved enough resistance and chemical stability to make them suitable for the removal of contaminants from water [60]. Summary of characteristics of polymeric resins and

biopolymers and conditions of the adsorption process are described in Table 8. The Q_{\max} in Table 8 is not very high (between 256.4 ng/g to 301 mg/g) compared with the Q_{\max} of activated carbons, but the high specific areas of the polymer resins (450–1000 m²/g) suggest that they could be very effective for the adsorption of other contaminants.

Biopolymer adsorbents are polymers obtained from algae, plants, or agro-industrial products, hence the bio prefix. The most common one is chitosan, which is obtained from chitin, an abundant mucopolysaccharide and the support material of crustaceans and insect exoskeletons. It is biocompatible, biodegradable, and nontoxic and, most importantly, has good adsorption properties [122]. Chitosan and other biopolymers have been evaluated with good results for removal of contaminants such as metals and dyes, but their performance for caffeine adsorption is not promising [123–125]. The costs of obtaining biopolymers are very high and show no advantages over other adsorbents investigated for the removal of caffeine, except when used with other materials to form composites [123, 126].

3.2.2. Inorganic Adsorbents. This kind of adsorbents can be classified into two subgroups: aluminosilicate minerals (Table 9) and soil and sediment adsorbents (Table 10); and the most used for the removal of caffeine have been clay minerals (natural and modified), zeolites, soils, and sediments. It is also possible to change the naturally hydrophilic character of smectite clay minerals into organophilic, making them act as adsorbents for organic compounds. The intercalation of surfactant cations (quaternary ammonium salts) into layers of clay minerals not only changes the surface properties but also increases the interlamellar distance (basal spacing) of the layers, thus easing the adsorption of organic molecules [42, 59, 127–131]. Bentonite (a montmorillonite) and saponite are the most frequently used clays as caffeine adsorbents.

Regarding aluminosilicates (Table 9), smectite minerals—such as montmorillonite and saponite and their modifications, organoclays, or thermally treated smectites—show a good caffeine adsorption capacity (99.0–143.7 mg/g), with the advantage of being abundant and low-cost materials [22, 43, 130, 131]. Although aluminosilicates have a low SSA in comparison with activated carbons, sepiolite and bentonite have a good adsorption capacity for caffeine. For example, a sepiolite with a specific surface area of 221 m²/g has a maximum adsorption capacity of 48.7 mg/g [132], and bentonite with a low SSA (64.31 m²/g) has a Q_{\max} of 42.5 mg/g [127]. The pH for caffeine adsorption in the subgroup of aluminosilicate mineral adsorbents (Table 9) varies between 6.0 and 6.6, values close to neutrality.

Soil and sediments (Table 10) are sandy and silty minerals obtained from aquifers and rivers. They are adsorbents of water contaminants, preferably those with a low content of organic matter and clay, which increase the specific surface area [50, 53, 136]. The maximum adsorption capacities of soils and sediments (in the range of 292 μg/kg to 221.2 mg/g) tend to be lower than the Q_{\max} of the other adsorbent types covered in this review. It has been also

described that the equilibrium time among this group of adsorbents and adsorbates is very long, in some cases more than 24 h, which would explain why sediments do not retain ECs in rivers and water bodies [137, 138]. The pH for caffeine adsorption in this subgroup of inorganic adsorbents (Table 10) varies between 6.0 and 7.98, values close to neutrality.

3.2.3. Composites. This subgroup comprises adsorbents formed by the combination of materials of two or more types, such as organic and inorganic, to improve their morphological characteristics, specific surface area, and adsorption capacity [60, 109]. They fall in two categories: organic-organic composites (Table 11) and organic-inorganic composites (Table 12). Composite adsorbents have been investigated with promising results for the removal of dyes [61, 62], heavy metals [64], and emerging contaminants [65, 66].

Organic-organic composites used for the adsorption of caffeine include chitosan-graphene, chitosan-reduced graphene oxide, and chitosan-waste coffee-grounds. The synthesis of composites notably improves the specific surface area of adsorbents and increases the caffeine adsorption capacity. For example, when chitosan was used as an individual adsorbent, a specific surface area of 3.6 m²/g and a maximum adsorption capacity of 0.0062 mg/g were obtained [121], while the combination with graphene yields 214 m²/g and 14.8 mg/g, respectively [140]. For the chitosan-reduced graphene oxide composite, the SSA is not reported, but the Q_{\max} of caffeine was 63.6 mg/g [126]. The resin resulting from the copolymerization of N-vinyl-2-pyrrolidinone (PVC), ethylene glycol dimethacrylate (DEGMA), and triallyl isocyanurate (TAIC) has also been tested as a caffeine-adsorbent material, although with low removal capacity (2 mg/g) [141]. The pH range for caffeine adsorption on chitosan-graphene composites is 6–7, values close to neutrality.

Among organic-inorganic composites (Table 12), the best caffeine adsorbents found were MCM-48-GO, PSt/O-TiO₂, and copper oxide nanoparticles on activated carbon [142–144]. The pH range for caffeine adsorption on the organic-inorganic composites was between 4 and 7, except for MgAl-LDH/biochar, with a pH of 12.

In general, in the group of organic adsorbents, activated carbons tend to have the highest specific surface area and Q_{\max} . Most of them are microporous in structure, although mesopores and macropores are also present, with a size distribution that mainly depends on three factors: origin of the raw material, type of activation, and duration of the activation process. The capacity of an activated carbon to retain a given substance depends not only on its specific surface area but also on the proportion of internal pores that the carbon has and the size of these pores (a suitable pore size should be between 1 and 5 times the diameter of the molecule to be retained) [150]. Adsorbents obtained from agricultural residues, biochar, and polymeric resins are modified by different processes developing porous structures that notably improve the maximum adsorption capacities, as it happens with the AC obtained from

TABLE 9: Summary of characteristics of aluminosilicate mineral adsorbents and conditions of the adsorption process.

Adsorbent	SSA (m ² /g)	Dose (mg/L)	pH	Q _{max} (mg/g)	IM	Ref
Organoclay (montmorillonite)	—	50	—	143.7	Langmuir	[43]
Organoclay (sepiolite)	—	50	—	134.0 (0.69 mmol/g)	Langmuir	[43]
Montmorillonite	—	—	—	122.4 (0.63 mmol/g)	Langmuir	[22]
Na-montmorillonite	—	400	—	120.4 (0.62 mmol/g)	Langmuir	[131]
Montmorillonite (calcinated at 200°C)	—	4000	—	99.0 (0.51 mmol/g)	Langmuir	[130]
Sepiolite	221	1600	—	48.7	Langmuir	[132]
Bentonite	64.31	—	6.5	42.5	—	[127]
Bentonite	135	100	—	22.3	Langmuir	[59]
Sepiolite	—	2500	—	20	Dubinin-Radushkevich	[133]
Sepiolite	221	—	6.5	19.27	—	[33]
Clinoptilolite	—	100	6	5.48	Langmuir	[134]
Bentonite	—	2500	6.6	3.6	Freundlich	[42]
Calcined Verde-lodo	—	500	—	8.78 μmol/g	—	[135]
Spectrogeel	—	500	—	3.27 μmol/g	—	[135]
Fluidgel organoclay	—	500	—	2.12 μmol/g	—	[135]
Calcined fluidgel	—	500	—	2.73 μmol/g	—	[135]

TABLE 10: Summary of characteristics of soil and sediment adsorbents and conditions of the adsorption process.

Adsorbent	SSA (m ² /g)	Dose (mg/L)	pH	Q _{max} (mg/g)	IM	Ref
Natural sediment	—	50	7.94	221.2	Freundlich	[53]
Subsoil	—	31.5	6	7.2 μg/g	—	[138]
Sediment	15.21	10	7.5	444 μg/kg	Langmuir	[136]
Sediment	6.1	100	7	360 μg/kg	Freundlich	[50]
Natural soil	—	300	7.98	292 μg/kg	—	[137]
Sediment	—	15	7.50	—	Freundlich	[139]

TABLE 11: Summary of characteristics of the composite adsorbent organic-organic types and conditions of the adsorption process.

Adsorbent	SSA (m ² /g)	Dose (mg/L)	pH	Q _{max} (mg/g)	IM	Ref
Chitosan-reduced graphene oxide	—	3750	—	63.6	—	[126]
Graphene-chitosan	214	25	7	14.8	Langmuir	[140]
Chitosan/waste coffee-grounds	—	50	6	8.21	Freundlich	[123]
PVP-DEGMA-TAIC	114	0.05	4	2	Langmuir	[141]

TABLE 12: Summary of characteristics of composite adsorbent organic-inorganic types and conditions of the adsorption process.

Adsorbent	SSA (m ² /g)	Dose (mg/L)	pH	Q _{max} (mg/g)	IM	Ref
MCM-48-GO	—	40	6	153.8	Langmuir	[142]
PSt/O-TiO ₂	248.5	1000	—	141.69	Freundlich	[143]
Copper oxide nanoparticles on activated carbon	640	100	7	41.0	—	[144]
Lignocellulosic residues impregnated with TiO ₂	—	7000	7.06	37.1	Langmuir	[145]
MgAl-LDH/biochar	46.43	4000	12	26.2	Redlich-Peterson	[146]
UiO-66	1391	3	—	24.25	—	[147]
Polypyrrole-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	45.08	60	4	16.74	Langmuir-Freundlich	[148]
Cu ²⁺ amino grafted SBA-15 mesoporous silica	—	15	7	0.25 μg/g	Freundlich	[149]

lignocellulosic materials [55]. Regarding composite-type adsorbents, Delhiraja et al. [140] have used functionalized graphene oxide composites (GO) for the adsorption of caffeine and other pharmaceutical and personal care products. Density functional theory calculations indicated that the adsorption mechanism is typically accompanied by size-related diffusion and a minor contribution of synergetic combination of hydrophobic/hydrophilic, hydrogen bonding, electrostatic, and π - π interactions.

4. Final Discussion

This section presents an analysis of the maximum adsorption capacity of caffeine on each adsorbent subgroup and its relationship with the specific surface area of the material and the pH at which adsorption was performed. The adsorption of caffeine-like molecules onto activated carbon, its interaction with adsorbents, and the regeneration and reuse of adsorbents for caffeine removal are also analyzed.

4.1. Maximum Adsorption Capacity. Figure 5 shows the Q_{max} of caffeine for the adsorbents of each subgroup. Granular activated carbon (MG 1050 from ChiemiVall-Spain, SSA of $1100\text{ m}^2/\text{g}$ and an average particle size of 1 mm) is the adsorbent with the highest adsorption capacity (1961.3 mg/g) followed by grape stalk activated carbon (916.7 mg/g) and activated carbon cloth (369 mg/g). The above three adsorbents are activated carbon-based organic adsorbents, and biochar is one of the organic adsorbents with the lowest Q_{max} . Adsorbents such as natural sediment (221 mg/g) and aluminosilicate minerals (143.7 mg/g) are an option for removal of caffeine, due to their low cost and abundance.

Figure 6 shows the Q_{max} -SSA relation for the adsorbent subgroups. The highest Q_{max} values, above 70 mg/g, correspond to activated carbons (carbon-based and from agricultural wastes) followed by polymeric resins and organic-inorganic composites, with SSA in the $140\text{--}1900\text{ m}^2/\text{g}$ range. A direct relationship between SSA and Q_{max} was found only for some adsorbents of the activated carbon subgroup.

In the publications covered in this review, the adsorption of caffeine has been performed over a wide pH range (2–10), although it is customary to operate at pH values close to neutral, and even some studies do not evaluate the influence of pH [47, 84, 151]. Figure 7 illustrates how the highest Q_{max} (activated carbons, included those produced from agricultural wastes) correspond to pH values between 5 and 7. It is also observed that the adsorption with carbon-based materials decreases with pH, and their higher Q_{max} are in the 2–3 pH range. It is important to consider that pH affects the degree of caffeine ionization and the surface charge of the adsorbent [99]. On some carbonaceous adsorbents, pH has little effect on caffeine adsorption; however, some studies indicate that caffeine adsorption capacity decreases with higher values of pH due to electrostatic repulsion [47, 48, 92, 133].

Regarding the adsorbent dose, its effect was not studied in most of the articles reviewed, but it was set in a very wide range, from 0.05 mg/L to 40000 mg/L, while the value used for the highest Q_{max} (1961.3 mg/L, with activated carbon) was 1000 mg/L [68].

For most of the organic adsorbent subgroups, the adsorption isotherms were fitted with the Langmuir model followed by the Freundlich, Sips, Toth, and Liu models. The Dubinin–Radushkevich and Redlich–Peterson models were also used for fitting the adsorption isotherms of caffeine in the subgroups of aluminosilicate minerals and organic-inorganic composites.

4.2. Adsorption of Caffeine-Like Molecules. Adsorption of similarly sized molecules can be an indicative of a suitable material for caffeine removal (similar to caffeine such as pharmaceuticals, stimulants, and personal use products), as molecular size and pore distribution influence the adsorption process, particularly on activated carbons [49]. For example, caffeine and diclofenac both have spherical equivalent diameters of 6.9 \AA and 7.7 \AA , respectively, and their adsorption in presence of powder carbonaceous

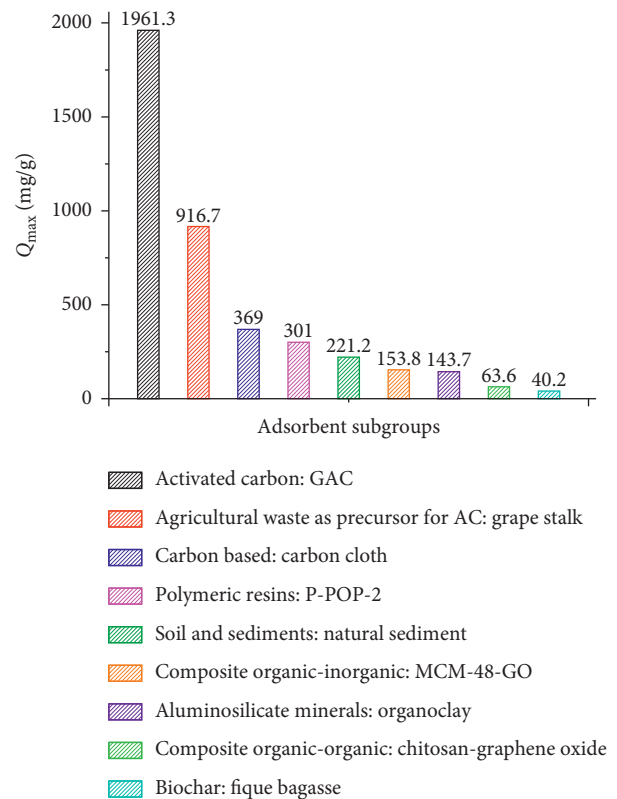


FIGURE 5: Maximum caffeine adsorption capacity per adsorbent subgroup.

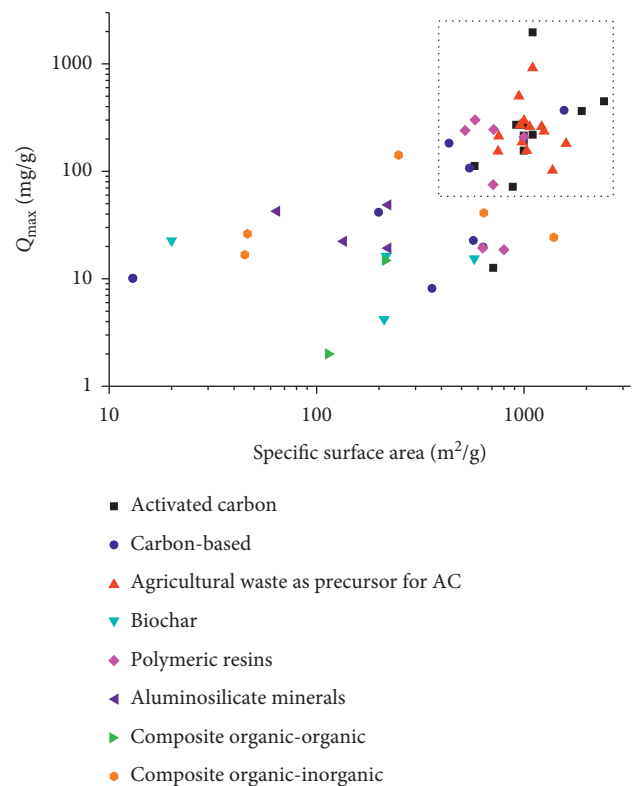


FIGURE 6: Relationship between the maximum adsorption capacity and specific surface area by adsorbent subgroups.

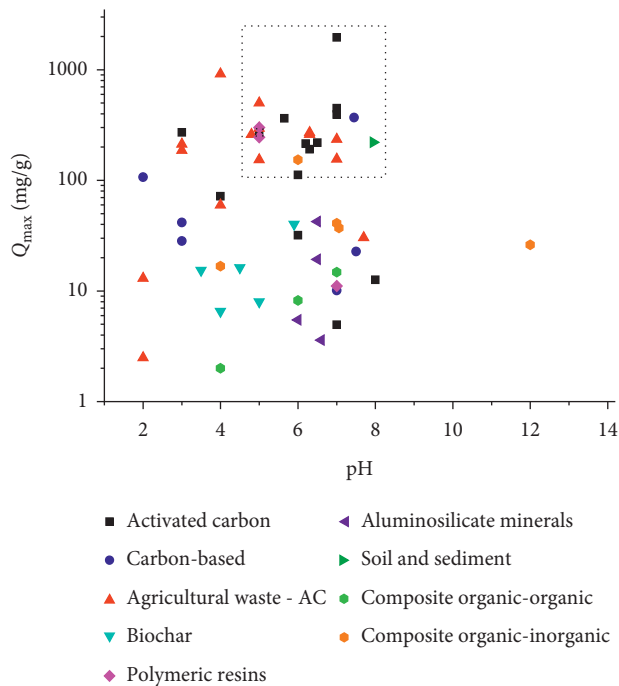


FIGURE 7: Relationship between the maximum adsorption capacity by adsorbent subgroups and pH.

materials can be attributed to their volumes being considerably smaller than the pore size of such materials [72]. Sotelo et al. [72] studied the removal of caffeine and diclofenac as emerging contaminants with three powder carbonaceous materials: activated carbon (AC, $S_{BET} = 997.0 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{micro}} = 0.260 \text{ cm}^3/\text{g}$), multiwalled carbon nanotubes (MWNT, $S_{BET} = 162.2 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{micro}} = 0.016 \text{ cm}^3/\text{g}$), and carbon nanofibers (CNF, $S_{BET} = 199.1 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{micro}} = 0.012 \text{ cm}^3/\text{g}$). Carbonaceous materials were effective for the removal of emerging contaminants since the size of these compounds is considerably smaller than the pore size of AC, MWNT, or CNF. Q_{max} values for compounds in ultrapure water on AC, MWNT, and CNF were 271.0, 41.6, and 28.3 mg/g for caffeine and 329.0, 41.4, and 29.9 mg/g for diclofenac, respectively.

In a subsequent study, Sotelo et al. [49] investigated the adsorption of caffeine and diclofenac by granular activated carbon F-400 ($S_{BET} = 997 \text{ m}^2/\text{g}$ and $V_{\text{micro}} = 0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$). The molecular size of caffeine is $0.98 \times 0.87 \text{ nm}$ compared to that of diclofenac, $0.97 \times 0.96 \text{ nm}$. In competitive adsorption, adsorption capacities for caffeine and diclofenac were 190.9 and 233.9 mg/g, respectively. Both adsorption capacities decreased compared to the single adsorption system by 32.1% for caffeine and 29.1% for diclofenac. Caffeine and diclofenac molecules accessed similarly sized pores and directly competed for the same adsorption sites. Higher values of octanol-water partition coefficient of a diclofenac molecule might be responsible for the stronger affinity of the adsorbent surface.

Mailler et al. [152] explored the removal of 15 micro-pollutants (including pharmaceutical, stimulant, and personal use compounds) from wastewater treatment plant discharges using 4 types of activated carbons with different micro- and

mesoporosity ratios. The highest average removal of the pollutants investigated was 52%, which was achieved with PB 170® ($S_{BET} = 957 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{micro+meso}} = 0.5066 \text{ cm}^3/\text{g}$), an activated carbon with the highest specific surface area and volume of micro-mesopores. The lowest average removal (26%) was obtained with PC 1000® ($S_{BET} = 458 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{micro+meso}} = 0.2435 \text{ cm}^3/\text{g}$), which is the activated carbon with the lowest specific surface area and volume of micro-mesopores. For the other two activated carbons (WP 235® and W 35®) with similar pore volume (0.4841 and $0.4876 \text{ cm}^3/\text{g}$), the average removal was 45%. In conclusion, the removal of micro-pollutants is associated with chemical characteristics of the compounds and textural properties of the adsorbent material, being favored by adsorbents with high specific surface area and micro and mesoporous volume.

Gil et al. [74] studied the removal of six emerging contaminants from aqueous solutions using a commercial granular activated carbon as an adsorbent ($S_{BET} = 578 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{totalpore}} = 0.564 \text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{\text{micro}} = 0.206 \text{ cm}^3/\text{g}$). The Q_{max} calculated for salicylic acid, caffeine, diclofenac, and ibuprofen from the isotherm fitting to the Langmuir model were 33, 88, 64, and 34 mg/g, respectively. In conclusion, organic molecules used in this study had a similar chemical structure. Therefore, the behavior during the adsorption by the activated carbon will also be very similar. Finally, Zhang et al. [153] evaluated the performance of powdered activated carbon (PAC, $S_{BET} = 852.94 \text{ m}^2/\text{g}$) for removing 28 types of antibiotics from water. Results of the PAC adsorption experiments showed that the percentage of removal of 28 selected antibiotics ranged from 96.5 to 99.9% and 86.8–99.6% in deionized water and surface water, respectively.

4.3. Interaction of Caffeine with Adsorbents. The porous structure of the adsorbent material, energy heterogeneity, and surface chemical properties (presence of functional groups) are the main factors influencing the adsorption equilibrium [154]. Caffeine has a high dipole moment, and its positive charge of the nitrogen atom electrostatically interacts with any negatively polarized functional group [17]. The pKa of caffeine is 10.4, and the protonated form of this molecule in aqueous solution exists when $\text{pH} < \text{pKa}$ [41].

In carbonaceous adsorbents, such as activated carbon or graphene, the carbon surface has polar groups with hydrophilic behavior such as $-\text{NH}$, $-\text{OH}$, $-\text{O}$, and $-\text{COO}$. Therefore, the adsorption of caffeine can be attributed to dipole-dipole interactions, where π -electrons and 2-nitrophenol aromatic rings of caffeine interact with the π -aromatic electrons present on the adsorbent surface [17, 41, 84]. Beltrame et al. [54] explained caffeine adsorption as the result of π - π interactions and the formation of hydrogen bonds between caffeine heterocyclic rings and the aromatic rings of activated carbon (from pineapple plant) in a pH range of 2–7.

The removal of caffeine when the pH is lower than the zero charge point of the adsorbent (PZC) has been explained by hydrogen bonding between the adsorbent and adsorbate, as the surface of the material has a predominantly positive

charge density and caffeine would not be electrostatically attracted to it [72].

The adsorption of caffeine with noncarbon adsorbents has been focused on low-cost materials such as sediments, polymer resins, and aluminosilicates, whose application is favored by the chemical properties of caffeine (high pKa and dipole moment). In these materials, the interaction of caffeine with the adsorbate is attributed to H-bonds, dipole-ion interactions, electrostatic interactions, and Van der Waals interactions [17, 40, 41, 155].

The adsorption of caffeine on inorganic surfaces of the natural sandy sediment occurs because caffeine is positively ionized at the experimental pH (7.94) and the sediment surface is negatively charged. Furthermore, the distribution coefficient (K_d) of caffeine on the inorganic surface ($K_d = 17.58$) is greater than that on organic matter ($K_d = 0.28$), confirming that the interactions of caffeine with inorganic surfaces control its adsorption on the sediment [41, 53].

In aluminosilicates, adsorption is facilitated in the interlayer space, even more so when these types of adsorbents are modified by expanding the interlayer space with quaternary ammonium salts [32, 43]. However, caffeine was also removed in thermally modified bentonite at temperatures above 400°C, i.e., when it has undergone a collapse, so that, in such case, the interaction of caffeine does not occur in the interlayer space but on the surface of the bentonite [130].

4.4. Regeneration and Reuse of Adsorbents. Although the adsorption capacity is an essential criterion in the selection of an adsorbent, its regeneration after use should be considered in a lifecycle analysis of the material, but only three publications out of the 133 selected included an analyzed reuse [68, 86, 97]. Similarly, in only one of the 45 manuscripts selected by Bachmann et al. [41] in their review on the removal of caffeine from aqueous media by adsorption, adsorbent regeneration tests were performed.

Batista et al. [97] used rapeseed activated carbons prepared by chemical activation with K_2CO_3 for caffeine adsorption. Temperatures of 400, 500, and 600°C under N_2 flow were selected to carry out the regeneration assays. The thermal treatment at 400°C did not allow an effective regeneration of the activated carbon, and only 30% of the original adsorption capacity for caffeine was retained. For activated carbons regenerated at 500 or 600°C, an almost complete recovery of the caffeine adsorption capacity was observed (>95%), even after the second regeneration cycle. The N_2 adsorption isotherms of the samples obtained after two exhaustion-regeneration cycles showed that at high regeneration temperatures (500 and 600°C), the volume of micropores available is higher. It is important to consider that activated carbons are regenerated *ex situ* by heating or steaming, which is a high energy-consuming process and can limit the reuse of the adsorbent [41, 94].

Multiwalled carbon nanotubes were used for the adsorption of diclofenac and caffeine. The adsorbent used was separated from the solution by filtration and treated with 0.1 M HCl for 2 h to desorb the organic retained compounds. The solid was then separated from the acid solution by filtration,

washed with deionized water, and dried in an oven at 60°C for 48 h before being reused in the adsorption experiments. The reusability of this adsorbent was studied, and it was found to maintain its adsorption capacity after one cycle of reuse. However, data only referred to diclofenac [86].

Discarded granular activated carbon from a drinking water treatment plant was used for the adsorption of different pharmaceutical compounds, specifically caffeine, ibuprofen, and diazepam. The results were very promising since the reused carbon adsorbed caffeine (initial concentration of 1.23 mg/L, bed height of 10 cm, and weight of 13.51 g) and achieved a removal of about 40%. The reused activated carbon achieved a better performance for pharmaceutical compounds elimination as powder after grinding (at a concentration of 0.5 g/L) than as granular carbon in column. Caffeine was removed in percentage higher than 90%. Thus, future applications of used granular activated carbon, particularly in the framework of a circular economy, may be possible [68].

Abdel-Aziz et al. [156] synthesized bimetallic zero-valent iron/copper nanoparticles (FB-nZVFe/Cu), having used this material for caffeine adsorption. FB-nZVFe/Cu was used during five successive times for the adsorption of caffeine (5 mg/L). Between each adsorption cycle, FB-nZVFe/Cu was immediately collected from solution by centrifugation, washed with ethanol, and dried at 45°C, before being used for the next adsorption recycle. The caffeine removal was 82, 78, 83, 83, 70, and 69% in the 1st, 2nd, 3rd, 4th, and 5th cycle of use, respectively. Although a decrease in the removal efficiency was found with each reuse cycle, the FB-nZVFe/Cu material offered a high potential to be repeatedly used for caffeine removal without a considerable decrease in its removal efficiency. This article was not included for the analysis of adsorbents since its publication occurred after the date established in the search strategy.

5. Conclusions

The systematic literature review of publications on caffeine adsorption indicates that it is a recent and developing research topic because caffeine is becoming an emerging contaminant found in different types of water (surface, drinking, and wastewater). Caffeine is listed, along with nicotine, paraxanthine, and cotinine, as an anthropogenic marker of contamination, hence the importance of researching on methods for its removal. Of the total number of publications analyzed, 91.7% are research articles, 93.8% are written in English, and 67.1% are concentrated in four journals: Science of the Total Environment, Chemosphere, Environmental Science, and Chemical Engineering Journal.

Adsorption is one of the most frequently used methods for the removal of emerging contaminants, including caffeine. Powdered activated carbon (PAC) and granular activated carbon (GAC) are the mainly studied adsorbents for removal of caffeine. Their wide use is associated with their high specific surface area (up to 2431 m²/g) and high adsorption capacities (up to 1961.3 mg/g).

The high cost of activated carbon and its difficult regeneration have led to the search for low-cost, widely available, and ecofriendly adsorbents. Materials obtained

from agricultural biomass waste, polymeric resins, clay minerals, soil and sediments, and organic-inorganic compounds emerge as an alternative adsorbent for the removal of caffeine. However, high doses (100 to 40000 mg/L) are required to achieve high removal of caffeine.

In 49% of the investigations analyzed in this review, the adsorption isotherms for caffeine fit into the Langmuir model, which assumes that adsorption takes place in a monolayer and that there is homogeneity on the surface of the adsorbent.

The adsorption capacity of caffeine depends on the properties of the adsorbent and other factors such as pH, adsorbate concentration, agitation speed, and contact time. Removal of caffeine increased with increasing adsorbent dose (or adsorbent amount) since the number of adsorption sites is greater. However, the capacity, in some cases, decreased with an increasing dose. This is because of the aggregation of particles, which leads to a decrease in active sites for adsorption. Determining the adsorbent dose is a useful factor in predicting the cost of the process per unit of solution to be treated.

Abbreviations

AC:	Activated carbon
C18:	Column that uses octadecylsilane as the stationary phase
CFN:	Carbon nanofibers
D101:	Macroporous resin of nonpolar styrene-co-divinylbenzene copolymer groups
DEGMA:	Ethylene glycol dimethacrylate
ECs:	Emerging contaminants
F-400:	Granular activated carbon (Filtrisorb 400)
FB-nZVFe/	Bimetallic zero-valent iron/copper
Cu:	nanoparticles
GAC:	Granular activated carbon
GO:	Graphene oxide
GS18:	Styrene-divinyl benzene
IM:	Isotherm model
Kd:	Distribution coefficient
Kow:	Octanol-water partition coefficient
LDH:	Layered double hydroxide
MAR:	Macroporous adsorption resin
MCM-48:	Class of ordered mesoporous silica with cubic symmetry
MG 1050:	Granular activated carbon (mesoporous) from Chiemivall-Spain
MIP:	Molecular imprinted polymer
MWNT:	Multiwalled carbon nanotubes
NIPAAm:	N-isopropylacrylamide
Oasis®	Universal polymeric reversed-phase sorbent
HLB:	cartridge (water corporation)
PAC:	Powdered activated carbon
PB 170®:	Activated carbon commercialized by DaCarb® (France)
PC 1000®:	Activated carbon commercialized by DaCarb® (France)
pKa:	-logKa, Ka: acid dissociation constant
P-POP:	Phosphate-based porous organic polymers

P-POP-1:	P-POP, diphenyl phosphate and 1,1,2,2-tetraphenylethylene as precursor
P-POP-2:	P-POP, diphenyl phosphate and 1,3,5-triphenylbenzene as precursors
PSt:	Polystyrene microbeads
PVP:	N-vinyl-2-pyrrolidinone
PZC:	Point zero charge
Q _{max} :	Maximum adsorption capacity
SBA-15:	Class of ordered mesoporous silica, Santa Barbara Amorphous-15
SR 5500:	Epoxy resin 5500 (Sicomino Epoxy Systems)
S _{BET} :	Specific BET surface, BET (Brunauer, Emmett, and Teller)
SSA:	Specific surface area
TAIC:	Triallyl isocyanurate
UiO-66:	Zirconium-based MOF
WP 235®:	Activated carbon commercialized by Chemviron® (Belgium)
W 35®:	Activated carbon commercialized by Norit® (Netherlands)
XAD:	Macroporous resin with a styrene-divinyl benzene structure and hydroxyl functional groups
XAD-7:	Amberlite, matrix: aliphatic carboxylic acid polymer
XDA-200:	Hyper-crosslinked polystyrene macroporous.

Data Availability

All data used to support the findings of this study are included within the article.

Conflicts of Interest

The authors declare that there are no conflicts of interest regarding the publication of this paper.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales (Project DIMA-UNAL 50752) and MinCiencias through the “Announcement for National Doctorates 785”. The authors also thank the Unit of Strategic Information Analysis-Library Section, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, for its valuable collaboration in the preparation of this brief bibliometric analysis.

References

- [1] M. Taheran, M. Naghdi, S. K. Brar, M. Verma, and R. Y. Surampalli, “Emerging contaminants: here today, there tomorrow!” *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 10, pp. 122–126, 2018.
- [2] R. Naidu, J. Jit, B. Kennedy, and V. Arias, “Emerging contaminant uncertainties and policy: the chicken or the egg conundrum,” *Chemosphere*, vol. 154, pp. 385–390, 2016.
- [3] M. Stuart, D. Lapworth, E. Crane, and A. Hart, “Review of risk from potential emerging contaminants in UK

- groundwater," *Science of the Total Environment*, vol. 416, pp. 1–21, 2012.
- [4] D. J. Lapworth, N. Baran, M. E. Stuart, and R. S. Ward, "Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence," *Environmental Pollution*, vol. 163, pp. 287–303, 2012.
- [5] C. Postigo and D. Barceló, "Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater: occurrence, fate and mitigation," *Science of the Total Environment*, vol. 503–504, pp. 32–47, 2015.
- [6] I. J. Buerge, M. Kahle, H.-R. Buser, M. D. Müller, and T. Poiger, "Nicotine derivatives in wastewater and surface waters: application as chemical markers for domestic wastewater," *Environmental Science & Technology*, vol. 42, no. 17, pp. 6354–6360, 2008.
- [7] M. S. Fram and K. Belitz, "Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California," *Science of the Total Environment*, vol. 409, no. 18, pp. 3409–3417, 2011.
- [8] J. M. Philip, U. K. Aravind, and C. T. Aravindakumar, "Emerging contaminants in Indian environmental matrices - a review," *Chemosphere*, vol. 190, pp. 307–326, 2018.
- [9] F. S. Miranda and B. Kenneth, "Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California," *Science of the Total Environment*, vol. 409, no. 18, pp. 3409–3417, 2011.
- [10] A. Gogoi, P. Mazumder, V. K. Tyagi, G. G. Tushara Chamma, A. K. An, and M. Kumar, "Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: a review," *Groundwater for Sustainable Development*, vol. 6, pp. 169–180, 2018.
- [11] Y. H. Huang, L. Dsikowitzky, F. Yang et al., "Emerging contaminants in municipal wastewaters and their relevance for the surface water contamination in the tropical coastal city Haikou, China," *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 235, Article ID 106611, 2020.
- [12] T. Heberer, "Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water," *Journal of Hydrology*, vol. 266, no. 3–4, pp. 175–189, 2002.
- [13] I. J. Buerge, T. Poiger, and H.-R. Buser, "Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters," *Environmental Science & Technology*, vol. 37, no. 4, pp. 691–700, 2003.
- [14] S. González-Alonso, L. M. Merino, S. Esteban et al., "Occurrence of pharmaceutical, recreational and psychotropic drug residues in surface water on the northern Antarctic Peninsula region," *Environmental Pollution*, vol. 229, pp. 241–254, 2017.
- [15] T. Lin, S. Yu, and W. Chen, "Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China," *Chemosphere*, vol. 152, pp. 1–9, 2016.
- [16] S. Castiglioni, E. Davoli, F. Riva et al., "Data on occurrence and fate of emerging contaminants in a urbanised area," *Data in Brief*, vol. 17, pp. 533–543, 2018.
- [17] C. Rigueto, M. Nazari, C. De Souza et al., "Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: an overview of opportunities and challenges," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 35, Article ID 101231, 2020.
- [18] W. Srisuphan and M. B. Bracken, "Caffeine consumption during pregnancy and association with late spontaneous abortion," *American Journal of Obstetrics and Gynecology*, vol. 154, no. 1, pp. 14–20, 1986.
- [19] P. R. Gardinali and X. Zhao, "Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry (LC-APCI-MS)," *Environment International*, vol. 28, no. 6, pp. 521–528, 2002.
- [20] L. Bruton, A. Alboloushi, B. De La Garza, B.-O. Kim, and R. U. Halden, "Fate of caffeine in the environment and ecotoxicological considerations, ACS symposium series," in *Contaminants of Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health Considerations*, R. U. Halden, Ed., American Chemical Society, Washington, DC, USA, pp. 257–273, 2010.
- [21] L. Tavagnacco, S. Di Fonzo, F. Masciovecchio, J. W. Brady, and A. Cesàro, "Stacking of purines in water: the role of dipolar interactions in caffeine," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 19, pp. 13478–13486, 2016.
- [22] K. Yamamoto, T. Shiono, Y. Matsui et al., "Interaction of caffeine with montmorillonite," *Particulate Science and Technology*, vol. 37, no. 3, pp. 1–8, 2019.
- [23] J. Garcia-Ivars, M.-I. Iborra-Clar, M. Massella, C. Carbonell-Alcaina, and M.-I. Alcaina-Miranda, "Removal of pharmaceutically active compounds by using low-pressure membrane processes," *Desalination and Water Treatment*, vol. 69, pp. 252–260, 2017.
- [24] K. P. M. Licona, L. R. d. O. Geaquinto, J. V. Nicolini et al., "Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 25, pp. 195–204, 2018.
- [25] E. Mena, A. Rey, and F. J. Beltrán, "TiO₂ photocatalytic oxidation of a mixture of emerging contaminants: a kinetic study independent of radiation absorption based on the direct-indirect model," *Chemical Engineering Journal*, vol. 339, pp. 369–380, 2018.
- [26] P. M. Thomas and G. D. Foster, "Tracking acidic pharmaceuticals, caffeine, and triclosan through the wastewater treatment process," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 24, no. 1, pp. 25–30, 2005.
- [27] L. Li, L. Gong, Y.-X. Wang et al., "Removal of halogenated emerging contaminants from water by nitrogen-doped graphene decorated with palladium nanoparticles: experimental investigation and theoretical analysis," *Water Research*, vol. 98, pp. 235–241, 2016.
- [28] A. V. Dordio, S. Miranda, and A. J. P. Carvalho, "Mechanisms of removal of three widespread pharmaceuticals by two clay materials," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 323, pp. 575–583, 2017.
- [29] C. Hurtado, S. Trapp, and J. M. Bayona, "Inverse modeling of the biodegradation of emerging organic contaminants in the soil-plant system," *Chemosphere*, vol. 156, pp. 236–244, 2016.
- [30] J. L. Sotelo, A. Rodríguez, S. Álvarez, and J. García, "Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 90, no. 7, pp. 967–974, 2012.
- [31] R. Zhu, Q. Chen, Q. Zhou, Y. Xi, J. Zhu, and H. He, "Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: a review," *Applied Clay Science*, vol. 123, pp. 239–258, 2016.
- [32] L. Marçal, E. H. De Faria, E. J. Nassar et al., "Organically modified saponites: SAXS study of swelling and application in caffeine removal," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 20, pp. 10853–10862, 2015.
- [33] S. Álvarez-Torrellas, A. Rodríguez, G. Ovejero, J. M. Gómez, and J. García, "Removal of caffeine from pharmaceutical wastewater by adsorption: influence of NOM, textural and

- chemical properties of the adsorbent,” *Environmental Technology*, vol. 37, no. 13, pp. 1618–1630, 2016.
- [34] S. Pandey, “A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 241, pp. 1091–1113, 2017.
- [35] C. J. Geankoplis, A. A. Hersel, and D. H. Lepek, *Transport Processes and Separation Process Principles*, Prentice Hall, Boston, MA, USA, 2018.
- [36] G. Mezohegyi, F. P. van der Zee, J. Font, A. Fortuny, and A. Fabregat, “Towards advanced aqueous dye removal processes: a short review on the versatile role of activated carbon,” *Journal of Environmental Management*, vol. 102, pp. 148–164, 2012.
- [37] M. Salleh, D. Mahmoud, W. Karim et al., “Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review,” *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 1–13, 2011.
- [38] R. G. Saratale, G. D. Saratale, J. S. Chang, and S. P. Govindwar, “Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 42, no. 1, pp. 138–157, 2011.
- [39] G. L. Dotto, S. K. Sharma, and L. A. A. Pinto, “Biosorption of organic dyes: research opportunities and challenges,” in *Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications*, S. K. Sharma, Ed., Scrivener Publishing LLC, New Jersey, NJ, USA, pp. 295–329, 2015.
- [40] I. Anastopoulos, I. Pashalidis, A. G. Orfanos et al., “Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste) waters by various adsorbents. A review,” *Journal of Environmental Management*, vol. 261, Article ID 110236, 2020.
- [41] S. A. L. Bachmann, T. Calvete, and L. A. Féris, “Caffeine removal from aqueous media by adsorption: an overview of adsorbents evolution and the kinetic, equilibrium and thermodynamic studies,” *Science of the Total Environment*, vol. 767, Article ID 144229, 2020.
- [42] W. A. Cabrera-Lafaurie, F. R. Román, and A. J. Hernández-Maldonado, “Single and multi-component adsorption of salicylic acid, clofibric acid, carbamazepine and caffeine from water onto transition metal modified and partially calcined inorganic-organic pillared clay fixed beds,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 282, pp. 174–182, 2015.
- [43] T. Okada, J. Oguchi, K.-I. Yamamoto, T. Shiono, M. Fujita, and T. Iiyama, “Organoclays in water cause expansion that facilitates caffeine adsorption,” *Langmuir*, vol. 31, no. 1, pp. 180–187, 2015.
- [44] J.-M. Chern, W.-F. Lee, and M.-Y. Hsieh, “Adsorption isotherm of caffeine and release kinetics from swollen NIPAAm hydrogels: experiments and modeling,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, no. 19, pp. 6150–6156, 2004.
- [45] N. Bakkalbasi, K. Bauer, J. Glover et al., “Three options for citation tracking: Google scholar, Scopus and Web of science,” *BioMed Research International*, vol. 3, no. 7, pp. 1–8, 2006.
- [46] U. R. de Oliveira, L. S. Espindola, I. R. Da Silva, I. N. da Silva, and H. M. Rocha, “A systematic literature review on green supply chain management: research implications and future perspectives,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 187, pp. 537–561, 2018.
- [47] S.-W. Nam, D.-J. Choi, S.-K. Kim, N. Her, and K.-D. Zoh, “Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 270, pp. 144–152, 2014.
- [48] L. A. Al-Khateeb, S. Almotiry, and M. A. Salam, “Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 248, pp. 191–199, 2014.
- [49] J. L. Sotelo, G. Ovejero, A. Rodríguez, S. Álvarez, J. Galán, and J. García, “Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 240, pp. 443–453, 2014.
- [50] A. Y. Lin, C. A. Lin, H. H. Tung, and N. S. Chary, “Potential for biodegradation and sorption of acetaminophen, caffeine, propranolol and acebutolol in lab-scale aqueous environments,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 183, no. 1–3, pp. 242–250, 2010.
- [51] S. Álvarez, R. García, N. Escalona et al., “Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions,” *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 279, pp. 788–798, 2015.
- [52] S. Álvarez, R. S. Ribeiro, H. T. Gomes, J. L. Sotelo, and J. García, “Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 95, pp. 229–238, 2015.
- [53] V. Martínez-Hernández, R. Meffe, S. Herrera, E. Arranz, and I. de Bustamante, “Sorption/desorption of non-hydrophobic and ionisable pharmaceutical and personal care products from reclaimed water onto/from a natural sediment,” *Science of the Total Environment*, vol. 472, pp. 273–281, 2014.
- [54] K. K. Beltrame, A. L. Cazetta, P. S. C. de Souza, L. Spessato, T. L. Silva, and V. C. Almeida, “Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves,” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 147, pp. 64–71, 2018.
- [55] A. S. Mestre, R. A. Pires, I. Aroso et al., “Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 253, pp. 408–417, 2014.
- [56] J. Akhtar, N. A. S. Amin, and K. Shahzad, “A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, no. 27, pp. 12842–12860, 2016.
- [57] M. Inagaki and J. M. D. Tascón, “Chapter 2 pore formation and control in carbon materials, interface science and technology,” in *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, pp. 49–105, Elsevier, New York, NY, USA, 2006.
- [58] M. A. Dutt, M. A. Hanif, F. Nadeem et al., “A review of advances in engineered composite materials popular for wastewater treatment,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, no. 5, Article ID 104073, 2020.
- [59] W. A. Cabrera-Lafaurie, F. R. Román, and A. J. Hernández-Maldonado, “Transition metal modified and partially calcined inorganic-organic pillared clays for the adsorption of salicylic acid, clofibric acid, carbamazepine, and caffeine from water,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 386, no. 1, pp. 381–391, 2012.
- [60] S. Ravi, Y. Choi, and J. K. Choe, “Novel phenyl-phosphate-based porous organic polymers for removal of pharmaceutical contaminants in water,” *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 379, Article ID 122290, 2020.
- [61] S. F. Azha, L. Sellaoui, E. H. Yee, A. Bonilla-Petriciolet, A. Ben Lamine, and S. Ismail, “Iron-modified composite adsorbent coating for azo dye removal and its regeneration by photo-Fenton process: synthesis, characterization and

- adsorption mechanism interpretation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 361, pp. 31–40, 2019.
- [62] M. S. Shamsudin, S. F. Azha, M. Shahadat et al., “Cellulose/bentonite-zeolite composite adsorbent material coating for treatment of N-based antiseptic cationic dye from water,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 29, Article ID 100764, 2019.
- [63] J. Liu, Y. Chen, T. Han et al., “A biomimetic SiO₂@chitosan composite as highly-efficient adsorbent for removing heavy metal ions in drinking water,” *Chemosphere*, vol. 214, pp. 738–742, 2019.
- [64] M. Rajamani and K. Rajendrakumar, “Chitosan-boehmite desiccant composite as a promising adsorbent towards heavy metal removal,” *Journal of Environmental Management*, vol. 244, pp. 257–264, 2019.
- [65] A. C. Fröhlich, E. L. Foletto, and G. L. Dotto, “Preparation and characterization of NiFe₂O₄/activated carbon composite as potential magnetic adsorbent for removal of ibuprofen and ketoprofen pharmaceuticals from aqueous solutions,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 229, pp. 828–837, 2019.
- [66] Y. Liu, R. Wang, J. Bai et al., “Non-covalent self-assembly of multi-target polystyrene composite adsorbent with highly efficient Cu(II) ion removal capability,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 577, pp. 674–682, 2019.
- [67] Ç. Sarici-Özdemir and Y. Önal, “Study to observe the applicability of the adsorption isotherms used for the adsorption of medicine organics onto activated carbon,” *Particulate Science and Technology*, vol. 36, no. 2, pp. 254–261, 2018.
- [68] M. J. Luján, M. I. Iborra, J. A. Mendoza et al., “Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 238, Article ID 117866, 2019.
- [69] A. S. Mestre, E. Tyszko, M. A. Andrade, M. Galhetas, C. Freire, and A. P. Carvalho, “Sustainable activated carbons prepared from a sucrose-derived hydrochar: remarkable adsorbents for pharmaceutical compounds,” *RSC Advances*, vol. 5, no. 25, pp. 19696–19707, 2015.
- [70] Z. Huang, B. Gong, C.-P. Huang et al., “Performance evaluation of integrated adsorption-nanofiltration system for emerging compounds removal: exemplified by caffeine, diclofenac and octylphenol,” *Journal of Environmental Management*, vol. 231, pp. 121–128, 2019.
- [71] A. S. Mestre, S. C. R. Marques, and A. P. Carvalho, “Effect of the alcohol cosolvent in the removal of caffeine by activated carbons,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 29, pp. 9850–9857, 2012.
- [72] J. L. Sotelo, A. R. Rodríguez, M. M. Mateos, S. D. Hernández, S. A. Torrellas, and J. G. Rodríguez, “Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials,” *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, vol. 47, no. 7, pp. 640–652, 2012.
- [73] S. Álvarez-Torrellas, J. L. Sotelo, A. Rodríguez, G. Ovejero, and J. García, “Influence of the natural organic matter in the removal of caffeine from water by fixed-bed column adsorption,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 14, no. 4, pp. 833–840, 2017.
- [74] A. Gil, N. Taoufik, A. M. García, and S. A. Korili, “Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon,” *Environmental Technology*, vol. 40, no. 23, pp. 3017–3030, 2019.
- [75] H. Kaur, A. Bansiwala, G. Hippargi, and G. R. Pophali, “Effect of hydrophobicity of pharmaceuticals and personal care products for adsorption on activated carbon: adsorption isotherms, kinetics and mechanism,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 21, pp. 20473–20485, 2018.
- [76] L. Luiza François, N. Krummenauer Haro, and L. Amaral Féris, “Caffeine removal by adsorption on activated carbon,” *Scientia Cum Industria*, vol. 4, no. 2, pp. 64–68, 2016.
- [77] J. L. Acero, F. Javier Benitez, F. J. Real, and F. Teva, “Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 210, pp. 1–8, 2012.
- [78] E. H. d. S. Carvalho, R. M. F. Cuba, and F. J. C. Teran, “Caffeine removal by activated carbon from coffee grounds with alternative activation in aluminum capsules,” *Periódico Tchê Química*, vol. 16, no. 31, pp. 84–88, 2019.
- [79] S. R. Yanala, “Use of biochar to produce reclaimed water for irrigation reuse purposes,” *Chemosphere*, vol. 251, Article ID 126403, 2020.
- [80] K. M. Lompe, S. Vo Duy, S. Peldszus, S. Sauvé, and B. Barbeau, “Removal of micropollutants by fresh and colonized magnetic powdered activated carbon,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 360, pp. 349–355, 2018.
- [81] S. Jamil, P. Loganathan, A. Listowski, J. Kandasamy, C. Khoureshed, and S. Vigneswaran, “Simultaneous removal of natural organic matter and micro-organic pollutants from reverse osmosis concentrate using granular activated carbon,” *Water Research*, vol. 155, pp. 106–114, 2019.
- [82] Y. Jin, D.-K. Choi, and K. H. Row, “Adsorption isotherms of caffeine on molecular imprinted polymer,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 25, no. 4, pp. 816–818, 2008.
- [83] Y. Wang, Q. Yang, J. Dong, and H. Huang, “Competitive adsorption of PPCP and humic substances by carbon nanotube membranes: effects of coagulation and PPCP properties,” *Science of the Total Environment*, vol. 619–620, pp. 352–359, 2018.
- [84] G. C. C. Yang and P.-L. Tang, “Removal of phthalates and pharmaceuticals from municipal wastewater by graphene adsorption process,” *Water Science and Technology*, vol. 73, no. 9, pp. 2268–2274, 2016.
- [85] S. Masson, C. Vaultot, L. Reinert, S. Guittoneau, R. Gadiou, and L. Duclaux, “Thermodynamic study of seven micropollutants adsorption onto an activated carbon cloth: Van’t Hoff method, calorimetry, and COSMO-RS simulations,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, no. 11, pp. 10005–10017, 2017.
- [86] A. Gil, L. Santamaría, and S. A. Korili, “Removal of caffeine and diclofenac from aqueous solution by adsorption on multiwalled carbon nanotubes,” *Colloid and Interface Science Communications*, vol. 22, pp. 25–28, 2018.
- [87] M. Ptaszkowska-Koniarz, J. Goscińska, and R. Pietrzak, “Synthesis of carbon xerogels modified with amine groups and copper for efficient adsorption of caffeine,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 345, pp. 13–21, 2018.
- [88] J. i. Hayashi, T. Horikawa, I. Takeda, K. Muroyama, and F. Nasir Ani, “Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃,” *Carbon*, vol. 40, no. 13, pp. 2381–2386, 2002.
- [89] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, and A. Yasumori, “Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 262, no. 1, pp. 179–193, 2003.

- [90] M. A. Yahya, Z. Al-Qodah, and C. W. Z. Ngah, "Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 46, pp. 218–235, 2015.
- [91] M. Galhetas, A. S. Mestre, M. L. Pinto, I. Gulyurtlu, H. Lopes, and A. P. Carvalho, "Chars from gasification of coal and pine activated with K_2CO_3 : acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 433, pp. 94–103, 2014.
- [92] R. Portinho, O. Zanella, and L. A. Féris, "Grape stalk application for caffeine removal through adsorption," *Journal of Environmental Management*, vol. 202, pp. 178–187, 2017.
- [93] L. L. A. Melo, A. H. Ide, J. L. S. Duarte et al., "Caffeine removal using *Elaeis guineensis* activated carbon: adsorption and RSM studies," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, no. 21, pp. 27048–27060, 2020.
- [94] O. M. Couto, I. Matos, I. M. Da Fonseca, P. A. Arroyo, E. A. da Silva, and M. A. S. D. de Barros, "Effect of solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 93, no. 1, pp. 68–77, 2015.
- [95] M. R. Cunha, E. C. Lima, N. F. G. M. Cimirro et al., "Conversion of *Eragrostis plana* Nees leaves to activated carbon by microwave-assisted pyrolysis for the removal of organic emerging contaminants from aqueous solutions," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 23, pp. 23315–23327, 2018.
- [96] M. Danish, J. Birnbach, M. Ibrahim et al., "Scavenging of caffeine from aqueous medium through optimized H_3PO_4 -activated *Acacia mangium* wood activated carbon: statistical data of optimization," *Data in Brief*, vol. 28, Article ID 105045, 2020.
- [97] M. K. S. Batista, A. S. Mestre, I. Matos, I. M. Fonseca, and A. P. Carvalho, "Biodiesel production waste as promising biomass precursor of reusable activated carbons for caffeine removal," *RSC Advances*, vol. 6, no. 51, pp. 45419–45427, 2016.
- [98] O. Oginni, K. Singh, G. Oporto et al., "Effect of one-step and two-step H_3PO_4 activation on activated carbon characteristics," *Bioresource Technology*, vol. 8, Article ID 100307, 2019.
- [99] I. Anastopoulos and I. Pashalidis, "The application of oxidized carbon derived from *Luffa cylindrica* for caffeine removal. Equilibrium, thermodynamic, kinetic and mechanistic analysis," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 296, Article ID 112078, 2019.
- [100] M. Danish, "Application of date stone activated carbon for the removal of caffeine molecules from water," *Materials Today: Proceedings*, vol. 31, pp. 18–22, 2020.
- [101] E. Chelangat, F. Orata, D. Lilechi et al., "Adsorption of caffeine and ciprofloxacin onto pyrolytically derived water hyacinth biochar: isothermal, kinetic and thermodynamic studies," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 10, pp. 185–194, 2016.
- [102] S. Keerthan, S. M. Rajapaksha, L. Trakal, and M. Vithanage, "Caffeine removal by *Gliricidia sepium* biochar: influence of pyrolysis temperature and physicochemical properties," *Environmental Research*, vol. 189, Article ID 109865, 2020.
- [103] A. U. Rajapaksha, M. Vithanage, M. Zhang et al., "Pyrolysis condition affected sulfamethazine sorption by tea waste biochars," *Bioresource Technology*, vol. 166, pp. 303–308, 2014.
- [104] A. U. Rajapaksha, M. Vithanage, M. Ahmad et al., "Enhanced sulfamethazine removal by steam-activated invasive plant-derived biochar," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 290, pp. 43–50, 2015.
- [105] S. H. Kong, S. S. Lam, P. N. Y. Yek et al., "Self-purging microwave pyrolysis: an innovative approach to convert oil palm shell into carbon-rich biochar for methylene blue adsorption," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 94, no. 5, pp. 1397–1405, 2019.
- [106] Q. Shen, Z. Wang, Q. Yu et al., "Removal of tetracycline from an aqueous solution using manganese dioxide modified biochar derived from Chinese herbal medicine residues," *Environmental Research*, vol. 183, Article ID 109195, 2020.
- [107] Y. Correa, L. Giraldo, and J. Moreno, "Dataset for effect of pH on caffeine and diclofenac adsorption from aqueous solution onto fique bagasse biochars," *Data in Brief*, vol. 25, Article ID 104111, 2019.
- [108] S. Román, B. Ledesma, A. Álvarez et al., "Towards sustainable micro-pollutants' removal from wastewaters: caffeine solubility, self-diffusion and adsorption studies from aqueous solutions into hydrochars," *Molecular Physics*, vol. 116, no. 15–16, pp. 2129–2141, 2018.
- [109] S. Keerthan, A. Bhatnagar, K. Mahatantila et al., "Engineered tea-waste biochar for the removal of caffeine, a model compound in pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), from aqueous media," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 19, Article ID 100847, 2020.
- [110] M. M. S. Bernardo, C. A. C. Madeira, N. C. L. dos Santos Nunes et al., "Study of the removal mechanism of aquatic emergent pollutants by new bio-based chars," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, no. 28, pp. 22698–22708, 2017.
- [111] I. Anastopoulos, A. Katsouromalli, and I. Pashalidis, "Oxidized biochar obtained from pine needles as a novel adsorbent to remove caffeine from aqueous solutions," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 304, Article ID 112661, 2020.
- [112] Y. Liu, Q. Bai, Y. Liu et al., "Simultaneous purification of tea polyphenols and caffeine from discarded green tea by macroporous adsorption resins," *European Food Research and Technology*, vol. 238, no. 1, pp. 59–69, 2014.
- [113] Q. Zhao, J. Yin, X. Wang et al., "Study on the adsorption characteristics of aqueous caffeine solutions on macroporous resins with hydrogen-bonding interactions," *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 25, no. 6, pp. 531–538, 2019.
- [114] Y. Liu, Q. Bai, S. Lou, D. Di, J. Li, and M. Guo, "Adsorption characteristics of (–)-epigallocatechin gallate and caffeine in the extract of waste tea on macroporous adsorption resins functionalized with chloromethyl, amino, and phenylamino groups," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 60, no. 6, pp. 1555–1566, 2012.
- [115] M. D. Saikia, "Revisiting adsorption of biomolecules on polymeric resins," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 315, no. 1–3, pp. 196–204, 2008.
- [116] X. Tang, X. Wang, and J. Yan, "Water-swelling hydrophobic porous copolymer resins based on divinylbenzene and acrylonitrile. II. Pore structure and adsorption behavior," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 94, no. 5, pp. 2050–2056, 2004.
- [117] C. H. M. Hofman-Caris, P. S. Bäuerlein, W. G. Siegers, J. Ziaie, H. H. Tolkamp, and P. de Voogt, "Affinity adsorption for the removal of organic micropollutants in drinking water sources; proof of principle," *Water Supply*, vol. 15, no. 6, pp. 1207–1219, 2015.
- [118] Z.-B. Dong, Y.-R. Liang, F.-Y. Fan, J.-H. Ye, X.-Q. Zheng, and J.-L. Lu, "Adsorption behavior of the catechins and caffeine onto polyvinyl pyrrolidone," *Journal of*

- Agricultural and Food Chemistry*, vol. 59, no. 8, pp. 4238–4247, 2011.
- [119] N. Ma, P. Wang, X. Kong, R. Shi, Z. Yuan, and C. Wang, “Selective removal of caffeine from tea extracts using macroporous crosslinked polyvinyl alcohol adsorbents,” *Journal of Separation Science*, vol. 35, no. 1, pp. 36–44, 2012.
- [120] M. Haddad, C. Oie, S. Sauvé, and B. Barbeau, “Adsorption of micropollutants present in surface waters onto polymeric resins: impact of resin type and water matrix on performance,” *Science of the Total Environment*, vol. 660, pp. 1449–1458, 2019.
- [121] S. Sanford, K. S. Singh, S. Chaini, and G. LeClair, “Study of natural adsorbent chitosan and derivatives for the removal of caffeine from water,” *Water Quality Research Journal*, vol. 47, no. 1, pp. 80–90, 2012.
- [122] M. N. V. Ravi Kumar, “A review of chitin and chitosan applications,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 46, no. 1, pp. 1–27, 2000.
- [123] E. F. Lessa, M. L. Nunes, and A. R. Fajardo, “Chitosan/waste coffee-grounds composite: an efficient and eco-friendly adsorbent for removal of pharmaceutical contaminants from water,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 189, pp. 257–266, 2018.
- [124] S. A. Qamar, M. Ashiq, M. Jahangeer et al., “Chitosan-based hybrid materials as adsorbents for textile dyes—a review,” *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 2, Article ID 100021, 2020.
- [125] U. Upadhyay, I. Sreedhar, S. A. Singh et al., “Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 251, Article ID 117000, 2020.
- [126] M. Zhang, G. Ma, L. Zhang et al., “Chitosan-reduced graphene oxide composites with 3D structures as effective reverse dispersed solid phase extraction adsorbents for pesticides analysis,” *The Analyst*, vol. 144, no. 17, pp. 5164–5171, 2019.
- [127] M. F. Oliveira, V. M. De Souza, M. G. C. Da Silva, and M. G. A. Vieira, “Fixed-bed adsorption of caffeine onto thermally modified verde-lodo bentonite,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 51, pp. 17480–17487, 2018.
- [128] M. F. Oliveira, M. G. C. Da Silva, and M. G. A. Vieira, “Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified verde-lodo bentonite,” *Applied Clay Science*, vol. 168, pp. 366–373, 2019.
- [129] T. Shiono, K. Yamamoto, Y. Yotsumoto, and A. Yoshida, “Caffeine adsorption of montmorillonite in coffee extracts,” *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, vol. 81, no. 8, pp. 1591–1597, 2017.
- [130] K. Yamamoto, T. Shiono, Y. Matsui et al., “Changes the structure and caffeine adsorption property of calcined montmorillonite,” *International Journal of Geomate*, vol. 11, no. 24, pp. 2301–2306, 2016.
- [131] K. Yamamoto, T. Shiono, R. Yoshimura et al., “Influence of hydrophilicity on adsorption of caffeine onto montmorillonite,” *Adsorption Science & Technology*, vol. 36, no. 3–4, pp. 967–981, 2018.
- [132] J. L. Sotelo, G. Ovejero, A. Rodríguez et al., “Study of natural clay adsorbent sepiolite for the removal of caffeine from aqueous solutions: batch and fixed-bed column operation,” *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 224, no. 3, Article ID 1466, 2013.
- [133] S. Alvarez, J. Sotelo, G. Ovejero et al., “Low-cost adsorbent for emerging contaminant removal in fixed-bed columns,” *Chemical Engineering Transactions*, vol. 32, pp. 61–66, 2013.
- [134] A. Demba and K. Mohamed Sid’Ahmed, “Valorization of balanites aegyptiaca seeds from Mauritania: modeling of adsorption isotherms of caffeine from aqueous solution,” *Journal of Environmental Treatment Techniques*, vol. 7, no. 3, pp. 450–455, 2019.
- [135] G. Maia, J. Andrade, M. Oliveira et al., “Affinity studies between drugs and clays as adsorbent material,” *Chemical Engineering Transactions*, vol. 57, pp. 583–588, 2017.
- [136] A. Kiecak, L. Sassine, M. Boy-Roura et al., “Sorption properties and behaviour at laboratory scale of selected pharmaceuticals using batch experiments,” *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 225, Article ID 103500, 2019.
- [137] V. Martínez-Hernández, R. Meffe, and I. de Bustamante, “The role of sorption and biodegradation in the removal of acetaminophen, carbamazepine, caffeine, naproxen and sulfamethoxazole during soil contact: a kinetics study,” *Science of the Total Environment*, vol. 559, pp. 232–241, 2016.
- [138] S. Richards, P. J. A. Withers, E. Paterson, C. W. McRoberts, and M. Stutter, “Removal and attenuation of sewage effluent combined tracer signals of phosphorus, caffeine and saccharin in soil,” *Environmental Pollution*, vol. 223, pp. 277–285, 2017.
- [139] A. De Wilt, Y. He, N. Sutton, A. Langenhoff, and H. Rijnaarts, “Sorption and biodegradation of six pharmaceutically active compounds under four different redox conditions,” *Chemosphere*, vol. 193, pp. 811–819, 2018.
- [140] K. Delhiraja, K. Vellingiri, D. W. Boukhalov, and L. Philip, “Development of highly water stable graphene oxide-based composites for the removal of pharmaceuticals and personal care products,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no. 8, pp. 2899–2913, 2019.
- [141] R. Zhao, Y. Yan, M. Li, and H. Yan, “Selective adsorption of tea polyphenols from aqueous solution of the mixture with caffeine on macroporous crosslinked poly(N-vinyl-2-pyrrolidinone),” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 68, no. 3, pp. 768–774, 2008.
- [142] S. O. Akpotu and B. Moodley, “MCM-48 encapsulated with reduced graphene oxide/graphene oxide and as-synthesised MCM-48 application in remediation of pharmaceuticals from aqueous system,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 261, pp. 540–549, 2018.
- [143] Y. Liu, Y. Liu, X. Wu et al., “Preparation of organic-inorganic hybrid porous materials and adsorption characteristics for (–)-epigallocatechin gallate and caffeine from the extract of discarded tea,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 55, no. 10, pp. 2414–2422, 2015.
- [144] J. Peternela, M. Silva, M. Vieira et al., “Synthesis and impregnation of copper oxide nanoparticles on activated carbon through green synthesis for water pollutant removal,” *Materials Research*, vol. 21, no. 1, pp. 1–11, 2018.
- [145] G. Leon, M. Aldás, V. Guerrero et al., “Caffeine and irgasan removal from water using bamboo, laurel and moringa residues impregnated with commercial TiO₂ nanoparticles,” *MRS Advances*, vol. 4, no. 64, pp. 3553–3567, 2020.
- [146] P. V. dos Santos Lins, D. C. Henrique, A. H. Ide, C. L. de Paiva e Silva Zanta, and L. Meili, “Evaluation of caffeine adsorption by MgAl-LDH/biochar composite,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, no. 31, pp. 31804–31811, 2019.
- [147] Y. R. Lee, M. Tian, S.-N. Kim, W.-S. Ahn, and K. H. Row, “Adsorption isotherms of caffeine and theophylline on metal-organic frameworks,” *Adsorption Science & Technology*, vol. 32, no. 9, pp. 725–735, 2014.
- [148] B. C. Pires, F. V. A. Dutra, and K. B. Borges, “Synthesis of mesoporous magnetic polypyrrole and its application in studies of removal of acidic, neutral, and basic

- pharmaceuticals from aqueous medium,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, no. 6, pp. 6488–6504, 2020.
- [149] K. Ortiz-Martínez, D. A. Vargas-Valentín, and A. J. Hernández-Maldonado, “Adsorption of contaminants of emerging concern from aqueous solutions using Cu²⁺ amino grafted SBA-15 mesoporous silica: multicomponent and metabolites adsorption,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 18, pp. 6426–6439, 2018.
- [150] I. A. S. Edwards, H. Marsh, R. Menendez et al., *Introduction to Carbon Science*, Butterworth-Heinemann Ltd., London, UK, 1989.
- [151] S.-W. Nam, Y. Yoon, S. Chae, J.-H. Kang, and K.-D. Zoh, “Removal of selected micropollutants during conventional and advanced water treatment processes,” *Environmental Engineering Science*, vol. 34, no. 10, pp. 752–761, 2017.
- [152] R. Mailler, J. Gasperi, Y. Coquet et al., “Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, no. 1, pp. 1102–1109, 2016.
- [153] X. Zhang, W. Guo, H. H. Ngo, H. Wen, N. Li, and W. Wu, “Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water,” *Journal of Environmental Management*, vol. 172, pp. 193–200, 2016.
- [154] M. A. Al-Ghouti and D. A. Da’ana, “Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: a review,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 393, Article ID 122383, 2020.
- [155] J. R. de Andrade, M. F. Oliveira, M. G. C. da Silva, and M. G. A. Vieira, “Adsorption of pharmaceuticals from water and wastewater using nonconventional low-cost materials: a review,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 9, pp. 3103–3127, 2018.
- [156] H. M. Abdel-Aziz, R. S. Farag, and S. A. Abdel-Gawad, “Removal of caffeine from aqueous solution by green approach using *Ficus Benjamina* zero-valent iron/copper nanoparticles,” *Adsorption Science & Technology*, vol. 38, no. 9-10, pp. 325–343, 2020.

Article

Caffeine Adsorption on a Thermally Modified Bentonite: Adsorbent Characterization, Experimental Design, Equilibrium and Kinetics

Javier A. Quintero-Jaramillo, Javier Ignacio Carrero and Nancy R. Sanabria-González *

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Campus La Nubia, km 9 vía al Aeropuerto, Manizales 170003, Colombia; jaquintero@unal.edu.co (J.A.Q.-J.), jicarrerom@unal.edu.co (J.I.C.)

* Correspondence: nrsanabriag@unal.edu.co

Abstract: Caffeine is a chemical compound found in various products such as coffee, tea, and energy drinks; therefore, it is common in wastewater and surface water. The present study investigated caffeine adsorption on a thermally modified bentonite-type clay. The effects of the heat treatment of the adsorbent over the temperature range of 60–500 °C, as well as the initial pH of the solution, stirring speed, and contact time, on the removal of caffeine were analyzed. The adsorbent was characterized by XRF, XRD, FT-IR, thermal analysis (TGA–DSC), and N₂ physisorption at 77 K. The response surface methodology (RSM) based on a central composite design (CCD) was used to evaluate and optimize the adsorption of caffeine in aqueous solution. The maximum adsorption capacity of caffeine obtained with the Langmuir model was 80.3 ± 2.1 mg/g (0.41 ± 0.01 mmol/g) at 25 °C under equilibrium conditions (initial pH = 8.0, stirring speed = 400 rpm, contact time = 120 min). A kinetic study showed that the pseudo-second-order and Elovich models adequately describe the adsorption process. Bentonite thermally modified at 400 °C can be considered a low-cost adsorbent with potential application for removing caffeine in aqueous media.

Keywords: adsorption; caffeine; bentonite; thermal treatment; experimental design; kinetic

Citation: Quintero-Jaramillo, J.A.; Carrero, J.I.; Sanabria-González, N.R. Caffeine Adsorption on a Thermally Modified Bentonite: Adsorbent Characterization, Experimental Design, Equilibrium and Kinetics. *Colloids Interfaces* **2024**, *8*, x. <https://doi.org/10.3390/xxxxx>

Academic Editor(s): Name

Received: 30 November 2023

Revised: 27 December 2023

Accepted: date

Published: date



Copyright: © 2023 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Caffeine is a chemical compound present in domestic wastewater due to the release of liquid residues from coffee, tea, drinks, and even unused drugs into sewers, along with urine, which contains 1–2% of the ingested caffeine dose [1–3]. Caffeine is considered a lifestyle compound, given its extensive use and an indicator of anthropogenic pollution [4].

The increasing concern about caffeine contamination in water bodies has increased interest in treatments for its removal from water, including biodegradation, ozonation, photo-Fenton processes, and electrochemical oxidation [5–7]. However, these technologies do not achieve complete degradation, are expensive, and require high power consumption [8]. In contrast, adsorption is widely used to remove contaminants from water, especially those not biodegradable, heavy metals and organic pollutants, including caffeine [9,10]. Different adsorbent materials have been used to remove caffeine, including activated carbon, agricultural biomass waste, polymeric resins, soil and sediments, composites, and clay minerals [11].

Smectite is one of the main groups within the category of clay minerals. Smectite minerals include montmorillonite, beidellite, nontronite, and saponite [12,13]. Montmorillonite is used in a wide range of applications, including as an adsorbent in water purification, a binder in foundry sands, a component in drilling muds, and as a catalyst support in some chemical processes [14]. Montmorillonites are considered low-cost adsorbent

materials and have proven to be efficient for the removal of contaminants present in water [15,16]. Bentonite is a term often used to describe clay minerals that are rich in montmorillonite, a mineral with a high specific surface area, swelling capacity, and affinity for water [17,18]. As a result of the excellent adsorbent properties of montmorillonite, it has been used as a pharmaceutical excipient in drug delivery systems [17]. Different modifications of bentonite with aluminum and iron polymeric precursors intercalated in the interlayer space [17], acid treatments [18], and pillaring with aluminum oxide and Al-lanthanum/ cerium mixed oxides [19] have been implemented for the adsorption of As(V), the anionic dye methyl orange, and ^{239}Pu , respectively; demonstrating the applicability of these materials for contaminant removal. Another type of modification of smectites is by thermal treatment, and this must be evaluated for the particular case of clay since, depending on the clay structure, such treatment can lead to changes that benefit the adsorption processes for a specific solute [20–22].

Bentonite heat treatment can affect swelling, cation exchange capacity, pore structure, surface acidity, and adsorption capacity [23,24]. Studies on the adsorption of caffeine on montmorillonite have established that caffeine can adsorb in the interlayer space and on the surface of the clay [25,26]. For example, Yamamoto et al. (2016) studied the adsorption of caffeine on heat-treated montmorillonite between 100 and 600 °C, finding that the maximum adsorption occurs with the material treated at 200 and 300 °C (0.51 mmol/g), while montmorillonite calcined at 600 °C removed approximately 20% of caffeine compared to montmorillonite treated at 100 °C [20]. For the analysis and modeling of adsorption processes with applications in water and wastewater treatment, response surface methodology (RSM) has been successfully used [27,28]. The statistical design of experiments and the RSM are helpful tools to analyze the effects of different factors or variables and their interactions on a process response within a given range and with a minimum number of tests [29].

Although the adsorption of caffeine on calcined montmorillonite has been studied under fixed conditions of adsorbent mass and solution volume (adding 10 g/L of adsorbent) [20], no research is available on the adsorption process of this pollutant on thermally modified bentonite, where experimental design, equilibrium, and kinetics are analyzed simultaneously. Knowledge of the optimal adsorption conditions, combined with the study of equilibrium and kinetics, helps to understand the interaction mechanisms between organic compounds such as caffeine and clay minerals (thermally modified) and provides information to design adsorption systems in water treatment.

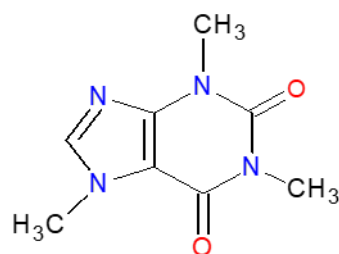
In this research, the adsorption of caffeine in aqueous solution using a heat-treated bentonite between 60 and 500 °C was studied. Changes in the structure and texture of thermally modified bentonite were analyzed using various characterization techniques such as XRF, XRD, FT-IR, thermal analysis (TGA–DSC), and N_2 physisorption at 77 K. First, the effect of the bentonite's heat treatment temperature on caffeine's adsorption capacity was analyzed under specific contact time, pH, and stirring speed conditions. Then, the optimal adsorption conditions were established using a central composite design (CCD) and RSM. Finally, studies of the adsorption isotherm, reuse of the adsorbent material, adsorption kinetics, and a possible mechanism of caffeine adsorption on thermally modified bentonite were performed. Understanding how thermal modification affects the adsorption properties of bentonite can lead to an understanding of the influence of temperature on the surface chemistry and adsorption capacity of this material.

2. Materials and Methods

2.1. Materials and Reagents

The raw clay for the adsorbent preparation was collected in an Armero-Guayabal (Colombia) mine, which Gea Minerales SAS exploited. The mineralogical and chemical composition of this bentonite has been reported previously [30].

The adsorbate used in this study was caffeine anhydrous (99%, LobaChemie Pvt. Ltd., Mumbai, India), whose structure and some properties are shown in Figure 1. NaOH and HCl were supplied by Merck KGaA (Darmstadt, Germany). The caffeine stock solution was prepared by accurately dissolving a weighed amount of this compound in distilled/deionized water.



Chemical formula: $C_8H_{10}N_4O_2$

Molar mass: 194.2 g/mol

IUPAC name: 1,3,7-trimethylpurine-2,6-dione

Melting point: 238 °C

Solubility in water: 21.6 g/L at 293 K

pKa: 8.3

Figure 1. Chemical structure and properties of caffeine [31,32].

2.2. Clay Modification and Characterization

The raw clay was dried at 60 °C for 36 h, ground in a mill, and passed through a 100-mesh sieve (149 μm). Purified clay was obtained by gravitational sedimentation, dispersing raw clay in deionized water (5 g/L) and collecting the supernatant dispersion of particles with a size of $\leq 50 \mu\text{m}$. Although conventionally, the separation of the clay fraction is performed for particles with a size of $\leq 2 \mu\text{m}$, in a study on the effect of aggregate size in Colombian bentonites, it was found that the size distribution measured by laser diffraction is similar for particle fractions with a size of ≤ 2 and 50 μm , finding particle sizes between 0.6 and 1.9 μm [33]. The clay fraction was subject to ionic exchange three times with 1.0 M NaCl solution, washed with distilled water to remove chloride ions (negative test with AgNO_3), dried at 60 °C, and ground and passed through a 100-mesh sieve (149 μm). This material was designated Na-Bent-60 and was characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TGA-DSC), N_2 adsorption-desorption, and point of zero charge (pH_{PZC}).

The Na-Bent-60 material was thermally modified at 200, 300, 400, and 500 °C temperatures, with a heating ramp of 1 °C/min and 2 h at the set temperature. The adsorbents obtained were named Na-Bent-200, Na-Bent-300, Na-Bent-400, and Na-Bent-500, respectively. The adsorbents were characterized by XRD, FT-IR, N_2 adsorption-desorption, and point of zero charge (pH_{PZC}).

XRF analysis was performed with a Philips Magix Pro PW2440. XRD patterns were acquired on a LabX Shimadzu XRD-6000 diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), step 0.02° and step time 1 s. The textural characterization of the materials was carried out by N_2 adsorption-desorption isotherm at 77 K (Micromeritics 3 Flex Sorptometer, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA) on samples previously degassed. Specific surface area (S_{BET}) was determined using the multipoint Brunauer-Emmett-Teller model [34,35]. The external surface areas (S_{Ext}), micropore volumes (V_{MP}), and micropore surface area (S_{MP}) were calculated from the t -plot model [36]. Total pore volume ($V_{0.99}$) was estimated for nitrogen uptake at a relative pressure of 0.99, along with the Gurvitch method [37]. The simultaneous thermal analyses (TGA/DSC) of the sodium bentonite (Na-Bent-60) were recorded in an SDT Q600 TA Instruments equipment, and the measurements were made at a heating rate of 10 °C/min under a flow of 20 cm^3/min of nitrogen gas from room temperature to 1000 °C. The addition solid method was used to determine the pH_{PZC} of samples [38,39].

2.3. Experimental Conditions for Adsorption

Batch adsorption experiments were conducted at ambient conditions (25 °C and atmospheric pressure of 77 kPa). For this purpose, 50 mL of caffeine solution of known concentration (20 mg/L) was placed into 100 mL Erlenmeyer flasks, and the initial pH was

adjusted with 0.1 M HCl and 0.1 M NaOH solutions. The pH was measured with a pH-meter Lab 850 (SI Analytics GmbH, Deutschland, Germany), which was previously calibrated. Then, the thermally modified bentonite adsorbent (100 mg) was added to the aqueous caffeine solution. The suspension was magnetically stirred at a constant speed (rpm) using a 5-position digital magnetic stirrer (RT 5, IKA, Darmstadt, Germany). The caffeine concentration was determined from aliquots (0.75 mL of sample filtered on 0.45 μm , millipore membrane), quantified from a previous calibration curve, obtained by UV-Vis spectrophotometry (Genesys 150, Thermo Scientific, Madison, WI, USA) at a wavelength (λ) of 273 nm. The removal efficiency was calculated from Equation (1):

$$\text{Removal (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

where C_0 and C_t represent the concentrations of caffeine in mg/L, at the initial of adsorption ($t = 0$) and at time t .

The temperature for the thermal treatment of Na-Bent was established from caffeine adsorption tests, where the effects of contact time and initial pH on the contaminant removal efficiency were analyzed. Once the adsorbent was selected, the effect of stirring speed was examined, as illustrated in Table 1.

Table 1. Experimental conditions for caffeine adsorption—Preliminary tests.

Contac Time (min)	pH	Thermal Treatment (°C)	Stirring Speed (rpm)
2–120	7.0	60–500	400
t selected	4.0–10.0	60–500	400
t selected	pH selected	T selected	400
t selected	pH selected	T selected	60–800
t selected	pH selected	T selected	Stirring speed selected

2.4. Experimental Design

From the adsorption tests described in Table 1, the thermal treatment temperature of the adsorbent was selected, as well as the initial pH of the caffeine solution and the contact time and stirring speed that guarantee equilibrium conditions in the process. The RSM based on a central composite design (CCD) was proposed for experimental design, considering adsorbent mass (X_1) and initial caffeine concentration (X_2) as variables. Design Expert 8.0 software (StatEase, Inc., Minneapolis, MN, USA) was used to design and analyze the experiments, where the response variable was caffeine removal efficiency (Equation (1)). The independent variables and their ranges are shown in Table 2.

Table 2. Experimental range and levels of the variables studied in the experimental design.

Variables	Coded and Non-Coded Levels				
	$-\alpha$ −1.1892	−1	0	+1	$+\alpha$ +1.1892
Adsorbent mass (mg), X_1	20.5	30	80	130	139.5
Initial caffeine concentration (mg/L), X_2	8.1	10	20	30	31.9
Terms CCD					
Replicas axial points					2
Replicas central points					2
Total tests					14

2.5. Adsorption Isotherm and Reuse Tests

Caffeine adsorption isotherm with the selected adsorbent was obtained at 25 °C, using initial caffeine concentrations ranging between 5 and 250 mg/L. The equilibrium adsorption capacity of caffeine was calculated using the following Equation (2):

$$q_e \text{ (mg/g)} = \frac{V \times (C_0 - C_e)}{m_{\text{ads}}} \times 100 \quad (2)$$

where C_0 and C_e are the initial and equilibrium concentrations of the caffeine in aqueous solution (mg/L), V is the volume of the solution (L), and m_{ads} is the mass of the adsorbent (g). The experimental data of the caffeine adsorption isotherm were fitted to the Langmuir, Freundlich, and Redlich-Peterson models [40-43].

The reusability of the selected adsorbent was studied by repeating the adsorption/desorption for several cycles. The adsorbent was regenerated by contact with an aqueous solution at pH = 12.0, subsequently washed with distilled-deionized water, and dried at 60 °C for 24 h.

2.6. Adsorption Kinetics and Mechanism

The adsorption kinetics for caffeine at three different concentrations and 25 °C were studied using the selected adsorbent. For the kinetic studies, the experimental data (adsorption capacity at time t in mg/g) were fitted to pseudo-first-order (PFO), pseudo-second-order (PSO), Elovich, and intraparticle diffusion (IPD) models [44], whose equations are shown in Table 3.

Table 3. Kinetic adsorption models [44].

Model	Equation	Units
PFO	$q(t) = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	k_1 (1/min) q_e (mg/g)
PSO	$q(t) = q_e[(k_2 q_e t)/(1 + k_2 q_e t)]$	k_2 (g/mg min) q_e (mg/g)
Elovich	$q(t) = (1/\beta) \ln(1 + \alpha\beta t)$	β (g/mg) α (mg/g min)
IPD	$q(t) = k_i \sqrt{t} + I$	k_i (mg/g min ^{0.5}) I (mg/g)

3. Results and Discussion

3.1. Adsorbent Characterization

The chemical compositions of raw clay, purified bentonite, and thermally modified bentonite at 400 °C are shown in Table 4. According to the diagram proposed by Sivrikaya et al. (2017), based on the composition of SiO₂ and Al₂O₃ + Fe₂O₃ for the classification of clay minerals [45], raw clay, Na-Bent-60, and Na-Bent-400 are in the montmorillonite zone. The chemical composition of the principal oxides in the analyzed samples is within the range established for the montmorillonites, except for Fe₂O₃. A particularity of the smectite deposits in the Armero-Guayabal (Colombia) is the reddish coloration due to the high Fe₂O₃ content [30]. After the ion exchange of the purified clay with the NaCl solution, the concentration of Na₂O in the bentonite increased, while those of CaO and MgO decreased.

The chemical composition of Na-Bent-60 and Na-Bent-400 are similar, as also reported by Vieira et al. (2010), who found that the chemical composition of bentonite from Brazil did not change after calcination, the main elements being preserved, such as silicon and aluminum, as well as the exchangeable cations [46].

Table 4. Chemical composition of raw clay and purified bentonite.

Oxide (wt.%)	Raw Clay	Na-Bent-60	Na-Bent-400	Montmorillonite *
SiO ₂	62.09	61.13	61.98	48.24–65.07
Al ₂ O ₃	17.73	17.23	17.89	14.73–24.54
Fe ₂ O ₃	9.57	8.93	8.98	0.07–6.87
CaO	3.67	1.80	1.99	0.06–3.74
MgO	2.99	2.44	2.48	1.64–7.38
K ₂ O	1.78	1.69	1.85	0.03–3.33
Na ₂ O	0.25	2.35	2.34	0.00–3.87
MnO	0.19	0.21	0.23	0.93–2.15

* Range of 40 montmorillonite samples [45].

The X-ray diffractograms for the raw clay and sodium bentonite subjected to the different thermal treatments are shown in Figure 2. According to the previous mineralogical characterization of this raw clay, the main component is montmorillonite accompanied by impurities of quartz, plagioclase feldspar, sillimanite and cristobalite [30]. The d_{001} reflection in the raw clay and Na-Bent-60 corresponds to a basal spacing of 15.4 Å, and during the thermal treatment, a change in this reflection is observed. The 001 reflection of bentonite decreases in intensity after heating from 60 to 200 °C, and the d_{001} value reduces from 15.4 to 14.9 Å due to the loss of adsorbed water on the external surfaces of the clay. After heating from 200 to 300 °C, the basal spacing decreases from 14.9 to 10.1 Å due to complete dehydration of the clay. The position of the 001 reflection does not change considerably between 300 and 500 °C, but the signal intensity becomes more pronounced with thermal treatment, suggesting greater structural organization in the clay. The dehydrated and partially dehydroxylated montmorillonite is referred to as meta-montmorillonite (Mt*), which shows a high crystalline degree based on the diffraction pattern [47]. The above XRD patterns are similar to those reported for bentonite (Ankara, Turkey) subjected to thermal treatment [24].

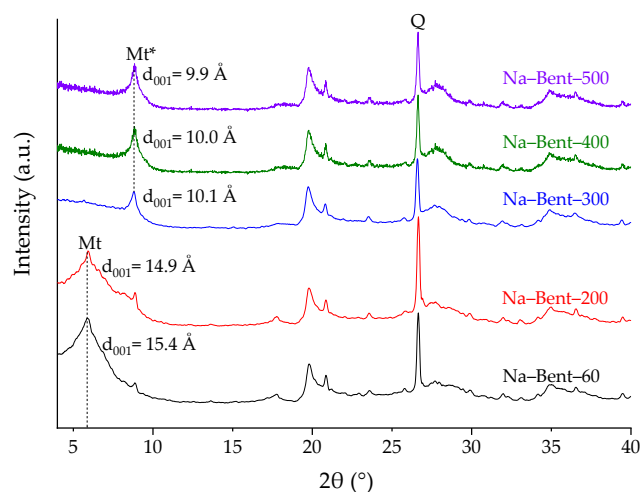


Figure 2. XRD patterns of sodium bentonite subjected to thermal treatment. Mt = Montmorillonite, Q = Quartz, Mt* = Meta-montmorillonite.

The FT-IR spectra of the heat-treated sodium bentonite are shown in Figure 3. The broad band centered near 3397 cm⁻¹ is due to -OH stretching for interlayer water [48]. The intensity of this signal decreases in bentonite with increasing treatment temperature. High-iron montmorillonites show a typical stretching of the -OH band for Al-OH at 3628 cm⁻¹, while those with low-iron content show a band at 3622 cm⁻¹ [30,49]. The absorption

peaks in the region of 1638 cm^{-1} are assigned to the $-\text{OH}-$ bending mode of adsorbed water [49], the intensity of which decreases with increasing treatment temperature. The peak at 1048 cm^{-1} in the spectrum for raw clay is attributed to the layered silicates Si-O (in-plane) stretching vibration [50]. The vibrations between 993 and 916 cm^{-1} correspond to Si-O and Al-Al-OH stretching and deformation, respectively [30].

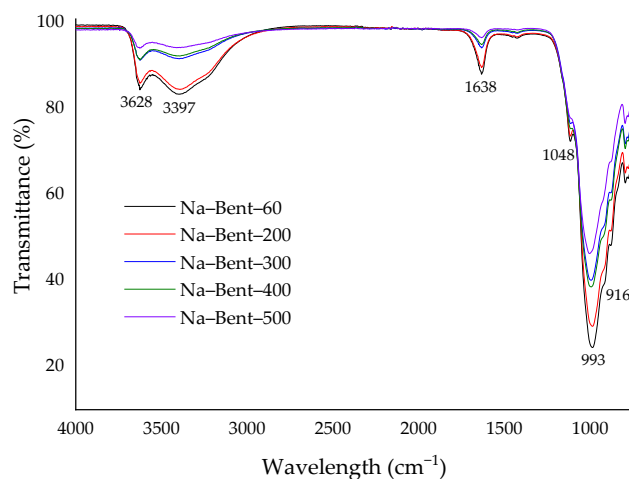


Figure 3. FT-IR spectra for sodium bentonite subjected to thermal treatment.

Thermogravimetric analysis (TGA) and derivative thermogravimetric (DTG) of Na-Bent-60 show that typical regions are associated with water loss and dehydroxylation (Figure 4a) [34]. The shape of the weight line suggests external surface water loss between 60 and $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ and hydration water loss between 110 and $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, with endothermic peaks at 60 and $132\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively. Dehydroxylation occurs between 410 – $713\text{ }^{\circ}\text{C}$, with an endothermic peak at $620\text{ }^{\circ}\text{C}$. From DSC analysis (Figure 4b), the endothermic peaks for dehydration and dehydroxylation are observed at 74 and $633\text{ }^{\circ}\text{C}$, followed by a small exothermic peak at $902\text{ }^{\circ}\text{C}$ due to the structural modification [35,47]. The total mass losses due to dehydration and dehydroxylation were 10.6% and 3.7% , respectively.

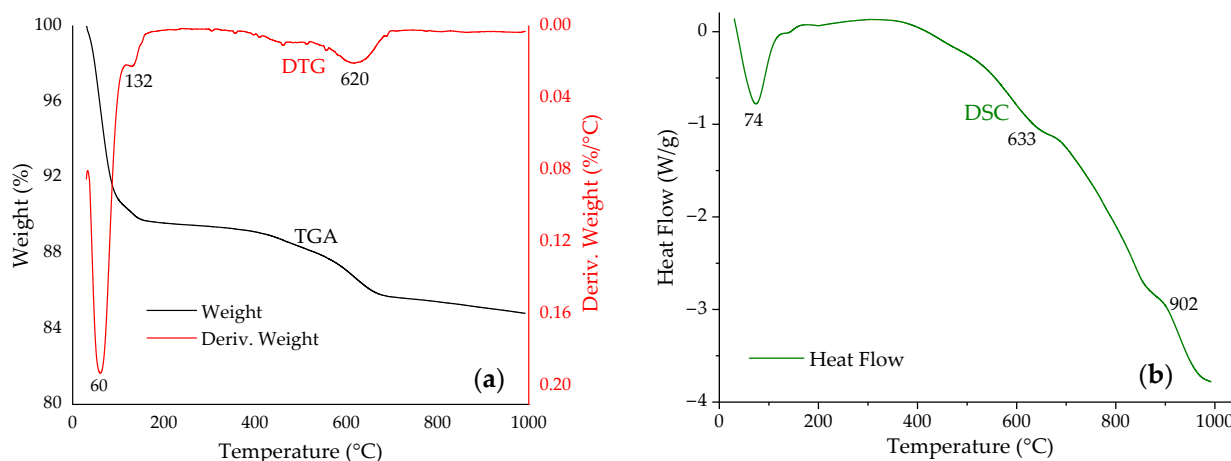


Figure 4. Thermal analysis for sodium bentonite. (a) TGA-DTG, and (b) DSC.

TGA analysis of sodium bentonite between 200 and $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ shows a mass loss of 0.18% . However, the XRD patterns of Na-Bent-200 and Na-Bent-300 are very different because bentonite treated at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ can quickly rehydrate with moisture in the air. For Na-Bent-300, the dehydrated cations present in the interlayer space could be rearranged because the acidity of the clay surface changes with heat treatment, and this material cannot rehydrate. According to Heller-Kallai (2006), upon heating, all clay minerals pass

through a temperature range in which they dehydrate to varying degrees. In the upper region of this temperature range, dehydration and the onset of dehydroxylation may overlap [20]. The above could explain the differences in the XRD patterns of the Na-Bent-200 and Na-Bent-300 samples, with minimal variation in the TGA analysis.

The N₂ adsorption-desorption isotherms for sodium bentonite subjected to thermal treatment are shown in Figure 5, while the calculated textural parameters are summarized in Table 5. According to the IUPAC classification, all isotherms are of type IV a with H3 hysteresis loops, characteristic of mesoporous materials with a small volume of micropores. The hysteresis loop of this type results from nonrigid aggregates of plate-like particles [51].

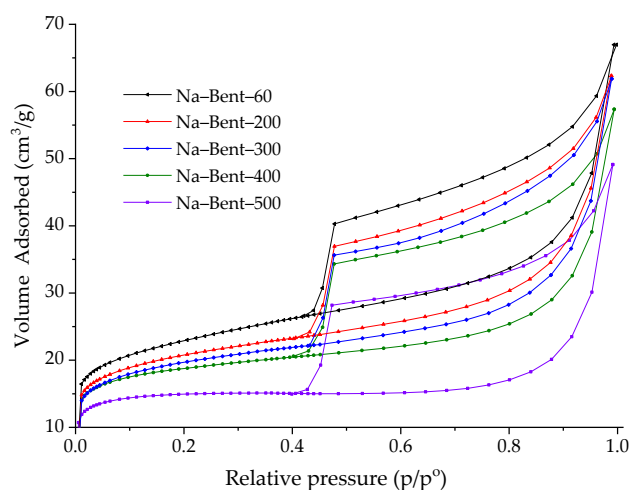


Figure 5. N₂ adsorption-desorption isotherms for sodium bentonite subjected to thermal treatment.

The heat treatment of bentonite results in a decrease in textural properties, obtaining materials with a lower specific surface area, microporous area and micropore volume. However, the mesoporous character of bentonite is preserved after heating, which is observable from the hysteresis loop between the adsorption and desorption isotherms [52]. According to the research conducted by Noyan et al. (2006), the heating of bentonite leads to a decrease in the specific surface area, with small changes observed until the beginning of dehydroxylation after which the changes become greater [24].

Table 5. Textural parameters and pHPZC for sodium bentonite subjected to thermal treatment.

Sample	S _{BET} m ² /g	S _{Ext} m ² /g	S _{μP} m ² /g	V _{μP} cm ³ /g	V _{0.99} cm ³ /g	pHPZC
Na-Bent-60	83.1	52.6	30.5	0.0121	0.0101	7.6
Na-Bent-200	77.8	48.3	29.5	0.0111	0.0967	8.3
Na-Bent-300	73.6	46.1	27.5	0.0106	0.0967	8.7
Na-Bent-400	66.7	40.4	26.3	0.0093	0.0886	8.8
Na-Bent-500	57.1	31.1	26.0	0.0071	0.0650	8.9

The point of zero charge values for sodium bentonite treated at 60, 200, 300, 400, and 500 °C is shown in Table 5. The increase in heating temperature increases the pHPZC value due to the dehydration and dehydroxylation of the clay. The number of acid sites and the acid strength of bentonite also change with increasing treatment temperature [24].

3.2. Experimental Conditions for Adsorption

The contact time analysis showed rapid caffeine adsorption on all the adsorbents studied, reaching equilibrium behavior after 60 min of contact time (Figure 6). For the

adsorbents thermally modified between 200 and 400 °C, at 10 min of contact time, caffeine removals above 76% are obtained. The caffeine removal efficiency varies with the heating temperature of the sodium bentonite, being higher for bentonite thermally treated at 400 °C and lower for that treated at 500 °C. The contact time in the following adsorption tests was 120 min, ensuring equilibrium conditions.

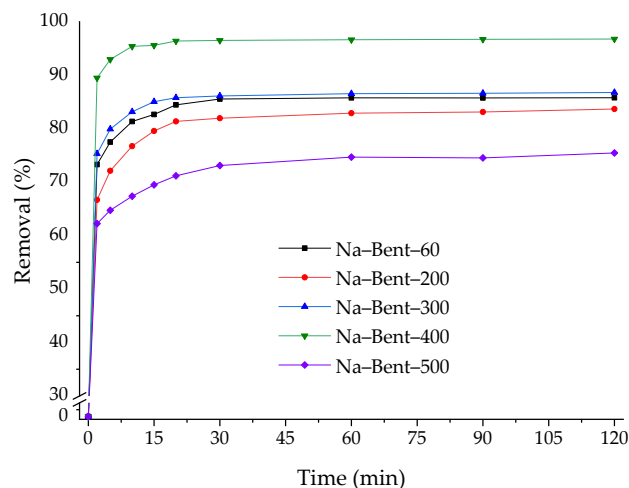


Figure 6. Effect of contact time on caffeine removal using sodium bentonite subjected to thermal treatment. Conditions: $C_0 = 20$ mg/L, initial pH = 7.0, stirring speed = 400 rpm and $m_{ads} = 100$ mg.

The effect of the initial pH on caffeine removal is shown in Figure 7. The highest caffeine removal was obtained for Na-Bent-400 at an initial pH of 4.0, while the lowest was found for Na-Bent-500 at an initial pH of 10.0. Although the initial pH in the adsorption tests was fixed at a specific value, the monitoring of this variable showed that upon addition of the adsorbent the pH changes rapidly and stabilizes after 10 min.

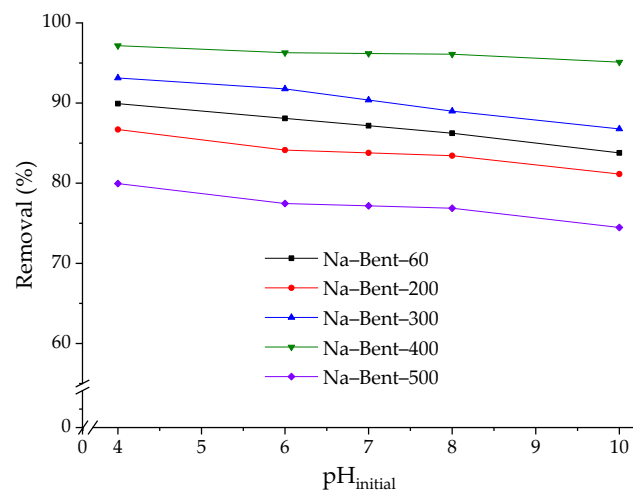


Figure 7. Effect of initial pH on caffeine removal using sodium bentonite subjected to thermal treatment. Conditions: $C_0 = 20$ mg/L, stirring speed = 400 rpm, contact time = 120 min, and $m_{ads} = 100$ mg.

In all caffeine adsorption tests, changes between the initial (caffeine solution, $pH_i = 6.8 \pm 0.1$) and final (caffeine solution + adsorbent) pH were presented as follows: Na-Bent-60 (7.9–8.3), Na-Bent-200 (7.4–8.1), Na-Bent-300 (7.7–8.1), Na-Bent-400 (7.3–8.0) and Na-Bent-500 (7.0–7.7). For the adsorbents analyzed in the initial pH range of 4.0 to 10.0, the final pH was between 7.0 and 8.3. The Na-Bent-400 material showed the minimum

dependence of caffeine removal on initial pH variation, which ranged from 95–97% over the pH range evaluated.

According to the results shown in Figures 6 and 7, the adsorbent with the highest efficiency in removing caffeine was Na–Bent–400. An initial pH of 8.0 was selected for the following adsorption tests, and this variable was stabilized at 7.9 ± 0.1 after 10 min of contact time.

The effect of stirring speed on caffeine removal is shown in Figure 8. Between 60 and 340 rpm, the caffeine removal efficiency increases with stirring speed; however, between 340 and 800 rpm, the caffeine removal efficiency remains constant. Stirring speeds higher than 340 rpm guarantee complete mixing conditions; therefore, 400 rpm was selected for the following adsorption tests.

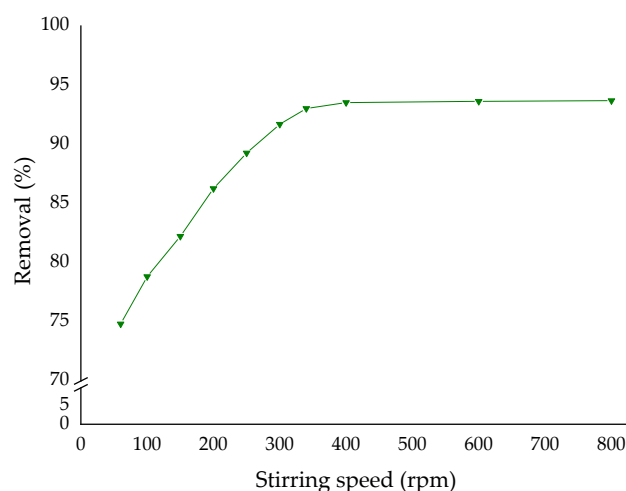


Figure 8. Effect of stirring speed on caffeine removal using Na–Bent–400. Conditions: $C_0 = 20$ mg/L, initial pH = 8.0, contact time = 120 min, and $m_{ads} = 100$ mg.

3.3. Experimental Design for Caffeine Adsorption

From the previously analyzed adsorption conditions, the bentonite treated at 400°C was selected as adsorbent material (Na–Bent–400) for the experimental design. A contact time of 120 min and a stirring speed of 400 rpm were used to guarantee equilibrium conditions. All the tests for the experimental design were carried out at an initial pH of 8.0. Experimental data on caffeine removal (Y) as a function of adsorbent mass (X_1) and initial caffeine concentration (X_2) were adjusted to a second-order polynomial equation to determine the coefficients of the response models as well as their significance [53]. For the two variables input under consideration, the response model is shown in Equation (3):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (3)$$

where Y is the predicted response (removal efficiency, %), β_0 , β_i , β_{ii} and β_{ij} are the regression coefficients for the intercept and the linear, quadratic and interaction coefficients, respectively; X_i and X_j are the coded levels for independent variables, and $k = 2$, i.e., the number of independent variables. Table 6 shows the coded and experimental values for the runs made in the experimental design together with the observed response.

Table 6. Coded and experimental values for the runs performed and the results obtained for the adsorption of caffeine on Na-Bent-400.

Run	Values				Result
	Coded		Experimental		Removal (%)
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	Y
1	−α	0	20.5	20.0	79.99
2	0	0	80.0	20.0	94.79
3	+1	−1	130.0	10.0	95.10
4	0	+α	80.0	31.9	94.38
5	0	+α	80.0	31.9	94.12
6	−1	−1	30.0	10.0	82.98
7	−α	0	20.5	20.0	80.60
8	0	−α	80.0	8.1	89.29
9	0	−α	80.0	8.1	91.70
10	+α	0	139.5	20.0	95.20
11	+1	+1	130.0	30.0	95.28
12	−1	+1	30.0	30.0	84.30
13	0	0	80.0	20.0	94.79
14	+α	0	139.5	20.0	95.20

The model fit was evaluated by the coefficients of determination (R^2 and adjusted R^2) and analysis of variance—ANOVA, which was applied to estimate the significance of the (Table 7). The model showed a p -value < 0.0001 , indicating that it was highly significant and could be used to predict the response function accurately. From the p -values shown in Table 7, the linear terms X_1 and X_2 and the quadratic term X_1^2 are significant in the model.

Table 7. Results of regression analysis for the adsorption of caffeine on Na-Bent-400.

Source	Sum of Squares	df ^a	Mean Square	F-Value	p -Value
Model	449.45	5	89.89	71.66	<0.0001 ^b
X_1	354.99	1	354.99	283.02	<0.0001 ^b
X_2	11.27	1	11.27	8.98	0.0171 ^b
$X_1 \times X_2$	0.32	1	0.32	0.26	0.6245 ^c
X_1^2	76.66	1	76.66	61.11	<0.0001 ^b
X_2^2	4.86	1	4.86	3.87	0.0846 ^c
Residual	10.03	8	1.25		
Lack of fit	6.91	3	2.30	3.69	0.0971 ^b
Pure Error	459.48	5	0.62		
R^2	0.9782				
Adjusted R^2	0.9645				

^a degree of freedom, ^b significant at 95% confidence interval, ^c non-significant at 95% confidence interval.

The second-order response function representing the relationship between the caffeine removal efficiency (%) and the independent variables is presented in Equation (4):

$$R(\%) = 65.96113 + 0.41239X_1 + 0.59379X_2 - 0.00057X_1X_2 - 0.0017483 \times 10^{-3}X_1^2 - 0.011004X_2^2 \quad (4)$$

where the first-order coefficients of the model show positive effects, while the quadratic coefficient has a negative effect. The R^2 and the adjusted R^2 for the model show that this

regression is statistically significant and that only 3.55% of the total variations are not explained by the model.

Figure 9 shows the 3D surface and 2D contour plots for the removal of caffeine as a function of independent variables. Caffeine removal increases with adsorbent mass (X_1) and caffeine concentration (X_2) until a maximum is reached. The maximum caffeine removal (96.54%) is achieved when $X_1 = 111.8$ mg and $X_2 = 21.8$ mg/L, with a desirability of 1.000.

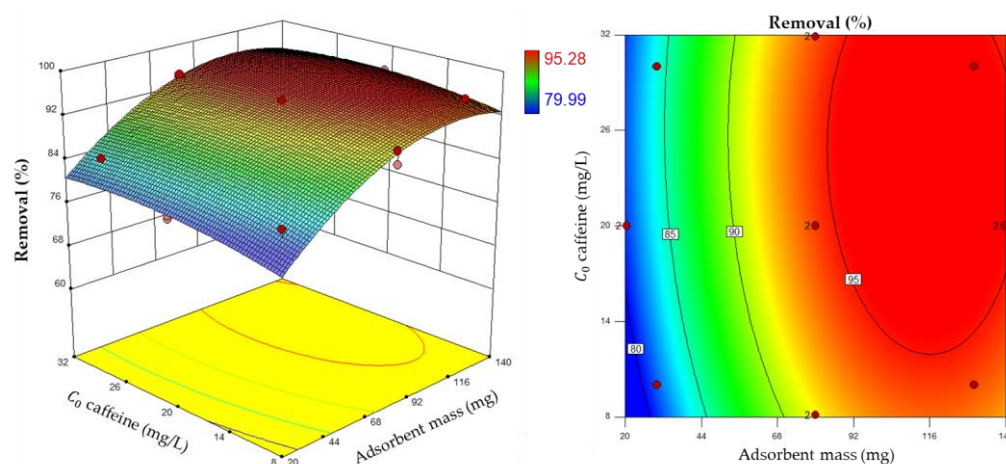


Figure 9. 3D surface and 2D contour plots for the removal of caffeine on Na-Bent-400. Conditions: pH = 8.0, stirring speed = 400 rpm, equilibrium time = 120 min.

The criteria established in the Design Expert® 8.0 software for optimization were to maximize caffeine removal and the variables X_1 and X_2 in the range studied. To validate the results obtained with the mathematical model presented in Equation (4), additional adsorption tests were performed under the same conditions under which the model was obtained (Table 8). The maximum difference between the experimental value and the one calculated with Equation (4) was 4.6%. Therefore, the model obtained can predict the system response with minimum variations. It is important to note that the RSM is sensitive to the experimental range within which the input variables are examined, and extrapolation beyond this range can lead to inaccurate predictions [54].

Table 8. Caffeine adsorption model validation on Na-Bent-400.

m_{ads} mg	C_0 mg/L	Removal (%)		Error %
		Experimental	Predicted	
80.0	15.0	91.64	93.51	1.87
100.0	20.0	93.48	96.05	0.42
111.8	21.8	94.77	96.54	1.77
120.0	25.0	91.97	96.53	4.56

3.4. Adsorption Isotherm and Reuse Tests

The adsorption isotherm at 25 °C was studied for initial caffeine concentrations between 5 and 250 mg/L, keeping the adsorbent mass constant at 100 mg. All equilibrium tests were performed at pH = 8.0, equilibrium time = 120 min, and stirring speed = 400 rpm. The experimental data of q_e vs. C_e were fitted to the Langmuir, Freundlich, and Redlich-Peterson models (Figure 10), and their parameters (Table 9) were obtained by non-linear regression.

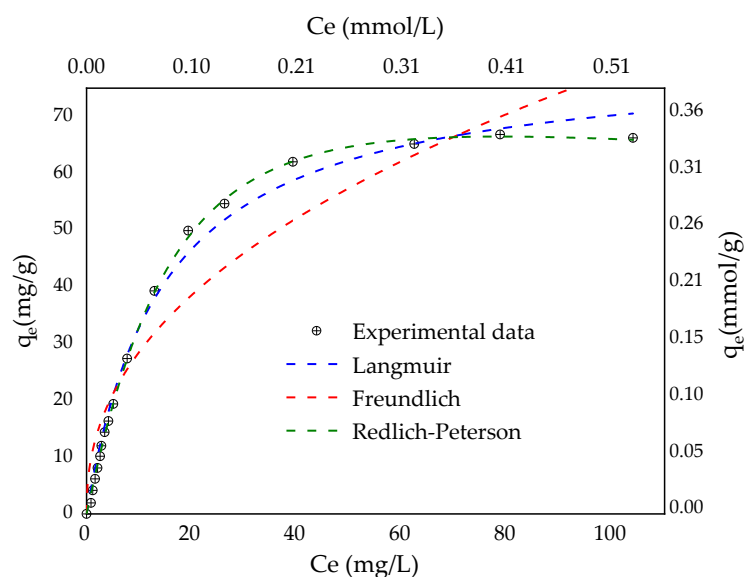


Figure 10. Experimental isotherm (symbols) and models fit (dashed lines) for the equilibrium adsorption of caffeine on Na-Bent-400 at 25 °C. Conditions: pH = 8.0, stirring speed = 400 rpm, equilibrium time = 120 min.

The experimental data for the isotherms adjusts to a concave shape, corresponding to an L-type isotherm according to Giles' classification. This type of isotherm suggests a progressive saturation of the solid phase [55]. The three-parameter Redlich-Peterson model shows the best fit ($R^2 > 0.998$). This equation corrects the inaccuracies of the two-parameter Langmuir and Freundlich isotherm equations in some adsorption systems, where the adsorption mechanism is complex and does not follow that of an ideal monolayer. Also, the Redlich-Peterson model represents the adsorption equilibrium over a wide range of adsorbate concentrations, which is applicable in homogeneous and heterogeneous systems [56].

Table 9. Parameters for the adsorption isotherm models for caffeine removal on Na-Bent-400.

Model	Equation	Parameters
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$K_L = 0.069 \pm 0.005$ L/mg $q_{\max} = 80.33 \pm 2.11$ mg/g $q_{\max} = 0.41 \pm 0.01$ mmol/g $R^2 = 0.991$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$K_F = 10.469 \pm 1.780$ (mg/g) (L/mg) $^{1/n}$ $n = 2.30 \pm 0.23$ $R^2 = 0.912$
Redlich-Peterson	$q_e = K_{RP} \frac{C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^{\beta_{RP}}}$	$K_{RP} = 4.356 \pm 0.104$ L/g $\alpha_{RP} = 0.018 \pm 0.002$ (L/mg) $^{\beta_{RP}}$ $\beta_{RP} = 1.241 \pm 0.023$ $R^2 = 0.999$

The maximum adsorption capacity of caffeine obtained with the Langmuir isotherm (80.3 mg/g) is similar to that reported for montmorillonite calcined at 200 °C [24] and lower than that obtained with activated carbons [57-59]. However, activated carbon is on average, 20 times more expensive than natural clays [60]. Although the thermal modification of Na-Bent-400 involves calcination at 400 °C, the energy costs of this treatment are lower than those of other treatments such as pillaring. Hence, the adsorbent is considered low-cost.

The characteristic of the Langmuir isotherm can also be expressed using a dimensionless constant called separation factor (R_L) [42], which is given by the Equation (5):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_i} \quad (4)$$

where K_L is the Langmuir constant (L/mg), C_i is the initial caffeine concentration in the solution (mg/L), and R_L value indicates the isotherm type, whether it is unfavorable ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$), or irreversible ($R_L = 0$). The R_L values at 25 °C varied between 0.055–0.743, indicating the favorable nature of caffeine adsorption on Na-Bent-400.

The initial caffeine concentration for the adsorption and reuse tests was 20 mg/L, and the adsorbent load was 2 g/L. Caffeine desorption was performed by putting the caffeine-saturated adsorbent in an aqueous solution at pH = 12.0 (obtained by adding 0.1 M NaOH) and maintaining constant agitation at 400 rpm for 60 min. After 4 adsorption/desorption cycles, the removal of caffeine by the regenerated adsorbent went from 95.97% to 74.27% (Figure 11). With two cycles of adsorbent regeneration, 80% of the capacity of the Na-Bent-400 material for caffeine adsorption was retained, which could reduce the costs of the adsorption process.

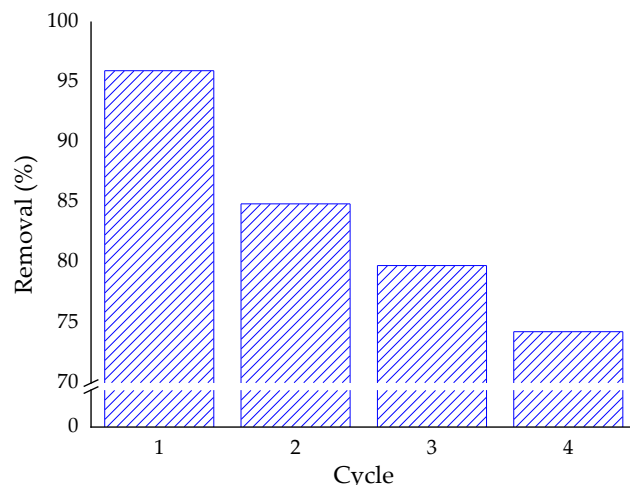


Figure 11. Adsorbent reuse results. Conditions: $C_0 = 20$ mg/L, adsorption/desorption pH = 8.0/12.0, and stirring speed = 400 rpm.

3.5. Adsorption Kinetic and Proposed Mechanism for the Adsorption of Caffeine

The q_t data as a function of time (t) at concentrations of 10, 22, and 30 mg/L were fitted to the PFO, PSO, Elovich, and IPD models (Figure 12). The fit parameters of the kinetic data to the different models are summarized in Table 10.

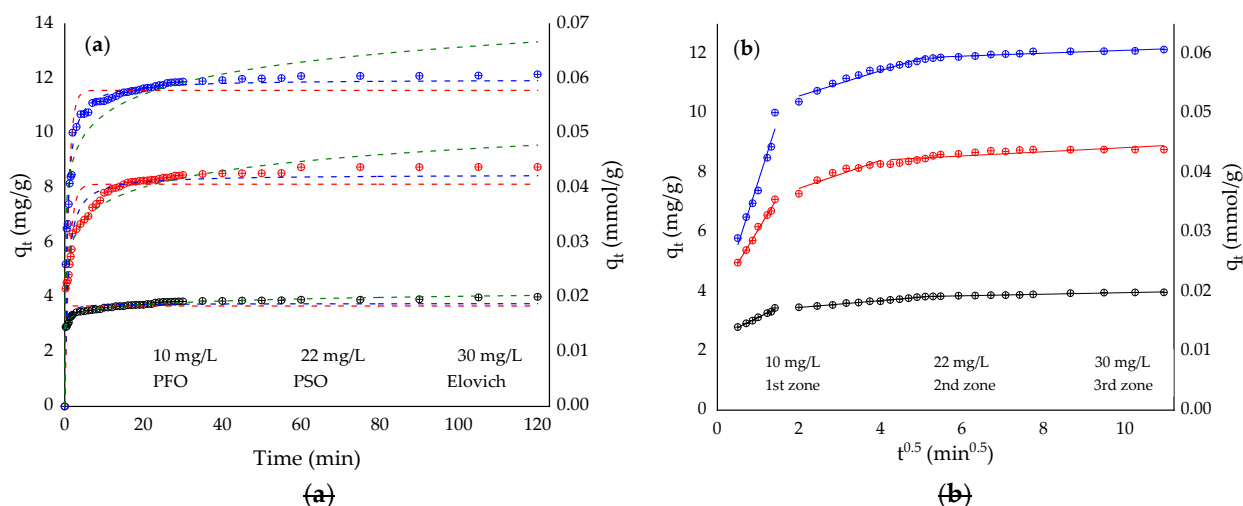


Figure 12. Caffeine adsorption kinetic at 25 °C. (a) PFO (pseudo-first-order), PSO (pseudo-second-order), and Elovich models, (b) Three-region data fit with the IPD (intraparticle diffusion) model. Conditions: pH = 8.0 and stirring speed = 400 rpm.

The pseudo-second-order and Elovich kinetic models fitted the experimental data well (Figure 12a), with R^2 values between 0.950 and 0.994 for the three concentrations studied. For a contact time of 30 min, between 96 and 98% of the initial caffeine was adsorbed. The good fit of the pseudo-second-order model indicates that the adsorption process is initially fast. As it approaches its final step (slow), the kinetic curve asymptotically approaches equilibrium, possibly due to diffusion in the smaller pores [61,62]. This study's pseudo-second-order rate constants (k_2) depend on the initial concentration (C_0), and k_2 decreases from 0.182 to 0.018 g/mg min when C_0 is increased from 10 to 30 mg/L, suggesting longer times are required to reach equilibrium. The good fit of the kinetic data to the Elovich model ($R^2 < 0.950$) suggests that the adsorbent surface is heterogeneous and has different activation energies [44].

According to the k_i values obtained with the IPD model for the three linear zones, the first zone ($t < 4$ min) associated with the adsorption on the external surface of the clay (film diffusion) is the step that controls the adsorption of caffeine on Na-Bent-400, followed by intraparticle diffusion.

Table 10. Parameters for the adsorption kinetic models for caffeine removal on Na-Bent-400.

Model	Parameters	C_0 (mg/L)		
		10	20	30
PFO	k_1 (1/min)	4.01±0.56	0.92±0.1	1.08±0.07
	q_e (mg/g)	3.68±0.04	8.13±0.12	11.59±0.10
	q_e (mmol/kg)	18.95±0.21	41.86±0.62	59.68±0.51
	R^2	0.851	0.835	0.925
PSO	k_2 (g/mg min)	1.86±0.22	0.18±0.02	0.16±0.01
	q_e (mg/g)	3.76±0.02	8.49±0.08	11.97±0.06
	q_e (mmol/kg)	19.36±0.10	43.72±0.41	61.64±0.31
	R^2	0.942	0.938	0.982
Elovich	$\alpha \times 10^5$ (mg/g min)	4.13×10 ⁶ ±1.83 ×10 ⁶	486.54±150.18	2271.94±1256.11
	β (g/mg)	5.33±0.13	1.16±0.04	0.93±0.06
	R^2	0.995	0.964	0.928
IPD	k_i (mg/g min ^{-0.5})	0.68±0.03	2.27±0.10	4.30±0.40
	I (mg/g)	2.45±0.31	3.81±0.10	3.41±0.42
	I (mmol/kg)	12.62±1.60	19.62±0.51	17.56±2.16
	R^2	0.991	0.991	0.958

	0.17±0.01	0.47±0.08	0.43±0.03
IPD	3.23±0.01	6.53±0.24	9.74±0.11
Linear zone 2	16.63±0.05	33.63±1.24	50.15±0.57
	0.991	0.888	0.957
	0.03±0.01	0.071±0,01	0.05±0.01
IPD	3.69±0.01	8.15±0.08	11.64±0.04
Linear zone 3	19.00±0.05	41.97±0.41	59.94±0.21
	0.965	0.705	0.997

Figure 12b shows the model of IPD fitted to the obtained data for the initial concentrations of 10, 22 and 30 mg/L, where three linear zones can be observed. The existence of three zones suggests that adsorption occurs in different steps and that intraparticle diffusion is present [63-65]. The adsorption capacity of the first linear zone ($t < 4$ min) increases rapidly due to instantaneous or external surface adsorption driven by film diffusion. In the second zone ($4 \text{ min} < t < 26$ min), gradual adsorption occurs, where intraparticle diffusion is the limiting step for the decrease in adsorption. In the third stage ($28 \text{ min} < t < 120$ min), equilibrium is reached as intraparticle diffusion slows due to the reduction of the caffeine concentration gradient between the solution and bentonite surface.

Several adsorption mechanisms, including π - π , dipole-dipole, hydrogen bonding, nucleophilic interaction, and electrostatic interactions, have been suggested in removing caffeine from various adsorbents [31,66,67]. Although partial ionization of caffeine to cation and anion forms may occur, electrochemical studies have found that the neutral form of caffeine was predominant in the pH range of 5.5 to 9.0 [68]. After the caffeine adsorption on Na-Bent-400, an XRD analysis was performed on the adsorbent. No changes were observed in the d_{001} reflection of the material suggesting that caffeine was not adsorbed in the interlayer space of the clay, unlike what has been established for unmodified montmorillonite where a broadening of this reflection has been detected [69]. The adsorption of caffeine most likely occurs on the Na-Bent-400 surface, specifically on the faces and edges of the clay layer, by the formation of H-bonds between the hydrogen bond acceptors of the caffeine molecule and the silanol and aluminol groups of the adsorbent (Figure 13). Yamamoto et al. (2019) studied the interaction of caffeine with montmorillonite and found that more than 80% of the $\equiv \text{Si-OH}$ groups of the clay were involved in caffeine adsorption. Furthermore, it was suggested that the N atom of the imidazole ring interacted with the Si-OH of montmorillonite and the O atoms of siloxane [26].

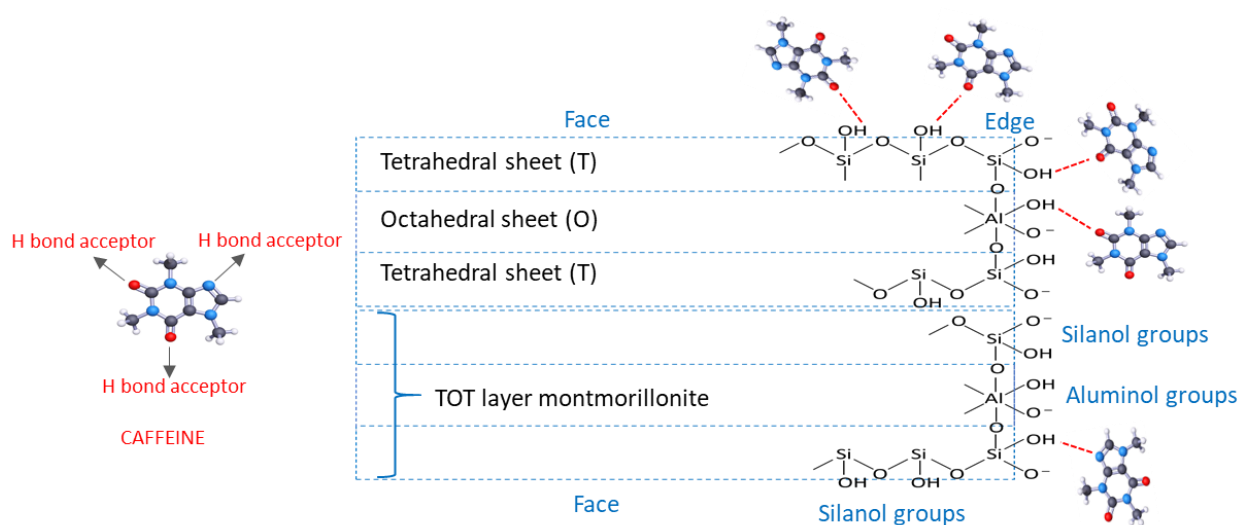


Figure 13. Proposed mechanism for caffeine adsorption on Na-Bent-400.

4. Conclusions

The heat treatment of bentonite affects the physicochemical properties of the clay. Increasing the bentonite treatment temperature initially leads to dehydration and partial dehydroxylation of the clay, which is reflected in decreased basal spacing and specific surface area.

Sodium bentonite treated at 400 °C was an efficient adsorbent for caffeine removal. The effect of the amount of adsorbent (Na-Bent-400) and the initial concentration of caffeine on the adsorption of this compound was optimized using response surface methodology. The error between the predicted and experimental results for caffeine removal is less than 4.6%, showing that the testing results agree with those predicted from the second-order polynomial equation. The maximum caffeine removal (96.54%) was achieved with an adsorbent mass of 111.8 mg for a caffeine concentration of 21.8 mg/L. Under equilibrium conditions (initial pH = 8.0, stirring speed = 400 rpm, contact time = 120 min), the maximum adsorption capacity of caffeine obtained with the Langmuir model was 80.3 ± 2.1 mg/g (0.41 ± 0.01 mmol/g) at 25 °C.

The existence of three zones in the intraparticle diffusion (IPD) model indicates that adsorption occurs in different steps: diffusion of caffeine on the external surface of the Na-Bent-400, intraparticle diffusion, and an equilibrium stage. According to the k_i values obtained in each stage for the three concentrations studied, in the first zone ($t < 4$ min) the caffeine adsorption capacity increases rapidly due to instantaneous or external surface adsorption driven by film diffusion, and this is the step that controls adsorption, followed by intraparticle diffusion.

The Na-Bent-400 adsorbent can be easily regenerated and reused for three cycles of caffeine adsorption. Bentonite heat-treated at 400 °C is a potential adsorbent for the removal of caffeine in an aqueous solution, and adsorption can occur by the formation of H-bonding between the adsorbate and the silanol ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) and aluminol ($\equiv\text{Al}-\text{OH}$) groups formed by partial dehydroxylation of the clay.

Author Contributions: Conceptualization, J.A.Q.-J., J.I.C. and N.R.S.-G.; methodology, J.A.Q.-J., J.I.C. and N.R.S.-G.; validation, J.A.Q.-J., J.I.C. and N.R.S.-G.; formal analysis, J.A.Q.-J., J.I.C. and N.R.S.-G.; investigation, J.A.Q.-J. and N.R.S.-G.; writing—original draft preparation, J.A.Q.-J., J.I.C. and N.R.S.-G.; writing—review and editing, N.R.S.-G.; project administration, N.R.S.-G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was partially funded by Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales (Hermes project code 50752) and Colciencias, grant number Convocation 785-2017.

Data Availability Statement: The data supporting this study's findings are included within the article (Tables and Figures) and available from the corresponding author upon reasonable request.

Acknowledgments: The authors thank the "Laboratorio de Físicoquímica Avanzada" of the Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales for the experimental support for this research and Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación through the announcement 785 of 2017 National Doctorates.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Naidu, R.; Jit, J.; Kennedy, B.; Arias, V. Emerging contaminant uncertainties and policy: The chicken or the egg conundrum. *Chemosphere* **2016**, *154*, 385–390.
2. Álvarez, S.; Rodríguez, A.; Ovejero, G.; Gómez, J.M.; García, J. Removal of caffeine from pharmaceutical wastewater by adsorption: Influence of NOM, textural and chemical properties of the adsorbent. *Environ. Technol.* **2016**, *37*, 1618–1630.
3. Yargeau, V.; Lopata, A.; Metcalfe, C. Pharmaceuticals in the Yamaska River, Quebec, Canada. *Water Qual. Res. J. Can.* **2007**, *42*, 231–239.
4. Buerge, I.J.; Poiger, T.; Muller, M.; Buser, H.R. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 691–700.
5. Rigueto, C.; Nazari, M.; De Souza, C.; Cadore, J.; Brião, V.; Piccin, J. Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: An overview of opportunities and challenges. *J. Water Process Eng.* **2020**, *35*, 101231.

6. Lin, T.; Yu, S.; Chen, W. Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China. *Chemosphere* **2016**, *152*, 1–9.
7. Mena, E.; Rey, A.; Beltrán, F.J. TiO₂ photocatalytic oxidation of a mixture of emerging contaminants: A kinetic study independent of radiation absorption based on the direct-indirect model. *Chem. Eng. J.* **2018**, *339*, 369–380.
8. Li, L.; Gong, L.; Wang, Y.X.; Liu, Q.; Zhang, J.; Mu, Y.; Yu, H.Q. Removal of halogenated emerging contaminants from water by nitrogen-doped graphene decorated with palladium nanoparticles: Experimental investigation and theoretical analysis. *Water Res.* **2016**, *98*, 235–241.
9. Dordio, A.; Miranda, S.; Ramalho, J.P.; Carvalho, A.P. Mechanisms of removal of three widespread pharmaceuticals by two clay materials. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *323*, 575–583.
10. Marcal, L.; de Faria, E.H.; Nassar, E.J.; Trujillano, R.; Martin, N.; Vicente, M.A.; Rives, V.; Gil, A.; Korili, S.A.; Ciuffi, K.J. Organically modified saponites: SAXS study of swelling and application in caffeine removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 10853–10862.
11. Quintero-Jaramillo, J.A.; Carrero-Mantilla, J.I.; Sanabria-González, N.R. A review of caffeine adsorption studies onto various types of adsorbents. *Sci. World J.* **2021**, *2021*, 9998924.
12. Bergaya, F.; Lagaly, G. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In *Developments in Clay Science. Handbook of Clay Science*, Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2006; Volume 1, pp. 1–18, Chapter 1.
13. Odom, I.E. Smectite clay minerals: Properties and uses. *Phil. Trans. R. Soc. Land. A* **1984**, *311*, 391–409. Murray, H.H. Bentonite Applications. In *Developments in Clay Science. Applied Clay Mineralogy*; Murray, H.H., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2006; Volume 2, pp. 111–130, Chapter 6.
14. Murray, H.H. Chapter 6. Bentonite Applications. In *Developments in Clay Science. Applied Clay Mineralogy*, Murray, H.H., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2006; Vol. 2, pp. 111–130.
15. Ewis, D.; Ba-Abbad, M.M.; Benamor, A.; El-Naas, M.H. Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review. *Appl. Clay Sci.* **2022**, *229*, 106686.
16. França, D.B.; Oliveira, L.S.; Filho, F.G.N.; Filho, E.C.S.; Osajima, J.A.; Jaber, M.; Fonseca, M.G. The versatility of montmorillonite in water remediation using adsorption: Current studies and challenges in drug removal. *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 107341.
17. My Linh, N.L.; Hoang Van, D.; Duong, T.; Tinh, M.X.; Quang Khieu, D. Adsorption of arsenate from aqueous solution onto modified Vietnamese bentonite. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2019**, *2019*, 2710926.
18. Fernandes, J.V.; Rodrigues, A.M.; Menezes, R.R.; Neves, G.d.A. Adsorption of anionic dye on the acid-functionalized bentonite. *Materials* **2020**, *13*, 3600.
19. Leng, Y.; Li, Q.; Tian, Q.; Chen, X.; Almásy, L.; Liu, Y.; Sun, G.; Tuo, X.; Yan, M.; Henderson, M.J. (Ce-Al)-oxide pillared bentonite: A high affinity sorbent for plutonium. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *352*, 121–129.
20. Heller-Kallai, L. Thermally Modified Clay Minerals. In *Developments in Clay Science*; Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2006; Volume 1, pp. 289–308. Chapter 7.2.
21. Noyan, H.; Önal, M.; Sarikaya, Y. The effect of heating on the surface area, porosity and surface acidity of a bentonite. *Clay Miner.* **2006**, *54*, 375–381.
22. Yamamoto, K.; Shiono, T.; Yoshimura, R.; Matsui, Y.; Yoneda, M. Influence of hydrophilicity on adsorption of caffeine onto montmorillonite. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2018**, *36*, 967–981.
23. Yamamoto, K.; Shiono, T.; Matsui, Y.; Yoneda, M. Interaction of caffeine with montmorillonite. *Part. Sci. Technol.* **2019**, *37*, 325–332.
24. Yamamoto, K.; Shiono, T.; Matsui, Y.; Yoneda, M. Changes the structure and caffeine adsorption property of calcined montmorillonite. *Int. J. Geomate.* **2016**, *11*, 2301–2306.
25. Pradas, E.G.; Sánchez, M.V.; Cruz, F.C.; Viciano, M.S.; Pérez, M.F. Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1994**, *59*, 289–295.
26. Padilla, E.; Medellín, N.; Robledo, A. Comparative study of the effect of structural arrangement of clays in the thermal activation: Evaluation of their adsorption capacity to remove Cd(II). *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 103850.
27. Iamsaard, K.; Weng, C.-H.; Tzeng, J.-H.; Anotai, J.; Jacobson, A.R.; Lin, Y.-T. Systematic optimization of biochars derived from corn wastes, pineapple leaf, and sugarcane bagasse for Cu(II) adsorption through response surface methodology. *Bioresour. Technol.* **2023**, *382*, 129131.
28. Ni'mah, Y.L.; Subandi, A.P.K.; Suprpto, S. The application of silica gel synthesized from chemical bottle waste for zinc (II) adsorption using Response Surface Methodology (RSM). *Heliyon* **2022**, *8*, e11997.
29. Homem, V.; Alves, A.; Santos, L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 6272–6280.
30. Macías-Quiroga, I.F.; Giraldo-Gómez, G.I.; Sanabria-González, N.R. Characterization of colombian clay and its potential use as adsorbent. *Sci. World J.* **2018**, *2018*, 5969178.
31. Januário, E.F.D.; Vidovix, T.B.; Ribeiro, A.C.; da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte, E.; Bergamasco, R.; Vieira, A.M.S. Evaluation of hydrochar from peach stones for caffeine removal from aqueous medium and treatment of a synthetic mixture. *Environ. Technol.* **2022**. <https://doi.org/10.1080/09593330.2022.2138786>.
32. Couto Jr, O.M.; Matos, I.; da Fonseca, I.M.; Arroyo, P.A.; da Silva, E.A.; de Barros, M.A.S.D. Effect of solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons. *Can. J. Chem. Eng.* **2015**, *93*, 68–77.

33. Álvarez, A.; Moreno, S.; Molina, R.; Ivanova, S.; Centeno, M.A.; Odriozola, J.A. Gold supported on pillared clays for CO oxidation reaction: Effect of the clay aggregate size. *Appl. Clay Sci.* **2012**, *69*, 22–29.
34. Önal, M.; Sarıkaya, Y. Thermal behavior of a bentonite. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *90*, 167–172.
35. Damonte, M.; Sánchez, R.; dos Santos Afonso, M. Some aspects of the glyphosate adsorption on montmorillonite and its calcined form. *Appl. Clay Sci.* **2007**, *36*, 86–94.
36. Gil, A.; Korili, S.; Vicente, M. Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2008**, *50*, 153–221.
37. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today* **1998**, *41*, 207–219.
38. Guechi, E.-K.; Hamdaoui, O. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by potato (*Solanum tuberosum*) peel: Equilibrium modelling, kinetic, and thermodynamic studies. *Desalin. Water Treat.* **2016**, *57*, 10270–10285.
39. Balistrieri, L.; Murray, J.W. The surface chemistry of goethite (αFeOOH) in major ion seawater. *Am. J. Sci.* **1981**, *281*, 788–806.
40. Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 2221–2295.
41. Freundlich, H.M.F. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* **1906**, *57*, 385–471.
42. Foo, K.Y.; Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156*, 2–10.
43. Redlich, O.; Peterson, D.L. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1024–1024.
44. Tan, K.L.; Hameed, B.H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **2017**, *74*, 25–48.
45. Sivrikaya, O.; Uzal, B.; Ozturk, Y. Practical charts to identify the predominant clay mineral based on oxide composition of clayey soils. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *135*, 532–537.
46. Vieira, M.; Neto, A.A.; Gimenes, M.; Da Silva, M. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *177*, 362–371.
47. Andrini, L.; Toja, R.M.; Gauna, M.R.; Conconi, M.S.; Requejo, F.G.; Rendtorff, N. Extended and local structural characterization of a natural and 800 C fired Na-montmorillonite–Patagonian bentonite by XRD and Al/Si XANES. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *137*, 233–240.
48. Patel, H.A.; Somani, R.S.; Bajaj, H.C.; Jasra, R.V.J. Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment. *Bull. Mater. Sci.* **2006**, *29*, 133–145.
49. Russell, J.D.; Fraser, A.R. Infrared Methods. In *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*; Wilson, M.J., Ed.; Springer Dordrecht: London, UK, 1995; Volume 30, pp. 11–67.
50. Fil, B.A.; Özmetin, C.; Korkmaz, M. Characterization and electrokinetic properties of montmorillonite. *Bulg. Chem. Commun.* **2014**, *46*, 258–263.
51. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
52. Orolínová, Z.; Mockovčiaková, A.; Dolinská, S.; Briančin, J. Effect of thermal treatment on the bentonite properties. *Arh. Teh. Nauke.* **2012**, *7*, 49–56.
53. Karimifard, S.; Alavi Moghaddam, M. Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review. *Sci. Total Environ.* **2018**, *640–641*, 772–797.
54. Veza, I.; Spraggon, M.; Fattah, I.M.R.; Idris, M. Response surface methodology (RSM) for optimizing engine performance and emissions fueled with biofuel: Review of RSM for sustainability energy transition. *Results Eng.* **2023**, *18*, 101213.
55. Limousin, G.; Gaudet, J.-P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthes, V.; Krimissa, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *J. Appl. Geochem.* **2007**, *22*, 249–275.
56. Al-Ghouti, M.A.; Da’ana, D.A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *393*, 122383.
57. Galhetas, M.; Mestre, A.S.; Pinto, M.L.; Gulyurtlu, I.; Lopes, H.; Carvalho, A.P. Chars from gasification of coal and pine activated with K_2CO_3 : Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions. *J. Colloid. Interface Sci.* **2014**, *433*, 94–103.
58. Luján, M.J.; Iborra, M.I.; Mendoza, J.A.; Alcaina, M.I. Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant. *J. Clean. Prod.* **2019**, *238*, 117866.
59. Portinho, R.; Zanella, O.; Féris, L. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. *J. Environ. Manage.* **2017**, *202*, 178–187.
60. Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *177*, 70–80.
61. Oliveira, M.; Da Silva, M.; Vieira, M. Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified verde-lodo bentonite. *Appl. Clay Sci.* **2019**, *168*, 366–373.
62. Simonin, J.-P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chem. Eng. J.* **2016**, *300*, 254–263.
63. do Nascimento, D.C.; da Silva, M.G.C.; Vieira, M.G.A. Adsorption of propranolol hydrochloride from aqueous solutions onto thermally treated bentonite clay: A complete batch system evaluation. *J. Mol. Liq.* **2021**, *337*, 116442.
64. El-Khaiary, M.I.; Malash, G.F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy* **2011**, *105*, 314–320.

65. Tran, H.N.; You, S.-J.; Hosseini-Bandegharai, A.; Chao, H.-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res.* **2017**, *120*, 88–116.
66. Keerthanan, S.; Bhatnagar, A.; Mahatantila, K.; Jayasinghe, C.; Ok, Y.S.; Vithanage, M. Engineered tea-waste biochar for the removal of caffeine, a model compound in pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), from aqueous media. *Environ. Technol. Innov.* **2020**, *19*, 100847.
67. Bachmann, S.A.L.; Calvete, T.; Féris, L.A. Caffeine removal from aqueous media by adsorption: An overview of adsorbents evolution and the kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Sci. Total. Environ.* **2021**, *767*, 144229.
68. Švorc, L. Determination of caffeine: A comprehensive review on electrochemical methods. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 5755–5773.
69. Sakuma, H.; Tamura, K.; Hashi, K.; Kamon, M. Caffeine adsorption on natural and synthetic smectite clays: Adsorption mechanism and effect of interlayer cation valence. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 25369–25381.

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

BIOETHANOL

Biochemistry and
Biotechnological Advances



Ayerim Y. Hernández Almanza | Nagamani Balagurusamy
Héctor Ruiz Leza | Cristóbal N. Aguilar
Editors



CRC Press
Taylor & Francis Group

APPLE ACADEMIC PRESS

BIOETHANOL

Biochemistry and Biotechnological Advances



Taylor & Francis

Taylor & Francis Group

<http://taylorandfrancis.com>

BIOETHANOL

Biochemistry and Biotechnological Advances

Edited by

Ayerim Y. Hernández Almanza, PhD

Nagamani Balagurusamy, PhD

Héctor Ruiz Leza, PhD

Cristóbal N. Aguilar, PhD



First edition published 2023

Apple Academic Press Inc.
1265 Goldenrod Circle, NE,
Palm Bay, FL 32905 USA
4164 Lakeshore Road, Burlington,
ON, L7L 1A4 Canada

CRC Press
6000 Broken Sound Parkway NW,
Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742 USA
4 Park Square, Milton Park,
Abingdon, Oxon, OX14 4RN UK

© 2023 by Apple Academic Press, Inc.

Apple Academic Press exclusively co-publishes with CRC Press, an imprint of Taylor & Francis Group, LLC

Reasonable efforts have been made to publish reliable data and information, but the authors, editors, and publisher cannot assume responsibility for the validity of all materials or the consequences of their use. The authors, editors, and publishers have attempted to trace the copyright holders of all material reproduced in this publication and apologize to copyright holders if permission to publish in this form has not been obtained. If any copyright material has not been acknowledged, please write and let us know so we may rectify in any future reprint.

Except as permitted under U.S. Copyright Law, no part of this book may be reprinted, reproduced, transmitted, or utilized in any form by any electronic, mechanical, or other means, now known or hereafter invented, including photocopying, microfilming, and recording, or in any information storage or retrieval system, without written permission from the publishers.

For permission to photocopy or use material electronically from this work, access www.copyright.com or contact the Copyright Clearance Center, Inc. (CCC), 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, 978-750-8400. For works that are not available on CCC please contact mpkbookspermissions@tandf.co.uk

Trademark notice: Product or corporate names may be trademarks or registered trademarks and are used only for identification and explanation without intent to infringe.

Library and Archives Canada Cataloguing in Publication

Title: Bioethanol : biochemistry and biotechnological advances / edited by Ayerim Y. Hernández Almanza, PhD, Nagamani Balagurusamy, PhD, Héctor Ruiz Leza, PhD, Cristóbal N. Aguilar, PhD.

Other titles: Bioethanol (Palm Beach, Fla.)

Names: Hernández Almanza, Ayerim Y., editor. | Balagurusamy, Nagamani, editor. | Leza, Héctor Ruiz, editor. | Aguilar, Cristóbal N., editor.

Description: First edition. | Includes bibliographical references and index.

Identifiers: Canadiana (print) 20220137609 | Canadiana (ebook) 20220137617 | ISBN 9781774638491 (hardcover) | ISBN 9781774638507 (softcover) | ISBN 9781003277132 (ebook)

Subjects: LCSH: Biomass conversion. | LCSH: Ethanol as fuel. | LCSH: Ethanol.

Classification: LCC TP248.B55 B56 2022 | DDC 662/.88—dc23

Library of Congress Cataloguing-in-Publication Data

.....
CIP data on file with US Library of Congress
.....

ISBN: 978-1-77463-849-1 (hbk)
ISBN: 978-1-77463-850-7 (pbk)
ISBN: 978-1-00327-713-2 (ebk)

About the Editors

Ayerim Y. Hernández Almanza, PhD

*Full Professor, School of Biological Sciences,
Autonomous University of Coahuila, Torreón, Coahuila, México*

Ayerim Y. Hernández Almanza, PhD, is Professor (full-time) at the School of Biological Science, the Autonomous University of Coahuila, since 2019. Prof. Hernández Almanza's experience is in extraction and purification of bioactive compounds, fermentation process, microbial pigments production, and biological characterization. She is recognized as a member (candidate) of the National System of Research (SNI) by the National Council of Science and Technology of the Government of México. In 2019 she obtained the "Mujer Universitaria" award in Scientific Ambit given by the Autonomous University of Coahuila. Prof. Hernández-Almanza has published over 10 original research papers in indexed journals and 12 book chapters and has participated and contributed in more than five scientific meetings. She has realized two research stays: at Università degli Studi di Perugia, Perugia, Italia (2013), and at Gachon University, Seongnam, Gyeonggi-do, South Korea (2016).

Nagamani Balagurusamy, PhD

*Full Professor, Bioremediation Lab, Faculty of Biological Sciences,
Autonomous University of Coahuila, Torreón, Coahuila, México*

Nagamani Balagurusamy, PhD, is Professor (full-time) at the Autonomous University of Coahuila, Mexico, since September 2001. He is head of the bioremediation lab of the Faculty of Biological Sciences, Torreón campus, and coordinator of the graduate program on biochemical engineering, which is recognized as of the National Post-Graduate Programs of Quality (PNPC) of the Council of Science and Technology of the Federal Government of Mexico. He is also a visiting Professor of the Graduate Program on Biotechnology of the Department of Biology, West Virginia State University, WV, USA. He has published more than 70 scientific articles in international and national indexed journals, 6 books, and more than 40 chapters in books published by Springer, Elsevier, CRC, and others. He has participated in more than 75 international and national conferences. He is a member of the National Researchers Council of Mexico

(SNI-CONACYT, Level I distinction) and also a regular member of Mexican Academy of Sciences

Héctor Ruiz Leza, PhD

*Full Professor, Biorefinery Group, School of Chemistry,
Autonomous University of Coahuila, Saltillo, Coahuila, México*

Héctor Ruiz Leza, PhD, is currently a full Professor in the Biorefinery Group of the Faculty of Chemistry Sciences at the Autonomous University of Coahuila. He is the founder of Biorefinery Group, principal coordinator of the biorefinery pilot plant in the Food Research Department, and leader of the biomass pretreatment stage in the Cluster of Bioalcoholes in the Mexican Centre for Innovation in Bioenergy (Cemie-Bio) from the Secretary of Energy in Mexico. Dr. Ruiz obtained his PhD in Chemical and Biological Engineering from the Center of Biological Engineering at the University of Minho, Portugal, in 2011 and was a postdoctoral researcher at the University of Minho (Portugal) and University of Vigo (Spain).

Dr. Ruiz is currently working on the development of biorefinery strategies for the production of high added-value compounds and biofuels from lignocellulosic, micro, and macroalgal biomass in the context of the bioeconomy. He is technically responsible for several research projects (CONACYT) and a technical consultant for biomass conversion companies in Mexico and Europe. Dr. Ruiz has conducted several research stays and technical visits at the University of North Texas (USA), Federal University of Sergipe (Brazil), Brazilian Bioethanol Science and Technology Laboratory-CTBE (Brazil), Chemical and Biological Engineering Department at the University of British Columbia (Canada), CIEMAT-Renewable Energy Division, Biofuels Unit (Spain), University of Jaén (Spain), Sadar Swaran Singh National Institute of Bio-Energy (India), Tokyo Institute of Technology (Japan), University of Concepción (Chile), Umeå University (Sweden), National Laboratory of Energy and Geology-LNEG (Portugal), CSIR-National Institute for Interdisciplinary Science and Technology (India), University of Florida-Stan Mayfield Biorefinery Plant (USA), University of Kannur (India), Federal University of Rio Grande do Norte (Brazil).

He has authored or co-authored 75 publications, including papers in indexed journals and chapters, with over 2300 citations and an h-index of 28 (Google Scholar Citations). Currently, Dr. Ruiz is Editor-in-Chief of *BioEnergy Research Journal* (Springer Publishing) and Associate Editor of *Biotechnology for Biofuels* (BioMed Central-Part of Springer Nature), and

he participates in the Editorial Advisory Board of *Industrial Crops and Products* (Elsevier Editorial) and *Biofuel Research Journal*. He was the editor of the book *Hydrothermal Processing in Biorefineries* published by Springer Publishing in 2017. Dr. Ruiz was awarded with the prize “Dr. Carlos Casas Campillo” of the Mexican Society of Biotechnology and Bioengineering in 2016. This award aims to give recognition and encourage young researchers for their contribution to the development of biotechnology and bioengineering in Mexico. Dr. Ruiz has been a member of the Mexican Academy of Science in the engineering section since 2020. He received a Young Scientist Award at the Autonomous University of Coahuila for the year 2019, and he is a member of the National Researchers Council in Mexico (SNI-CONACYT, Level II distinction).

Cristóbal N. Aguilar, PhD

Full Professor, Associate Editor of Heliyon (Microbiology) and Frontiers in Sustainable Food Systems (Food Processing), Bioprocesses, and Bioproducts Research Group, Food Research Department, School of Chemistry, Autonomous University of Coahuila, Saltillo, Mexico

Cristóbal N. Aguilar, PhD, is a Director of Research and Postgraduate Programs at the Autonomous University of Coahuila, Mexico. His scientific impact has an index of more than 41 h. He has been awarded several awards, the most important of which are the Outstanding Scientific Award by the International Bioprocessing Association 2018; the State Prize for Science, Technology, and Innovation Coahuila 2019; the National Research Award 2010 of the Mexican Academy of Sciences; the Carlos Casas Campillo 2008 Award from the Mexican Society of Biotechnology and Bioengineering; AgroBio National Prize-2005; and the Mexican Food Science and Technology Award.

Dr. Aguilar is a member of the Mexican Academy of Sciences, the International Bioprocessing Association, the Mexican Academy of Sciences, the Mexican Society of Biotechnology and Bioengineering, and the Mexican Association of Food Science and Biotechnology. He has developed more than 50 research projects, including 20 international exchange projects.

Contents

<i>Contributors</i>	<i>xi</i>
<i>Abbreviations</i>	<i>xvii</i>
<i>Acknowledgment</i>	<i>xxi</i>
<i>Preface</i>	<i>xxiii</i>
1. Physiology of Ethanol Production by Yeasts	1
Miriam Soledad Valenzuela Gloria, Diana Laura Alva-Sánchez, M. P. Luévanos Escareño, Cristóbal N. Aguilar, Nagamani Balagurusamy, and Ayerim Hernández-Almanza	
2. Physiology of Ethanol Production by <i>Zymomonas mobilis</i>.....	21
Laura Andrea Pérez-García, Cindy Nataly Del Rio-Arellano, David Francisco Lafuente Rincón, and Norma M. De La Fuente-Salcido	
3. Physiology of Ethanol Production by <i>Clostridium thermocellum</i>	43
D. B. Arya, Salom Gnana Thanga Vincent, and Nagamani Balagurusamy	
4. Genetic Regulation of Principal Microorganisms (Yeast, <i>Zymomonas mobilis</i>, and <i>Clostridium thermocellum</i>) Producing Bioethanol/Biofuel.....	53
Dania Sandoval-Nuñez, Teresa Romero-Gutiérrez, Melchor Arellano-Plaza, Anne Gschaedler, and Lorena Amaya-Delgado	
5. Metabolic Engineering of Yeast, <i>Zymomonas mobilis</i>, and <i>Clostridium thermocellum</i> to Increase Yield of Bioethanol	97
S. Sánchez-Muñoz, M. J. Castro-Alonso, F. G. Barbosa, E. Mier-Alba, T. R. Balbino, D. Rubio-Ribeaux, I. O. Hernández-De Lira, J. C. Santos, C. N. Aguilar, and S. S. Da Silva	
6. Increasing Ethanol Tolerance in Industrially Important Ethanol Fermenting Organisms.....	141
Kalyanasundaram Geetha Thanuja and Subburamu Karthikeyan	
7. Challenges in Developing Sustainable Fermentable Substrate for Bioethanol Production	161
Charu Saraf and Kakoli Dutt	
8. Emerging Strategies for Ethanol Purification	195
Alan D. Perez, Javier Quintero, and Juan A. León	

9. Design and Engineering Parameters of Bioreactors for Production of Bioethanol.....	233
David Francisco Lafuente-Rincón, Inty Omar Hernández-De Lira, Héctor Hernández-Escoto, María Alejandra Sánchez-Muñoz, Héctor Hugo Molina Correa, Cristian Emanuel Gámez-Alvarado, Perla Araceli Meléndez-Hernández, and Javier Ulises Hernández-Beltrán	
10. Integrated Production of Ethanol from Starch and Sucrose	271
C. A. Prado, S. Sánchez-Muñoz, R. T. Terán-Hilares, L. T. Carvalho, L. G. De Arruda, M. L. Silva da Cunha, P. Abdesahian, S. S. Da Silva, N. Balagurusamy, and J. C. Santos	
11. Conversion of Sweet Sorghum Juice to Bioethanol	315
Iosvany López-Sandin, Francisco Zavala-García, Guadalupe Gutiérrez-Soto, and Héctor Ruiz Leza	
12. Biotechnology Development of Bioethanol from Sweet Sorghum Bagasse	339
Daniel Tinôco	
13. Bioethanol Production Using <i>Agave americana</i> L. Leaves Wastes From Coahuila.....	371
César D. Pinales-Márquez, Shiva, Rohit Saxena, Rosa M. Rodríguez-Jasso, and Héctor Ruiz Leza	
14. Sustainable Ethanol Production from Lignocellulosic Biomass: A Water Footprint Analysis Over Pretreatment Technologies.....	401
Oznur Yildirim, Dogukan Tunay, Bestami Ozkaya, and Ahmet Demir	
15. Biodegradation and Biocatalysis Aspects of Direct Bioethanol Production by Fungi in a Single Step Named Consolidated Bioprocessing	419
Luis Fernando Amador Castro and Danay Carrillo Nieves	
16. Bioelectrosynthesis of Ethanol via Bioelectrochemical Systems: Future Perspectives.....	445
Silvia Yudith Martínez Amador, Leopoldo Javier Ríos González, Miguel Angel Medina Morales, Mónica Margarita Rodríguez Garza, Heana Mayela María Moreno Dávila, Thelma Karina Morales Martínez, and José Antonio Rodríguez de la Garza	
17. Challenges and Perspectives on Application of Biofuels in the Transport Sector	463
F. G. Barbosa, S. Sánchez-Muñoz, E. Mier-Alba, M. J. Castro-Alonso, R. T. Hilares, P. R. F. Marcelino, C. A. Prado, M. M. Campos, A. S. Cardoso, J. C. Santos, and S. S. Da Silva	
<i>Index</i>.....	501

Contributors

P. Abdeslahian

Biopolymers, Bioprocesses, Process Simulation Laboratory, Department of Biotechnology, Engineering School of Lorena, University of São Paulo (EEL-USP), Lorena–12.602.810, SP, Brazil

Cristóbal N. Aguilar

Bioprocesses and Bioproducts Research Group, BBG-DIA, Food Research Department, School of Chemistry, Autonomous University of Coahuila (UAdeC), Saltillo–25280, Coahuila, Mexico

Diana Laura Alva-Sánchez

School of Biological Science, Autonomous University of Coahuila, Torreón–27000, Coahuila, Mexico

Silvia Yudith Martínez Amador

Botany Department, Agronomic Division, Antonio Narro Autonomous Agrarian University, Mexico

Lorena Amaya-Delgado

Industrial Biotechnology Unit, Center for Research and Assistance in Technology and Design of the State of Jalisco A.C., Camino Arenero–1227, El Bajío del Arenal, C.P.–45019, Zapopan, Jalisco, Mexico

Melchor Arellano-Plaza

Industrial Biotechnology Unit, Center for Research and Assistance in Technology and Design of the State of Jalisco A.C., Camino Arenero–1227, El Bajío del Arenal, C.P.–45019, Zapopan, Jalisco, Mexico

L. G. De Arruda

Biopolymers, Bioprocesses, Process Simulation Laboratory, Department of Biotechnology, Engineering School of Lorena, University of São Paulo (EEL-USP), Lorena–12.602.810, SP, Brazil

D. B. Arya

Department of Environmental Sciences, University of Kerala, Thiruvananthapuram, Kerala, India

Nagamani Balagurusamy

Bioremediation Laboratory, Biological Science Faculty, School of Biological Science, Autonomous University of Coahuila (UAdeC), Torreón–27000, Coahuila, Mexico

T. R. Albino

Bioprocesses and Sustainable Products Laboratory, Department of Biotechnology, Engineering School of Lorena, University of São Paulo (EEL-USP), Lorena–12.602.810, SP, Brazil

F. G. Barbosa

Bioprocesses and Sustainable Products Laboratory, Department of Biotechnology, Engineering School of Lorena, University of São Paulo (EEL-USP), Lorena–12.602.810, SP, Brazil

M. M. Campos

Bioprocesses and Sustainable Products Laboratory, Department of Biotechnology, Engineering School of Lorena, University of São Paulo (EEL-USP), Lorena–12.602.810, SP, Brazil

A. S. Cardoso

Bioprocesses and Sustainable Products Laboratory, Department of Biotechnology, Engineering School of Lorena, University of São Paulo (EEL-USP), Lorena–12.602.810, SP, Brazil

L. T. Carvalho

Bioprocesses and Sustainable Products Laboratory, Department of Biotechnology, Engineering School of Lorena, University of São Paulo (EEL-USP), Lorena–12.602.810, SP, Brazil

Luis Fernando Amador Castro

Tecnologico de Monterrey, Escuela de Ingenieria y Ciencias, Av. General Ramon Corona No. 2514, Zapopan–45201, Jal., Mexico

M. J. Castro-Alonso

Bioprocesses and Sustainable Products Laboratory, Department of Biotechnology, Engineering School of Lorena, University of São Paulo (EEL-USP), Lorena–12.602.810, SP, Brazil

Héctor Hugo Molina Correa

Bioremediation Laboratory, Biological Sciences Faculty, Autonomous University of Coahuila, Torreón–27000, Coahuila, México

M. L. Silva da Cunha

Bioprocesses and Sustainable Products Laboratory, Department of Biotechnology, Engineering School of Lorena, University of São Paulo (EEL-USP), 12.602.810, Lorena, SP, Brazil

Ileana Mayela María Moreno Dávila

Department of Biotechnology, School of Chemistry, Autonomous University of Coahuila, Mexico

Ahmet Demir

Department of Environmental Engineering, Yildiz Technical University, Turkey, Davutpasa Campus, Istanbul–34220, Turkey

Kakoli Dutt

Department of Bioscience and Biotechnology, Banasthali Vidyapith, Rajasthan–304022, India, Tel.: 9887398384, E-mail: kakoli_dutt@rediffmail.com

M. P. Luévanos Escareño

School of Biological Science, Autonomous University of Coahuila, Torreón–27000, Coahuila, Mexico

Norma M. De La Fuente-Salcido

Faculty of Biological Sciences, Autonomous University of Coahuila, Torreón, Coahuila, México, E-mail: normapbr322@gmail.com

Cristian Emanuel Gámez-Alvarado

Bioremediation Laboratory, Biological Sciences Faculty, Autonomous University of Coahuila, Torreón–27000, Coahuila, México

José Antonio Rodríguez de la Garza

Department of Biotechnology, School of Chemistry, Autonomous University of Coahuila, Mexico, Phone: +52 (844) 415-5752-ext 120, E-mail: antonio.rodriguez@uadec.edu.mx

Mónica Margarita Rodríguez Garza

Department of Biotechnology, School of Chemistry, Autonomous University of Coahuila, Mexico

Miriam Soledad Valenzuela Gloria

School of Biological Science, Autonomous University of Coahuila, Torreón–27000, Coahuila, Mexico

Leopoldo Javier Ríos González

Department of Biotechnology, School of Chemistry, Autonomous University of Coahuila, Mexico

Anne Gschaedler

Industrial Biotechnology Unit, Center for Research and Assistance in Technology and Design of the State of Jalisco A.C., Camino Arenero–1227, El Bajío del Arenal, C.P.–45019, Zapopan, Jalisco, Mexico

Guadalupe Gutiérrez-Soto

University of Nuevo León, Faculty of Agronomy, Francisco Villa S/N Col. Ex Hacienda El Canadá-66415, General Escobedo, N. L., México

Ayerim Hernández-Almanza

School of Biological Science, Autonomous University of Coahuila, Torreón-27000, Coahuila, Mexico, E-mail: ayerim_hernandez@uadec.edu.mx

Javier Ulises Hernández-Beltrán

Bioremediation Laboratory, Biological Sciences Faculty, Autonomous University of Coahuila, Torreón-27000, Coahuila, México, Tel.: +52-871-7571-785, E-mail: ulises.hernandez@uadec.edu.mx

Héctor Hernández-Escoto

Chemical Engineering Department, University of Guanajuato, Noria Alta s/n, Guanajuato, 36050, Mexico

R. T. Hilares

Material Laboratory, Catholic University of Santa Maria (UCSM), Yanahuara, AR-04013, Peru

Subburamu Karthikeyan

Department of Renewable Energy Engineering, Tamil Nadu Agricultural University, Coimbatore, Tamil Nadu, India, E-mail: skarthy@tnau.ac.in

David Francisco Lafuente-Rincón

Bioprocesses and Bioprospecting Laboratory, Biological Sciences Faculty, Autonomous University of Coahuila, Torreón-27000, Coahuila, México

Juan A. León

Laboratory of Process Intensification and Hybrid System (LIPSH), Department of Chemical Engineering, National University of Colombia, Manizales, Caldas, Colombia, E-mail: jaleonma@unal.edu.co

Inty Omar Hernández-De Lira

Bioremediation Laboratory, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Biological Science Faculty, Autonomous University of Coahuila (UAdeC), Torreón-27000, Coahuila, México

Iosvany López-Sandin

University of Nuevo León, Faculty of Agronomy, Francisco Villa S/N Col. Ex Hacienda El Canadá-66415, General Escobedo, N. L., México

P. R. F. Marcelino

Bioprocesses and Sustainable Products Laboratory, Department of Biotechnology, Engineering School of Lorena, University of São Paulo (EEL-USP), Lorena-12.602.810, SP, Brazil

Thelma Karina Morales Martínez

Bioprocess and Microbial Biochemistry Group, School of Chemistry, Autonomous University of Coahuila, Mexico

Perla Araceli Meléndez-Hernández

Chemical Engineering Department, University of Guanajuato, Noria Alta s/n, Guanajuato, 36050, Mexico

E. Mier-Alba

Bioprocesses and Sustainable Products Laboratory, Department of Biotechnology, Engineering School of Lorena, University of São Paulo (EEL-USP), Lorena-12.602.810, SP, Brazil

Miguel Angel Medina Morales

Department of Biotechnology, School of Chemistry, Autonomous University of Coahuila, Mexico

Danay Carrillo Nieves

Tecnologico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Av. General Ramon Corona No. 2514, Zapopan-45201, Jal., Mexico

Bestami Ozkaya

Department of Environmental Engineering, Yildiz Technical University, Turkey, Davutpasa Campus, Istanbul-34220, Turkey

Alan D. Perez

Sustainable Process Technology (SPT), University of Twente, Enschede, Overijssel, The Netherland, E-mail: a.d.perezavila@utwente.nl

Laura Andrea Pérez-García

Faculty of Biological Sciences, Autonomous University of Coahuila, Torreón, Coahuila, México

César D. Pinales-Márquez

Biorefinery Group, Food Research Department, Faculty of Chemistry Sciences, Autonomous University of Coahuila, Saltillo-25280, Coahuila, Mexico

C. A. Prado

Biopolymers, Bioprocesses, Process Simulation Laboratory, Department of Biotechnology, Engineering School of Lorena, University of São Paulo (EEL-USP), Lorena-12.602.810, SP, Brazil

Javier Quintero

Department of Chemical Engineering, National University of Colombia, Manizales, Caldas, Colombia, E-mail: jaquintero@unal.edu.co

David Francisco Lafuente Rincón

Faculty of Biological Sciences, Autonomous University of Coahuila, Torreón, Coahuila, México

Cindy Nataly Del Rio-Arellano

Faculty of Biological Sciences, Autonomous University of Coahuila, Torreón, Coahuila, México

Rosa M. Rodríguez-Jasso

Biorefinery Group, Food Research Department, Faculty of Chemistry Sciences, Autonomous University of Coahuila, Saltillo-25280, Coahuila, Mexico, Phone: (+52)-1-844-416-12-38, E-mail: rrodriguezjasso@uadec.edu.mx

Teresa Romero-Gutiérrez

Computer Sciences Department, Exact Sciences and Engineering University Centre, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino Garcia Barragan-1421, Olimpica. Guadalajara, Mexico

D. Rubio-Ribeaux

Bioprocesses and Sustainable Products Laboratory, Department of Biotechnology, Engineering School of Lorena, University of São Paulo (EEL-USP), Lorena-12.602.810, SP, Brazil

Héctor Ruiz Leza

Biorefinery Group, Food Research Department, Faculty of Chemistry Sciences, Autonomous University of Coahuila, Saltillo-25280, Coahuila, Mexico, E-mail: hector_ruiz_leza@uadec.edu.mx

María Alejandra Sánchez-Muñoz

Bioremediation Laboratory, Biological Sciences Faculty, Autonomous University of Coahuila, Torreón-27000, Coahuila, México

S. Sánchez-Muñoz

Bioprocesses and Sustainable Products Laboratory, Department of Biotechnology, Engineering School of Lorena, University of São Paulo (EEL-USP), Lorena-12.602.810, SP, Brazil, E-mails: salvador.sanchez@usp.br; sanchezmunoz.ssm@gmail.com

Dania Sandoval-Nuñez

Industrial Biotechnology Unit, Center for Research and Assistance in Technology and Design of the State of Jalisco A.C., Camino Arenero-1227, El Bajío del Arenal, C.P.-45019, Zapopan, Jalisco, Mexico

J. C. Santos

Biopolymers, Bioreactors, and Process Simulation Laboratory, Department of Biotechnology, Engineering School of Lorena, University of São Paulo (EEL-USP), 12.602.810. Lorena, SP, Brazil, E-mail: jsant200@usp.br

Charu Saraf

Department of Bioscience and Biotechnology, Banasthali Vidyapith, Rajasthan–304022, India, Tel.: 9910331924, E-mail: charusaraf17@gmail.com

Rohit Saxena

Biorefinery Group, Food Research Department, Faculty of Chemistry Sciences, Autonomous University of Coahuila, Saltillo–25280, Coahuila, Mexico

Shiva

Biorefinery Group, Food Research Department, Faculty of Chemistry Sciences, Autonomous University of Coahuila, Saltillo–25280, Coahuila, Mexico

S. S. Da Silva

Bioprocesses and Sustainable Products Laboratory, Department of Biotechnology, Engineering School of Lorena, University of São Paulo (EEL-USP), 12.602.810. Lorena, SP, Brazil, E-mail: silviosilverio@gmail.com

R. T. Terán-Hilares

Material Laboratory, Catholic University of Santa Maria (UCSM), Yanahuara–04013, AR, Perú

Kalyanasundaram Geetha Thanuja

Department of Agricultural Microbiology, Tamil Nadu Agricultural University, Coimbatore, Tamil Nadu, India

Daniel Tinôco

Biochemical Engineering Department, School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro–21941909, RJ, Brazil, E-mail: dneto@peq.coppe.ufrj.br

Dogukan Tunay

Department of Environmental Engineering, Yildiz Technical University, Turkey, Davutpasa Campus, Istanbul–34220, Turkey

Salom Gnana Thanga Vincent

Department of Environmental Sciences, University of Kerala, Thiruvananthapuram, Kerala, India

Oznur Yildirim

Department of Environmental Engineering, Yildiz Technical University, Turkey, Davutpasa Campus, Istanbul–34220, Turkey

Francisco Zavala-García

University of Nuevo León, Faculty of Agronomy, Francisco Villa S/N Col. Ex Hacienda El Canadá–66415, General Escobedo, N. L., México, E-mail: francisco.zavala.garcia@gmail.com

Abbreviations

AAA	aromatic amino acids
ABTS	2,20-azino-bis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)
AD	anaerobic digestion
ADH	alcohol dehydrogenase
ADH2	alcohol dehydrogenase II
AFEX	ammonia fiber expansion
ALDH	acetaldehyde by aldehyde dehydrogenase
ARP	ammonia recycling percolation
ATPS	aqueous two-phase systems
BFP	biofuture platform
C4H	cinnamate 4-hydroxylase
CBP	consolidated bioprocessing
CCCF	closed-circulating fermentation system
CEMIE-Bio	Mexican Center for Innovation in Bioenergy
CEs	carbohydrate esterases
CMFS	continuous membrane fermenter separator
CNOOC	China National Offshore Oil Corporation
CO ₂	carbon dioxide
COMT	caffeic acid 3-O-methyltransferase
CRISPR	clustered regularly interspaced short palindromic repeats
CS	chitosan
CSIR	Industrial Scientific Research Council
CSTR	continuous stirred tank reactors
CWI	cell wall integrity
DDGs	distillers dried grains
DDG	dry distillation grain
DESs	deep eutectic solvents
DHAP	dihydroxyacetone phosphate
DMC	direct microbial conversion
DP	degree of polymerization
DSSF	delayed simultaneous saccharification and fermentation
DyP	dye decolorizing peroxidase
EA	ethanol adaption
ED	Entner-Doudoroff

ED	extractive distillation
EISA	energy independence and security act
EMP	Emden-Meyerhof-parnas
EPA	energy policy act
EPS	exopolysaccharides
ESR	environmental stress response
EtOH	alcohol
EU	European Union
FISH	fluorescent <i>in situ</i> hybridization
FST	fiber separation technology
G3P	glycerol-3-phosphate
GAP	glyceraldehyde-3-phosphate
GBEP	global bioenergy partnership
GHG	greenhouse gas
GRAS	generally recognized as safe
gTME	global transcription machinery engineering
GW	global warming
H ₂ O ₂	hydrogen peroxide
HAA	3-hydroxyanthranilic acid
HAD	homogenous azeotropic distillation
HC	hydrodynamic cavitation
HCl	hydrochloric acid
HCR	hydrodynamic cavitation reactors
HCT	hydroxycinnamoyl transferase
HER	hydrogen evolution reaction
HMF	5-hydroxymethylfurfural
HOG	high osmolarity glycerol
HPLC	high-performance liquid chromatography
HR	homologous recombination
HSP	heat shock proteins
HTAD	heterogeneous azeotropic distillation
HTLR	hydrothermal liquefaction reactors
HyPol	hyperbranched polymer
iHG	integrated high gravity
IL	ionic liquids
IMHeRE	intelligent microbial heat-regulating engine
ISC	iron-sulfur clusters
ISPR	<i>in situ</i> product recovery
KDPG	2-keto-3-deoxy-6-phosphogluconic acid

LBG	liquefied biogas
LCA	life cycle assessment
LCB	lignocellulosic biomass
LDH	lactate dehydrogenase
LHW	liquid hot water
LiP	lignin peroxidase
LLX	liquid-liquid extraction
MAVS	membrane assisted vapor stripping
MDC	microbial desalination cell
Mdh	malate dehydrogenase
MEC	microbial electrolysis cell
MEDC	microbial electro dialysis cell
MES	microbial bioelectrosynthesis
MFC	microbial fuel cell
MnP	manganese peroxidase
MREC	microbial reverse electro dialysis electrolysis cell
MWIR	microwave irradiation reactor
MWR	microwave reactors
NGS	next-generation sequencing
NRC	national research council
OD	oven-dried
OPEC	Organization of Arab Petroleum Exporting Countries
PA	phosphatidic acid
PDC	pyruvate decarboxylase
PDMS	polydimethylsiloxane
PFD	prefoldin
Pgd	phosphogluconate dehydrogenase
PKA	protein kinase A
PM	particle matters
PPP	pentose phosphate pathway
PSA	pressure swing adsorption
PSSF	pre-saccharification and fermentation strategy
PTA	phosphotransacetylase
PTMSP	poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)
PV	pervaporation
RDB	renewable diesel blendstock
REFINE	RNA seq examiner for phenotype-informed network engineering
RFS	renewable fuel program
RGI	rhamnogalacturonan I

RKI1	ribose-5-phosphate isomerase
RNAi	RNA-interference
ROS	reactive oxygen species
SAA	soaking aqueous ammonia
SAGA	Spt-Ada-Gcn-5 acetyltransferase
SARSH	sulfuric acid-treated rice straw hydrolysate
SBP	sugar beet pulp
SBR	sequencing batch reactor
SE	steam explosion
SHCF	separate hydrolysis and co-fermentation
SHF	separate hydrolysis and fermentation
SMT	selective milling technology
sRNA	small RNA
SSCF	simultaneous saccharification and co-fermentation
SSF	simultaneous saccharification and fermentation
STBR	stirred tank bioreactors
STR	stirred tank reactor
Tal	transaldolase
TALEN's	transcription activator-like effector nuclease
TAME	TALEN assisted multiplex editing
TEM	transmission electron microscopy
TEMPOL	4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl
TF	transcription factors
TiO ₂	titanium dioxide
TKL1	transketolase
TPP	trehalose-6-phosphate phosphatase
TPS	trehalose-6-phosphate synthase
VP	versatile peroxidase
WW	water washing
XDH	xylitol dehydrogenase
XGA	xylogalacturonan
XI	xylose isomerase
XOs	xylooligosaccharides
XR	xylose reductase
XYL1	xylose reductase heterologous
ZFN	zinc finger nuclease

Acknowledgment

The editors thank the researchers who participated as reviewers of the submitted chapters. Their dedicated time in the revision and the experience that each one has in the different topics contributed to the improvement and quality of this book.

- **Raúl Rodríguez Herrera**
Autonomous University of Coahuila, Mexico
- **Arturo Sócrates Palacios**
ESPOL Polytechnic University, Ecuador
- **Leopoldo Javier Ríos González**
Autonomous University of Coahuila, Mexico
- **Alejandra Alvarado**
University of Tübingen, Germany
- **Danay Carrillo Nieves**
Tecnológico de Monterrey, Mexico
- **Aldo Ricardo Almeida Robles**
University of Copenhagen, Denmark
- **Miguel Ángel Medina Morales**
Autonomous University of Coahuila, Mexico

Preface

Worldwide, various industries generate waste during the production processes they implement. These wastes range from vegetable material (such as seeds, skin, bagasse, among others) to synthetic material (such as plastics). In most cases, it is a serious environmental problem; however, some plant residues, mainly generated by food industries, have been analyzed due to their high biological potential. A clear example is the use of corn and sugarcane bagasse, rich in sugars, to obtain bioethanol. Bioethanol is one of the most interesting biofuels since it has a positive characteristic on the environment.

During the last decades, there has been a great interest in the production and use of biodiesel or bioethanol as promising alternatives to replace fossil fuels. For this reason, the development of biorefineries and processes, as well as the design of bioreactors, have been fundamental issues to understand this area. Likewise, the study of metabolic and physiological processes that are carried out by some bioethanol-producing microorganisms is also necessary to know. Yeast, like *Zymomonas mobilis* and *Clostridium thermocellum*, have been demonstrated to have a prominent role in bioethanol production. However, it is necessary to delve into factors such as increasing the tolerance of these strains to produce bioethanol, improve genetic regulation and implement genetic engineering methods that favor production yields.

On the other hand, the development of tools and strategies that allow obtaining bioethanol of major quality, viable alternatives for purification of the product are factors that still have to be improved. Bioethanol production has proven to be a promising option to reduce the damage caused by the conventional processes used to obtain fuels; therefore, there are still some challenges to overcome.

This book includes the advances and perspectives within the bioethanol industry, also describes some biochemical and physiological parameters carried out by the main bioethanol producing microorganisms as well as the potential applications that this bioproduct can have and the advantage that it would generate.

—Editors



Taylor & Francis

Taylor & Francis Group

<http://taylorandfrancis.com>

CHAPTER 8

Emerging Strategies for Ethanol Purification

ALAN D. PEREZ,¹ JAVIER QUINTERO,² and JUAN A. LEÓN³

¹*Sustainable Process Technology (SPT), University of Twente, Enschede, Overijssel, The Netherland, E-mail: a.d.perezavila@utwente.nl*

²*Department of Chemical Engineering, National University of Colombia, Manizales, Caldas, Colombia, E-mail: jaquintero@unal.edu.co*

³*Laboratory of Process Intensification and Hybrid System (LIPSH), Department of Chemical Engineering, National University of Colombia, Manizales, Caldas, Colombia, E-mail: jaleonma@unal.edu.co*

ABSTRACT

This chapter is focused on the separation technologies mainly applied for ethanol recovery from fermentation broths and aqueous solutions during the process of fuel alcohol production. Conventional technologies to separate ethanol such as distillation, azeotropic distillation, extractive distillation (ED), and adsorption using molecular sieves are described, in order to present the current separation equipment used in biorefineries and distilleries. On the other hand, novel and alternative technologies to recover, concentrate, and dehydrate ethanol, either from the treated wine or directly from the fermenter are presented. These alternative technologies are able to increase the performance of a fermentation, reduce the number of equipment, reduce the operation and capital costs, associating a higher energy efficiency, as compared to the conventional separation process to recover ethanol. Although there are several separation technologies proposed to recover ethanol, in the following chapter, only the most representative and researched technologies are described.

8.1 INTRODUCTION

The ethanol purification is an important stage in the production process, since the ethanol quality defines the use and price of this component (commodity) in the market. Although ethanol can be commercialized at its azeotropic composition, the ethanol is highly demanded in the energy market (fuel alcohol). As a result, ethanol must be dehydrated and its azeotrope must be broken, in order to achieve optimum condition to blend it to gasoline.

The processes commonly used for the ethanol purification are distillation, azeotropic distillation, and ED. These latter are mature, established, and applied technologies to recover ethanol in the current biorefineries. However, the thermodynamic limitations in distillation, the use of entrainer/solvents, and the need of several number of columns in the distillation trains make these technologies not very efficient to recover ethanol, especially to use it as fuel alcohol.

In addition, adsorption has been successfully applied in several biorefineries to recover ethanol from aqueous solutions. Extractive or azeotropic distillation columns can be replaced by adsorption to overcome the azeotrope (ethanol dehydration). For instance, the use of molecular sieves (from potassium aluminosilicates) has been applied in industrial cases, achieving to replace the azeotropic distillation [1]. Although adsorption with molecular sieves can associate high capital costs, it is a technology with a high separation performance with a lower operation cost as compared to traditional distillation schemes.

On the other hand, pressure-swing distillation has been extensively studied to separate ethanol by reducing the operation pressure inside a column in the separation train. At vacuum condition, the separation by distillation leads to the disappearance of the azeotrope. However, it is necessary the use of columns composed of a large number of plates, and high reflux ratios to achieve an ethanol with a high purity. Also, high capital and operation costs can be associated to maintain the vacuum condition for a large volume [2].

Moreover, several efforts have been made in order to propose separation technologies with a higher performance than those previously mentioned. For instance, the use of non-conventional and non-volatile solvents to increase the ethanol volatility, and consequently, to overcome the azeotropic condition. In this chapter, ED using dissolved salts, ionic liquid and hyper-branched polymers (HyPols) are presented.

Also, ethanol recovery through membrane technology and its integration to distillation is described. Pervaporation (PV) has been demonstrated to be able to separate ethanol without thermodynamic limitations, which is a

significant advantage as compared to conventional distillation. However, the capital cost associated to PV are substantially high. The integration of PV to distillation has been approached in order to compensate the distillation economy with the PV performance, achieving successful industrial cases of a separation stage composed of hybrid PV-distillation systems.

On the other hand, ethanol is the primary metabolite produced in the fermentation process. However, it is the main inhibitor of the yeast cells as well, compromising the yeast cell activity at high ethanol concentration in the fermentation broths. Therefore, a simultaneous ethanol removal during its formation can improve the fermentation performance. In this chapter, it is described a pervaporative fermentation and a liquid-liquid extraction (LLX)-fermentation as alternative to increase the fermentation performance.

8.2 CONVENTIONAL SEPARATION TECHNOLOGY FOR ETHANOL RECOVERY

8.2.1 CONVENTIONAL DISTILLATION

In the first generation of alcoholic fermentation, ethanol is diluted in the fermentation broths (5–12 wt.%). The fermenter downstream is mainly composed of water [3, 4]. The free-biomass alcoholic solution (filtered fermentation broth), called “wine or beer” is processed to recover the ethanol produced in the fermentation stage.

Due to the high volatility of ethanol in aqueous solutions, distillation is a versatile separation technology to recover the ethanol from the wine [5]. Although ethanol separation by distillation is an energy-intensive process, it is an effective and profitable separation to recover ethanol from a bioprocess. At low ethanol composition in aqueous solutions, the constant in Henry’s law presents values significantly higher than 1, allowing a high ethanol separation as a function of the liquid-vapor equilibrium [6]. A large capacity of processing is able in distillation columns since low reflux ratios are required.

On the other hand, ethanol promotes the formation of a minimum boiling azeotrope in an aqueous solution. As a result, the maximum ethanol composition attainable by conventional distillation (at 1.013 bar) is close to 95.6 wt.%, which is the azeotropic composition. Commonly, the ethanol-water mixture close to the azeotropic composition is called hydrated ethanol in distilleries. The distillation process to obtain hydrated ethanol is presented in Figure 8.1.

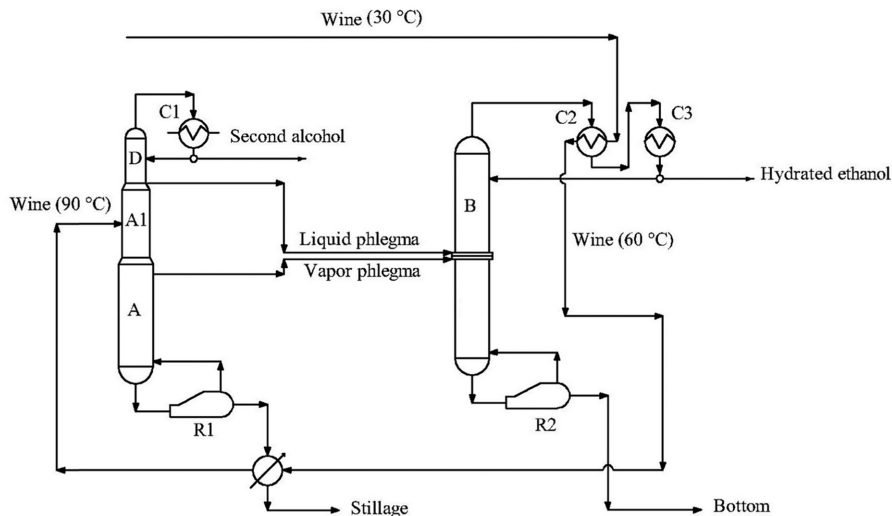


FIGURE 8.1 Distillation process to obtain hydrated ethanol from sugarcane molasses with thermal integration in the column condenser.

Source: Adapted from: Dias et al. [7].

In general, the ethanol composition in the hydrated ethanol in distilleries is in the range of 92.5–94.6 wt.%, and is produced by two-column arrangement, as Figure 8.1 shows [7]. The first column is used to recover the ethanol and a fraction of water from the wines (some organic components in very low compositions are separated as well). This column is divided in three sections. Section D is located at the top of the column and is commonly composed of 6 stages. Section A1, where the pre-heated wine is fed, is an intermediate section constituted by 8 stages. Section A at the bottom of the column, which can be composed of 16 to 24 stages. The distillation product of this column is a second alcohol stream (91 wt.%) produced at the top of Section A, and the stillage at the bottom of the column. In addition, from Section D and A are produced liquid and vapor Phlegma streams with an ethanol composition about to 30 wt.%, respectively.

Both phlegma streams are fed to a second distillation column B, which is composed of 40–50 stages (Figure 8.1). In this column, the mixture is rectified to completely recover the ethanol at the top of the column, achieving a distillate close to the azeotropic composition (hydrated ethanol). On the other hand, the excess of water in the phlegma streams is eliminated at the bottom of column B.

In almost all distilleries, the wine is pre-heated close to the bubble temperature of the mixture to reduce the vapor condensation, improving the performance and energy efficiency of the distillation column. An integrated heating system, involving the stillage stream and top product of column B is usually applied (Figure 8.1). The wine is used as a cooling service stream in the condenser C2 at the top of column B, producing a partial condensation of the hydrated ethanol, followed by a total condensation in condenser C3 with water. The wine leaves C2 at 60°C. The heated wine is used to reduce the stillage temperature as well. The wine achieves a temperature of 90°C, before being fed to the first distillation column.

The produced ethanol in biorefineries is mainly used as fuel alcohol. Therefore, hydrated ethanol is not still applicable for blending in gasoline in flex-fuel engines, which are the most common technology using fuel alcohol. Azeotropic ethanol must be dehydrated. At least an ethanol composition of 99.3 wt.% or higher must be produced to be added in gasoline [8]. Since it is not possible to overcome the azeotropic composition by conventional distillation, azeotropic distillation (AD) is used to produce anhydrous ethanol. AD is an economical technology widely applied in Brazilian distilleries [9].

8.2.2 AZEOTROPIC DISTILLATION (AD)

The separation of an ethanol-water mixture by azeotropic distillation (AD), involves adding a third volatile component denominated entrainer. This is made in order to form a new azeotrope with the components to be separated [10]. The relative volatilities are modified as compared to a binary distillation of ethanol-water mixture, allowing achieving an ethanol composition further than the azeotropic composition [11]. Due to an entrainer is involved in an AD, additional columns are necessary to recover individually each component, including the entrainer.

According to the thermodynamic and molecular structure of the entrainer, two types of AD can be considered. In a homogenous azeotropic distillation (HAD), a polar entrainer is used. Then, there is not a formation of a second liquid phase at the bubble temperature of the mixture. In a heterogeneous azeotropic distillation (HTAD), a second liquid phase is formed. This is due to a nonpolar entrainer is applied [11]. In addition, a decanter to split the organic and aqueous phases is required in a HTAD. Therefore, a liquid-liquid and liquid-liquid-vapor equilibria must be considered in a mixture separation by HTAD.

Figure 8.2 is presented the flow sheet of a HTAD for the ethanol dehydration. The hydrated ethanol and the entrainer are mixed and fed to the azeotropic distillation column (1), where anhydrous alcohol is produced at the bottom of the same column. The product at the top of the column (1) is mostly composed of the entrainer, a fraction of water, and a little of ethanol. Inside the decanter (2), the organic and aqueous phases are split. The organic phase (reflux stream) is recycled to the column (1). The aqueous phase (distillate stream) is fed to the entrainer recovery column (3). Water, as the heavy component, accompanied by ethanol traces, is separated at the bottom of the column. The entrainer and a small amount of ethanol from the top of the column (3) are recycled to the column (1) again.

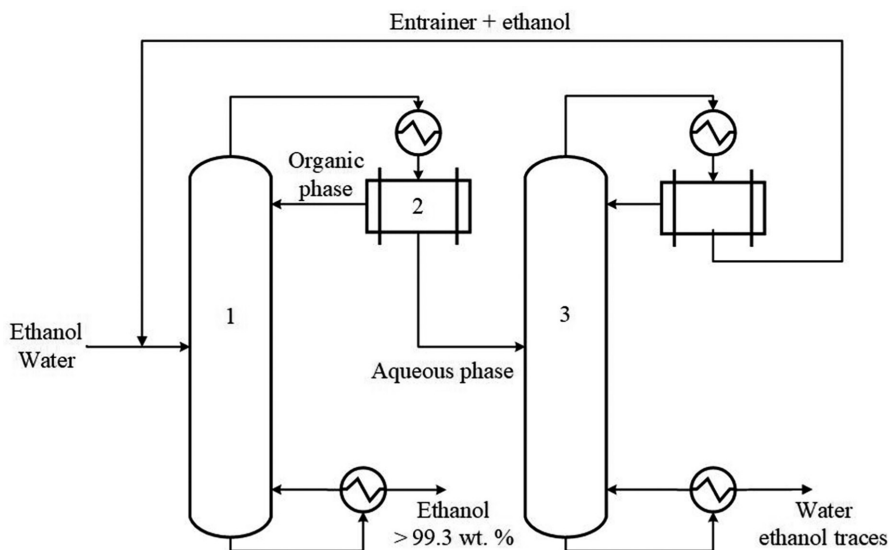


FIGURE 8.2 General scheme of azeotropic distillation for the separation of ethanol-water mixtures: (1) azeotropic distillation column; (2) decanter; and (3) distillation column for the entrainer recovery [12].

Benzene was widely used as an entrainer for the ethanol dehydration by HTAD in the past [12]. Currently, the use of benzene has been replaced for other entrainers, due to its carcinogenic effects. Cyclohexane is one of the most used entrainer for the ethanol dehydration [13]. Although this is widely applied in distilleries, this component is highly flammable. In addition, toluene can be used as entrainer as well, producing a similar separation

behavior of benzene [11]. The entrainer is not necessarily restricted to a pure component, a mixture of hydrocarbon (e.g., hexane-isooctane-cyclohexane, gasoline) are potential candidates as entrainer in an HTAD for the ethanol dehydration [14].

8.2.3 DEHYDRATION PROCESS BY MOLECULAR SIZE DIFFERENCE: ADSORPTION WITH MOLECULAR SIEVES

Molecular sieves are cylindrical or spherical granular substances called zeolites, which can be natural or made from potassium aluminosilicates. They are identified according to their nominal size of the internal pores whose diameter is generally measured in angstroms. Molecular sieves are materials that are characterized by their excellent capacity to retain on their surface defined types of chemical species. These species are usually solvents (water most of the cases), which are desired to be removed from a mixture to obtain a final product with its given specifications [15].

Adsorption has been applied as an alternative process for ethanol dehydration. Recently, new distilleries plants have opted to use adsorption rather than AD to produce anhydrous ethanol. Adsorption on molecular sieves is an established technology for the ethanol dehydration as an energy-efficient process. The anhydrous ethanol production by a pressure swing adsorption (PSA) process is shown in Figure 8.3. Commonly, a vapor-phase adsorption (vapor feed) is used to process directly the output stream from the conventional distillation stage (hydrated ethanol) [16]. Two zeolite adsorption units (A and B) in parallel arrangement are applied for a continuous ethanol dehydration process. While in one bed (e.g., A) is operating for dehydrating of superheated ethanol vapor at high pressure, the other bed (e.g., B) is being regenerated at vacuum conditions by recirculating (splitter valve C) a small portion of the anhydrous ethanol through the saturated sieves [17].

Adsorption using molecular sieve for ethanol dehydration can present a lower energy consumption as compared to azeotropic distillation, since the stream to be processed only must be vaporized one time. On the other hand, zeolite is a highly selective material. Water is strongly adsorbed, requiring high temperatures or a low operating pressure to regenerate the zeolite bed. In addition, the constant use of superheated vapor for the regeneration of the sieve bed, accelerates the sieve deterioration due to thermal shock [18].

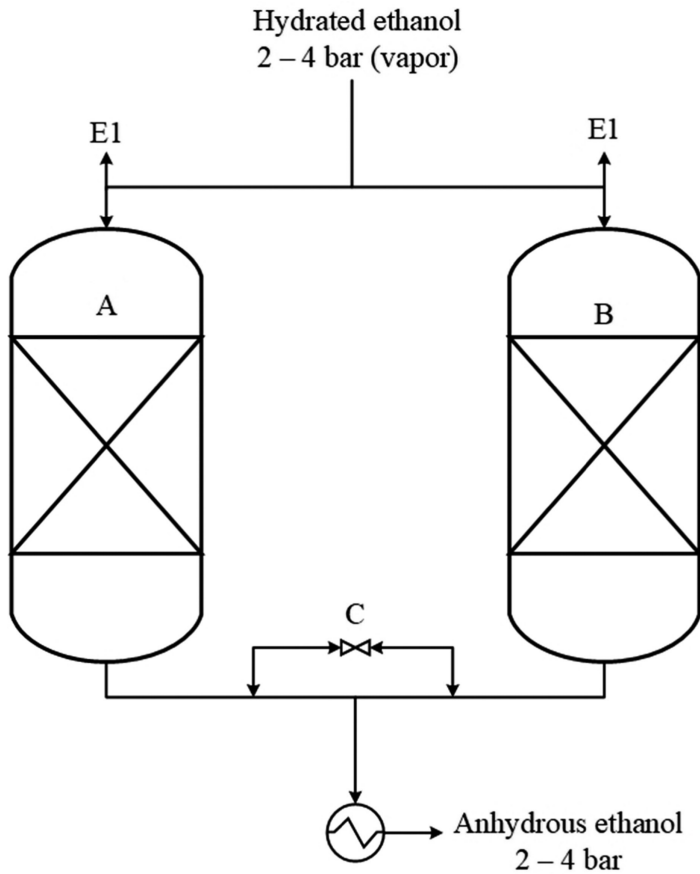


FIGURE 8.3 Schematic diagram of ethanol dehydration with molecular sieves.

Source: Adapted from: Ref. [15].

8.3 NONCONVENTIONAL TECHNOLOGIES TO RECOVER ETHANOL

8.3.1 EXTRACTIVE DISTILLATION (ED) WITH NONCONVENTIONAL SOLVENTS

Similar to AD, in an ED a third heavy component (solvent) is added to the ethanol-water mixture. Although the solvent can modify the relative volatility of the mixture, there is not an azeotrope formation as AD. Also, the solvent is commonly fed to the column in a different location than the hydrated ethanol feed. This is made in order to allow an extraction section in the extractive

column. In addition, in ED some topological aspects differ from AD and can be found somewhere else [19].

8.3.1.1 ED WITH DISSOLVED SALTS

A dissolved salt can be used as solvent in an ED for the ethanol-water separation. The “salt effect” significantly alters the volatility of the binary mixture, overcoming the azeotropic composition inside the column. In the case of ethanol aqueous solutions, the liquid-vapor equilibrium is enhanced for ethanol. It means that the constant of Henry's law is increased, allowing a vapor with a higher ethanol composition as compared to a conventional distillation. In the case of water, its volatility is reduced by the salt effect. This effect is very effective for the separation of azeotropic mixtures, as in the case of ethanol-water mixture, promoting a vapor composition of ethanol higher than the azeotrope.

However, the use of salts as an extraction agent in ED has not reached a successful application due to the technical problems. The recrystallization of the salt (recovery step), its dissolution, and the special needs of the construction materials to avoid corrosion problems have limited the applicability of dissolved salts as a solvent in ED in the industry [20]. Although the limitation by technical issues in this technology promotes little interest in the industry, dissolved salts are a potential alternative to produce anhydrous ethanol at a low cost.

In Figure 8.4 is shown a simplified scheme of ED with dissolved salts for ethanol separation from aqueous solutions. The ethanol-water mixture is fed to the ED column (1), where the separation by distillation is governed by the modified liquid-vapor equilibrium due to the salt effect. The salt feed is located immediately after the splitter at the top of the column, where it is dissolved (2) in the reflux stream [22]. Since the salt is not a volatile component, it only remains inside the liquid phase and flows downward along the column. Then, the salt can be recovered at the bottom of the column and recycled by evaporation or drying, rather than by distillation.

The most common salts used in ED for ethanol dehydration are CH_3COONa , CH_3COOK , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO})_2$, KI , and NaI [22–24]. In addition, a mixture of these latter salts can be employed. For instance, a salt with a ratio 70/30 of $\text{CH}_3\text{COOK}/\text{CH}_3\text{COONa}$ is able to produce ethanol with a composition of 99.8 wt.%. The energy consumption and capital costs are lower as compared to AD using benzene as entrainer and conventional ED with ethylene glycol as solvent [22]. On the other hand, a pilot plant

for producing anhydrous ethanol using CaCl_2 was performed [21]. It was possible to reduce the energy consumption by more than 50% as compared to conventional ED and vacuum distillation. In other work, different salts (KCl , CaCl_2 , NaCl , and KI) were theoretically evaluated to produce anhydrous ethanol [25]. In all cases, an ethanol composition higher than 99 wt.% was achieved. However, CaCl_2 is the most effective saline agent with the lowest energy consumption, even lower than a conventional ED with ethylene glycol.

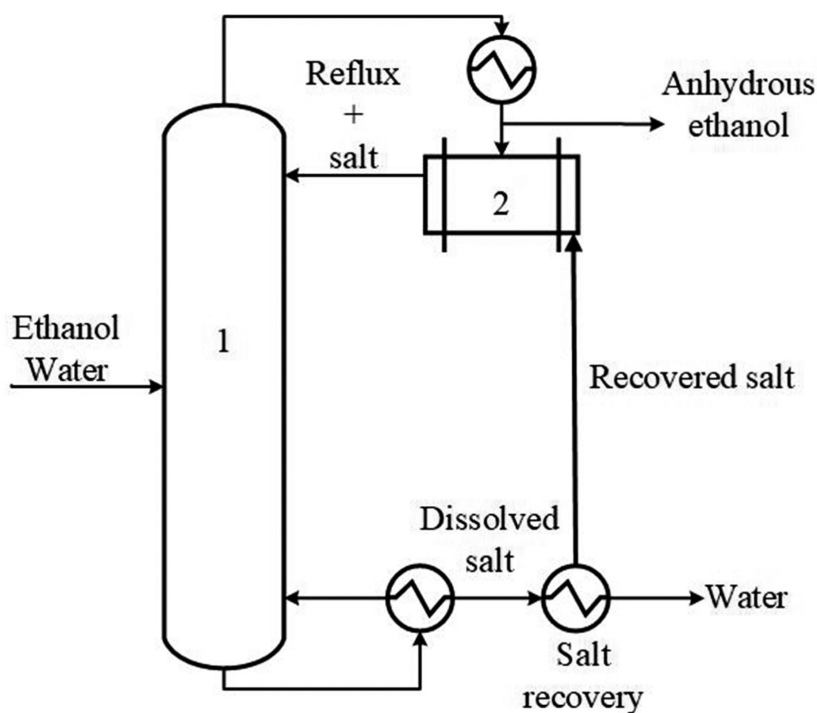


FIGURE 8.4 Typical separation of ethanol-water mixture by extractive distillation using dissolved salts. Extractive distillation column (1); and salt dissolver (2).

Source: Adapted from: Ref. [21].

8.3.1.2 ED USING IONIC LIQUIDS (ILS) AS SOLVENTS

An ED with ionic liquids (ILs) is similar to an ED with conventional solvents. However, the top products can be solvent-free streams due to the properties of ILs. Furthermore, this process presents several operative advantages as

compared to ED with dissolved salts, since crystallization and an accelerated corrosion are avoided with ILs [26].

Typically, ILs are composed of an inorganic polyatomic anion and large organic cations. Further, at room temperature, the ILs are at liquid state. Therefore, as a separation agent, ILs presents the advantage of conventional solvents and the high separation ability of dissolved salts. Several combinations of anions and cations can be made, based on the separating agent structures and the separation performance. Also, several commercial ILs such as, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$), 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($[\text{EMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$) and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ($[\text{BMIM}]^+[\text{Cl}]^-$) can be found in the market [5].

In general, the ED with ILs presents a similar configuration of an ED using conventional solvents. According to Figure 8.5, hydrated ethanol (azeotropic) and the solvent (ILs) are fed to the ED column (1). The IL is fed at the top of the column to increase the separation performance. A solvent-free anhydrous ethanol is produced at the top of the ED column, while the bottom stream (solvent with water) is partially split by a flash evaporation (2). The solvent is recovered in the regeneration column (3), where water is produced at the top of the column, while the recovered solvent from the bottoms is recycled again to column (1).

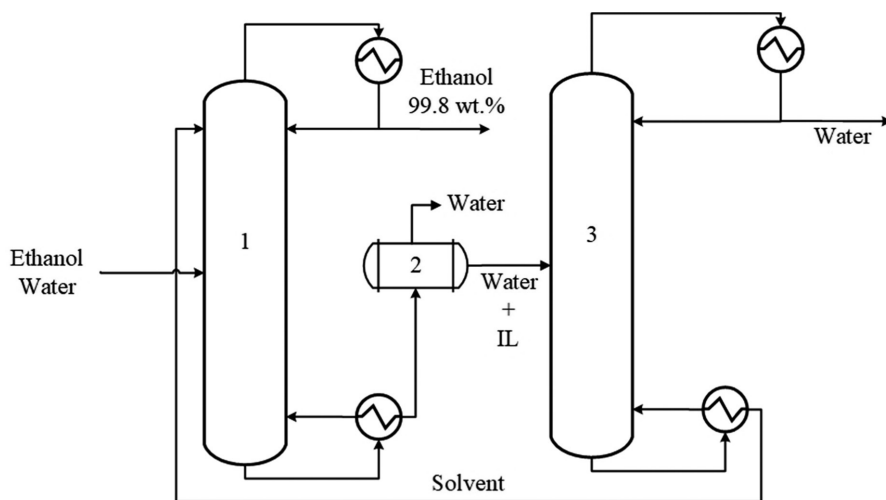


FIGURE 8.5 General scheme of an extractive distillation using ionic liquids as solvent. Extractive distillation column (1); flash drum (2); and solvent regeneration column (3).

Source: Adapted from: Seiler et al. [27].

Several studies have shown the potential of using IL for the ethanol dehydration. For instance, the liquid-vapor equilibrium for ethanol-water-solvent (IL) mixture was evaluated close to the azeotropic region [28]. The ILs used were 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ([BMIM][Br]) and 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide ([EMIM][Br]). In both cases, the ethanol composition in the vapor phase overcame the azeotrope, reaching a composition higher than 99 wt.%. Also, low energy demand for ethanol dehydration using 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [EMIM][BF₄] was achieved in other work [29]. The results showed a thermal energy reduction of the 14.6% and 28.6% as compared to glycerol and gasoline, respectively. Moreover, a cost reduction of 21%, 18%, and 59% in columns, reboilers, and cooler can be achieved using ILs as solvents in comparison to a conventional solvent ED [30].

8.3.1.3 ED USING HYPERBRANCHED POLYMERS

A hyperbranched polymer (HyPol) is a tridimensional macromolecule with a tree-based arrangement. The HyPols are characterized by presenting several random branched points with functional groups. These macromolecules can be manufactured with a low cost and can be designed with specific physical and chemical properties, which is favorable for industrial applications. Currently, different companies such as the Perstorp Group (Sweden), DSM Fine Chemicals (The Netherlands) and Hyperpolymers (Germany) are manufacturing HyPols on an industrial scale [31].

Since the HyPols can be designed with different polarity features by adjusting the functional group at the end of the polymer branch, selective solvents can be produced using HyPol technology. Also, properties as low viscosity, high thermal stability, and no volatility can be presented in HyPols. Based on these latter properties, HyPols have been attracting as solvents in ED. However, the works associated to the use of HyPols are mostly focused on the impact of the liquid-vapor equilibrium rather than the distillation itself, since there is not still much information about experimental data of the HyPol-mixture interaction.

Seiler et al. [32] tested poly(ethylene glycol) and hyperbranched polyester as solvents to identify the effect on the liquid-vapor equilibrium of the ethanol-water mixture. The relative volatility of ethanol can be increased from 1 to 1.1 and 1.25 at the azeotropic composition for hyperbranched polyester and poly(ethylene glycol), respectively. In other work, HyPol polyglycerol and ethanediol (conventional solvent) were compared in an

ED application [33]. The ethanol relative volatility is increased up to 1.8 at the azeotropic composition using polyglycerol, which is a similar value reached by ethanediol. However, the advantage of the non-volatile HyPol polyglycerol lies in the variety of separation and regeneration methods to recover the solvent. In addition, using HyPol polyglycerol as a solvent could produce a reduction of the energy requirement of 19% as compared to conventional ED.

8.3.2 ETHANOL SEPARATION USING MEMBRANE TECHNOLOGY

8.3.2.1 PERVAPORATION (PV)

A pervaporation (PV) process is an operation to separate liquid mixtures through a selective layer, called membrane. Unlike distillation, PV is not limited by the mixture thermodynamic. Therefore, PV is a potential technology to separate azeotropic mixtures as ethanol-water case. In addition, the thermal energy requirement in PV can be significantly lower as compared to distillation. The separation by PV depends on the intrinsic properties of the selective layer material. Considering that the components in the mixture present different affinities to the membrane material, the combination of their different permeation rate through the membrane produces the separation.

In Figure 8.6 is illustrated a PV process. A heated liquid mixture is fed to a PV unit, being contacted on one side of the membrane. The components of the mixture are transported through the membrane wall until the other side of the membrane is reached, the permeate side. The component transferred across the membrane wall is recovered as a vapor stream. The mass transfer through the membrane is driven by the difference of the vapor pressure between the feed and permeate. In order to maintain the driving force as high as possible, vacuum pressure is usually applied on the permeate side. Although the vacuum pressure is commonly generated by a pump in a lab-scale PV unit, in the industry, this is generated by the rapid condensation of the permeate itself [34].

The performance of PV membranes can be defined according to the selective component removed from the feed. The membrane selectivity is a measure of the permeability ratio for the components associated with the mixture, which can be calculated as the ratio of binary permeability. In the case of the ethanol-water mixture, the membrane selectivity can be determined as follows [35]:

$$\theta_{\text{EtOH}/w} = \frac{P_{\text{EtOH}}}{P_w} \quad (1)$$

In Eqn. (1), P is the permeability coefficient of the components. P is a mass transfer parameter, in which is condensed the mass transfer mechanisms (sorption and diffusion) through a PV membrane based on the solution-diffusion theory [36]. The membrane selectivity is an independent parameter of the feed conditions, it depends exclusively on the membrane material [37].

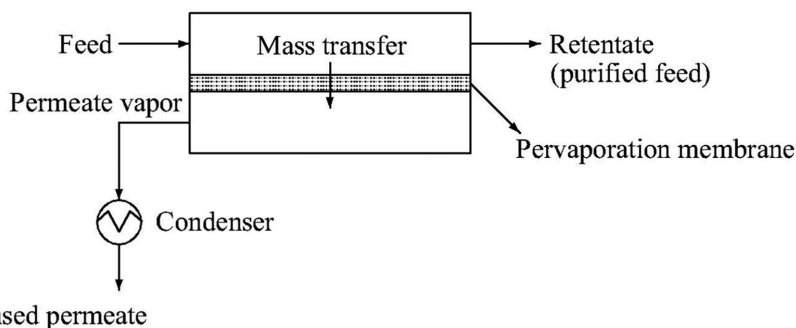


FIGURE 8.6 Sketch of a pervaporation process.

Source: Adapted from: Baker [34].

Two types of membranes can be identified for the ethanol-water mixture separation. Organophilic membranes (ethanol selective membranes), where $\theta_{\text{EtOH}/w}$ is higher than 1. It means that the ethanol affinity in the membrane material is higher than water affinity, producing a permeate enriched in ethanol ($P_{\text{EtOH}} > P_w$). Otherwise, water is selectively removed in hydrophilic PV membranes. The permeate is enriched with water, which means that $P_{\text{EtOH}} < P_w$.

8.3.2.1.1 Organophilic Membranes for Ethanol Recovery

According to the vapor-liquid equilibrium for the ethanol-water mixture, the highest constant in Henry's law is reached in the ethanol composition from 0 to 20 wt.%. The highest PV performance for ethanol recovery can be achieved in this composition range. Consequently, PV is highly applicable to recover ethanol from the fermentation downstream. Besides, the energy consumption in PV is lower as compared to distillation, due to only a fraction of the feed is evaporated on the permeate side [38].

Hereto, polydimethylsiloxane (PDMS) is the most researched membrane material for ethanol recovery from aqueous solutions. It is highly applicable to separate ethanol at low composition, due to the high hydrophobic nature of this material. Different companies manufacture commercial PDMS membranes, such as SolSep BV (Apeldoorn, Netherlands), Pervatech BV (Enter, Netherlands), Sulzer Chemtech (Neunkirchen, Germany), and Celanese Corp. (NC, United States) [39]. In general, PDMS membranes can present permeate fluxes in the range of $0.001\text{--}1\text{ kg m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ and a selectivity from 1.8 to 4 [35, 40]. In many cases, the ethanol composition in the permeate is located under the liquid-vapor equilibrium curve for the ethanol-water mixture. Therefore, it is necessary a cascade arrangement of PV modules to achieve a similar separation duty of a conventional distillation. It involves a large membrane area, a meaningful increase in capital cost.

Also, poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) membranes have shown potential characteristics to recover ethanol from aqueous solution. In the case of a PV with PTMSP membranes, the permeate flux and the ethanol selectivity can be 3 and 2 times higher as compared to PDMS membranes, respectively [41]. Although PTMSP membranes initially showed a high performance, these are hardly applied for practical separation due to their instability. For instance, in a separation of an ethanol aqueous solution (50 wt.%) by PTMSP membranes, the permeate flux and ethanol selectivity can be reduced up to 60% and 22% after 200 h of operation [42]. PTMSP membranes have been submitted to different studies in order to improve the stability by modifying the polymer synthesis, as grafting copolymer to the selective layer. The synthesis of PTMSP using NbCl_5 and $\text{TaCl}_5/\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ as catalyst allowed a stable membrane, even with a low pH PV [43]. In a hybrid PTMSP/PDMS membranes, a higher permeate flux and ethanol selectivity were achieved as compared to a solely PTMSP membranes [44]. No membrane instability was reported. In addition, a permeate with an ethanol composition up to 70 wt.% was reached from a feed with 7 wt.% of ethanol.

Although PDMS has been the preferred choice to recover ethanol, inorganic membranes present a substantial improvement in the separation of ethanol from aqueous solution. Membranes based on hydrophobic zeolites have shown a higher performance for recovering ethanol in comparison to PDMS membranes [39]. A special characteristic of zeolite membranes is a lower swelling as compared to unmodified polymeric membranes, as a result, a high selectivity can be achieved in PV at high temperatures [45]. MFI membranes (silicate-1 and ZSM-5) are the representative zeolite-based membranes. It is possible to perform a PV at high temperature with MFI

membranes, which cannot be made using polymeric membranes due to membrane swelling. The permeate flux and ethanol selectivity reached by a PV with an MFI membrane can be 2 and 5 times higher than a PDMS membrane [46]. However, inorganic membranes (especially zeolite-based membranes) can be up to 50 times more expensive than polymeric membranes [47]. In addition, it is difficult to manufacture this type of membranes commercially.

8.3.2.1.2 Hydrophilic Membranes for Ethanol Dehydration

In the field of ethanol dehydration, PV presents a significant advantage as compared to azeotropic distillation and other conventional distillation schemes. A small amount of water is needed to be separated. Consequently, the operation costs for the dehydration by PV can be significantly lower than an azeotropic distillation. An installed ethanol dehydration process by PV was compared to commercial dehydration with AD [48]. The ethanol losses in PV were neglected, and the alcohol efficiency in PV was about 99.7%. On the other hand, the ethanol quality in the AD was lower as compared to PV. The permeate had not any impurity of the entrainer. Besides, the dehydration by PV presented a reduction of operation costs around 30%. This reduction was associated with low energy consumption (thermal utilities) in PV, and the entrainer make up in AD. This latter represented about 10% of the total operation cost.

For the application of PV and membrane selection in the ethanol dehydration, the liquid-vapor equilibrium and PV performance can be used. In Figure 8.7 is presented the comparison of the separations between distillation and PV with different membrane material. A proper dehydration membrane should be under the 45° line in the liquid-vapor equilibrium of the ethanol-water mixture. For this case, only the membrane selectivity is considered. In general, the three membrane types are able to remove water from the mixture selectively. For hydrated ethanol (≈ 93 wt.%), PVA membranes are the most appropriate to produce anhydrous ethanol. In the range of 85–95 wt.%, the highest water selectivity is achieved by the PVA membrane. This reason makes that PVA membrane be widely used in the industry to dehydrate ethanol [48].

- 1. Organic Membranes:** As it was mentioned above, PVA-based membranes are one of the most studied and applied PV membranes for alcohol dehydration. As a polymeric membrane, PVA is able to be swelled in ethanol solutions, decreasing its selectivity. However, due

to its highly hydrophilic character, superior abrasion resistance, and cost, PVA is an effective material to be applied in the water removal from hydrated ethanol. In general, the PVA membrane fluxes can be in the range of 0.06–6.33 kg m⁻² h⁻¹ and the water selectivity can vary from 43 to 890 for a maximum water content of 10 wt.% [50]. Besides, at low water content as the hydrated ethanol composition, PVA membrane can become glassy [51]. The water flux and selectivity can be significantly reduced. Therefore, recent works have been focused on improving the mechanical and physical properties of PVA membranes. This is made by crafting other copolymers and additives in the PVA matrix or preparing composite membranes [52–55].

Chitosan (CS) membranes are well-known hydrophilic membranes, which have been widely applied for ethanol dehydration. However, the performance of CS membranes can be decreased in aqueous solution due to its uncontrollable swelling [56]. Similar to PVA, CS membranes have been researched in order to improve their physical properties. For instance, a hybrid CS/PVA membrane was synthesized for an alcohol-water mixture (10 wt.% water) separation at low temperature [57]. A permeate flux of 0.113 kg m⁻² h⁻¹ was achieved and, the water selectivity was up to 17,000. In other work, a PV with hybrid CS/poly (sodium vinyl-sulfonate) was performed to dehydrate an ethanol solution at the azeotropic composition [58]. The experiments were carried out during 120 h, and the membrane presented a stable performance with a permeate flux of 1.98 kg m⁻² h⁻¹ and a water composition of 99.5 wt.% on the permeate side.

- 2. Inorganic Membranes:** An advantage of inorganic membranes, for example, ceramic membranes, is the stability and mechanical properties in PV at high temperatures. Although the membrane selectivity is naturally given by the membrane material, the permeate flux and permeate composition are dependent on the vapor pressure of the component. In the case of a dehydration membrane, the water pressure and, consequently, the water flux can be enhanced by increasing the feed temperature. Since inorganic membranes do not present thermal instability, a wider operation range for PV can be presented as compared to organic membranes.

Microporous silica membrane is one of the most representative inorganic membranes for alcohol dehydration. A PV with silica membranes for an ethanol-water mixture (6 wt.% water) can achieve a permeate flux of 0.417 kg m⁻² h⁻¹ and a water selectivity of 207 [59]. Moreover, this type of membrane is widely

manufactured and commercialized by several companies, such as, ECN, TNO, PervaTech, and SMS [60].

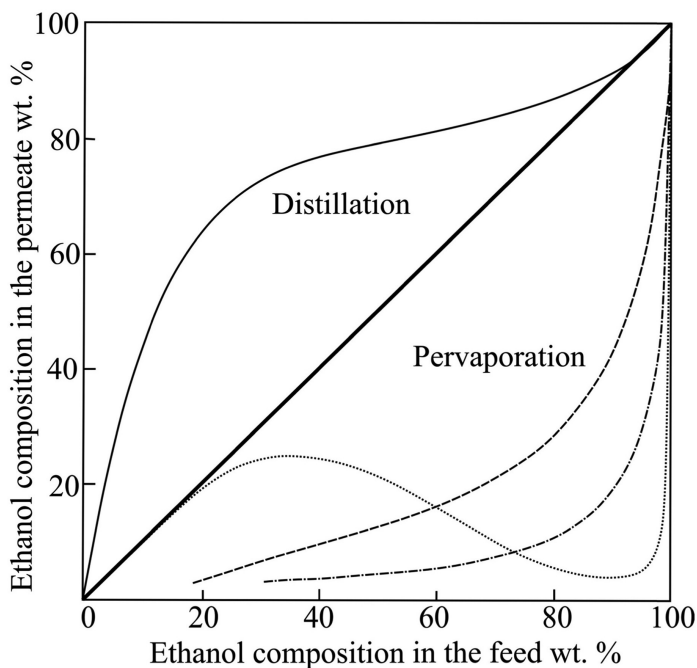


FIGURE 8.7 Comparison for the separation of ethanol-water mixtures by distillation based on the liquid-vapor equilibrium (—) and by three pervaporation membranes: (---) cellulose triacetate (CTA), an anionic polyelectrolyte membrane (- · -) and poly(vinyl alcohol) (PVA) (...).

Source: Adapted from: Ref. [49].

Another highly hydrophilic material is titanium dioxide (TiO_2). This material has been attracting the attention of researchers since it can be potentially applied in PV for alcohol dehydration. TiO_2 is commonly used as a filler in PV membranes, using nanoparticle of this, improving the mechanical and physical properties of organic membranes [61, 62]. A permeate flux of $0.340 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, and a membrane selectivity of 196 can be reached for the separation of ethanol at 90 wt.% in an aqueous solution at 80°C . Similar to TiO_2 , zeolites have been used as a filler in organic [63] and inorganic membranes [64].

Although PV presents significant advantages as compared to distillation, it is difficult to replace an entire distillery for a PV system completely.

Considering the high amount of material to process in a biorefinery, it would require a large membrane area to take the ethanol composition in the wine to the azeotropic composition. Currently, the membrane prices are considerably high, even for polymeric membranes. Although distillation involves high-energy consumptions, producing hydrated ethanol is more economically feasible by distillation than PV. Therefore, PV for ethanol recovery in biorefineries is mainly focused on using it as an assistant operation. It means that PV can be coupled to a main unit of the process to improve it. This is especially observed in hybrid processes as fermentation or distillation.

8.3.2.2 HYBRID DISTILLATION-PERVAPORATION (PV) COLUMNS

As it was previously mentioned, PV is a proper technology to produce anhydrous ethanol. In order to compensate the high capital costs of PV membranes, distillation, and PV can be coupled in a hybrid separation. Therefore, ethanol can be concentrated close to the azeotropic composition by distillation, while it is simultaneously dehydrated by PV. In this case, PV replaces the dehydration by AD or adsorption using molecular sieve driers.

In Figure 8.8 is shown the hybrid distillation-PV column for ethanol dehydration. The ethanol is concentrated in the first distillation column, similarly to the conventional distillation process (Figure 8.1). Liquid and vapor phlegma streams are produced with an ethanol composition about 30 wt.%. Unlike to the conventional distillation stage, a PV membrane is externally connected to the column B. The hydrated ethanol in the distillate stream produced by the column B is continuously fed to the PV unit, where the water removal takes place. In order to increase the driving force in the separation by PV, the feed temperature and pressure are increased to 130°C and 4 bar, respectively [34]. A retentate with an ethanol composition higher than 99.3 wt.% can be achieved. A permeate with a low amount of ethanol is recycled to the column B, specifically, to the stripping section where the water composition is high.

Although in Figure 8.8 is shown a single-stage PV, in the industry, three or four stages are required for ethanol dehydration. It is due to temperature drop during the PV. Therefore, inter-heating stages are necessary to compensate for the temperature drop inside each PV module. In some way, this allows maintaining relatively constant the PV temperature. In many cases, the thermal energy for PV is supplied by integrating the column condenser, stillage, and bottom stream with the PV feed stream.

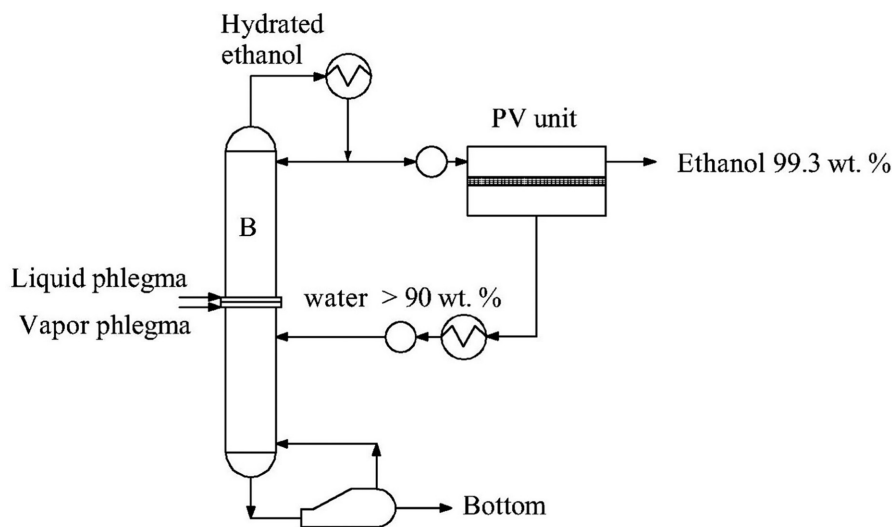


FIGURE 8.8 Hybrid distillation-pervaporation column to dehydrate ethanol from the phlegma streams generated in the first column in a conventional distillery.

In the case of large biorefinery, a different design of a hybrid distillation should be proposed. Vapor permeation is applied to improve the thermal integration in the process since the energy costs are significantly high. These have to be considered in the design. The main difference between a PV and vapor permeation is the physical state of the feed. In PV, a liquid feed is considered. While in vapor permeation, the feed is vaporized before entering to the membrane unit. In both cases, the driving force is the difference in the vapor pressure between the sides of the membrane. According to this, it is possible to reach higher permeate fluxes in a vapor permeation than PV. However, the vapor condensation inside the membrane module should be considered.

A hybrid distillation-vapor permeation process for ethanol separation and dehydration is shown in Figure 8.9. Initially, the ethanol concentration from the wine is concentrated in a vacuum stripper column (A) at 0.5 bar. The top and bottom products in column A are an overhead vapor (~65 wt.% of ethanol) and a liquid stream mostly composed of water (~0.1 wt.% of ethanol), respectively. The product of the top is compressed up to 3 bars (B), resulting in a temperature increase of the vapor. This vapor can supply a part of the energy required for the evaporation in the column A. The water content in the compressed vapor is reduced around 75% inside the vapor permeation unit 1 (C), producing a permeate with an ethanol composition of 7 wt.%. The permeate is recycled directly to the column A, taking advantage

of the latent heat of this stream. Anhydrous ethanol is produced in the vapor permeation unit 2 (D). Since the ethanol composition is significantly high in the feed of D, the permeate generated in this unit (57 wt.% of ethanol) is condensed and mixed with the wine fed to the separation system. Finally, the anhydrous ethanol (vapor) stream is thermally integrated with the column A reboiler for its condensation (transfer of the latent heat). Approximately 30% of the thermal energy in the column reboiler is supplied by the retentate condensation leaving from D. Using the arrangement presented in Figure 8.9, it is able to reduce the energy consumption by up to 50% as compared to the hybrid distillation-PV system.

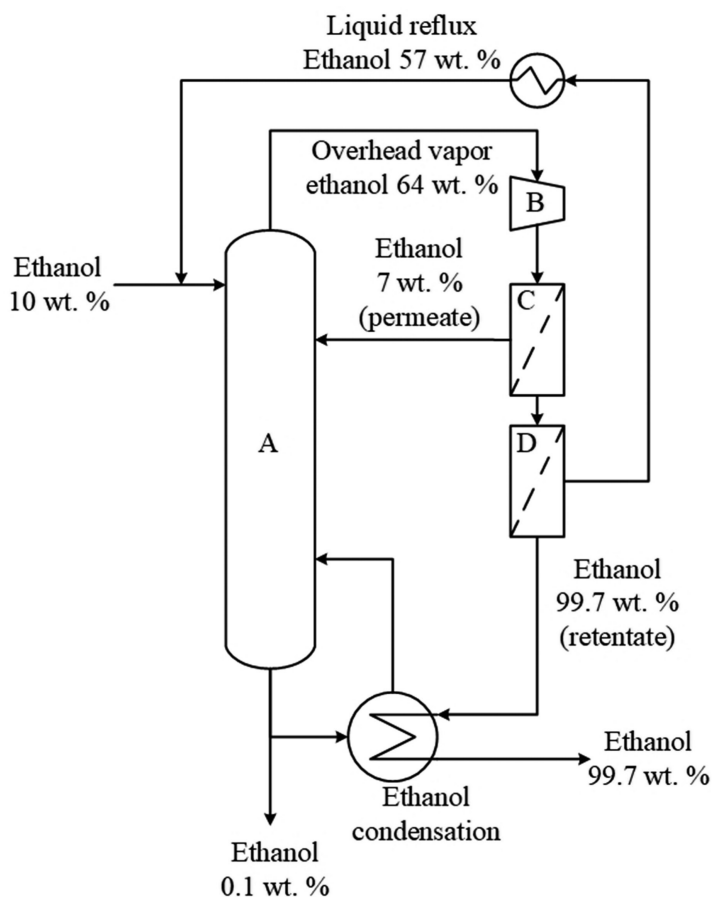


FIGURE 8.9 Hybrid distillation-vapor permeation process for ethanol-water separation in large-scale biorefineries [65]. Vacuum stripper column (A); compressor (B); pervaporation unit 1 (C); and pervaporation unit 2 (D).

Different works have presented the advantage of the hybrid distillation-PV system to recover ethanol. It was demonstrated that a hybrid system, using NaA zeolite membranes requires 52% less energy as compared to the azeotropic distillation, producing an anhydrous ethanol with a composition of 99.4 wt.% [66]. Besides, the ethanol dehydration by PV can be more energetic efficient than using molecular sieves in industrial cases. PV requires just 23% of the energy used in an adsorption process with molecular sieves [67]. In other work, a hybrid vapor stripping-vapor permeation process, termed membrane assisted vapor stripping (MAVS) was applied to separate alcohols in aqueous solutions [68]. Using MAVS technology allows a 65% more energy efficient separation of ethanol as compared to conventional distillation.

8.3.3 IN SITU ETHANOL RECOVERY: HYBRID FERMENTATION TECHNOLOGY

The conventional process for the production of ethanol by batch fermentation of sugars by yeast has dealt with several drawbacks such as the high freshwater consumption, the high energy consumption, and the inhibition by substrate or product [5, 69]. In order to avoid the product and substrate inhibition, low substrate concentration is used. Consequently, low reaction rates are achieved with slow cell growth, which hinders the downstream processing, increasing the energy consumption in the separation stage, and the total cost of the process [69–72].

Strains genetically modified with high tolerance to substrate and ethanol within the fermentation broth have been developed in order to overcome the inhibition drawback [69, 70, 73]. However, this approach to improve the conventional process for production of ethanol still is an uneconomic process as compared to fossil fuels.

In situ product recovery (ISPR) is a potential strategy to improve ethanol production [69]. ISPR involves ethanol removal while it is produced within the bioreactor, maintaining the ethanol concentration under the inhibition limit (90 kg m^{-3}). It provides several benefits to the process, such as, decreasing of the water usage, increase the reaction rate, and increase ethanol productivity, allowing a continuous fermentation process [69, 74].

Several separation methods for its integration to the ethanol fermentative process, such as PV, solvent extraction, and adsorption, have arisen as potential technologies for ISPR and overcome the abovementioned drawbacks of the conventional ethanol production.

8.3.3.1 INTEGRATED LIQUID-LIQUID EXTRACTION (LLX) AND ETHANOL FERMENTATION PROCESS

Liquid-liquid extraction (LLX), also called solvent extraction, was proposed as a separation method for in situ ethanol removal from fermentation broth in the 1980's, and remains as a potential separation process to be coupled to ethanol fermentation. The key considerations for the integration of the LLX to the ethanol fermentation involve the selection of the solvent and strategy of operation for the integrated LLX-fermentation system.

The main criteria for selection of the solvent to be used in a coupled LLX-fermentation system may be summarized in the distribution coefficient, selectivity for the solute, and biocompatibility with the yeast. It is desirable the solvent be low cost, low viscosity, completely immiscible with the aqueous phase, high selectivity and distribution coefficient for ethanol, and simple regeneration (for recovery of the product from the solvent phase, in this case, the ethanol).

Thermodynamically, the distribution coefficient at equilibrium condition in a liquid-liquid system (equality of chemical potential between both phases) is defined as the ratio between the equilibrium concentrations of solute in the organic phase and the aqueous phase [75]. A high distribution coefficient is convenient because it results in a decrease in the number of stages of the LLX process and reduces the amount of required solvent for removal of the desired solute [76, 77]. The polarity of the solvent influences on the solubility of ethanol. The distribution coefficient of polar solvents increases as the number of polar groups in the structure of the solvent increases. The distribution coefficient of ethanol ($K_{D,EtOH}$) in several solvents has been widely tested, and in Table 8.1 are shown the highest distribution coefficient values achieved.

The separation factor, defined as the ratio of the distribution coefficient of ethanol to water ($\alpha = K_{D,EtOH}/K_{D,water}$), is used to define the ability of the solvent to remove the ethanol from water. Values of the separation factor higher than the unity result in a selective extraction of ethanol from water. For the selection of the solvent, it is also important to know the selectivity on other components that are usually within the fermentation broths, specifically sugars and by-products that may achieve considerable concentrations during fermentation. Alcohols and esters have shown a high separation factor for ethanol [78]. Furthermore, the branched-chain solvents have higher values of the separation factor as compared to its counterpart, the linear-chain solvents [76]. In many cases, the solvent has shown high selectivity

but not a high enough distribution coefficient. Looking for a compromise between selectivity and distribution coefficient, a mixture of solvents has been proposed [76]. It is usually used in the LLX of organic acids from fermentation broths [79, 80], where the mixture of solvents not only provides reasonable distribution coefficient and selectivity but also provide of a kind of tuning of the physicochemical properties of the solvent mixture, such as density, viscosity, and interfacial tension [79].

TABLE 8.1 Solvents with High Values of Distribution Coefficient (around 1 or higher than 1) for Ethanol Extraction

Solvent	K_D
1-Hexanol	1.0–1.2
3-Methylcyclo-hexanol	0.93
3-Methyl-3-pentanol	1.3
4-Methyl-2-pebtanol	1.1
2-Ethyl-butanol	0.69–1.03
3-Ethyl-3-pentanol	1.1
Phenol	2.15
o-Isopropylphenol	1.4
o-ter-butylphenol	1.4
Valeric acid	1.3
Hexanoic acid	0.944–1.1
Methyl acetate	0.91
Ethyl propionate	2.53
50% Hexan-1-ol + 50% 2-ethyl-1-ol (w/w)	1.03

Source: Adapted from: Ref. [76].

On the other hand, microorganisms are very sensitive to the conditions of their environment. These conditions refer to the pH, temperature, agitation, and composition of the fermentation broths [81]. During the fermentation, the optimal conditions for cell growth are set to avoid the stress on the cells. The presence of an organic solvent on the fermentation broths produces some stress on the cells, a toxic effect. The toxicity of organic solvents on the microorganism of the fermentation may arise in two ways. Direct contact between the microorganism with the solvent into the aqueous/organic interface (phase toxicity) and by the soluble portion of the organic solvent within the aqueous phase (molecular toxicity) [79, 82].

The stress of the organic solvents on yeast cells affects their morphology and physiological activity [81, 83]. The accumulation of organic solvents on the membrane cells modifies their fluidity and permeability [81], which involves hindrance of nutrients transport, leakage of metabolites, and in the most severe cases, lysis of the cell [76, 83, 84]. On the other hand, organic solvent within the cells may disturb the metabolic reactions decreasing the activity of enzymes because it blocks the enzymatic active sites [81, 83, 84]. As a response to the presence of organic solvents, both the membrane cell and into the cell, cells may change its lipid and protein composition in the membrane to modify the plasma membrane properties, such as rigidity, permeability, and fluidity [84]. However, any response of the cells to the organic solvent is energy demanding, which means that a portion of the consumed substrate must be used to supply this energetic demand [79, 83], decreasing both the cell growth and the metabolite production [76, 79].

Nonpolar solvents are nontoxic to cells [83]. However, nonpolar solvents provide of low distribution coefficient to ethanol. In general, solvents with a high distribution coefficient are toxic to cells [76, 79]. For instance, n-alcohols with high molecular weight have a low distribution coefficient for ethanol, while n-alcohols with low molecular weight have high toxicity and solubility in water [70]. According to several works, the efficiency on the in-situ ethanol removal and toxicity by using yeast cells follows [85, 86]: carboxylic acid > alcohols > esters > amines > ketones > ethers > hydrocarbons. However, the branch or length of the linear structure may affect [86].

Natural solvents, for instance, vegetable oils, which are very lipophilic, are nontoxic to the whole cells [83]. Solvents, such as n-amyl alcohol, 1-octanol, and 1-dodecanol have been tested for in situ ethanol removal from the fermentation broth, resulting n-amyl alcohol the solvent with the highest recovery percentage, providing the highest ethanol productivity, despite its toxic effect [72]. Also, n-dodecanol has probed as an efficient solvent for removal of ethanol by LLX in a continuous fermentation [87, 88].

The toxicity of solvents on the yeast may be reduced and even avoided, by immobilizing the cells [71, 89]. Several compounds have been tested for immobilization of cells, such as alginates, collagen, carrageenan, agar, agarose, glutaraldehyde, and some materials as support such as CS, cellulosic material, natural zeolite, and γ -alumina [90, 91]. Calcium-alginate gel entrapping is the most used method due to it is low cost, provides high enzymatic activity and simple preparation [90]. Immobilized yeast has been tested in LLX-fermentation systems for ethanol production, achieving higher ethanol productivities and yields that its counterpart, the conventional ethanol fermentation process [72, 76, 88].

In addition, a proper LLX-fermentation configuration is able to reduce the toxicity of solvents, providing an efficient ethanol extraction with a minimum contact between yeast cells and solvent [71, 76]. Several configurations for continuous LLX-fermentation, considering direct and indirect contact of the yeast cell with the solvent are shown in Figure 8.10.

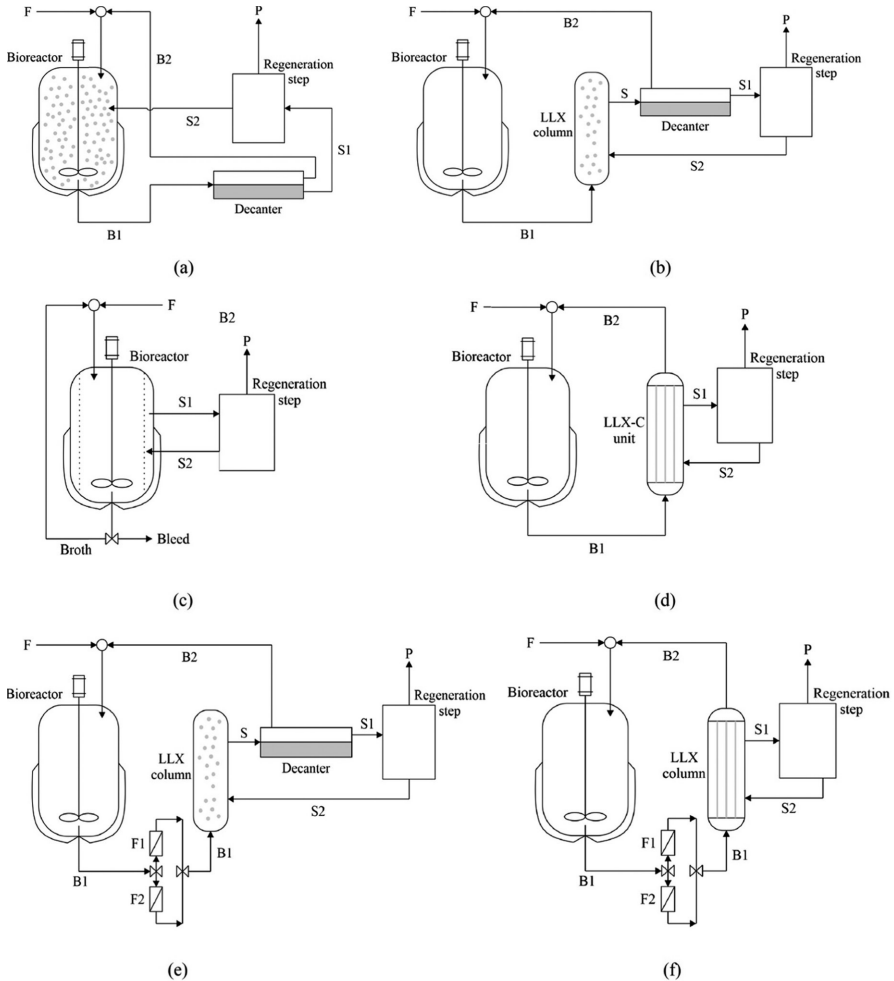


FIGURE 8.10 LLX-fermentation arrangements: (a) solvent directly mixed with the fermentation broths inside the fermenter; (b) solvent directly mixed with the fermentation broths in an external LLX unit; (c) solid porous support contactor inside the fermenter; (d) solid porous support contactor in an external LLX unit; (e) solvent directly mixed with the fermentation broths in an external LLX unit with yeast cells filtration; and (f) solid porous support contactor in an external LLX unit with yeast cells filtration.

In Figure 8.10(a), the ethanol fermentation and LLX are simultaneously carried out within the bioreactor. An output stream (B1) from the bioreactor is processed in a decanter, splitting the aqueous (B2) and organic (S1) phases. Therefore, B2 is the fermentation broth depleted in ethanol, and S1 is the solvent highly concentrated in ethanol. The B2 stream is recycled and mixed with the fermenter feed (F). The stream S1 is processed in a subsequent step for regeneration of solvent and recovery of the product. In the regeneration stage, the regenerated solvent (S2) is recycled to the bioreactor. P is an output stream from the regeneration stage, which is concentrated in ethanol. Worth noting that for this configuration, immobilized cells are recommended to reduce any toxic effect due to a direct contact yeast-solvent.

The ethanol fermentation also may carry out simultaneously with LLX, using separate units as Figures 8.10(b, d–f) show. In Figure 8.10(b), the fermentation broths (B1) from the bioreactor are fed to LLX column. Here, the solvent phase is in intimate contact with the fermentation broths (ethanol is transferred from fermentation broth to solvent phase), and both phases are split in a subsequent unit, the decanter. The aqueous phase from the decanter (B2) is returned to the bioreactor once is enriched of the substrate with the fermenter feed (F), while the solvent phase (S1) is fed in the unit for its regeneration. The clean solvent (S2) and the concentrated ethanol (P) are produced in the regeneration unit. Finally, the clean solvent (S2) is returned to the LLX column to perform a new extraction cycle. In this scheme, immobilization of cells is required in order to avoid the direct contact of the cells with the solvent phase.

An alternative scheme with a direct yeast-solvent contact is shown in Figure 8.10(c). However, the mechanism of contacting the fermentation broths and solvent is significantly different as compared to Figure 8.10(a). In this case, the yeast cells are directly contacted to the solvent by using a solid porous support submerged in the fermentation broths. The solid surface of the support spatially separates the fermentation broths from the solvent, while the porous, which are filled by the solvent, are exposed to the fermentation medium. Then, the solid porous support works as contact media (contactor) between fermentation broths and the solvent phase, providing a high interfacial area between the phases.

The configuration shown in Figure 8.10(d) is a modification of the scheme shown in Figure 8.10(c), since the LLX is externally performed using a contactor (LLX-C). An output stream from the bioreactor is fed to the LLX-C. In the LLX-C unit, the fermentation broths and solvent are partially separated by a contactor (solid porous support). Both phases are contacted through the filled porous of the contactor. Similar to the case of

Figure 8.10(c), the contractor provides a high interfacial area between the phases, but also, applying an external LLX unit.

The schemes presented in Figure 8.10(e) and f are variants to those previously showed in Figure 8.10(b) and (d), respectively. The difference lies in the use of a parallel arrangement of filters before the extraction unit, in order to avoid direct contact of the yeast cells with the solvent. It is an alternative for fermentation processes with non-immobilized yeast cells. Due to the filters suffer from fouling by the yeast cells and solids in the fermentation broths, two filters must be implemented (F1 and F2). While F1 is operating, F2 is in a cleaning stage or vice versa.

For all schemes shown in Figure 8.10, the molecular toxicity may be avoided if there is no recirculation of the fermentation broths (B2). However, recirculation of the fermentation broth reduces the use of fresh water in the process significantly, providing a positive impact on the cost of the process and in the environment. Immobilization of cells works to overcome this molecular toxicity drawback. Another option is finding a suitable solvent for ethanol removal, which be nontoxic on the yeast cells. Nowadays, the seeking of solvents for several processes still is an important field for the design of new reactive and separation processes. Ionic liquids (ILs), deep eutectic solvents (DESs) and aqueous two-phase systems (ATPS) are emerging as potential solvents to be applied in several processes. ILs and DESs have shown high efficiency for the extraction of several organic acids [76, 77, 92, 93]. These novel solvents have great potential for the removal of several metabolites of fermentations. However, it still requires research on the applicability of these solvents in the ISPR for ethanol fermentations.

Once the solvent is used to remove the ethanol from fermentation broth, it requires a regeneration step, as was shown in all configurations of the LLX-fermentation process. There are several choices for the regeneration of the solvent, such as vacuum flash vaporization, distillation, gas stripping, PV, and back extraction [76, 77]. Use one or another technique is highly related to the physicochemical properties of the solvent and ethanol, for example, the difference in density or differences in volatilities. However, the most used technique for the regeneration of the solvent rich in ethanol is vacuum flash.

8.3.3.2 PERVAPORATIVE FERMENTATION (PV-FERMENTATION)

PV is a promising technology to be applied in fermentation processes to recover ethanol from the fermentation broths. According to previous sections, organophilic membranes can be used to remove ethanol, while this is produced

during the fermentation process. In this case, PV is not an invasive method. Unlike to other types of hybrid fermentation, where the fermentation medium can be contacted to solvent or, subjected to vacuum pressure, a solid membrane does not affect the fermentation medium. It maintains the ethanol under the inhibition concentration.

The general scheme of a PV-fermentation is shown in Figure 8.11. In a hybrid fermentation-PV system, the membrane (C) can be located inside or outside the fermenter (A). However, an internal membrane is more susceptible to be fouled due to the high solid concentration (mainly for yeast cells) in the fermentation broths. As a result, the operating time and membrane performance can be rapidly reduced. In order to minimize the membrane fouling due to the suspended solid, a fraction of the fermentation broths is withdrawn and passed through a rotatory filter (B). Around 99% of the yeast cell is retained in B, and recycled to the fermenter again [95]. In the case of a continuous fermentation, around 85% of retained yeast cells is feedback to the fermenter again [96]. In the membrane module, ethanol is continuously recovered by a PV at the fermentation conditions. The retentate is recycled to the fermenter.

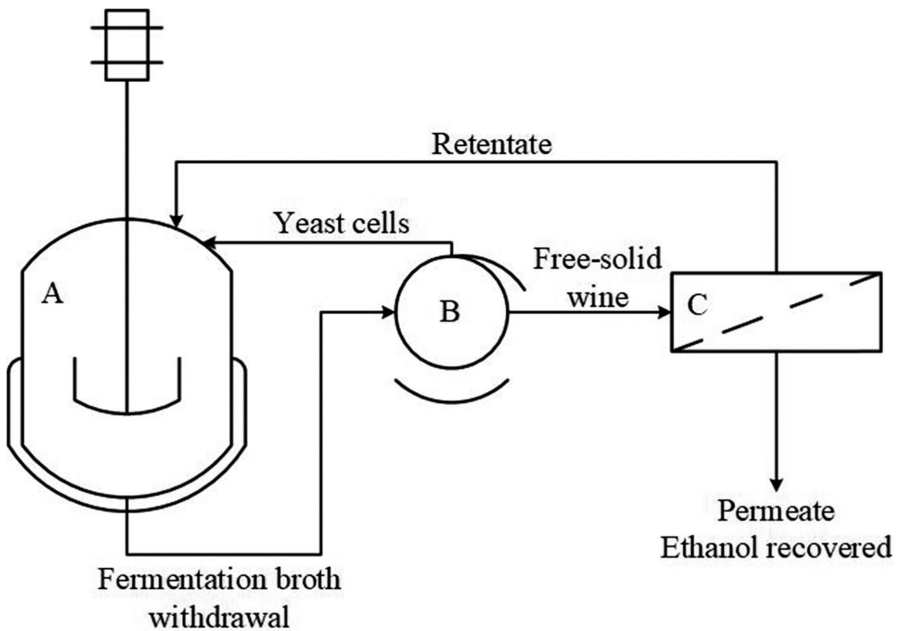


FIGURE 8.11 Pervaporative fermentation system with an ethanol selective membrane composed of (A) fermenter; (B) rotatory filter; and (C) external pervaporation membrane.

Source: Adapted from: Léon et al. [94].

Commonly, PDMS membranes are applied to recover ethanol from the fermentation broths due to their high stability [97]. For a fermentation process (29–35°C) is not significantly important the thermal stability of the membrane. However, PDMS membrane is swelled during the fermentation. Several studies have reported improvements in the fermentation process by coupling it to PDMS membranes. For instance, in a continuous membrane fermenter separator (CMFS) the ethanol production was increased up to 20% as compared to a conventional fermentation [98]. In other work, it was possible to reestablish high substrate consumption rates and ethanol productivity after the inhibition by ethanol was achieved in a continuous and closed-circulating fermentation system (CCCF) with PDMS membranes [99]. In Figure 8.12 is shown this latter impact of PV on the fermentation performance. Once PV is initiated, the cell activity arises, increasing the substrate consumption. Consequently, the ethanol productivity is increased, allowing an overall ethanol concentration up to 609.8 kg m⁻³. This is almost 6-fold higher than a conventional fermentation. The reestablishment of the fermentation performance after the ethanol inhibition condition is reached, is a general effect of PV on the fermentation process [94, 100, 101].

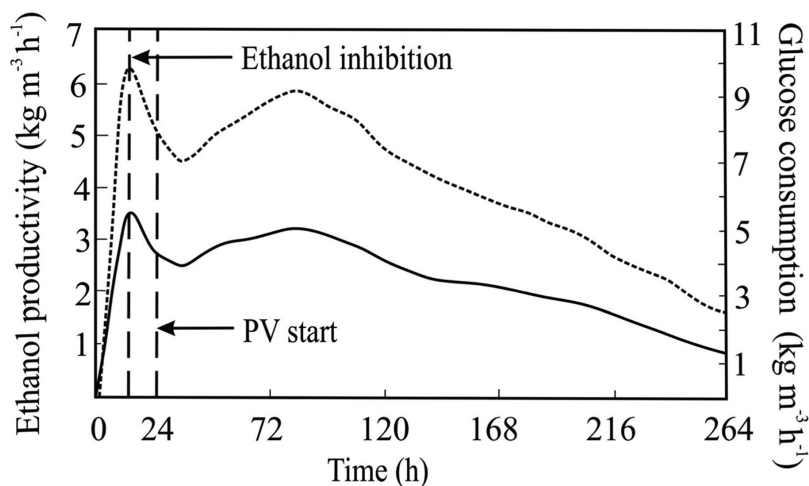


FIGURE 8.12 Ethanol productivity (—) and glucose consumption rate (···) in a continuous and closed-circulating fermentation system (CCCF) with PDMS membranes.

Source: Adapted from: Fan et al. [99].

On the other hand, the components in the fermentation broths influence the PV performance. As it was previously mentioned, yeast cells can cover

the membrane surface, reducing the permeate flux by PV. In addition, a maximum glucose concentration of 100 kg m^{-3} increases the ethanol selectivity [102]. However, the permeate flux is reduced. In the case of a high concentration of dissolved salts (e.g., NaCl), the ethanol flux can be increased due to the increase of its vapor pressure [97]. Furthermore, the reduction of the membrane selectivity can occur by the presence of the main fermentation products at a high concentration [97]. Ethanol, acetone, n-butanol, and 2-propanol at 100 kg m^{-3} , 10 kg m^{-3} , 20 kg m^{-3} and $2\text{--}5 \text{ kg m}^{-3}$, respectively, reduce the PDMS membrane selectively. Also, the pH can modify the hydrophobicity of PDMS membranes [103]. At low pH, the water permeability is increased. The ethanol selectivity is reduced.

KEYWORDS

- **chitosan**
- **extractive distillation**
- **hyperbranched polymer**
- **liquid-liquid extraction**
- **membrane assisted vapor stripping**
- **polydimethylsiloxane**

REFERENCES

1. Zhang, K., Lively, R. P., Noel, J. D., Dose, M. E., McCool, B. A., Chance, R. R., & Koros, W. J., (2012). Adsorption of water and ethanol in MFI-type zeolites. *Langmuir*, 28, 8664–8673. doi: 10.1021/la301122h.
2. McAloon, A., Taylor, F., Yee, W., Ibsen, K., & Wooley, R., (2000). *Determining the Cost of Producing Ethanol from Corn Starch and Lignocellulosic Feedstocks*. Golden, CO (United States). doi: 10.2172/766198.
3. Phisalaphong, M., Srirattana, N., & Tanthapanichakoon, W., (2006). Mathematical modeling to investigate temperature effect on kinetic parameters of ethanol fermentation. *Biochem. Eng. J.*, 28, 36–43. doi: 10.1016/j.bej.2005.08.039.
4. Lopes, M. L., De Paulillo, S. C. L., Godoy, A., Cherubin, R. A., Lorenzi, M. S., Giometti, F. H. C., Bernardino, C. D., et al., (2016). Ethanol production in Brazil: A bridge between science and industry. *Brazilian J. Microbiol.*, 47, 64–76. doi: 10.1016/j.bjm.2016.10.003.
5. Huang, H. J., Ramaswamy, S., Tschirner, U. W., & Ramarao, B. V., (2008). A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Sep. Purif. Technol.* 62, 1–21. doi: 10.1016/j.seppur.2007.12.011.

6. Banat, F. A., Al-Rub, F. A. A., & Simandl, J., (2000). Analysis of vapor-liquid equilibrium of ethanol-water system via headspace gas chromatography: Effect of molecular sieves. *Sep. Purif. Technol.*, *18*, 111–118. doi: 10.1016/S1383-5866(99)00057-X.
7. Dias, M. O. S., Modesto, M., Ensinas, A. V., Nebra, S. A., Filho, R. M., & Rossell, C. E. V., (2011). Improving bioethanol production from sugarcane: Evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. *Energy*, *36*, 3691–3703. doi: 10.1016/j.energy.2010.09.024.
8. Costa, R. C., & Sodr e, J. R., (2010). Hydrous ethanol vs. gasoline-ethanol blend: Engine performance and emissions. *Fuel*, *89*, 287–293. doi: 10.1016/j.fuel.2009.06.017.
9. Dias, M. O. S., Cunha, M. P., Jesus, C. D. F., Scandiffio, M. I. G., Rossell, C. E. V., Filho, R. M., & Bonomi, A., (2010). Simulation of ethanol production from sugarcane in Brazil: Economic study of an autonomous distillery. *Comput. Aided Chem. Eng.*, *28*, 733–738. doi: 10.1016/S1570-7946(10)28123-3.
10. Widagdo, S., & Seider, W. D., (1996). Journal review: Azeotropic distillation. *AIChE J.*, *42*, 96–130. doi: 10.1002/aic.690420110.
11. Zhao, L., Lyu, X., Wang, W., Shan, J., & Qiu, T., (2017). Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and extractive distillation methods for ternary azeotrope ethanol/toluene/water separation. *Comput. Chem. Eng.*, *100*, 27–37. doi: 10.1016/j.compchemeng.2017.02.007.
12. Chianese, A., & Zinamosca, F., (1990). Ethanol dehydration by azeotropic distillation with a mixed-solvent entrainer. *Chem. Eng. J.*, *43*, 59–65. doi: 10.1016/0300-9467(90)80001-S.
13. Bastidas, P., Gil, I., & Rodríguez, G., (2010). Comparison of the main ethanol dehydration technologies through process simulation. In: *20th Eur. Symp. Comput. Aided Process Eng. ESCAPE 20*.
14. Gomis, V., Pedraza, R., Saquete, M. D., Font, A., & García-Cano, J., (2015). Ethanol dehydration via azeotropic distillation with gasoline fraction mixtures as entrainers: A pilot-scale study with industrially produced bioethanol and naphtha. *Fuel Process. Technol.*, *140*, 198–204. doi: 10.1016/j.fuproc.2015.09.006.
15. Uyaz n, A. M., Gil, I. D., Aguilar, J. L., Rodríguez, G., & Caicedo, L. A., (2004). Deshidratación del etanol. *Ing. e Investig.*, 49–59.
16. Karimi, S., Tavakkoli, Y. M., & Karri, R. R., (2019). A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, *107*, 535–553. doi: 10.1016/j.rser.2019.03.025.
17. Pedraza, B. R., (2012). *Deshidratación de Etanol Mediante Destilación Azeotrópica con Hidrocarburos Componentes de la Gasolina: Estudio de la Viabilidad del Proceso a Escala Semi-Planta Piloto*. Universidad de Alicante.
18. Jacques, K. A., Lyons, T. P., & Kelsall, D. R., (2003). *The Alcohol Textbook: A Reference for the Beverage, Fuel, and Industrial Alcohol Industries* (4th edn.).
19. Gerbaud, V., & Rodríguez-Donis, I., (2014). Extractive distillation. In: Andrzej, G., &  rko, O., (eds.), *Distillation* (1st edn., pp. 201–245). Elsevier. doi: 10.1016/B978-0-12-386878-7.00006-1.
20. Soares, R. B., Pessoa, F. L. P., & Mendes, M. F., (2015). Dehydration of ethanol with different salts in a packed distillation column. *Process Saf. Environ. Prot.*, *93*, 147–153. doi: 10.1016/j.psep.2014.02.012.
21. Barba, D., Brandani, V., & Di Giacomo, G., (1985). Hyperazeotropic ethanol salted-out by extractive distillation. Theoretical evaluation and experimental check. *Chem. Eng. Sci.*, *40*, 2287–2292. doi: 10.1016/0009-2509(85)85130-7.

22. Furter, W. F., (1992). Extractive distillation by salt effect. *Chem. Eng. Commun.*, *116*, 35–40. doi: 10.1080/00986449208936042.
23. Ligeró, E., & Ravagnani, T. M., (2003). Dehydration of ethanol with salt extractive distillation—a comparative analysis between processes with salt recovery. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, *42*, 543–552. doi: 10.1016/S0255-2701(02)00075-2.
24. Polka, H. M., & Gmehling, J., (1994). Effect of calcium nitrate on the vapor-liquid equilibria of ethanol + water and 2-propanol + water. *J. Chem. Eng. Data*, *39*, 621–624. doi: 10.1021/je00015a053.
25. Pinto, R. T. P., Wolf-Maciel, M. R., & Lintomen, L., (2000). Saline extractive distillation process for ethanol purification. *Comput. Chem. Eng.*, *24*, 1689–1694. doi: 10.1016/S0098-1354(00)00455-5.
26. Lei, Z., & Chen, B., (2013). Distillation. In: *Sep. Purif. Technol. Biorefineries* (pp. 37–60). John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, (2013). doi: 10.1002/9781118493441.ch2.
27. Seiler, M., Jork, C., Kavarnou, A., Arlt, W., & Hirsch, R., (2004). Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids. *AIChE J.*, *50*, 2439–2454. doi: 10.1002/aic.10249.
28. Tsanas, C., Tzani, A., Papadopoulos, A., Detsi, A., & Voutsas, E., (2014). Ionic liquids as entrainers for the separation of the ethanol/water system. *Fluid Phase Equilib.*, *379*, 148–156. doi: 10.1016/j.fluid.2014.07.022.
29. Zhu, Z., Ri, Y., Li, M., Jia, H., Wang, Y., & Wang, Y., (2016). Extractive distillation for ethanol dehydration using imidazolium-based ionic liquids as solvents. *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, *109*, 190–198. doi: 10.1016/j.cep.2016.09.009.
30. Aniya, V., De, D., Singh, A., & Satyavathi, B., (2018). Design and operation of extractive distillation systems using different class of entrainers for the production of fuel-grade tert-butyl alcohol: A techno-economic assessment. *Energy*, *144*, 1013–1025. doi: 10.1016/j.energy.2017.12.099.
31. Seiler, M., Köhler, D., & Arlt, W., (2002). Hyperbranched polymers: New selective solvents for extractive distillation and solvent extraction. *Sep. Purif. Technol.*, *29*, 245–263. doi: 10.1016/S1383-5866(02)00163-6.
32. Seiler, M., Buggert, M., Kavarnou, A., & Arlt, W., (2003). From alcohols to hyperbranched polymers: The influence of differently branched additives on the vapor-liquid equilibria of selected azeotropic systems. *J. Chem. Eng. Data*, *48*, 933–937. doi: 10.1021/je025644w.
33. Seiler, M., Arlt, W., Kautz, H., & Frey, H., (2002). Experimental data and theoretical considerations on vapor-liquid and liquid-liquid equilibria of hyperbranched polyglycerol and PVA solutions. *Fluid Phase Equilib.*, *201*, 359–379. doi: 10.1016/S0378-3812(02)00082-1.
34. Baker, R. W., (2012). *Membrane Technology and Applications* (3rd edn.). Wiley & Sons, West Sussex.
35. León, J. A., & Fontalvo, J., (2019). PDMS modified membranes by 1-dodecanol and its effect on ethanol removal by pervaporation. *Sep. Purif. Technol.*, *210*, 364–370. doi: 10.1016/j.seppur.2018.08.019.
36. Wijmans, J. G. H., & Baker, R. W., (2006). The solution-diffusion model: A unified approach to membrane permeation. In: *Mater. Sci. Membr. Gas Vap. Sep.* (pp. 159–189). John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. doi: 10.1002/047002903X.ch5.
37. Baker, R. W., Wijmans, J. G., & Huang, Y., (2010). Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data. *J. Membr. Sci.*, *348*, 346–352.

38. Andre, A., Nagy, T., Toth, A. J., Haaz, E., Fozer, D., Tarjani, J. A., & Mizsey, P., (2018). Distillation contra pervaporation: Comprehensive investigation of isobutanol-water separation. *J. Clean. Prod.*, *187*, 804–818. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.02.157.
39. Peng, P., Shi, B., & Lan, Y., (2010). Review of membrane materials for ethanol recovery by pervaporation. *Sep. Sci. Technol.*, *46*, 234–246.
40. O'Brien, D. J., & Craig, J. C., (1996). Ethanol production in a continuous fermentation/membrane pervaporation system. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, *44*, 699–704. doi: 10.1007/BF00178605.
41. Schmidt, S. L., Myers, M. D., Kelley, S. S., McMillan, J. D., & Padukone, N., (1997). Evaluation of PTMSP membranes in achieving enhanced ethanol removal from fermentation by pervaporation. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, *63–65*, 469–482. doi: 10.1007/BF02920447.
42. López-Dehesa, C., González-Marcos, J. A., & González-Velasco, J. R., (2007). Pervaporation of 50 wt % ethanol-water mixtures with poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes at high temperatures. *J. Appl. Polym. Sci.*, *103*, 2843–2848. doi: 10.1002/app.25375.
43. Volkov, V. V., Fadeev, A. G., Khotimsky, V. S., Litvinova, E. G., Selinskaya, Y. A., McMillan, J. D., & Kelley, S. S., (2004). Effects of synthesis conditions on the pervaporation properties of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] useful for membrane bioreactors. *J. Appl. Polym. Sci.*, *91*, 2271–2277. doi: 10.1002/app.13358.
44. Nagase, Y., Ishihara, K., & Matsui, K., (1990). Chemical modification of poly(substituted-acetylene): II. Pervaporation of ethanol / water mixture through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) / poly(dimethylsiloxane) graft copolymer membrane. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, *28*, 377–386. doi: 10.1002/polb.1990.090280309.
45. Korelskiy, D., Leppäjärvi, T., Zhou, H., Grahn, M., Tanskanen, J., & Hedlund, J., (2013). High flux MFI membranes for pervaporation. *J. Memb. Sci.*, *427*, 381–389. doi: 10.1016/j.memsci.2012.10.016.
46. Soydaş, B., Dede, Ö., Çulfaz, A., & Kalıpçılar, H., (2010). Separation of gas and organic/water mixtures by MFI type zeolite membranes synthesized in a flow system. Microporous *Mesoporous Mater.*, *127*, 96–103. doi: 10.1016/j.micromeso.2009.07.004.
47. Caro, J., Noack, M., & Kölsch, P., (2005). Zeolite membranes: From the laboratory scale to technical applications. *Adsorption*, *11*, 215–227. doi: 10.1007/s10450-005-5394-9.
48. Sander, U., & Soukup, P., (1988). Design and operation of a pervaporation plant for ethanol dehydration. *J. Memb. Sci.*, *36*, 463–475. doi: 10.1016/0376-7388(88)80036-X.
49. Kaschemekat, J., Barbknecht, B., & Böddeker, K. W., (1986). Konzentrierung von ethanol Durch pervaporation. *Chemie Ing. Tech.*, *58*, 740–742. doi: 10.1002/cite.330580909.
50. Samei, M., Mohammadi, T., & Asadi, A. A., (2013). Tubular composite PVA ceramic supported membrane for bio-ethanol production. *Chem. Eng. Res. Des.*, *91*, 2703–2712. doi: 10.1016/j.cherd.2013.03.008.
51. Namboodiri, V. V., & Vane, L. M., (2007). High permeability membranes for the dehydration of low water content ethanol by pervaporation. *J. Memb. Sci.*, *306*, 209–215. doi: 10.1016/j.memsci.2007.08.050.
52. Penkova, A. V., Dmitrenko, M. E., Savon, N. A., Missyul, A. B., Mazur, A. S., Kuzminova, A. I., Zolotarev, A. A., et al., (2018). Novel mixed-matrix membranes based on polyvinyl alcohol modified by carboxy fullerene for pervaporation dehydration. *Sep. Purif. Technol.*, *204*, 1–12. doi: 10.1016/j.seppur.2018.04.052.

53. Castro-Muñoz, R., Buera-González, J., De La Iglesia, O., Galiano, F., Fila, V., Malankowska, M., Rubio, C., et al., (2019). Towards the dehydration of ethanol using pervaporation cross-linked poly(vinyl alcohol)/graphene oxide membranes. *J. Memb. Sci.*, *582*, 423–434. doi: 10.1016/j.memsci.2019.03.076.
54. Dmitrenko, M. E., Penkova, A. V., Kuzminova, A. I., Morshed, M., Larionov, M. I., Alem, H., Zolotarev, A. A., et al., (2018). Investigation of new modification strategies for PVA membranes to improve their dehydration properties by pervaporation. *Appl. Surf. Sci.*, *450*, 527–537. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.04.169.
55. Yuan, H., Wang, C., Liu, X., & Lu, J., (2020). Preparation of PVA-PFSA-Si pervaporative hybrid membrane and its dehydration performance. *Polym. Bull.* doi: 10.1007/s00289-020-03107-5.
56. Jyothi, M. S., Reddy, K. R., Soontarapa, K., Naveen, S., Raghu, A. V., Kulkarni, R. V., Suhas, D. P., et al., (2019). Membranes for dehydration of alcohols via pervaporation. *J. Environ. Manage.*, *242*, 415–429. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.04.043.
57. Rao, K. S. V. K., Subha, M. C. S., Sairam, M., Mallikarjuna, N. N., & Aminabhavi, T. M., (2007). Blend membranes of chitosan and poly(vinyl alcohol) in pervaporation dehydration of isopropanol and tetrahydrofuran. *J. Appl. Polym. Sci.*, *103*, 1918–1926. doi: 10.1002/app.25078.
58. Zheng, P. Y., Ye, C. C., Wang, X. S., Chen, K. F., An, Q. F., Lee, K. R., & Gao, C. J., (2016). Poly(sodium vinyl sulfonate)/chitosan membranes with sulfonate ionic cross-linking and free sulfate groups: Preparation and application in alcohol dehydration. *J. Memb. Sci.*, *510*, 220–228. doi: 10.1016/j.memsci.2016.02.060.
59. Duque, S. A. C., Gómez, G. M. Á., Fontalvo, J., Jedrzejczyk, M., Rynkowski, J. M., & Dobrosz-Gómez, I., (2013). Ethanol dehydration by pervaporation using microporous silica membranes. *Desalin. Water Treat.*, *51*, 2368–2376. doi: 10.1080/19443994.2012.728053.
60. Peters, T. A., Fontalvo, J., Vorstman, M. A., Benes, N. E., Van, D. R. A., Vroom, Z. A. E. P., Soest-Vercammen, L. J. V., & Keurentjes, J. T. F., (2005). Hollow fibre microporous silica membranes for gas separation and pervaporation synthesis, performance and stability. *J. Membr. Sci.*, *248*, 73–80.
61. Sairam, M., Patil, M., Veerapur, R., Patil, S., & Aminabhavi, T., (2006). Novel dense poly(vinyl alcohol)-TiO₂ mixed matrix membranes for pervaporation separation of water-isopropanol mixtures at 30°C☆. *J. Memb. Sci.*, *281*, 95–102. doi: 10.1016/j.memsci.2006.03.022.
62. Yang, D., Li, J., Jiang, Z., Lu, L., & Chen, X., (2009). Chitosan/TiO₂ nanocomposite pervaporation membranes for ethanol dehydration. *Chem. Eng. Sci.*, *64*, 3130–3137. doi: 10.1016/j.ces.2009.03.042.
63. Sudhakar, H., Venkata, P. C., Sunitha, K., Chowdoji, R. K., Subha, M. C. S., & Sridhar, S., (2011). Pervaporation separation of IPA-water mixtures through 4A zeolite-filled sodium alginate membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, *121*, 2717–2725. doi: 10.1002/app.33695.
64. Ma, N., Wang, R., He, G., & Wang, Z., (2018). Preparation of high-performance zeolite NaA membranes in clear solution by adding SiO₂ into Al₂O₃ hollow-fiber precursor. *AIChE J.*, *64*, 2679–2688. doi: 10.1002/aic.16107.
65. Huang, Y., Baker, R. W., & Vane, L. M., (2010). Low-energy distillation-membrane separation process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *49*, 3760–3768. doi: 10.1021/ie901545r.
66. Kunnakorn, D., Rirksomboon, T., Siemanond, K., Aungkavattana, P., Kuanchertchoo, N., Chuntanalerg, P., Hemra, K., et al., (2013). Techno-economic comparison of energy

- usage between azeotropic distillation and hybrid system for water-ethanol separation. *Renew. Energy*, *51*, 310–316. doi: 10.1016/j.renene.2012.09.055.
67. Roza, M., & Maus, E., (2006). Industrial experience with hybrid distillation-pervaporation or vapor permeation applications. *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, *152*, 619–627.
 68. Vane, L. M., & Alvarez, F. R., (2015). Effect of membrane and process characteristics on cost and energy usage for separating alcohol-water mixtures using a hybrid vapor stripping-vapor permeation process. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, *90*, 1380–1390. doi: 10.1002/jctb.4695.
 69. Woodley, J. M., Bisschops, M., Straathof, A. J. J., & Ottens, M., (2008). Future directions for in-situ product removal (ISPR). *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, *83*, 121–123. doi: 10.1002/jctb.1790.
 70. Diaz, M., (1988). Three-phase extractive fermentation. *Trends Biotechnol.*, *6*, 126–130. doi: 10.1016/0167-7799(88)90102-3.
 71. Zentou, H., Abidin, Z. Z., Yunus, R., Biak, D. R. A., & Korelskiy, D., (2019). Overview of alternative ethanol removal techniques for enhancing bioethanol recovery from fermentation broth. *Processes*, *7*, 1–16. doi: 10.3390/pr7070458.
 72. Widjaja, T., Altway, A., Permanasari, A. R., & Gunawan, S., (2014). Production of ethanol as a renewable energy by extractive fermentation. *Appl. Mech. Mater.*, *493*, 300–305. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.493.300.
 73. Honda, H., Taya, M., & Kobayashi, T., (1986). Ethanol fermentation associated with solvent extraction using immobilized growing cells of *saccharomyces cerevisiae* and its lactose-fermentable fusant. *J. Chem. Eng. Japan*, *19*, 268–273. doi: 10.1252/jcej.19.268.
 74. Kollerup, F., & Daugulis, A. J., (1986). Ethanol production by extractive fermentation-solvent identification and prototype development. *Can. J. Chem. Eng.*, *64*, 598–606. doi: 10.1002/cjce.5450640410.
 75. Sandler, S. I., (2006). *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics* (4th edn.). John Wiley & Sons Inc.
 76. Kim, J. K., Iannotti, E. L., & Bajpai, R., (1999). Extractive recovery of products from fermentation broths. *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, *4*, 1–11. doi: 10.1007/BF02931905.
 77. Vane, L. M., (2008). Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths. *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, *2*, 553–588. doi: 10.1002/bbb.108.
 78. Matsumura, M., & Märkl, H., (1986). Elimination of ethanol inhibition by perstraction. *Biotechnol. Bioeng.*, *28*, 534–541. doi: 10.1002/bit.260280409.
 79. Pérez, A. D., Rodríguez-Barona, S., & Fontalvo, J., (2018). Molecular toxicity of potential liquid membranes for lactic acid removal from fermentation broths using *Lactobacillus casei* ATCC 393. *Dyna*, *85*, 360–366. doi: 10.15446/dyna.v85n207.72374.
 80. Pérez, A. D., Gómez, V. M., Rodríguez-Barona, S., & Fontalvo, J., (2019). Liquid-liquid equilibrium and molecular toxicity of active and inert diluents of the organic mixture tri-iso-octylamine/dodecanol/dodecane as potential membrane phase for lactic acid removal. *J. Chem. Eng. Data*.
 81. Xu, K., Lee, Y. S., Li, J., & Li, C., (2019). Resistance mechanisms and reprogramming of microorganisms for efficient biorefinery under multiple environmental stresses. *Synth. Syst. Biotechnol.*, *4*, 92–98. doi: 10.1016/j.synbio.2019.02.003.
 82. Marták, J., Sabolová, E., Schlosser, Š., Rosenberg, M., & Kristofíková, L., (1997). Toxicity of organic solvents used in situ in fermentation of lactic acid by *Rhizopus arrhizus*. *Biotechnol. Tech.*, *11*, 71–75. doi: 10.1023/A:1018408220465.

83. Heipieper, H. J., Weber, F. J., Sikkema, J., Keweloh, H., & De Bont, J. A. M., (1994). Mechanisms of resistance of whole cells to toxic organic solvents. *Trends Biotechnol.*, *12*, 409–415. doi: 10.1016/0167-7799(94)90029-9.
84. Dyrda, G., Boniewska-Bernacka, E., Man, D., Barchiewicz, K., & Słota, R., (2019). The effect of organic solvents on selected microorganisms and model liposome membrane. *Mol. Biol. Rep.*, *46*, 3225–3232. doi: 10.1007/s11033-019-04782-y.
85. Offeman, R. D., Stephenson, S. K., Franqui, D., Cline, J. L., Robertson, G. H., & Orts, W. J., (2008). Extraction of ethanol with higher alcohol solvents and their toxicity to yeast. *Sep. Purif. Technol.*, *63*, 444–451. doi: 10.1016/j.seppur.2008.06.005.
86. Roy, S. R., Bhattacharya, P., & Sirkar, A., (2013). Studies on Toxicity Effect of Solvents on Growth of *Saccharomyces cerevisiae* (NCIM 3186). *Indian Chem. Eng.*, *55*, 247–257. doi: 10.1080/00194506.2013.851862.
87. Minier, M., & Coma, G., (1981). Production of ethanol by coupling fermentation and solvent extraction. *Biotechnol. Lett.*, *3*, 405–408. doi: 10.1007/BF01134098.
88. Gyamerah, M., & Glover, J., (1996). Production of ethanol by continuous fermentation and liquid-liquid extraction. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, *66*, 145–152. doi: 10.1002/(SICI)1097-4660(199606)66:2<145::AID-JCTB484>3.0.CO;2-2.
89. Kapucu, H., & Mehmetoğlu, Ü., (1998). Strategies for reducing solvent toxicity in extractive ethanol fermentation. *Appl. Biochem. Biotechnol. - Part A Enzym. Eng. Biotechnol.*, *75*, 205–214. doi: 10.1007/BF02787775.
90. Santos, E. L. I., Rostro-Alanis, M., Parra-Saldívar, R., & Alvarez, A. J., (2018). A novel method for bioethanol production using immobilized yeast cells in calcium-alginate films and hybrid composite pervaporation membrane. *Bioresour. Technol.*, *247*, 165–173. doi: 10.1016/j.biortech.2017.09.091.
91. Ivanova, V., Petrova, P., & Hristov, J., (2011). Application in the ethanol fermentation of immobilized yeast cells in matrix of alginate/magnetic nanoparticles, on chitosan-magnetite microparticles and cellulose-coated magnetic nanoparticles. *Int. Rev. Chem. Eng.*, *3*, 289–299.
92. Vanda, H., Dai, Y., Wilson, E. G., Verpoorte, R., & Choi, Y. H., (2018). Green solvents from ionic liquids and deep eutectic solvents to natural deep eutectic solvents. *Comptes Rendus. Chim.*, *21*, 628–638. doi: 10.1016/j.crci.2018.04.002.
93. López-Porfiri, P., Gorgojo, P., & Gonzalez-Miquel, M., (2020). Green solvent selection guide for biobased organic acid recovery. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, *8*, 8958–8969. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c01456.
94. Leon, J., Palacios-Bereche, R., & Nebra, S. A., (2016). Batch pervaporative fermentation with coupled membrane and its influence on energy consumption in permeate recovery and distillation stage. *Energy*, *109*, 77–91.
95. Bassetto, N. Z., (2006). *SEPPA-Specialist System for Ethanol Production Plant*. Universidade Estadual de Campinas.
96. Leon, J. A., (2015). Análise do desempenho de membranas de pervaporação no processo convencional de fermentação para produção de etanol. Universidade Federal do ABC.
97. Vane, L. M., (2005). A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, *80*, 603–629. doi: 10.1002/jctb.1265.
98. Cho, C. W., & Hwang, S. T., (1991). Continuous membrane fermentor separator for ethanol fermentation. *J. Memb. Sci.*, *57*, 21–42. doi: 10.1016/S0376-7388(00)81160-6.

99. Fan, S., Xiao, Z., Zhang, Y., Tang, X., Chen, C., Li, W., Deng, Q., & Tao, P., (2014). Enhanced ethanol fermentation in a pervaporation membrane bioreactor with the convenient permeate vapor recovery. *Bioresour. Technol.*, *155*, 229–234.
100. Kargupta, K., Datta, S., & Sanyal, S. K., (1998). Analysis of the performance of a continuous membrane bioreactor with cell recycling during ethanol fermentation. *Biochem. Eng. J.*, *1*, 31–37. doi: 10.1016/S1369-703X(97)00006-5.
101. Nakao, S., Saitoh, F., Asakura, T., Toda, K., & Kimura, S., (1987). Continuous ethanol extraction by pervaporation from a membrane bioreactor. *J. Memb. Sci.*, *30*, 273–287. doi: 10.1016/S0376-7388(00)80123-4.
102. Groot, W. J., Van, D. Q. C. E., & Kossen, N. W. F., (1984). Pervaporation for simultaneous product recovery in the butanol/isopropanol batch fermentation. *Biotechnol. Lett.*, *6*, 709–714. doi: 10.1007/BF00133061.
103. Aguilar-Valencia, D. M., Gómez-García, M. A., & Fontalvo, J., (2012). Effect of pH, CO₂, and high glucose concentrations on polydimethylsiloxane pervaporation membranes for ethanol removal. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *51*, 9328–9334.



Universidad
Mariana

UNIVERSIDAD MARIANA

PERSONERÍA JURÍDICA, RESOLUCIÓN No. 230 DEL 25 DE MARZO DE 1970
GOBERNACIÓN DEL DEPARTAMENTO DE NARIÑO



FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL
GRUPO DE INVESTIGACIÓN AMBIENTAL GIA

Certifica que la Presentación Oral titulada:

Remoción de cafeína en solución acuosa usando bentonita como material adsorbente.

Javier Andrés Quintero Jaramillo; Javier Ignacio Carrero Mantilla; Nancy Rocío Sanabria.

Se desarrolló en el

2do Congreso Internacional de Ciencias Ambientales

Celebrado los días 7 y 8 de octubre de 2021 en en modalidad virtual.

San Juan de Pasto

Mg. ROBINSON JIMENEZ TOLEDO
Decano Facultad de Ingeniería

Mg. PAOLA A. ORTEGA GUERRERO
Directora Programa Ingeniería Ambiental



y **9** Encuentro de Responsables Ambientales de Provincias, Estados y Regiones de América Latina y El Caribe



Cambio climático, educación ambiental y bioeconomía



Certifican que:

Javier Andrés Quintero Jaramillo

N^o de identificación: CC 16.071.952

Participó en calidad de **Conferencista** con la ponencia virtual **“Adsorción De Cafeína Sobre Una Organo-Bentonita Colombiana Como Adsorbente”** en el 9 Congreso Internacional por el Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente y el 9 encuentro del Foro de Responsables Ambientales de Provincias, Estados y Regiones de América Latina y del Caribe, realizados en Manizales, Colombia los días 20,21, 22 y 23 de septiembre de 2022

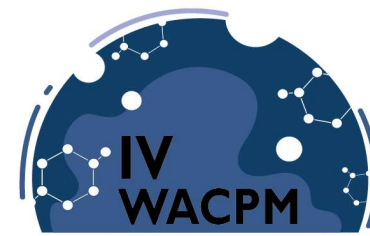
Firmado en Manizales el 23 de septiembre del 2022

Irma Soto Vallejo
Decana Facultad de Ciencias
Contables
Económicas y Administrativas
Universidad de Manizales -
Colombia

Horacio de Belastegui
Presidente Fundación Biosfera
Director del Observatorio de Cambio
Climático de la Universidad Nacional
de Lujan - Argentina

Luis Alberto Vargas Marín
Director Centro de Investigaciones y
Medio Ambiente - Universidad de
Manizales - Colombia

IV WORKSHOP OF ADSORPTION, CATALYSIS AND POROUS MATERIALS



En Honor al Dr. Francisco Rodríguez Reinoso

El comité científico del IV-Workshop of Adsorption, Catalysis and Porous Materials

Certifica que el trabajo titulado:

“EFECTO DEL pH EN LA ADSORCIÓN DE CAFEÍNA SOBRE UNA ARCILLA MODIFICADA CON HDTMA”

Fue presentado por: Javier Andrés Quintero Jaramillo, Javier Ignacio Carrero Mantilla, Nancy Rocío Sanabria González

Trabajo presentado en modalidad póster del 16-18 de noviembre de 2022, en la ciudad de Bogotá, Colombia

Dr. Juan Carlos Moreno Piraján
Organizador Principal
Universidad de los Andes

Dr. Fernando Gomez Graledos
Co-Organizador
Universidad Nacional de Colombia

Organiza



Universidad del
Rosario



UNIVERSIDAD | SHIKII EKIRAJIA
DE LA GUAJIRA | PÜLEE WAJIRA