



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

**ELIMINACIÓN MULTICOMPONENTE DE
SULFONAMIDAS DEL AGUA MEDIANTE CARBÓN
ACTIVADO**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

P R E S E N T A:

I. Q. JUAN CARLOS SERNA CARRIZALES

DIRECTORES:

DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ

DR. PEDRO ANTONIO ALONSO DÁVILA

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. JULIO 2020





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

**ELIMINACIÓN MULTICOMPONENTE DE SULFONAMIDAS DEL
AGUA MEDIANTE CARBÓN ACTIVADO**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

P R E S E N T A:

I. Q. JUAN CARLOS SERNA CARRIZALES

DIRECTORES:

DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ

DR. PEDRO ANTONIO ALONSO DÁVILA

SINODALES

Dr. Pedro Alonso Dávila
Presidente

Firma

Dr. Raúl Ocampo Pérez
Secretario

Firma

Dra. Erika Padilla Ortega
Vocal

Firma

Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo
Vocal

Firma

AGRADECIMIENTOS

A Dios por protegerme durante todo mi camino y darme fuerzas para superar obstáculos y dificultades a lo largo de toda mi vida, protegerme y darme fortaleza y sabiduría para poder concluir esta etapa.

A mis padres por ser los principales promotores de mis sueños, por confiar en mí y apoyarme en todo, y nunca dejar de alentarme y de amarme.

A mis hermanos Gerardo y Karla por estar siempre conmigo y apoyarme en cuestiones que desconocía para poder realizar el trabajo,

Al Dr. Raúl Ocampo Pérez por permitirme trabajar con él para poder cumplir esta meta, por sus enseñanzas, consejos y apoyo en todas las cuestiones.

Al Dr. Pedro Alonso Dávila por sus consejos y apoyo en la realización de este proyecto.

A mis sinodales, Dra. Erika Padilla Ortega y Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo por su apoyo y ayuda en la revisión de esta tesis, además de sus consejos en la realización de esta

A mis amigos y compañeros de laboratorio Adriana, Luis Alberto, Eyden, Liz, Elías, Caro, Alberto, Erick, Angélica, Mariana, y Samuel por todas las experiencias vividas, por su amistad y por poder contar siempre con ustedes.

A Aranza Cabrera y Arturo Álvarez por su apoyo en la parte experimental, su buena amistad y poder siempre contar con ustedes en todas las cuestiones.

A mis compañeros Diana, Gabriel, Doris, Iván, Uziel, Israel, Janet y Quique por hacer las clases más amenas y por siempre apoyarnos.

A mis demás familia, amigo y personas que fueron esenciales para poder cumplir esta meta.

AGRADECIMIENTOS A LAS INSTITUCIONES

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
(CONACYT)

Proyecto No. CB-2013-01 (221757)

Proyecto No. PN-625-2016

CVU No. 895570

Centro de Investigación y Estudio de Posgrado
Facultad de Ingeniería
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

AGRADECIMIENTOS POR APOYO TÉCNICO

Al Dr. Roberto Leyva Ramos y a la Dra. Adriana Isabel Moral Rodríguez por su apoyo en la realización del análisis de fisisorción de N₂ para la caracterización textural de mi material.

A la Dra. Sonia Judith Segovia Sandoval por su apoyo en el análisis de sitios activos y punto de carga cero, por el apoyo en las titulaciones en el laboratorio de tratamiento de aguas de la Facultad de Ingeniería

ÍNDICE GENERAL	Pág.
ÍNDICE DE TABLAS	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
RESUMEN	XI
ABSTRACT	XIII
INTRODUCCIÓN	15
ANTECEDENTES	17
2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES	17
2.2 CLASIFICACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES	18
2.3 COMPUESTOS FARMACÉUTICOS COMO CONTAMINANTES	19
2.4 ANTIBIÓTICOS	21
2.5 SULFONAMIDAS	22
2.6 PRESENCIA DE SULFONAMIDAS EN EL AGUA	24
2.7 MÉTODOS PARA REMOVER SULFONAMIDAS	26
2.8 PROCESO DE ADSORCIÓN	28
<i>2.8.1 Definición de adsorción</i>	28
<i>2.8.2 Aplicaciones de adsorción en tratamiento de agua potable</i>	29
<i>2.8.3 Isotermas de adsorción</i>	29
<i>2.8.4 Propiedades influyentes en la adsorción</i>	30
2.9 CARBÓN ACTIVADO	34
<i>2.9.1 Porosidad en carbones activados</i>	34
<i>2.9.2 Química superficial del carbón activado</i>	35
<i>2.9.3 Adsorción de compuestos aromáticos sobre carbón activado en fase acuosa</i>	36
EQUILIBRIO, CINÉTICA Y ADSORCIÓN EN RÉGIMEN DINÁMICO INDIVIDUAL Y MULTICOMPONENTE DE SULFONAMIDAS MEDIANTE CARBÓN ACTIVADO	38
3.1. INTRODUCCIÓN	38
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	42
<i>3.2.1 Adsorbatos</i>	42

<i>3.2.2 Obtención de la concentración de las sulfonamidas en solución acuosa</i>	45
<i>3.2.3 Adsorbente</i>	46
<i>3.2.4 Equilibrio de adsorción individual y multicomponente</i>	52
<i>3.2.5 Velocidad de Adsorción individual y multicomponente</i>	56
<i>3.2.6 Adsorción en régimen dinámico (curva de ruptura)</i>	58
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	62
<i>3.3.1 Caracterización química y textural</i>	62
<i>3.3.2 Equilibrio de adsorción individual y multicomponente</i>	66
<i>3.3.3 Cinética de adsorción individual y multicomponente</i>	82
<i>3.3.4 Curvas de ruptura individuales y multicomponentes</i>	89
CONCLUSIONES	96
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

ÍNDICE DE TABLAS	Pág.
Tabla 3.1	38
Tabla 3.2	50
Tabla 3.3	59
Tabla 3.4	64
Tabla 3.5	65
Tabla 3.6	67
Tabla 3.7	68
Tabla 3.8	68
Tabla 3.9	79
Tabla 3.10	82
Tabla 3.11	87
Tabla 3.12	90

ÍNDICE DE FIGURAS	Pág.
Figura 2.1 Posibles vías de incorporación de los contaminantes emergentes al medio ambiente.	13
Figura 2.2 Tipos de contaminantes emergentes existentes.	14
Figura 2.3 Estructura química de la sulfanilamida y PABA.	19
Figura 2.4 Estructura molecular de las sulfonamidas comúnmente recetados al ser humano.	19
Figura 2.5 Dependencia de SN seleccionado dependiendo de la matriz	21
Figura 2.6 Técnicas existentes para eliminar contaminantes emergentes.	23
Figura 2.7 Representación de la química superficial del carbón activado.	31
Figura 3.1 Diagrama de especiación de sulfametoxazol.	39
Figura 3.2 Diagrama de especiación de sulfametazina.	39
Figura 3.3 Diagrama de especiación de sulfadiazina.	40
Figura 3.4 Representación del adsorbedor de lote.	48
Figura 3.5 Representación del adsorbedor de lote de canastillas rotatorias.	51
Figura 3.6 Representación del sistema de adsorción dinámica.	54
Figura 3.7 Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K sobre CAG.	58
Figura 3.8 Curvas de titulación potenciométricas de CAG.	60
Figura 3.9 Distribución de carga del CAG.	61
Figura 3.10 Isoterma de adsorción individual de SMD, SMT y SMX sobre CAG a T=25 °C y pH = 6.	63
Figura 3.11 Correlación entre los valores experimentales y los valores predichos para q_{smx} .	70
Figura 3.12 Correlación entre los valores experimentales y los valores predichos para q_{smt} .	70
Figura 3.13 Correlación entre los valores experimentales y los valores predichos para q_{smd} .	71
Figura 3.14 Evolución de la capacidad de adsorción de las sulfonamidas de la capacidad de adsorción total en función del pH y temperatura.	73
Figura 3.15 Superficie de respuesta para la capacidad de adsorción (mmol/g): pH vs temperatura (°C) de SMD, SMT, SMX.	75

Figura 3.16	Cinéticas de adsorción de SMD, SMT y SMX sobre CAG. A una concentración inicial de 0.089 mmol/L y a una concentración de 0.36 mmol/L.	78
Figura 3.17	Efecto de la masa adsorbida sobre la cinética de adsorción individual de las sulfonamidas sobre CAG F400 de SMD, SMT y SMX a $m=0.4$ g y $V=1$ L	80
Figura 3.18	Cinéticas de adsorción multicomponente de sulfonamidas sobre CAG a diferente concentración inicial: 0.089 mmol/L y 0.18 mmol/L.	83
Figura 3.19	Curva de ruptura individual de SMD, SMT y SMX en función del tiempo y del volumen tratado.	85
Figura 3.20	Curva de ruptura individual de SMD, SMT y SMX ajustado al modelo de Yan.	87
Figura 3.21	Curva de ruptura multicomponente de SMD, SMT y SMX en función del tiempo y del volumen tratado.	89
Figura 3.22	Curva de ruptura multicomponente de SMD, SMT y SMX ajustado al modelo de Yan.	90

RESUMEN

El aumento del consumo de antibióticos es una problemática que afecta hoy en día a todos los seres vivos, debido a que sólo un porcentaje de éstos son asimilados por el organismo, lo que incrementa su presencia de manera continua en las aguas residuales. Dentro de los antibióticos más comúnmente aplicados están las sulfonamidas, las cuales son empleadas en humanos para curar enfermedades infecciosas y en animales como suplemento alimenticio. Por lo tanto, en este trabajo se investigó el equilibrio, velocidad y adsorción en régimen dinámico de tres sulfonamidas (sulfametoxazol (SMX), sulfametazina (SMT) y sulfadiazina (SMD)). Los estudios se realizaron de manera individual y multicomponente empleando como adsorbente carbón activado granular F400. El equilibrio de adsorción multicomponente se llevó a cabo mediante la aplicación de un diseño de experimentos de superficie de respuesta, empleando el pH, temperatura, y concentraciones iniciales de las sulfonamidas como factores de entrada, y las capacidades de adsorción como respuestas. El carbón activado se caracterizó química y texturalmente para obtener el área específica y el contenido de grupos funcionales. Los resultados evidenciaron que el carbón activado tiene un área específica BET de 691 m²/g y está constituido principalmente por microporos. Además, se encontró que posee una mayor cantidad de sitios básicos (0.486 meq/g) resultando en un punto de carga cero de 9.43. Los resultados del equilibrio de adsorción individual se interpretaron de una mejor manera con el modelo de Praunitz-Radke. Las máximas capacidades de adsorción encontradas fueron de 1.3 mmol/g para SMX, 0.71 mmol/g para SMT y 1.0 mmol/g para SMD a pH de 6 y T de 25 °C. Por consiguiente, el carbón F400 presentó una mayor afinidad hacia el SMX debido a que es una molécula aceptora de electrones por los grupos funcionales que contiene (anillo N y O-heteroaromático) y que el mecanismo está dado por interacciones π - π a las condiciones antes

mencionadas. Por otro lado, en el estudio de adsorción multicomponente se encontró una capacidad de adsorción total de 2.41 mmol/g, es decir, capacidades mucho mayores que las obtenidas individualmente, lo cual sugiere que la adsorción se lleva a cabo por un mecanismo de adsorción en multicapa. Además, se confirmó que el carbón F400 presentó una afinidad superior para el SMX, seguido por el SMD y SMT, respectivamente. El estudio cinético de adsorción individual demostró que los datos experimentales se interpretaron de una mejor manera con el modelo cinético de pseudo segundo orden, cuyas constantes de velocidad variaron de 0.0544 a 0.0051 g/mmol min, 0.0224 a 0.0044 g/mmol min y 0.0503 a 0.0055 g/mmol min para SMD, SMT y SMX; respectivamente. En el estudio multicomponente se encontraron valores similares de estas constantes, concluyendo que la velocidad de adsorción no se afecta por la presencia de más de una sulfonamida. El estudio dinámico permitió la caracterización de la columna de adsorción individual obteniendo capacidades de adsorción hasta el punto de saturación de 1.011 mmol/g para SMD, 0.655 para SMT y 1.146 para SMX, mientras que para el estudio multicomponente se obtuvieron valores de 0.306 mmol/g para el SMT, 0.278 mmol/g para el SMD y 0.260 mmol/g para el SMX. Los datos experimentales de las curvas de ruptura se interpretaron adecuadamente con el modelo de Yan, debido a que este modelo toma como referencia una cinética de segundo orden. La razón del uso del adsorbente (U_r) demostró que el CAG F400 es más eficiente para remover SMX seguido de SMD y SMT en forma individual, mientras que para la mezcla multicomponente es mejor para remover SMT seguido de SMD y SMX.

Palabras clave: sulfonamidas, adsorción, multicomponente, CAG F400, equilibrio de adsorción, cinética de adsorción, curva de ruptura.

ABSTRACT

Nowadays, the increase of the antibiotics demand is a problem that affects all the live organisms, because only a certain percentage of them are absorbed by the organism, which increases their presence in the wastewater in a continuous way. Among the most commonly applied antibiotics are sulfonamides, which are used in humans to cure infectious diseases and in animals as a food supplement. Therefore, in this work was investigated the equilibrium, rate and adsorption in dynamic regime of three sulfonamides (sulfamethoxazole (SMX), sulfametazine (SMT) and sulfadiazine (SMD)). The studies were carried out in a single and multicomponent mode using granular activated carbon F400. The multicomponent adsorption equilibrium was carried out by the application of a response surface experiment design, using as input factors the pH, temperature, and initial concentrations of the sulfonamides, and the adsorption capacities as responses. The activated carbon was chemically and texturally characterized to obtain the surface area and the functional group content. The results showed that the activated carbon has a BET area of 691 m²/g and is mainly composed by micropores. In addition, it was found to have a higher number of basic sites (0.486 meq/g) resulting in a point of zero charge of 9.43. The results of the single adsorption equilibrium were interpreted in a better way with the Praunitz-Radke model. The maximum adsorption capacities found were 1.3 mmol/g for SMX, 0.71 mmol/g for SMT and 1.0 mmol/g for SMD at pH 6 and T 25 °C. Consequently, the F400 carbon exhibited a higher affinity towards SMX due to its ability to accept electrons by the functional groups it contains (N and O-ring heteroaromatic) and that the adsorption mechanism is given by π - π interactions. On the other hand, the multicomponent adsorption study resulted with a total adsorption capacity of 2.41 mmol/g, i.e. much higher capacities than those obtained individually, suggesting that adsorption is carried out by a multilayer

adsorption mechanism. In addition, it was confirmed that F400 carbon had a higher affinity for SMX, followed by SMD and SMT, respectively. The single adsorption kinetic study showed that the experimental data were better interpreted with the pseudo second order kinetic model, whose rate constants varied from 0.0544 to 0.0051 g/mmol min, 0.0224 to 0.0044 g/mmol min and 0.0503 to 0.0055 g/mmol min for SMD, SMT and SMX; respectively. Similar values of these constants were found in the multicomponent study, concluding that the adsorption rate is not affected by the presence of more than one sulfonamide. The dynamic study allowed the characterization of the individual adsorption column obtaining adsorption capacities up to the saturation point of 1.011 mmol/g for SMD, 0.655 for SMT and 1.146 for SMX, while for the multicomponent study values of 0.306 mmol/g for SMT, 0.278 mmol/g for SMD and 0.260 mmol/g for SMX were obtained. The experimental data of the breakthrough curves were properly interpreted with the Yan model, because this model takes as reference a second order kinetics. The use ratio of the adsorbent (U_r) showed that the F400 CAG is more efficient for removing SMX followed by SMD and SMT individually, while for the multicomponent mixture it is better for removing SMT followed by SMD and SMX.

Keywords: sulfonamides, adsorption, multi-component, CAG F400, adsorption balance, adsorption kinetics, breakout curve.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes son un problema actual ya que no son eliminados durante el tratamiento convencional del agua debido a sus propiedades fisicoquímicas, y por lo tanto, su concentración en el agua se incrementa continuamente pudiendo ser un grave problema para los seres vivos en corto plazo [1]. Entre los contaminantes emergentes más conocidos sobresalen los antibióticos, que son fármacos utilizados ampliamente para curar enfermedades infecciosas [2]. Entre los antibióticos más destacados se encuentran las sulfonamidas, las cuales son utilizadas para combatir enfermedades del tracto urinario y como suplemento alimenticio en la ganadería. Estas aplicaciones generan una elevada cantidad de residuos de estos fármacos que posteriormente llegan a los mantos acuíferos debido a su pobre eliminación en las plantas de tratamiento de agua [3]. Por esta razón, es necesario investigar tecnologías eficientes para la eliminación de este tipo de contaminantes que sean de bajo costo y amigables con el medio ambiente.

Entre las tecnologías más eficientes y fácilmente implementables en plantas de tratamiento existentes está la adsorción. La cual emplea como medio de captura un sólido altamente poroso con propiedades químicas idóneas para llevar a cabo la eliminación de los contaminantes deseados. En este sentido en la literatura se ha reportado exclusivamente la adsorción individual de sulfonamidas sobre carbón activado, evidenciando que este material adsorbente presenta aceptables capacidades de adsorción para remover a las sulfonamidas del agua. Además, se ha demostrado que el mecanismo que gobierna su adsorción son las interacciones dispersivas π - π , interacciones electrostáticas e interacciones hidrófobas [4, 5].

Las aguas residuales son matrices complejas donde coexisten más de un tipo de contaminante o bien una familia de contaminantes. Este hecho puede modificar los mecanismos de adsorción y/o los mecanismos de difusión presentes de manera individual

sobre la superficie del adsorbente. Por lo anterior, en esta Tesis se plantea realizar un estudio a profundidad que permita elucidar el comportamiento del material adsorbente en sistemas multicomponente. Este estudio abarca la adsorción en régimen estático de sulfonamidas para evaluar la capacidad de adsorción y la velocidad de adsorción del material adsorbente. Adicionalmente, se estudia la adsorción en régimen dinámico para estimar las condiciones de operación necesarias para la operación de la columna de adsorción.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1 Contaminantes emergentes

Antiguamente, los únicos contaminantes tóxicos y peligrosos del agua eran las bacterias y virus que causaban enfermedades transmitidas por el agua, tales como el cólera y la peste. Actualmente, los tratamientos de cloración de las aguas han eliminado ampliamente dichas enfermedades. Sin embargo, en muchas zonas del planeta, el agua sigue estando contaminada y su consumo es un problema constante, especialmente en los países en vías de desarrollo, en donde, las enfermedades originadas por una mala calidad del agua potable siguen constituyendo un azote para el hombre. Adicionalmente, debido al crecimiento poblacional, industrial y tecnológico se han sintetizado una gran diversidad de sustancias activas que eventualmente se convierten en desechos y contaminan el ambiente. Así, existe una nueva serie de contaminantes denominados “contaminantes emergentes “. Para estos contaminantes se desconocen los efectos potenciales sobre el ambiente y sobre la salud humana, a medio o largo plazo, y no existe una regulación legal, que determine las concentraciones máximas permitidas de los mismos en el medio ambiente [6]. Estos nuevos contaminantes químicos se conocen actualmente como “Pharmaceuticals and Personal Care Products” (PPCPs). Los PPCPs se refieren, en general, a un gran número de compuestos químicos de naturaleza orgánica, ampliamente consumidos por la sociedad moderna, y que incluyen: cosméticos (cremas, perfumes, maquillajes), productos de uso doméstico (desengrasantes, limpia cristales, detergentes) y, principalmente, productos farmacéuticos de muy diversa índole que son utilizados en el tratamiento y prevención de las enfermedades en seres humanos y en animales. Otra característica de estos contaminantes es que no necesitan estar constantemente en el ambiente para causar efectos, debido a que tienen altas tasas de transformación [7]. Los contaminantes emergentes llegan por diferentes tipos de

vías a los ecosistemas, destacando las aguas residuales de uso doméstico, efluentes hospitalarios, actividades agrícolas, tanques sépticos, entre muchos otros. En la Figura 2.1 se puede observar las diferentes vías por las que los contaminantes emergentes pueden entrar al medio ambiente.

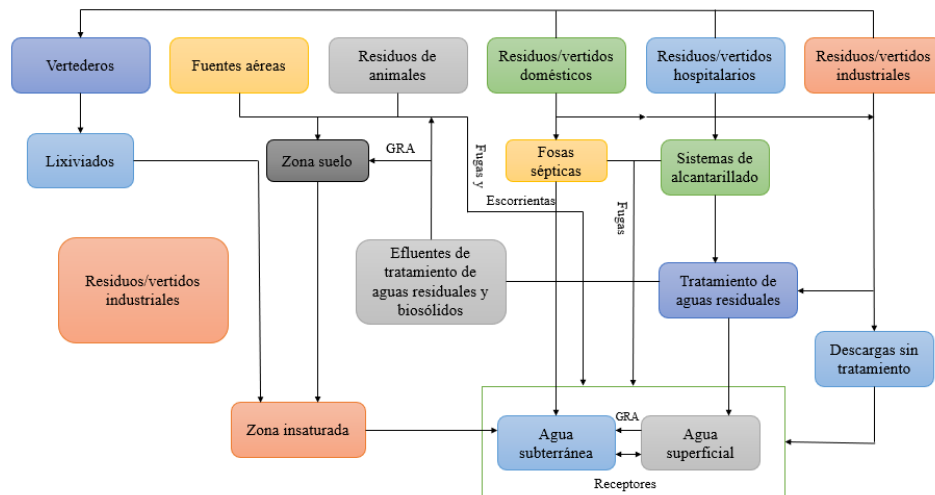


Figura 2.1. Posibles vías de incorporación de los contaminantes emergentes al medio ambiente.

2.2 Clasificación de contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes incluyen una amplia variedad de productos de uso diario, con aplicaciones domésticas, industriales, farmacéuticas, entre otras. De acuerdo, a un artículo de revisión reportado por Peña-Guzman et al. [1] se han identificado más de 1000 sustancias emergentes. Estas sustancias se pueden clasificar en: compuestos farmacéuticos, productos de cuidado e higiene personal, filtros de protección contra la radiación UV, disruptores endocrinos, hidrocarburos, drogas ilícitas, aditivos para alimentos, retardantes de fuego, pesticidas y aditivos para plásticos. En la Figura 2.2 se presentan algunos ejemplos de estos contaminantes donde se resalta la gran variedad de familias de compuestos farmacéuticos que se consideran contaminantes emergentes.



Figura 2.2. Tipos de contaminantes emergentes existentes.

2.3 Compuestos farmacéuticos como contaminantes

En la Unión Europea (UE) están autorizados alrededor de 3000 principios activos. Europa es el segundo mayor consumidor de medicamentos de uso humano (24% del total), por detrás de EE. UU. (55%). El consumo de medicamentos de uso humano y veterinario es muy variable entre los diferentes países europeos (50-150 g/persona/año en el caso de medicamentos de uso humano). Asimismo, existe una gran diferencia cuantitativa y cualitativa en cuanto a la eliminación de residuos de los medicamentos, y se estima que el 50% de los medicamentos no utilizados no se desecha adecuadamente [8].

Las principales vías de contaminación están relacionadas con el consumo y la excreción de fármacos y metabolitos en orina y heces, y también con la eliminación inadecuada o insuficiente de los medicamentos caducados o no consumidos. Las principales vías de entrada en el medio ambiente acuático son las aguas residuales, entre las que se incluyen las urbanas, hospitalarias, industriales y las de origen agrícola o ganadero. Además, los residuos de medicamentos se pueden depositar en el suelo mediante excreción directa (animales) o debido a la reutilización de residuos orgánicos, y posteriormente filtrarse a

aguas superficiales y/o profundas. Los medicamentos tópicos (por ejemplo, los antiinflamatorios, tanto de uso humano como veterinario) también pueden llegar al medio ambiente tras ser arrastrados con el agua de las duchas o baños. En el caso de la acuicultura (piscifactorías), los medicamentos entran directamente en el medio ambiente; por ejemplo, antibióticos usados profilácticamente, como tratamiento o como factores de crecimiento.

El posible impacto sobre la salud humana de los restos de medicamentos presentes en el medio ambiente está poco estudiado. La exposición puede ocurrir, principalmente, al consumir agua potable, verduras y tubérculos, carnes, pescados y lácteos. Debido a las bajas concentraciones en las que se suelen hallar los contaminantes, puede parecer un riesgo insignificante si se analiza producto por producto (a excepción de problemas de sensibilización alérgica). De hecho, no hay evidencia de efectos a corto plazo en la salud humana, pero, al igual que en los ecosistemas, preocupa el riesgo de la exposición a largo plazo (a dosis bajas, pero a una mezcla de contaminantes activos). Los grupos farmacológicos cuyos residuos suscitan mayor preocupación son aquellos que matan sus organismos o células: antibióticos, antiparasitarios y antimicóticos (por la posibilidad de que se desarrollen cepas resistentes); medios de contraste radiológicos (por su elevada persistencia) y antineoplásicos (por sus propiedades carcinogénicas, mutagénicas y teratógenas). Otros grupos preocupan por su elevado uso: AINE, betabloqueantes, hipolipemiantes y estrógenos.

Existe legislación que define los límites máximos de residuos de medicamentos veterinarios en animales destinados para el consumo humano, especialmente los antibióticos. Sin embargo, hasta ahora no se han establecido límites legales de residuos de medicamentos de uso humano en alimentos derivados de animales (por ejemplo, debido a su bioacumulación en suelos contaminados), ya que esta vía de exposición se considera

insignificante (a pesar de que no ha sido adecuadamente estudiada). Entre los fármacos que han sido detectados más frecuentemente son antiinflamatorios no esteroides, tetraciclinas, medios de contraste de rayos X, compuestos psicotrópicos como carbamazepina y lamotrigina, antidepresivos como inhibidores de la captación serotonina y antibióticos [9].

2.4 Antibióticos

Los antibióticos son compuestos naturales, sintéticos o semisintéticos, capaces de matar o inhibir el crecimiento o la actividad metabólica de los microorganismos [10], [11]. Estos compuestos son moléculas biológicamente activas con actividades antibacterianas, antifúngicas y antiparasitarias, diseñadas para tratar las infecciones bacterianas tanto en personas como en animales, y como aditivos alimentarios o para prevenir enfermedades en la cría de animales. Los primeros antibióticos fueron de origen natural, por ejemplo, la penicilina derivada del *Penicillium* fungi. Actualmente, los antibióticos se obtienen por síntesis química o por modificación química de compuestos naturales. Los antibióticos pueden dividirse en diferentes grupos, ya sea por su mecanismo de acción, que incluye los bactericidas (que causan la muerte de las bacterias) y los bacteriostáticos (que inhiben el crecimiento bacteriano), o por sus estructuras químicas, como los β -lactámicos, las quinolonas, las tetraciclinas, los macrólidos, las sulfonamidas y otros. En la actualidad, hay más de 250 medicamentos antibióticos registrados [12].

Una característica importante de los antibióticos es su velocidad de degradación. Las quinolonas, imidazoles, sulfamidas y, en general los sintéticos son antibióticos más estables que los antimicrobianos de origen natural lo que se considera una ventaja farmacológica pero ecológicamente deben ser más importantes. Muchos de ellos se eliminan sin metabolizar en el organismo provocando una acumulación constante en el ambiente.

Uno de los principales problemas que podría estar generando la exposición crónica a los antibióticos es la inducción en la aparición de resistencias, bien dentro del propio sistema de tratamiento, o bien una vez liberados en el medio receptor, entre las poblaciones bacterianas de origen humano y las poblaciones naturales del ecosistema. De esta forma, bacterias patógenas o no, pueden servir como reservorios de genes de resistencia y contribuir de este modo a la evolución y diseminación de estas resistencias en el medio. A partir de aquí, las poblaciones bacterianas resistentes pueden transmitir genes responsables de la resistencia, frecuentemente insertados en elementos móviles (plásmidos, transposones e integrones), de manera individual o agrupados dentro de estas estructuras (multi-resistencias), a otros microorganismos patógenos o no, que están compartiendo el mismo ambiente. De aquí pasan a los animales y alimentos y de estos al hombre, generando una espiral que en cada ciclo aumenta su peligrosidad [13].

2.5 Sulfonamidas

Desde principios de la década de 1940, más de 150 derivados de sulfanilamida, se han aplicado en medicina humana y veterinaria como medicamentos antibacterianos. Las Sulfonamidas (SNs) son un grupo de fármacos bacteriostáticos sintéticos clasificados por el índice de clasificación Química Terapéutica Anatómica (ATC) como un grupo de fármacos antibacterianos para uso sistémico. Muchas SNs también se han utilizado como agentes antiprotozoarios y herbicidas, y los complejos de SNs con Ag y Zn^{2+} se han utilizado como antifúngicos. Además, las SNs han sido los compuestos más combinados con la trimetoprima (TMP) para potenciar su acción bacteriostática.

Las SNs son activos contra un amplio espectro de bacterias Gram positivas y muchas Gram negativas, incluidas especies del género *Streptococcus*, *Staphylococcus*, *Escherichia*, *Neisseria*, *Shigella*, *Salmonella*, *Nocardia*, *Chlamydia* y *Clostridium*. Además, las SNs se

han utilizado contra protozoos (por ejemplo, *Toxoplasma gondii*), parásitos (por ejemplo, *Plasmodium malariae*) y hongos (por ejemplo, *Pneumocystis carinii*).

Sulfametoxazol, sulfacetamida o sulfasalazina pertenecen a las SNs que se usan comúnmente en medicina humana, mientras que la sulfadimetoxina, sulfamerazina, sulfadiazina, sulfatiazol se usan con mayor frecuencia en medicina veterinaria. Además, se han agregado diferentes tipos de SNs a la premezcla de alimentación animal utilizada en la alimentación de animales jóvenes.

En la agricultura, el producto Asulam (alto contenido de SNs) se ha utilizado ampliamente como herbicida. Es eficaz contra malezas dicotiledóneas, por ejemplo, pasto de corral (*Echinochloa crus-galli*), pasto de terciopelo (*Holcus lanatus*), avena salvaje (*Avena fatua*) y muelle de hoja ancha (*Rumex obtusifolius*).

Una evaluación precisa del consumo global de todas las drogas es difícil, pero no imposible. Los autores del proyecto KNAPPE han estimado que el consumo global de productos farmacéuticos utilizados en medicina humana y veterinaria ha alcanzado las 100,000 toneladas por año. Sarmach et al. [14] indicaron que, a principios del siglo XXI, los estadounidenses consumían 16,000 toneladas de antibióticos por año. Las SNs utilizadas en medicina veterinaria representaron aproximadamente el 2.3% de la cantidad total de antibióticos.

Las sulfonamidas cuentan con una estructura muy similar al ácido para-aminobenzoico (PABA) (Ver Figura 2.3). La estructura de las sulfonamidas se representa a partir de la estructura de la sulfanilamida, la cual es similar a la estructura del ácido para-aminobenzoico (PABA). La estructura de una sulfonamida está conformada por dos partes principales que son: la 4-aminobencensulfamida o el cloruro de 4-aminobencensulfónico,

dependiendo del método que se utilizó para la síntesis, y la segunda parte de un heterociclo que depende de cada tipo de sulfonamida [15]. En la Figura 2.4 se presentan algunas estructuras moleculares de algunas de las sulfonamidas más importantes.

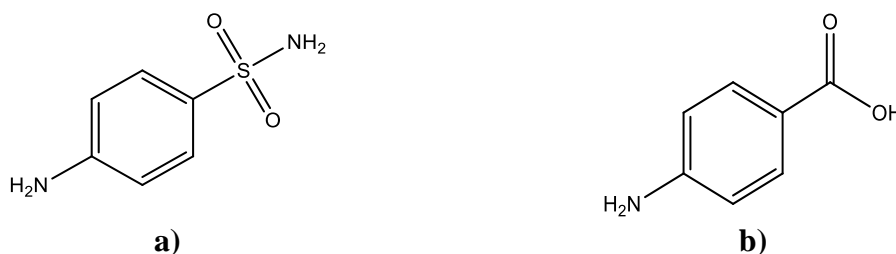


Figura 2.3. Estructura química de la (a) sulfanilamida y (b) PABA.

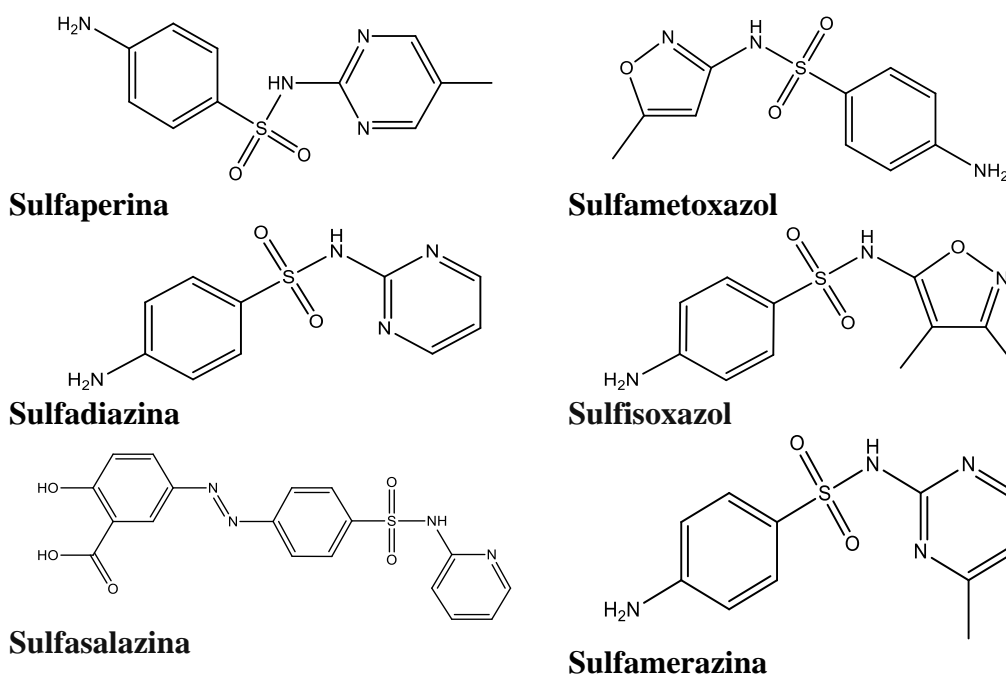


Figura 2.4. Estructura molecular de las sulfonamidas comúnmente recetados al ser humano.

2.6 Presencia de sulfonamidas en el agua

Debido a sus características fisicoquímicas, las sulfonamidas pueden acumularse en varios organismos de la cadena alimenticia, y por ende pueden manifestar efectos tóxicos. En la Figura 2.5 se muestra la tendencia que tuvieron las sulfonamidas en las matrices de agua y

suelo, en donde las mayores concentraciones de sulfonamidas se encontraron en el orden descendente siguiente: agua de mar, agua subterránea, agua superficial, aguas residuales tratadas, aguas residuales municipales sin tratar, aguas residuales hospitalarias, lodos activados, suelo, tierra de cultivo, lixiviado de vertederos y estiércol. En un principio las concentraciones encontradas no presentaban un problema, sin embargo, actualmente se han encontrado concentraciones de sulfadiazina de hasta 35.2 mg/Kg, por otro lado, en Europa la norma que regula la concentración de sulfonamidas en los alimentos de animales establece que se puede tener una concentración de 100 g/Kg, para frutas y verduras de 0.5 mg/Kg. En estudios realizados en la fauna marina encontraron residuos de sulfonamidas en el tejido de los animales, por ejemplo en una anguila encontraron concentraciones superiores a los 5 mg/Kg, sin embargo, en suelo no se encontró problema ya que encontraron concentraciones insignificantes en los tejidos de animales de granja, además se encontraron usos de sulfonamidas en apicultura, en donde se obtuvo que el 10% de las muestras de miel contenían el antibiótico [16].

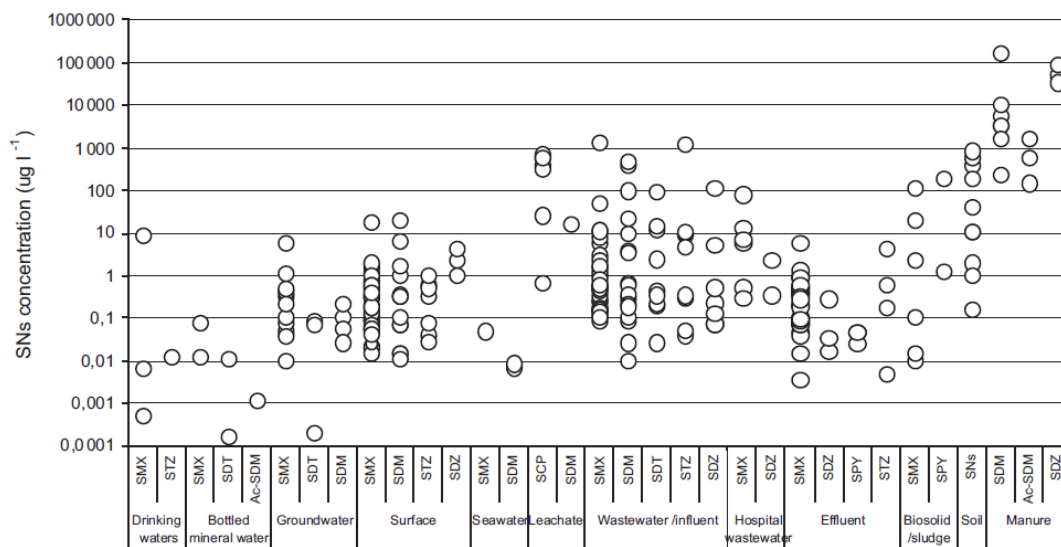


Figura 2.5. Dependencia del contenido de SNs dependiendo de la matriz receptora.

2.7 Métodos para remover sulfonamidas

El monitoreo constante de la concentración de las sulfonamidas en las matrices de agua es necesario para medir su comportamiento a través del tiempo, sin embargo, también es necesario conocer las tecnologías existentes para poder tratarlas, para de este modo poder elegir la que sea más efectiva no solo en cuestión de efectividad, sino también en cuestión de tiempo y costo [17].

Algunas tecnologías para remover sulfonamidas se muestran en la Figura 2.5 en donde se observa que existen tratamientos tanto físicos como químicos. Entre los métodos físicos se encuentra la nanofiltración, osmosis inversa, adsorción, luz ultravioleta visible y sonicación, mientras que entre los procesos químicos destacan la ozonación, fotocátalisis, proceso Fenton, electro-oxidación y métodos combinados. Algunos ejemplos de usos de estas tecnologías se muestran a continuación.

Acosta-Rangel et al. [18] investigaron la degradación de sulfonamidas por medio de Fe (VI), encontrando que el pH de la solución tiene un efecto importante sobre la degradación. A pH de 3 se tiene la máxima degradación, obteniendo un 100% a una concentración inicial de 15 mg/L en 5 minutos. Por otro lado, encontraron que los subproductos de degradación dependen del pH de la solución, a pH ácido obtuvieron una ruptura en los enlaces C-S y S-H, en pH neutro se obtuvieron compuestos nitro-derivados y en básicos compuestos hidroxilados. Además se reportó que los subproductos de degradación presentaron menor toxicidad que la sulfonamida inicial, comprobando que el Fe (VI) es un buen oxidante químico para la eliminación de sulfonamidas. Li et al [19] investigaron la eliminación de sulfonamidas con ozonización y filtración con carbón activado evaluando el efecto del proceso combinado con O₃-carbón. Los resultados demostraron que la ozonización puede remover las sulfonamidas con la dosis de ozono

adecuada, sin embargo, el uso de filtración con carbón activado biológico aumenta las bacterias resistentes a las sulfonamidas. El ozono aumenta la formación de subproductos mientras que la filtración de carbón activo reduce estos subproductos a un nivel que entran en el rango seguro del agua. Li et al [20] investigaron la degradación fotocatalítica de sulfonamidas empleando nanocompositos de óxido de zirconio y cerio por medio de un método hidrotérmico. Los resultados evidenciaron que la muestra $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ demostró el mayor porcentaje de degradación de las sulfonamidas, obteniendo un 91.33 % de degradación. Además, se encontró que la trayectoria de degradación es principalmente radicalaria con la participación de los radicales HO^\bullet . Sági et al [21] investigaron la degradación de sulfametoxazol con radiolisis, evaluando los productos de la descomposición. Los resultados demostraron que la eliminación completa de sulfonamidas se logra mediante una baja dosis absorbida (de 1.5), sin embargo, una dosis de 2 a 2.5 se necesita para transformar las moléculas iniciales en sustancias biodegradables en el agua. Al disminuir la concentración de sulfametoxazol disminuyó la actividad bacteriana, además la degradación no es suficiente para eliminar el riesgo de este antibiótico por la elevada toxicidad de sus subproductos. Song et al. [22] investigaron la degradación fotocatalítica con nitruro de carbono grafítico (GC_3N_4) de sulfametoxazol (SMX), sulfisoxazol (SSX), sulfadiazina (SDZ) y sulfamerazina (SMZ) bajo irradiación con luz visible, sus resultados evidenciaron una eliminación del 90%, eficiencia alta en comparación con fotólisis, adicionalmente estudiaron los efectos de pH de la solución, del ión bicarbonato y ácido húmico en la fotodegradación, los espectros de EPR mostraron que se produjo en el proceso fotocatalítico radicales OH^\bullet así como $\bullet O_2^-$ bajo la luz visible, posteriormente confirmaron que el $\bullet O_2^-$ jugó un papel importante en la degradación sulfametoxazol, sulfadiazina y sulfamerazina y el que OH^\bullet fue la principal especie oxidativa en la degradación de

sulfisoxazol, obtuvieron dos rutas de degradación; la primera en donde la nitración del grupo amino en el anillo de benceno se produjo para SMX, SDZ y SMZ y una segunda en donde la división del enlace entre el anillo de benceno y S se produjo en la degradación del SSX.

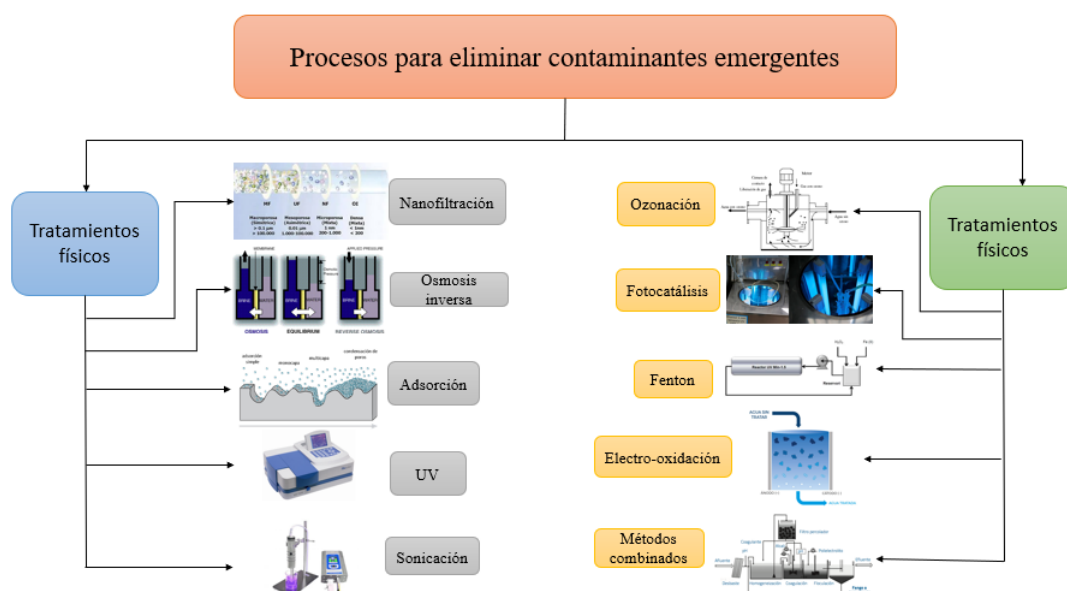


Figura 2.6. Técnicas existentes para eliminar contaminantes emergentes.

2.8 Proceso de adsorción en la eliminación de sulfonamidas del agua

2.8.1 Definición de adsorción

La adsorción se define como la acumulación de una sustancia sobre la superficie de un sólido poroso. La sustancia que se adsorbe se le llama adsorbato y al sólido sobre el que ocurre la adsorción se le conoce como adsorbente. Dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato en solución y la superficie del adsorbente, la adsorción se puede clasificar en física y química. La adsorción física es un fenómeno reversible que resulta de las interacciones intermoleculares débiles entre los complejos superficiales y las moléculas del adsorbato en solución. La adsorción química se lleva a cabo por una interacción química entre los complejos superficiales específicos del adsorbente y las moléculas del adsorbato. Se

caracteriza por involucrar generalmente enlaces covalentes y ser irreversible; el calor de reacción es alto y se compara con el calor de una reacción química [23].

2.8.2 Aplicaciones de adsorción en tratamiento de agua potable

La eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos es una de las principales aplicaciones de la adsorción en el tratamiento de aguas. El material más utilizado como adsorbente es el carbón activado. Usualmente el 49% se usa para tratamiento de agua para beber, 41% en aguas residuales y el resto para aguas subterráneas [24].

2.8.3 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son la representación matemática de la relación entre la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a una determinada temperatura. Existen varios modelos matemáticos de isotermas, pero los más utilizados son los de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke [23].

El modelo que Freundlich dedujo en 1906 y está representado como:

$$q = kC_e^{1/n} \quad (2.1)$$

En donde:

C = Concentración de soluto en el equilibrio, mmol/L,

k = Constante de la isoterma relacionada a la capacidad de adsorción, $\text{mmol}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} / \text{g}$,

n = intensidad de la adsorción,

q = masa de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente, mmol/g.

Posteriormente en 1916 Langmuir derivó otro modelo que se representa como:

$$q = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (2.2)$$

En donde:

K = Constante de la isoterma relacionada con el calor de adsorción, L/mmol,

q_m = Masa máxima de soluto que se adsorbe sobre el adsorbente, mmol/g.

Enseguida se Prausnitz-Radke mostro otro modelo el cual combinaba tanto al modelo de Langmuir como al de Freundlich, representado por la siguiente ecuación:

$$q = \frac{a C_e}{1 + b C_e^\beta} \quad (2.3)$$

En donde:

a = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke, L/g.

b = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke, L^β /mmol.

β = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke.

2.8.4 Propiedades que afectan el proceso de adsorción

La adsorción en fase líquido-sólido se debe a interacciones entre los solutos en solución y los grupos funcionales en la superficie del adsorbente sólidos, en donde los principales factores que afectan al proceso de adsorción son los siguientes:

Propiedades de textura del adsorbente: Estas propiedades se caracterizan por el área superficial, el volumen de los poros y el diámetro promedio de los poros. Permiten conocer la estructura porosa del adsorbente. La capacidad de adsorción depende de estas propiedades ya que afectan la disponibilidad y accesibilidad de la superficie donde se efectúa la adsorción [24].

Carga superficial del adsorbente: La superficie de un adsorbente puede estar cargada positiva, neutra o negativamente, la carga se genera como resultado de las interacciones entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales de la superficie. La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución es una información importante debido a que ayuda a explicar la adsorción de iones y dilucidar el mecanismo de adsorción [24].

Efecto del pH de la solución: Es el factor más importante en la adsorción de iones en solución acuosa sobre sólidos porosos. Influye en el equilibrio de adsorción porque la carga de la superficie del adsorbente y las especies o complejos iónicos que forma el adsorbato son función del pH [24].

Efecto de la temperatura: El equilibrio de adsorción ocurre cuando no existe gradientes de potencial químico entre el soluto en solución acuosa y el soluto adsorbido en la superficie del adsorbente. Las interacciones entre el soluto y los sitios activos de la superficie dependen de la temperatura [24].

Efecto de las características del adsorbente: Las características del adsorbente dependen de la materia prima y del procedimiento de preparación. Los sitios activos donde se lleva a cabo la adsorción dependen de la naturaleza del adsorbente, y esto determina la capacidad de adsorción [24].

Algunos ejemplos de adsorción de sulfonamidas se mencionan a continuación. Conde-Cid et al. [25] investigaron la adsorción/desorción de sulfadiazina (SDZ), sulfametazina (SMT) y sulfaclopiridazina (SCP) por medio de tres productos agrícolas (concha de mejillón, ceniza de roble y corteza de pino), realizaron el estudio en dos tipos de suelos: uno enmendado y otro no enmendado en donde en el no enmendado se encontraron

porcentajes de adsorción bajos, los cuales oscilaban entre 11 y 45% para SDZ, 20 y 64% para SMT y 19 y 65% para SCP, el modelo que mejor ajustó los datos experimentales de sus pruebas de adsorción fue el de Freundlich, por otro lado, los porcentajes obtenidos de desorción fueron altos en los rangos de 13.7-47.7% para SDZ, 12.6-35.1% para SMT, 13.7-34.3% para SCP para una concentración inicial de 50 $\mu\text{mol/L}$, concluyendo que se tiene una baja retención y alta movilidad de los compuestos en los suelos, la modificación (enmienda) a los mejillones y cenizas de roble no tuvieron ninguna mejora en la adsorción de las sulfonamidas, sin embargo, la modificación a la corteza de pino aumentó su eficiencia en la adsorción, al aumentar su contenido de carbono a un 48.6% y tener un pH ácido de 4 pero disminuyendo los porcentajes de desorción, obteniendo porcentajes menores de 8.7-11.4% para SDZ, 4-10.7% para SMT y 6.5-16.9% para SCP. Peng et al. [26] investigaron la adsorción de sulfadimetoxina (SDM), sulfamonometoxina (SMM) y sulfacloropiridazina (SCP) usando MIL-101 (Cr) y aplicando una posterior degradación con persulfato para las sulfonamidas adsorbidas en el MIL-101. Empleando una concentración de 0.15 g/L se encontró que después de llegar al equilibrio se puede empezar a desorber al disminuir las cantidades de sal, en pH entre 5 y 7, por otro lado, la cinética de adsorción demostró un comportamiento de segundo orden de los datos experimentales, realizaron una adsorción simultánea de las tres sulfonamidas de estudio a una concentración de 100 mg/L, obtenido una capacidad de adsorción total de 341 mg/g, en donde el mecanismo que prevaleció está representado por interacciones electrostáticas y los enlaces de hidrógeno, la oxidación fue introducida en la adsorción de sulfadimetoxina, encontrando que la capacidad de adsorción disminuía al aumentar los tiempo de oxidación. Pi et al. [27] investigaron la biosorción de sulfametoxazol (SMX), sulfadiazina (SDZ), sulfamerazina (SM1) y sulfametazina (SM2), sobre sustancias poliméricas extracelulares extraídas de *Klebsiella*, encontraron que la

eficiencia de biosorción fue de 70 %, 55.1%, 51.8% y 46.7% para SMX, SM1, SM2 y SDZ, mientras que los modelos que mejor interpretaron los datos experimentales de adsorción fueron el de Langmuir y Freundlich, mientras que en el estudio cinético que realizaron fue el modelo de pseudo-segundo orden el que mejor interpretó los datos, el mecanismo que gobernaba la adsorción está representado por interacciones hidrófobas. Wang et al. [28] estudiaron la adsorción de sulfadiazina con varios materiales de carbono porosos funcionalizados con grupos funcionalidad amino, la mayor capacidad de adsorción se encontró a pH de 5 , la máxima capacidad de adsorción fue de 124 mg/g y el mejor ajuste de los datos experimentales fue por el modelo de Langmuir, con un mecanismo de adsorción por interacciones tipo π - π y electrón donador-receptor. Xie et al. [29] investigaron la adsorción de sulfametoxazol y sulfapiridina por medio de tres biochar de madera de pino, la síntesis de dos de ellos la realizaron por medio de una pirolisis a 400 °C en uno, y 500 °C para otro, para el tercero se llevó a cabo una pirolisis a 500 °C seguido de una hidrogenación, obtuvieron como resultado que el mejor material para adsorber las sulfonamidas fue al que se le realizó la pirolisis a 500 °C, en donde el mecanismo de adsorción se lleva por interacciones tipo π - π por tener una mayor superficie gráfica. Zhang et al. [30] investigaron la adsorción de sulfametoxazol y sulfadiazina sobre un biochar y un hidrochar sintetizado a partir de los residuos de café molido, el biochar fue sintetizado a partir de una pirolisis, mientras que el hidrochar con un tratamiento hidrotermal, sus resultados evidenciaron que el biochar contiene más carbonización pero menos grupos funcionales en comparación con el hidrochar, sin embargo, se encontró que el tener un mayor número de grupos funcionales disminuye la capacidad de adsorción, obteniendo capacidades de adsorción de 121 μ g/g y 130 μ g/g para sulfadiazina y sulfametoxazol usando biochar y de 82 μ g/g y 85 μ g/g cuando fue hidrochar, ambos análisis a una concentración inicial de 500 μ g/L, por otro lado, los

mecanismo de adsorción se atribuyeron a interacciones tipo π - π para biochar y enlaces de hidrógeno para hidrochar, la cinética de adsorción demostró que el sulfametoxazol se adsorbe más rápido que la sulfadiazina y que el mejor modelo para ajustar los datos fue el de pseudo-segundo orden.

2.9 Carbón activado

El carbón activado es una familia de materiales como: las fibras de carbono, nanotubos de carbono, etc. Normalmente provienen de compuestos orgánicos sometidos a procesos específicos de carbonización, y de acuerdo al tratamiento se obtiene un material con características específicas como la porosidad que va desde el rango de macroporos a microporos [31]. Se tiene una gran ventaja al trabajar con carbón debido a que una amplia cantidad de materiales están compuestos por carbono y contienen una red de grafico (excepto el diamante mineral), además de un número infinito de capas de grafeno ensambladas, algunas defectuosas [32]. La carbonización se puede llevar a cabo en tres diferentes fases: sólido, líquido y gaseoso. Una propiedad del carbón activado es la estructura, la cual se origina a partir de la estructura de los materiales usados para su síntesis, por lo que se espera un desorden estructural sin llegar a ser amorfo, esta estructura ayudara a crear los poros del carbón que son muy importantes para su posterior uso [33].

2.9.1 Porosidad en carbones activados

Como se mencionó anteriormente una característica importante en los carbones es la porosidad, la cual se forma por la presencia de pequeñas láminas de grafito con defectos estructurales, apiladas en forma desordenadas. Estos huecos originan los poros en el carbón activado, además de obtener la elevada superficie para su posterior uso como adsorbente [34].

De acuerdo con la IUPAC los poros de un sólido se pueden clasificar en los tres grupos siguientes:

- Microporos: Poros de diámetro inferior a 2 nm.
- Mesoporos: Poros con un diámetro comprendido entre 2-50 nm.
- Macroporos: Poros con un diámetro superior a los 50 nm.

Los responsables de elevadas áreas superficiales son los microporos, y ésta en los carbones activados se encuentran entre 500 y 1500 m²/g, favoreciendo altas capacidades de adsorción para moléculas pequeñas.

2.9.2 Química superficial del carbón activado

Además de las propiedades de textura, los carbones activados cuentan con propiedades químicas en la superficie, debido a que su composición está establecida por 90 % C, 0.5 % H, 6 % O, 0.5 S, el resto del material puede diferir su composición en algunos elementos dependiendo de la naturaleza de la materia prima y de las condiciones que le eligieron para realizar la síntesis [35].

Los carbones activados son de carácter anfótero, es decir, se pueden comportar como bases, así como ácidos dependiendo del pH de su medio. Por otro lado, cuando la densidad superficial de carga positiva es igual a la densidad superficial de carga negativa, se le conoce como punto de carga cero.

Los carbones de carácter ácido presentan elevadas concentraciones de grupos oxigenados superficiales, en donde las principales especies que contienen son ácidos carboxílicos, fenoles, lactonas, quinonas, anhídridos carboxílicos y peróxidos cíclicos [36].

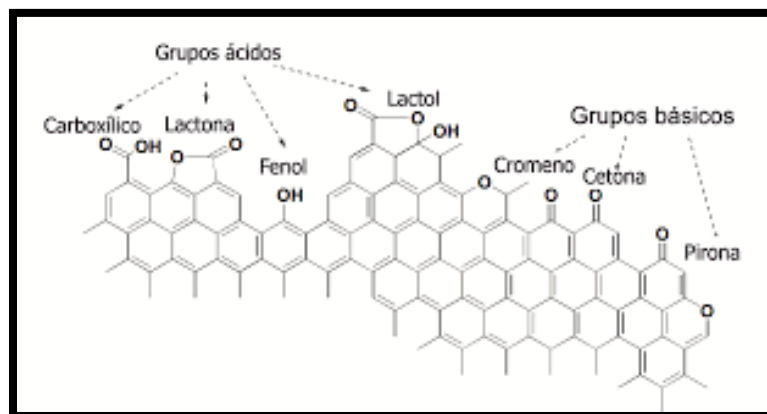


Figura 2.7. Representación de la química superficial del carbón activado.

2.9.3 Adsorción de compuestos aromáticos sobre carbón activado en fase acuosa

Actualmente, existe una gran cantidad de materiales para la adsorción de contaminantes emergentes, sin embargo, hasta el momento el más usado es el carbón activado ya que como se mencionó antes tiene alta efectividad con compuestos aromáticos, además de ser una alternativa muy útil en el tratamiento de aguas residuales y aguas de consumo humano [37-39]. Existen ciertos mecanismos que se pueden llevar a cabo durante el proceso de adsorción sobre carbón activado, entre los que destacan:

- Interacciones dispersivas: están se llevan a cabo entre los electrones π del anillo aromático del adsorbato y los electrones π del plano gráfico de la superficie del carbón activado [33].
- Complejo donador-receptor: este involucra a los grupos funcionales de tipo carbonilo, que actúan como donantes hacia el anillo aromático del adsorbato que es el receptor [33].
- Además, puede ocurrir interacciones electrostáticas/dispersivas y puentes de hidrogeno [33].

De acuerdo a lo mencionado anteriormente queda demostrado que los materiales de carbono y en especial el carbón activado es un material por excelencia para eliminar sulfonamidas del agua, debido a que éstas se adsorben mediante interacciones dispersivas sobre la superficie del carbón activado. Sin embargo, es importante destacar que el comportamiento del carbón activado para eliminar sulfonamidas del agua en sistemas multicomponente esta aún bajo investigación, ya que actualmente no existen estudios publicados al respecto.

Por esa razón el objetivo general de este trabajo será investigar el equilibrio de adsorción individual multicomponente de sulfonamidas en fase acuosa mediante la adsorción sobre carbón activado. Además, se evaluará su velocidad de adsorción individual y multicomponente y se implementará una columna de adsorción para identificar los límites de operación del sistema.

CAPÍTULO 3. EQUILIBRIO, CINÉTICA Y ADSORCIÓN EN RÉGIMEN DINÁMICO INDIVIDUAL Y MULTICOMPONENTE DE SULFONAMIDAS MEDIANTE CARBÓN ACTIVADO

3.1. INTRODUCCIÓN

Los antibióticos son drogas empleadas comúnmente para combatir enfermedades, ya que matan microorganismos patógenos o inhiben su crecimiento [40]. Anteriormente, los antibióticos se utilizaron exclusivamente para el tratamiento de enfermedades infecciosas en humanos, pero se ha extendido su aplicación en actividades económicas como la ganadería y también en formulaciones de suplementos alimenticios [41]. Estas nuevas aplicaciones, y, el surgimiento de nuevas enfermedades ha incrementado el consumo de antibióticos a nivel mundial [42]. Además, considerando que sólo una fracción del antibiótico es asimilado por el organismo, entonces su presencia como contaminante en agua [43], suelo y aire [44] se ha incrementado. Los antibióticos en el ambiente pueden provocar cambios genéticos o mutaciones en bacterias, que incrementa su resistencia y consecuentemente se requieren dosis mayores de antibiótico para eliminarlas [45].

Las sulfonamidas son antibióticos sintéticos, ya que se producen a partir de la sulfanilamida, de estructura muy parecida al ácido p-aminobenzoico [46]. Se emplean para combatir enfermedades infecciosas del tracto urinario en humanos y son utilizadas también en la cría de animales como suplemento alimenticio [47]. Las sulfonamidas se absorben en los seres vivos entre un 10 y un 25 %, el resto es excretado por diferentes vías [48, 49]. Debido a sus propiedades fisicoquímicas, las sulfonamidas se acumulan en los mantos acuíferos y por lo tanto en los organismos vivos que los habitan. Yu et al. [50] reportaron la presencia de sulfonamidas en cangrejos (374.96 $\mu\text{g}/\text{kg}$), peces besugo (163.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$),

camarón (5.48 $\mu\text{g}/\text{kg}$) y peces perca (0.48 $\mu\text{g}/\text{kg}$) demostrando que los procesos empleados para su eliminación en plantas convencionales de tratamiento de agua son ineficientes.

Diversas tecnologías se han investigado para tratar de eliminar las sulfonamidas del agua destacando la biodegradación [51]; cloración [52, 53]; fotocátalisis [54]; radiolisis [21], fotolisis [55] y adsorción [56]. En general, todas las tecnologías presentan ventajas y desventajas, sin embargo, la adsorción es uno de los procesos más eficaces para eliminar sulfonamidas de agua y es de bajo costo y fácil operación [26].

En la literatura existen una gran variedad de estudios sobre la eliminación de sulfonamidas mediante adsorción en diversos adsorbentes [57-60]. Liu et al. [61] investigaron el equilibrio y velocidad de adsorción individual de sulfametoxazol y sulfametazina sobre carbón activado modificado con bromuro de hexadeciltrimetil amonio. Adicionalmente, investigaron el efecto de la temperatura y la presencia de ácido húmico (HA), Cd^{2+} y Cr^{6+} sobre el equilibrio de adsorción. Los resultados revelaron que el mecanismo de adsorción está gobernado por interacciones π - π , interacciones hidrofóbicas y enlaces de hidrógeno. También, demostraron que la adsorción es exotérmica y se potencia a pH de 5 a 7 y alcanza una máxima capacidad de adsorción de 16.1 mg/g para sulfametoxazol y 17.5 mg/g para sulfametazina. Finalmente, el modelo cinético de pseudo-segundo orden ajustó de mejor manera los datos experimentales, aunado a que un aumento de concentración de HA provoca una disminución en la capacidad de adsorción del carbón activado modificado. Hu et al. [49] investigaron la adsorción de sulfadiazina y sulfametoxazol de manera individual usando dos tipos de suelo agrícola con diferentes propiedades (carbón orgánico total, contenido de humedad, capacidad de intercambio catiónico, pH, contenido de arcilla). Además, analizaron los efectos del pH, textura de suelo y fuerza iónica (NaCl, KCl, CaCl_2 y MgCl_2). Los resultados demostraron que la adsorción está gobernada por

enlaces de hidrógeno e interacciones electrostáticas. Además, se encontró que la capacidad de adsorción de la sulfadiazina es mayor que la de sulfametoxazol, debido a que en esta última se presentan interacciones electrostáticas repulsivas entre las especies aniónica y la superficie del suelo. El pH al que se obtuvo la mejor capacidad de adsorción fue entre 6 y 7.5; las moléculas de sulfametoxazol y sulfadiazina se encuentran en su forma neutra, y de acuerdo con los resultados de la fuerza iónica se demostró que aumentando la concentración de las sales se mejora la capacidad de adsorción debido a un efecto de apantallamiento. Chen et al. [62] investigaron la adsorción individual de sulfametoxazol y sulfapiridina a diferente pH sobre un suelo de turba comercial con 38.41 % de contenido de carbono y sobre un estiércol compostado con 24.33 % de contenido de carbono. Los resultados evidenciaron que el mecanismo de adsorción está gobernado por interacciones hidrofóbicas y que el valor del coeficiente de partición (K_d) disminuye aumentando el pH de la solución para el sulfametoxazol y permanece constante para la sulfapiridina, lo cual fue atribuido a la presencia del grupo piridínico.

Zuo et al. [63] investigaron el equilibrio de adsorción de sulfametoxazol y sulfapiridina en régimen estático y dinámico empleando como adsorbente carbón de antracita activado con hidróxido de potasio (KOH) y dos carbones activados comerciales (microporoso y mesoporoso). Los resultados evidenciaron que el carbón de antracita presentó capacidades de adsorción de 2.257 mmol/g para sulfapiridina y 2.262 mmol/g para sulfametoxazol, lo que se atribuyó a su elevada área específica (2514 m²/g). Estas capacidades de adsorción fueron mayores a las reportadas en la literatura para otros materiales adsorbentes (0.940 – 0.112 mmol/g). Finalmente, Xie et al. [29] investigaron el mecanismo de adsorción de sulfametoxazol y sulfapiridina sobre biochar obtenido de madera de pino a 400 °C, 500 °C. Adicionalmente, la muestra obtenida a 500 °C se sometió a una

hidrogenación para evaluar el efecto de las propiedades químicas. Los resultados evidenciaron que la adsorción de ambas sulfonamidas está gobernada por interacciones π - π . La mayor capacidad de adsorción para ambas sulfonamidas ($q \approx 0.1$ mmol/g) fue obtenida con el biochar sintetizado a 500 °C (hidrogenado) debido a que tiene un mayor grado de grafitización y mayor área específica. Además, evidenciaron que los grupos funcionales oxigenados tienen un efecto mínimo sobre la capacidad de adsorción. Finalmente, demostraron que la presencia de Cu^{+2} inhibe la adsorción de ambas sulfonamidas debido a la formación de complejos de esfera interna adsorbidos en los grupos funcionales oxigenados, los cuales bloquean el acceso a la porosidad del material.

La información anterior demuestra que el equilibrio de adsorción individual de diversas sulfonamidas sobre distintos materiales adsorbentes ya ha sido elucidado, sin embargo, es importante resaltar que en las matrices de agua las sulfonamidas están presentes en sistemas multicomponente lo cual puede favorecer o desfavorecer la capacidad de adsorción. En este sentido en la literatura no existen trabajos que estudien sistemas multicomponente de sulfonamidas. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue investigar el equilibrio, velocidad y adsorción en régimen dinámico de sulfonamidas en sistemas ternarios sobre carbón activado. El equilibrio de adsorción ternario se evaluó mediante la aplicación de un diseño de experimentos de superficie de respuesta en función del pH de la solución y de la temperatura. Mientras que, los mecanismos de transferencia de masa que controlan la velocidad de adsorción y la caracterización de la columna de adsorción se investigarán en el estudio cinético y dinámico.

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.2.1 Adsorbatos

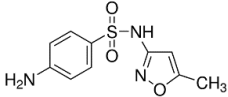
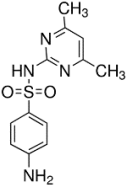
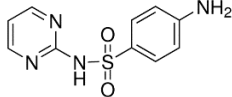
En esta Tesis se emplearon tres sulfonamidas de grado analítico suministradas por Sigma Aldrich con una pureza $\geq 99\%$. Sulfametoxazol (SMX), sulfametazina (SMT) y sulfadiazina (SMD). En la Tabla 3.1, se resumen las propiedades fisicoquímicas de las tres sulfonamidas. A partir de los valores de pKa reportados en la Tabla 3.1 se construyeron los diagramas de especies para el SMX, SMD y SMT (Figuras 3.1-3.3). En la Figura 3.1 se puede observar que SMX a $\text{pH} < 3$ se encuentra mayormente en su forma catiónica debido a la protonación del grupo amino, mientras que a pH entre 4 a 6.5 está mayormente en su forma neutra y parcialmente aniónica, y en $\text{pH} > 8$ predomina su forma aniónica debido a la desprotonación del nitrógeno amídico. En las Figuras 3.2 y 3.3 se pueden observar los diagramas de especies para el SMD y SMT donde se observa un comportamiento muy similar al evidenciado por el SMX.

El coeficiente de difusión molecular a dilución infinita se calculó por medio de la ecuación de Wilke-Chang representada por la ecuación siguiente:

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\emptyset M_B)^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0.6}} \quad (3.1)$$

Donde D_{AB} es el coeficiente de difusión en cm^2/s , M_B el peso molecular del solvente B, T la temperatura absoluta en K, η_B la viscosidad del solvente B en cP, V_A el volumen molar del soluto A en $\text{cm}^3/\text{g-mol}$ y \emptyset el factor de asociación del solvente B, adimensional. Wilke-Chang recomiendan que \emptyset tenga un valor de 2.6 cuando se usa agua [64].

Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas de las sulfonamidas.

Propiedad	Sulfametoxazol	Sulfametazina	Sulfadiazina
Estructura			
Formula molecular	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S
Peso molecular g/mol	253.28	278.33	250.28
Solubilidad mg/L [65-67]	281	150	130
pKa [49]	pKa ₁ = 1.97 pKa ₂ = 6.16	pKa ₁ = 2 pKa ₂ = 6.99	pKa ₁ = 2.01 pKa ₂ = 6.99
Kow [68]	9.40	1.13	0.72
D _{AB} cm ² /s	6.255×10 ⁻⁶	7.877×10 ⁻⁶	6.333×10 ⁻⁶

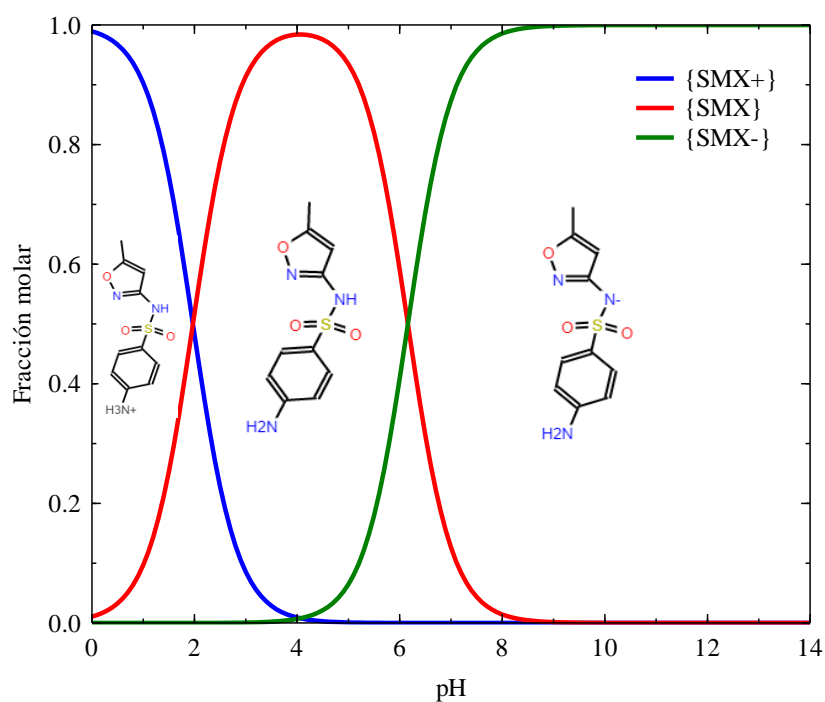


Figura 3.1. Diagrama de especiación de Sulfametoxazol.

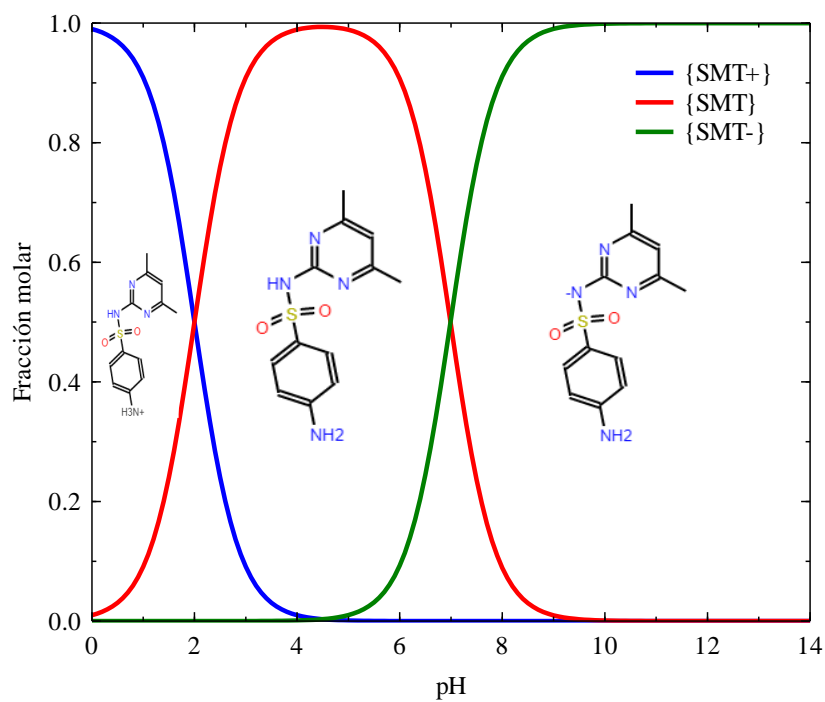


Figura 3.2. Diagrama de especiación de Sulfametazina.

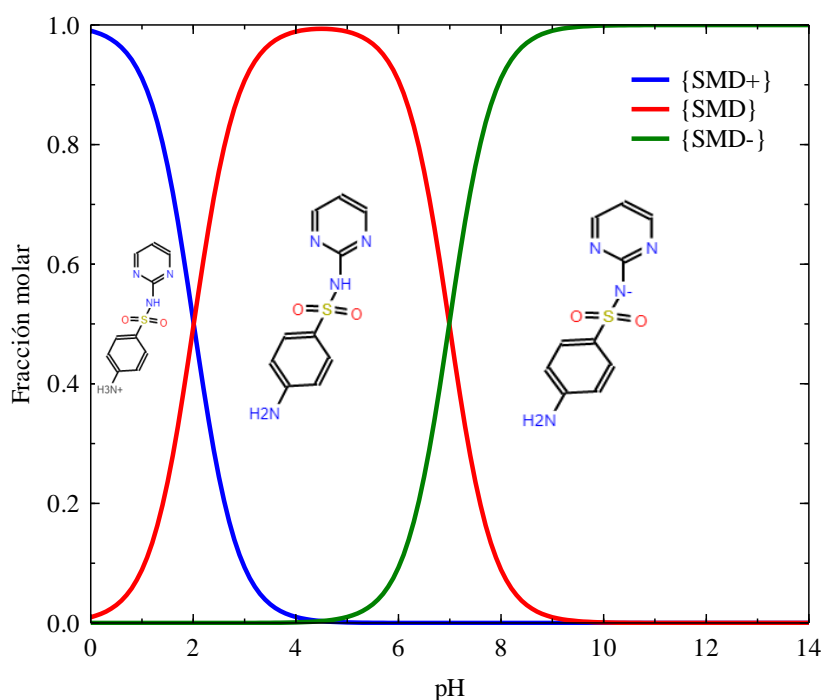


Figura 3.3. Diagrama de especiación de Sulfadiazina.

3.2.2 Obtención de la concentración de las sulfonamidas en solución acuosa

La concentración de las sulfonamidas en solución acuosa se determinó por medio de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), empleando un equipo marca Waters modelo e2695 y equipado con un detector PDA modelo 2998. La fase móvil empleada fue 30% Acetonitrilo y 70% de una solución de ácido acético al 1% a un flujo de 1 mL/min. La longitud de onda del detector se fijó en 265 nm. La columna cromatográfica empleada fue una C₁₈ marca SUPELCO Analytical con un tamaño de partícula de 3 μm y una longitud de 15 cm, la cual se mantuvo a una temperatura de 30 °C. Los tiempos de retención para las tres sulfonamidas empleando este método cromatográfico fueron: 2.32 minutos para SMD, 3.04 minutos para SMT y 4.85 minutos para SMX.

La curva de calibración se obtuvo a partir de análisis del área bajo la curva de 16 muestras de concentración inicial conocida. Las concentraciones variaron entre 0.1 a 30

mg/L (0.0003 – 0.10 mmol/L). Finalmente, el área obtenida se correlacionó con la concentración inicial de la solución mediante las ecuaciones siguientes que representan la curva de calibración:

$$[\text{SMD}] = 8.153 \times 10^{-8} \times \mathbf{A} + 6.833 \times 10^{-4} \quad (3.2)$$

$$[\text{SMT}] = 8.719 \times 10^{-8} \times \mathbf{A} + 5.857 \times 10^{-4} \quad (3.3)$$

$$[\text{SMX}] = 1.079 \times 10^{-7} \times \mathbf{A} + 5.701 \times 10^{-4} \quad (3.4)$$

Donde [SMD], [SMT] y [SMX] son las concentraciones en mmol/L de las sulfonamidas, mientras que **A** representa el área bajo la curva en unidades arbitrarias.

3.2.3 Adsorbente

El adsorbente utilizado fue carbón activado granular (CAG) elaborado por Calgon Carbon Corporation y comercializado como Filtrasorb 400 (F400). El CAG se tamizó obteniendo un radio promedio de partícula de 0.542 mm, posteriormente se lavó varias veces con agua desionizada para eliminar polvo e impurezas. Enseguida se secó a 110 °C por 24 horas y se almacenó en un recipiente sellado. El CAG se caracterizó química y texturalmente para determinar área superficial, volumen medio de poros, ancho de poro promedio, volumen de microporo, ancho promedio de microporo, área de microporos, densidad aparente del material, el pH del punto de carga cero y sitios activos.

3.2.3.1 Determinación de la concentración de sitios activos

La concentración de sitios activos en la superficie del CAG se determinó por medio del método de titulación ácido-base propuesto por Boehm (1996). El método se fundamenta en la neutralización de los sitios activos con una solución neutralizante para posteriormente llevar a cabo la titulación del remanente de la solución neutralizante con una solución

titulante. Los sitios ácidos totales se titulan con una solución valorada de 0.01 N de NaOH y los sitios básicos totales con una solución valorada de 0.01 N de HCl.

Los sitios ácidos totales son la suma de los sitios carboxílicos, lactónicos y fenólicos. Por lo tanto, los sitios carboxílicos, fenólicos y lactónicos se neutralizaron con NaOH al 0.01 N, los sitios carboxílicos y lactónicos con Na₂CO₃ al 0.01 N, los sitios carboxílicos con NaHCO₃ al 0.01N, para los sitios fenólicos solo se realiza una diferencia entre los sitios ácidos totales y los sitios carboxílicos y lactónicos.

Los experimentos realizados para calcular la concentración de los sitios activos se realizaron agregando 0.1 g de CAG y 45 mL de solución neutralizante en un tubo de centrifuga de 50 mL. Los tubos se sumergieron parcialmente en un baño de agua con temperatura constante de 25 °C durante 7 días, agitando constantemente 2 veces en el día. Después del lapso de 7 días, se tomó una alícuota de 15 ml de cada tubo y se tituló con una solución titulante valorada.

La concentración final de la solución neutralizante se determinó por medio de la siguiente ecuación:

$$C_f = \frac{V_T C_T}{V_m} \quad (3.5)$$

Donde C_T es la concentración de la solución titulante en meq/L, V_T el volumen empleado de la solución titulante en L, V_m el Volumen de la muestra de la solución neutralizante en L y C_f la concentración final de la solución neutralizante en meq/L.

La concentración de los sitios activos se calculó mediante la ecuación siguiente:

$$C_{sa} = \frac{V_{in}(C_{in}-C_f)}{m} \times 1000 \quad (3.6)$$

Donde C_{sa} es la concentración de los sitios activos en meq/g, C_{in} la concentración inicial de la solución neutralizante en meq/L, C_f la concentración final de la solución neutralizante en meq/L, m es la masa del adsorbente en g y V_{in} el volumen inicial de solución neutralizante en L.

El cálculo de las concentraciones de sitios lactónicos y fenólicos se realizaron de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$[\text{Ácidos Totales}] = [\text{Carboxílicos}] + [\text{Lactónicos}] + [\text{Fenólicos}] \quad (3.7)$$

$$[\text{Lactónicos}] = \{[\text{Carboxílicos}] + [\text{Lactónicos}]\} - [\text{Carboxílicos}] \quad (3.8)$$

$$[\text{Fenólicos}] = [\text{Ácidos Totales}] - [\text{Carboxílicos}] - [\text{Lactónicos}] \quad (3.9)$$

3.2.3.2 Distribución de la carga superficial y punto de carga cero

La carga superficial de CAG se determinó mediante el procedimiento de titulación ácido-base propuesto por Kuzin y Loskutov (1996). Se prepararon 50 mL de soluciones neutralizante con pH entre 2 y 12, adicionando varios volúmenes entre 0.2 y 10 mL de soluciones valoradas de HCl y NaOH ambas a una concentración de 0.1 N, enseguida las soluciones de aforaron con una solución de NaCl 0.1 N.

En un tubo de centrifuga se añadieron 0.1 g de CAG y 25 mL de las distintas soluciones neutralizantes, los 25 mL restantes de cada solución se colocaron en tubos de centrifuga. Durante 7 días se agitaron dos veces al día, y al termino se determinó el pH con un potenciómetro, posteriormente se graficaron las curvas potenciométricas del blanco y del adsorbente.

El punto de carga cero corresponde a la intersección entre las curvas de titulación potenciométricas de la solución con adsorbente y sin adsorbente (blanco).

La distribución de carga superficial se estimó graficando las curvas potenciométricas para el adsorbente y el blanco. El volumen del HCl se considera negativo por representación gráfica. Se determinaron gráficamente los volúmenes correspondientes del blanco y el adsorbente a diferentes valores de pH.

La carga superficial se calculó con la ecuación siguiente:

$$C_s = \frac{C_N(V_B - V_A)}{m} \times F \quad (3.10)$$

Donde C_s es la carga superficial de CAG a un valor determinado de pH medido en Coulomb/g, C_N es la concentración de la solución neutralizante en mol/L, V_A el volumen empleado de solución 0.1 N de NaOH o HCl para alcanzar un valor determinado de pH en el experimento con CAG medido en L, V_B el volumen empleado de solución 0.1 N de NaOH o HCl para alcanzar un valor determinado de pH en el experimento sin CAG en L, m es la masa del CAG en g y F la Constante de Faraday con un valor de 96485 Coulomb/mol.

3.2.3.3 Adsorción de nitrógeno a 77 K

La caracterización textural del CAG como área específica, volumen de poros, diámetro promedio de los poros se determinaron por medio de fisisorción de nitrógeno, con un equipo de fisisorción marca Micromeritics, modelo ASAP 2020. Este equipo se basa en el método de adsorción de N_2 a una temperatura cercana al punto de ebullición del N_2 (77 K). La determinación del área específica se realizó con el método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET).

Los datos experimentales de la adsorción de N₂ se determinaron usando la siguiente metodología: se selló con un tapón de hule o “sello filtrante” un tubo portamuestra limpio y seco, enseguida se colocó en el puerto de desgasificación del equipo y se aplicó vacío hasta alcanzar una presión menor de 100 μm de Hg. Después se introdujo N₂ y el tubo se retiró del puerto de desgasificación y se pesó. Posteriormente se retiró el tapón y el rodillo de relleno y se agregó la muestra del adsorbente previamente secado en una estufa a 110 °C durante 24 horas. A continuación, el rodillo de relleno y el tapón o sello filtrante se colocaron nuevamente en el portamuestras, se pesó nuevamente éste con la muestra y se sujetó a uno de los puertos de desgasificación. El portamuestras se calentó por medio de una canastilla de calentamiento a una temperatura de 110 °C, y se procedió a la desgasificación automática de la muestra durante 12 horas. Finalmente, el portamuestras se desmontó del puerto de desgasificación y se pesó.

El peso de la muestra después de la desgasificación se calculó por diferencia. Por último, el portamuestras se colocó en el puerto de adsorción de N₂ y se realizó el análisis por medio del software del equipo.

Los datos de la isoterma de adsorción de N₂ sobre el adsorbente (V_{gas} vs P/P₀) se interpretaron con la ecuación de la isoterma BET, la cual en su forma lineal se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{1}{V \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \left(\frac{1}{V_{mc}c} \right) + \left[\left(\frac{c-1}{V_{mc}c} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (3.11)$$

Donde P es la presión de N₂ en equilibrio con el gas adsorbido sobre el adsorbente en atm, P₀ es la presión de saturación de N₂ a la temperatura del experimento en atm, V el Volumen de N₂ adsorbido referido a presión y temperatura normales en cm³/g, y V_{mc} el

volumen de N₂ adsorbido referido a presión y temperatura normales que se requiere para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente en cm³/g.

El área específica del adsorbente, S_{BET}, se determinó a partir del valor de V_{mc} y el área ocupada por una molécula de nitrógeno a las condiciones a las cuales se determinó la isoterma de adsorción, por medio de la ecuación siguiente:

$$S_{BET} = \left(\frac{P_{Est} V_{mc}}{RT_0} \right) (NS_{N_2}) \quad (3.12)$$

Donde S_{BET} es el área específica del adsorbente determinada por el método BET en m², N es el Número de Avogadro con un valor de 6.023×10²³ moléculas/mol, P_{Est} es la presión estándar a 1 atm, S_{N₂} es el área proyectada que ocupa una molécula de N₂ en 0.162 nm²/molécula, T₀ la temperatura estándar a 298.15 K y R la constante de los gases, 0.08206 m³ atm/mol K.

La determinación de la microporosidad del CAG se realizó por medio de la isoterma de Dubinin-Radushkevich (DR). La isoterma se fundamenta en la teoría del potencial formulada por Polanyi (1963), que considera la existencia de un potencial en la superficie del sólido. Este modelo de isoterma considera la formación de superficies equipotenciales situadas a una misma distancia del sólido. Estas superficies representan volúmenes de N₂ adsorbido a ciertas condiciones de presión P y temperatura T.

Este modelo se caracteriza por el llenado de los microporos con las moléculas de adsorbato en estado similar al de un líquido, diferente al modelo BET, que consiste en la formación de multicapas de adsorbato sobre la superficie del sólido. La interpretación de los datos se llevó a cabo por medio de la isoterma de DR, que expresada en su forma lineal se representa:

$$\ln(V) = \ln(V_{\text{mic}}) - \left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^2 \quad (3.13)$$

Donde β es el coeficiente de afinidad de 0.33 para el N_2 a 77 K (Dubinin y Zhukovskaya, 1959), V_{mic} el volumen de los microporos en cm^3/g , E_0 es la energía característica de adsorción en kJ/mol , R la constante de los gases que es $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol K}$.

Existen varias ecuaciones para calcular el diámetro de microporos (L_0) a partir del valor de E_0 , Stoeckli (1995) propuso la ecuación siguiente:

$$L_0 = \frac{10.8}{E_0 - 11.4 \text{ kJ/mol}} \quad (3.14)$$

La ecuación anterior se aplica para valores de E_0 comprendidos entre 20 y 42 kJ/mol . Pero si el valor de E_0 es menor de este intervalo, la ecuación que se debe usar es:

$$L_0 = \frac{24}{E_0 \text{ kJ/mol}} \quad (3.15)$$

Donde L_0 es anchura de microporos en nm .

3.2.4 Equilibrio de adsorción individual y multicomponente

Para obtener los datos experimentales del equilibrio de adsorción de las sulfonamidas sobre el CAG se utilizó un adsorbedor de lote como el mostrado en la Figura 3.4, el cual consiste en un tubo de centrifuga de 50 mL. Se agregó una solución individual o ternaria de concentración inicial conocida de las sulfonamidas y una cierta masa de adsorbente. La concentración inicial de las sulfonamidas varió de 0.093 a 0.37 mmol/L para los sistemas individuales y de 0.019 a 0.23 en sistemas ternarios. Posteriormente, los adsorbedores se colocaron en una gradilla que se sumergió parcialmente en un baño a temperatura constante. El baño consta de un recipiente de acrílico que cuenta con un recirculador de agua que mantiene la temperatura en el valor especificado. La solución individual o ternaria se dejó

en contacto con el CAG por un periodo de 21 días, ya que experimentos previos evidenciaron que este tiempo era el necesario para que el sistema alcanzara el equilibrio. Una vez que el sistema llegó al equilibrio, se retiró una alícuota para analizar la concentración final de las sulfonamidas. Finalmente, la capacidad de adsorción individual del CAG se obtuvo mediante el balance de masa siguiente:

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (3.16)$$

Donde q es la cantidad adsorbida en mmol/g, V el volumen de solución utilizado en L, C_0 la concentración inicial de la solución en mmol/L, C la concentración en el equilibrio de la solución en mmol/L y m la masa de adsorbente utilizada medido en g.

La capacidad de adsorción total del CAG para el sistema ternario se calculó mediante la suma de las capacidades de adsorción individuales mediante la correlación siguiente:

$$q_T = q_{SMD} + q_{SMT} + q_{SMX} \quad (3.17)$$

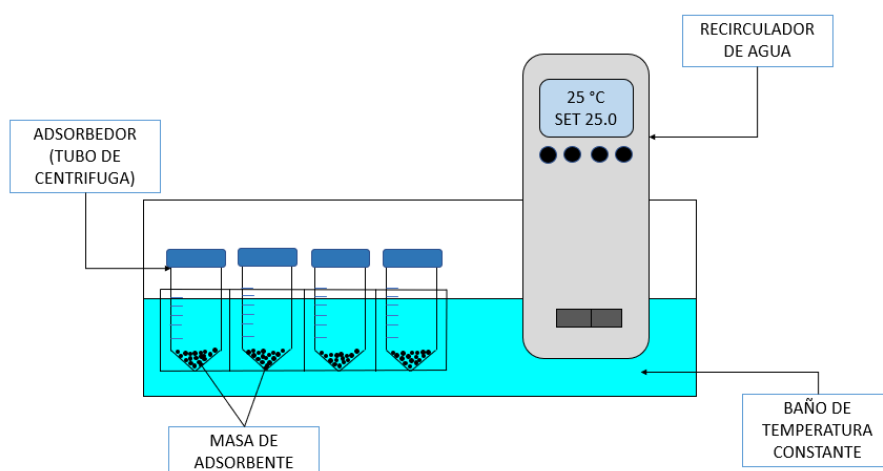


Figura 3.4. Representación del adsorbedor de lote.

El efecto de las variables de operación del sistema como temperatura, pH de la solución y concentración de cada sulfonamida sobre el equilibrio de adsorción ternario se analizó empleando un diseño experimental de superficie de respuesta. Los valores mínimos y máximos del pH se eligieron como 2 y 10 con la finalidad de analizar el tipo de especie presente en la solución. Para el efecto de la temperatura se emplearon los niveles mínimo y máximo de 10 y 40 °C. Finalmente, la concentración inicial mínima y máxima fue de 0.02 mmol/L y 0.24 mmol/L. A partir de lo anterior en la Tabla 3.2 se muestra el diseño de experimentos tipo Box-Behnken resultante para superficie de respuesta (RSM, por sus siglas en inglés). El diseño está compuesto por 5 factores con 3 repeticiones del punto central. Los experimentos fueron nombrados del mismo nombre con la numeración marcada en la Tabla 3.2.

Los datos experimentales se ajustaron a un modelo de regresión polinomial de segundo orden que corresponde a la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 Y = & \beta_0 + \beta_1 \times [\text{SMX}] + \beta_2 \times [\text{SMT}] + \beta_3 \times [\text{SMD}] + \beta_4 \times \text{pH} + \beta_5 \times T + \beta_6 \times [\text{SMX}] \times [\text{SMT}] \\
 & + \beta_7 \times [\text{SMX}] \times [\text{SMD}] + \beta_8 \times [\text{SMX}] \times \text{pH} + \beta_9 \times [\text{SMX}] \times T + \beta_{10} \times [\text{SMT}] \times [\text{SMD}] \\
 & + \beta_{11} \times [\text{SMT}] \times \text{pH} + \beta_{12} \times [\text{SMT}] \times T + \beta_{13} \times [\text{SMD}] \times \text{pH} + \beta_{14} \times [\text{SMD}] \times T + \beta_{15} \times \text{pH} \times T \\
 & + \beta_{16} \times [\text{SMX}]^2 + \beta_{17} \times [\text{SMT}]^2 + \beta_{18} \times [\text{SMD}]^2 + \beta_{19} \times \text{pH}^2 + \beta_{20} \times T^2
 \end{aligned}
 \tag{3.18}$$

Donde β_{0-20} son los coeficientes de regresión lineal, [SMX], [SMT] y [SMD] son las concentraciones iniciales de SMX, SMT y SMD en mmol/L, respectivamente, pH es el pH de la solución y T es la temperatura de operación en °C. Por otro lado, Y representa la respuesta analizada. Para el diseño de experimentos se eligió como respuesta a la capacidad de adsorción individual de cada sulfonamida.

Tabla 3.2. Diseño experimental para equilibrio de adsorción multicomponente.

Experimento	Orden de ejecución	Concentración SMX mmol/L	Concentración SMT mmol/L	Concentración SMD mmol/L	pH	Temperatura °C
1	13	0.02	0.12	0.02	6	25
2	9	0.12	0.02	0.128	6	10
3	5	0.12	0.12	0.02	2	25
4	10	0.12	0.23	0.12	6	10
5	3	0.02	0.23	0.12	6	25
6	20	0.12	0.12	0.12	10	40
7	16	0.23	0.12	0.23	6	25
8	4	0.23	0.2	0.12	6	25
9	22	0.12	0.23	0.02	6	25
10	11	0.12	0.02	0.12	6	40
11	33	0.02	0.12	0.12	6	10
12	28	0.23	0.12	0.12	10	25
13	25	0.02	0.12	0.12	2	25
14	39	0.12	0.02	0.12	10	25
15	45	0.12	0.12	0.12	6	25
16	42	0.12	0.12	0.12	6	25
17	15	0.02	0.12	0.23	6	25
18	29	0.12	0.12	0.02	6	10
19	40	0.12	0.23	0.12	10	25
20	44	0.12	0.12	0.12	6	25
21	34	0.23	0.12	0.12	6	10
22	21	0.12	0.02	0.02	6	25
23	43	0.12	0.12	0.12	6	25
24	36	0.23	0.12	0.12	6	40
25	38	0.12	0.23	0.12	2	25
26	19	0.12	0.12	0.12	2	40
27	14	0.23	0.12	0.02	6	25
28	6	0.12	0.12	0.23	2	25
29	37	0.12	0.02	0.12	2	25
30	35	0.02	0.12	0.12	6	40
31	26	0.23	0.12	0.12	2	25
32	23	0.12	0.02	0.23	6	25
33	27	0.02	0.12	0.12	10	25
34	31	0.12	0.12	0.02	6	40
35	24	0.12	0.23	0.23	6	25
36	8	0.12	0.12	0.23	10	25
37	2	0.23	0.02	0.12	6	25
38	46	0.12	0.12	0.12	6	25
39	30	0.12	0.12	0.23	6	10
40	17	0.12	0.12	0.12	2	10
41	32	0.12	0.12	0.23	6	40
42	1	0.02	0.02	0.12	6	25
43	12	0.12	0.23	0.12	6	40
44	18	0.12	0.12	0.12	10	10
45	41	0.12	0.12	0.12	6	25
46	7	0.12	0.12	0.02	10	25

3.2.5 Velocidad de Adsorción individual y multicomponente

Los datos experimentales de las curvas de decaimiento de la concentración individuales o multicomponente se obtuvieron en un adsorbedor de lote de canastillas rotatorias como el mostrado en la Figura 3.5. Este adsorbedor está constituido por un matraz de tres bocas con capacidad de 1 L, en el que se añade una solución individual o multicomponente de concentración inicial conocida. El adsorbedor tiene dos canastillas porosas de acero inoxidable donde se coloca el adsorbente y están conectadas a un rotor que proporciona la agitación al sistema. La masa que pueden almacenar estas canastillas corresponde a aproximadamente 2.5 g de material. La temperatura del adsorbedor y pH de la solución se mantienen constantes ya que el reactor se encuentra sumergido en un baño que se mantiene a temperatura constante con ayuda de un recirculador.

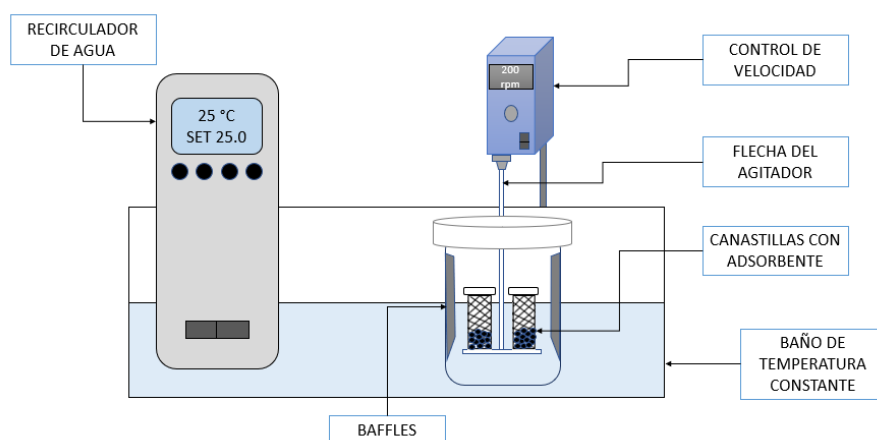


Figura 3.5. Representación del adsorbedor de lote de canastillas rotatorias.

El procedimiento para obtener los datos cinéticos se describe enseguida. Una masa de 0.2 g de CAG se agregó a cada canastilla, las cuales se acoplaron a la flecha del rotor. Posteriormente, se colocó el reactor de manera concéntrica y se encendió el rotor a una velocidad de 200 rpm. Posteriormente, se agregó 1 L de solución con una concentración

inicial conocida tanto individual como multicomponente (0.09, 0.18, 0.27, 0.36 mmol/L) a un pH de 6. Una vez que la solución se puso en contacto con el CAG dentro de las canastillas se inició el cronómetro para iniciar la cinética de adsorción. La variación de la concentración en función del tiempo dentro del reactor se obtuvo tomando alícuotas de 1 mL en distintos intervalos de tiempo hasta que se alcanzó el equilibrio. El pH de la solución se mantuvo constante agregando gotas de soluciones 0.1 y 0.01 N de NaOH y HCl según fuera necesario.

Los datos experimentales de las curvas de decaimiento de la concentración se representaron graficando q en función del tiempo y se interpretaron mediante los modelos cinéticos de primer y segundo orden que se presentan en la sección siguiente.

3.2.5.1 Modelo cinético de primer orden

El modelo cinético de primer orden se emplea extensamente para interpretar la velocidad global de adsorción de compuestos orgánicos sobre distintos materiales adsorbentes [69]. El modelo de primer orden de Lagergren se expresa con la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \quad (3.19)$$

Donde q es la masa adsorbida determinada en mmol/g, q_e es la masa adsorbida sobre el adsorbente en el equilibrio en mmol/g, k_1 es la constante de velocidad de Lagergren medida en min^{-1} y t el tiempo en min.

Ahora integrando la ecuación (3.19) con los límites $q = 0$ cuando $t = 0$ y $q = q$ cuando $t = t$ se obtiene:

$$q = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.20)$$

3.2.5.2 Modelo cinético de segundo orden

Este modelo se representa por la ecuación siguiente:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (3.21)$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de segundo orden en g/min mmol.

Posteriormente integrando la ecuación anterior en los límites desde $q = 0$ cuando $t = 0$ a $q = q$ cuando $t = t$, la ecuación que se obtiene es la siguiente:

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3.22)$$

3.2.6 Adsorción en régimen dinámico (curva de ruptura)

Los datos experimentales para la adsorción en régimen dinámico de SMD, SMT y SMX tanto individual como multicomponente sobre CAG a pH de 6, se obtuvieron a partir de un sistema experimental similar al mostrado en la Figura 3.6.

El sistema consiste en un recipiente de alimentación con capacidad de 32 L, al que se le agregó una solución individual o multicomponente de concentración inicial conocida de SMD, SMT, SMX. La solución se mantuvo en constante agitación por medio de un agitador magnético. Con ayuda de una bomba peristáltica la solución se alimentó en forma ascendente a una columna de acrílico de 9.34 cm de altura y 1.11 cm de diámetro interior y a un flujo volumétrico de 3 mL/min. La columna se empacó con una masa determinada de CAG, seguido de unas perlas de vidrio de 4 mm de diámetro para completar el empaque. A la salida de la columna se colectó periódicamente 6 mL de solución en tubos de ensayo con capacidad de 9 mL a diversos intervalos de tiempo. Finalmente, la concentración de cada una de las sulfonamidas en los tubos de ensayo se cuantificó y se graficó versus el tiempo para obtener la curva de ruptura.

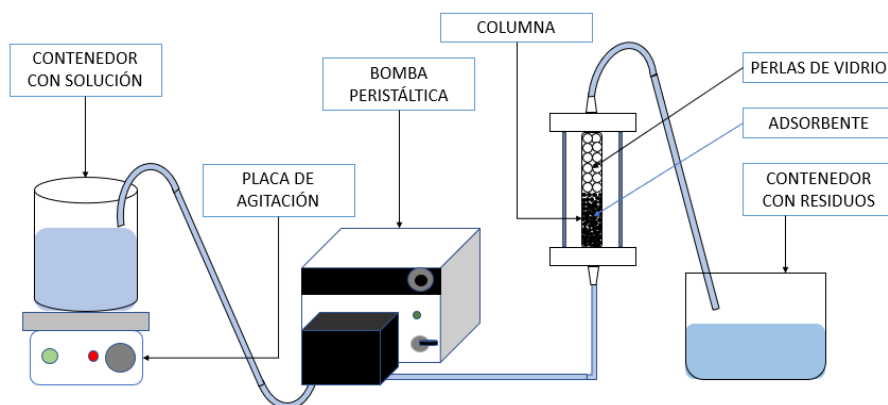


Figura 3.6. Representación del sistema de adsorción dinámica.

Inicialmente la columna fue acondicionada haciéndole pasar un flujo de agua desionizada de 3 mL/min por 24 horas para asegurar un mejor empaquetamiento del CAG y evitar caminos preferenciales de la solución.

3.2.6.1 Caracterización de las curvas de ruptura

Con los datos experimentales obtenidos se calcularon diversos parámetros que son característicos del diseño de las columnas de adsorción. Por ejemplo, el tiempo de ruptura, (t_b), que se establece como el punto en el que la relación C_A/C_{A0} es 0.1; la capacidad de adsorción de la columna hasta el punto de ruptura (q_b); el tiempo de saturación (t_s) el cual se estableció como el punto en el que la relación C_A/C_{A0} es 0.95; la capacidad de adsorción de la columna hasta el punto de saturación (q_s); la zona de transferencia de masa (ZTM) y la razón de uso del adsorbente (U_r).

El cálculo de los parámetros de la caracterización de la curva de ruptura se llevó a cabo usando las siguientes ecuaciones:

$$q_b = \frac{QC_{A0}}{m} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_A}{C_{A0}}\right) dt \quad (3.23)$$

$$q_s = \frac{QC_{A0}}{m} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_A}{C_{A0}}\right) dt \quad (3.24)$$

$$ZTM = \left(1 - \frac{q_b}{q_s}\right) L_b \quad (3.25)$$

$$U_r = \frac{m}{V_b} \quad (3.26)$$

En donde q_b es la capacidad de adsorción hasta el punto de ruptura en mmol/g, q_s la capacidad de adsorción hasta el punto de saturación en mmol/g, t_b el tiempo de ruptura en h, t_s el tiempo de saturación en h, C_{A0} la concentración inicial en mmol/L, Q el flujo volumétrico en L/h, m la cantidad de masa de adsorbente en g, ZTM zona de transferencia de masa en cm, L_b la altura empacada de la columna en cm, U_r la razón de uso del adsorbente en Kg/m³ y V_b el volumen de la columna en L.

Adicionalmente, los datos experimentales de las curvas de ruptura se interpretaron mediante los modelos matemáticos descritos a continuación:

3.2.6.1.1 Modelo de Yoon-Nelson

Este modelo se basa en la suposición de que la curva de ruptura cuenta con una naturaleza simétrica, además de despreciar la dispersión axial, menciona además que la velocidad con la que disminuye la probabilidad de adsorción para cada molécula de adsorbato es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y a la probabilidad de que no se adsorba sobre el adsorbente.

La ecuación que representa este modelo es la siguiente:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{\exp(K_{YN}t - K_{YN}\tau)}{1 + \exp(K_{YN}t - K_{YN}\tau)} \quad (3.27)$$

Donde K_{YN} es la constante de proporcionalidad de Yoon-Nelson en min^{-1} y τ el tiempo de operación necesario para que la concentración a la salida de la columna sea el 50% de la concentración inicial.

3.2.6.1.2 Modelo de Thomas

Este modelo supone que la difusión externa e intraparticular son despreciables, obteniendo que la velocidad de adsorción está gobernada por la adsorción del adsorbato sobre los sitios disponibles en la superficie del material adsorbente. También contempla que la isoterma del tipo Langmuir y que la velocidad de adsorción es de segundo orden.

Este modelo está representado por la ecuación siguiente:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = \frac{1}{1 + \exp \left[\left(\frac{1000 K_{TH} q_0 m}{Q} \right) - (K_{TH} C_{A_0} t) \right]} \quad (3.28)$$

Donde q_0 es la capacidad máxima de adsorción de adsorbato sobre el adsorbente en mg/g , K_{TH} es la constante cinética en L (mg/min) , m es la masa de adsorbente en g , Q es el flujo en L/min .

3.2.6.1.3 Modelo de Clark

Este modelo se basa en el concepto del coeficiente global de transporte externo de masa combinando con la isoterma de Freundlich. Este modelo está representado por la siguiente ecuación:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = \left(\frac{1}{1 + A e^{-rt}} \right)^{1/(n-1)} \quad (3.29)$$

Donde A y n son adimensionales, r en (min^{-1}) son las constantes de Freundlich y Clark.

3.2.6.1.4 Modelo de Yan

Este modelo fue desarrollado por Guangyu Yan et al. [70] basándose en el modelo de Bohart-Adams y Thomas. Además este modelo tiene la ventaja de predecir el comportamiento completo de las curvas de ruptura con mucha precisión. El modelo se representa por la ecuación siguiente:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q^2 t}{K_y q_y m} \right)^{\left(\frac{q_y C_{A_0}}{Q} \right)}} \quad (3.30)$$

Donde Q es el flujo volumétrico en L/min, q_y es la máxima capacidad de adsorción en mg/mmol, K_y es la constante de Yan en L(mg/min), m es la masa de adsorbente en g.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1 Caracterización química y textural

Las propiedades de textura se obtuvieron a partir de los datos experimentales obtenidos de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K que se ilustra en la Figura 3.7. En esta figura se observa que la isoterma tiene un comportamiento tipo I-B que es característico de materiales microporosos, ya que a presiones bajas se observa una gran cantidad de N_2 adsorbido, lo cual es característico de este tipo de materiales. Se observa que la isoterma presentó un pequeño lazo de histéresis tipo H4 asociado a un ciclo característico de sólidos con poros en forma de rendija muy estrechos. A partir de los datos experimentales de la Figura 3.7 y aplicando el método BET (ecuación (3.12)) se obtuvo el área específica $S_{BET} = 691 \text{ m}^2/\text{g}$. El volumen total de poro para el F400 a un valor de P/P_0 de 0.99 fue de $0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$ demostrando que cuenta con una elevada porosidad. También, se aplicó el método de

Dubinin-Radushkevich (DR) para estimar el área específica, resultando de $914 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que el volumen de microporo fue de $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$ que representa el 88 % del volumen total de poros que contiene, mientras que el diámetro promedio de los microporos fue de 1.21 nm .

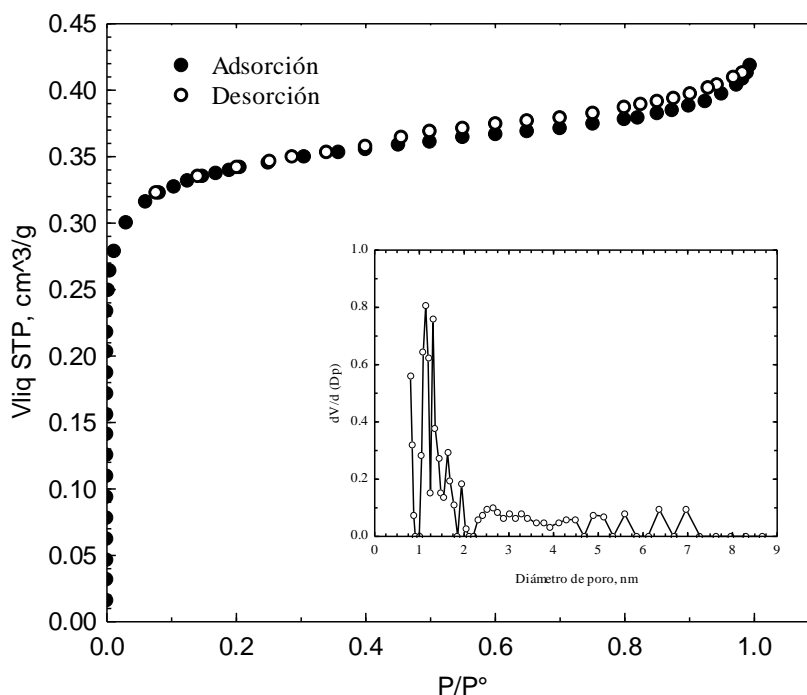


Figura 3.7. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K sobre CAG.

La caracterización química del CAG está conformada por la concentración de los sitios activos tanto ácidos como básicos calculados a partir de las ecuaciones (3.5) y (3.6), enseguida se muestra un ejemplo de la realización del cálculo de la concentración final de la solución neutralizante (3.5), así como de la concentración de los grupos ácidos o básicos con la ecuación (3.6).

$$m = 0.0999 \text{ g}$$

$$V_{\text{in}} = 0.045 \text{ L}$$

$$V_{\text{T}} = 0.0147 \text{ L}$$

$$C_i = 0.01 \text{ eq/g}$$

$$V_m = 0.015 \text{ L}$$

$$C_T = 0.01 \text{ eq/g}$$

$$C_f = \frac{(0.0147 \text{ L}) * (0.01 \text{ eq/g})}{(0.015 \text{ L})} = 0.00981 \text{ eq/g}$$

$$C_{sa} = \frac{(0.045 \text{ L}) * (0.01 \text{ eq/g} - 0.00981 \text{ eq/g})}{0.0999 \text{ g}} \times 1000 = 0.085 \text{ meq/g}$$

Cabe mencionar que cada estudio se realizó por duplicado y se realizó un promedio de los dos valores para obtener el resultante.

En la Tabla 3.3 se puede observar que se obtuvo una concentración de sitios ácidos totales de 0.0897 meq/g y sitios básicos totales de 0.486 meq/g, es decir, que la superficie del CAG es de carácter básico debido a que la concentración de los sitios básicos es 5 veces mayor que la concentración de los sitios ácidos.

Tabla 3.3. Concentración de sitios activos.

Sitios ácidos totales	Sitios básicos totales
meq/g	meq/g
0.0897	0.486

3.3.1.1 Distribución de carga superficial y punto de carga cero

La carga superficial de un material carbonoso en solución acuosa se genera a partir de las interacciones entre los iones en solución (H^+ y HO^-) y los grupos funcionales que están en su superficie. Por lo tanto, será función de la cantidad de grupos funcionales presentes y del pH de la solución.

En la Figura 3.8 se muestra las curvas potenciométricas para el blanco y la solución con CAG, donde se puede observar que intersectan en un valor de 9.43, corroborando que el pH_{pzc} es de naturaleza básico.

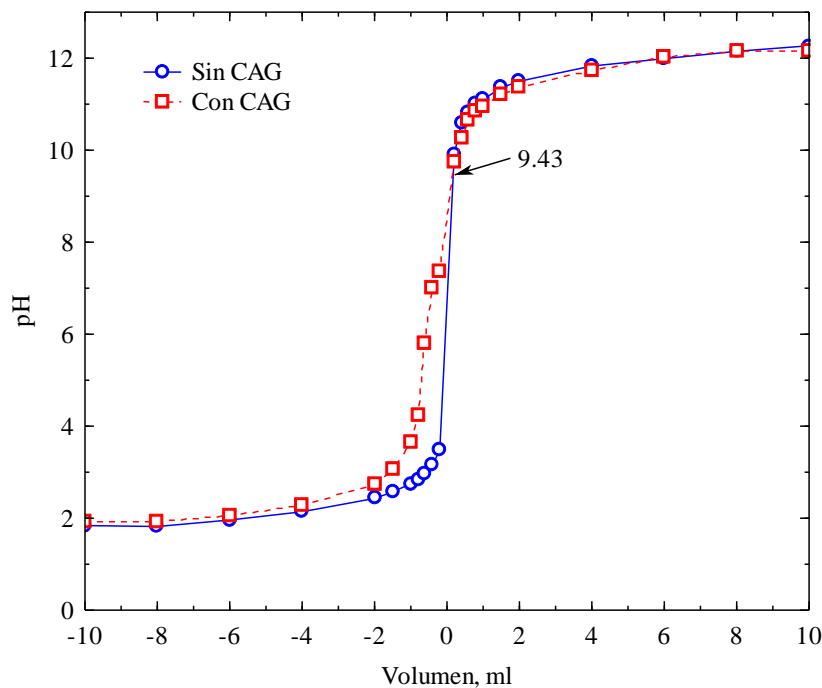


Figura 3.8. Curvas de titulación potenciométricas de CAG.

La carga superficial se calculó por medio de la ecuación (3.10) a diferentes valores de pH, usando diferentes volúmenes para alcanzar estos pH en soluciones con CAG (V_A) y sin CAG (V_B). A continuación, se muestra el cálculo de la carga superficial a un pH.

$$C_N = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$m = 0.1000 \text{ g}$$

$$F = 96485 \text{ Coulomb/mol}$$

$$V_A = -6.741 \text{ L}$$

$$V_B = -5.555 \text{ L}$$

$$C_s = \frac{(0.1 \text{ mol/L}) \times (-5.555 \text{ L} - (-6.741 \text{ L}))}{0.1000 \text{ g}} \times 96485 \text{ coulomb/mol} = 111797.17 \text{ coulomb/g}$$

En la Figura 3.9 se observa la distribución de carga superficial que se obtuvo al realizar el cálculo para cada pH, en donde por encima del punto de carga cero se tiene al material cargado positivamente y por debajo se encuentra cargado negativamente.

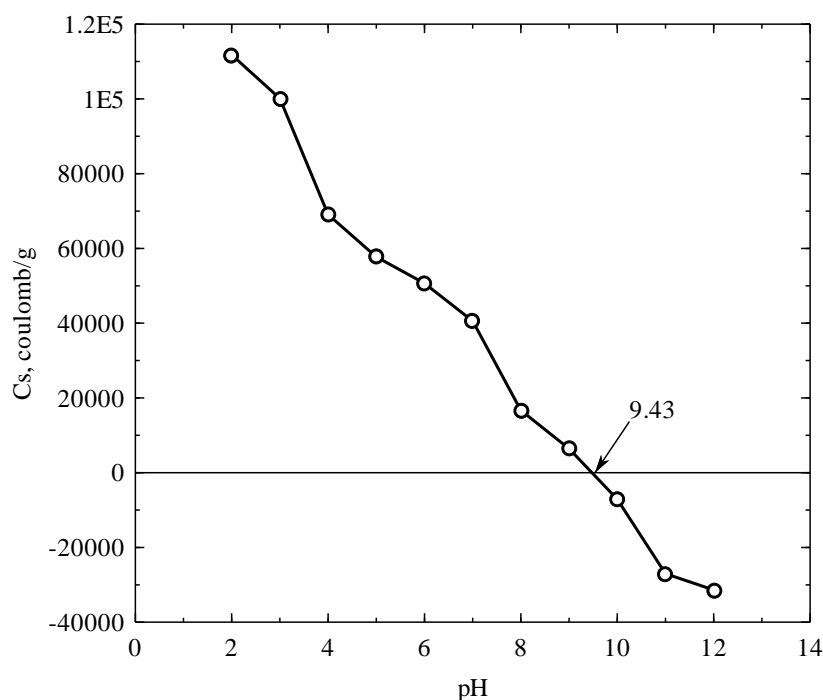


Figura 3.9. Distribución de carga del CAG.

3.3.2 Equilibrio de adsorción individual y multicomponente

3.3.2.1 Equilibrio de adsorción individual

Como se describió en la Sección 3.1, el equilibrio de adsorción individual de diversas sulfonamidas y su mecanismo de adsorción en materiales de carbono ya ha sido estudiado en la literatura [71]. Por consiguiente, para propósitos de comparación se obtuvieron las isotermas de adsorción individuales sobre el CAG presentadas en la Figura 3.10. En esta figura se observa que las tres isotermas presentan un comportamiento tipo “L” de acuerdo con la clasificación de Giles [72], es decir, la interacción adsorbato-adsorbente es dominante, por lo tanto se puede decir que los anillos aromáticos que contienen el sulfametoxazol,

sulfametazina y sulfadiazina se adsorben de manera paralela sobre la superficie del CAG y que individualmente no hay una competencia entre las sulfonamidas y el agua. Este mecanismo de adsorción fue corroborado por Moral-Rodríguez et al. [73] quienes corroboraron que la adsorción de SMX está gobernada por las interacciones π - π , interacciones electrostáticas e interacciones hidrofóbicas dependiendo de las condiciones de operación empleadas.

En la Figura 3.10 se puede observar que a concentraciones en el equilibrio menores a 0.02 mmol/g el CAG posee una afinidad bastante similar por las tres sulfonamidas. Sin embargo, al aumentar la concentración en el equilibrio la afinidad del carbón por las sulfonamidas cambia notoriamente obteniendo la mayor capacidad de adsorción para el SMX, seguido por el SMD y SMT, correspondientemente. Así, para una concentración en el equilibrio de 0.12 mmol/L, las capacidades de adsorción obtenidas fueron 0.71, 1.0 y 1.3 mmol/g para el SMT, SMD y SMX, respectivamente.

A las condiciones de operación empleadas para la obtención de las isothermas de adsorción (pH = 6 y T = 25 °C), la superficie del CAG se encuentra cargada positivamente, mientras que las sulfonamidas se encuentran mayormente neutras, concluyendo que el principal mecanismo de adsorción se está llevando a cabo es por medio de interacciones dispersivas π - π [28, 74]. A partir de lo anterior, la mayor adsorción del SMX sobre la superficie del CAG es debido a que esta molécula es un aceptor de electrones, dado sus grupos funcionales amino, el anillo N y el O-heteroaromático, lo cual lo hace más electronegativo que las otras dos sulfonamidas. Por otro lado, el CAG es un donador de electrones π , debido a que está compuesto principalmente por una superficie de grafeno y solo presenta grupos funcionales al extremo, aumentando la afinidad del SMX hacia el CAG [75]. Además, a pH 6 el SMX presenta especies neutras y aniónicas en una relación 1:1,

indicando que para esta molécula existe una contribución importante de interacciones electrostáticas atractivas, lo que incrementa la remoción del SMX.

Los datos experimentales mostrados en la Figura 3.10 se interpretaron con los modelos de isoterma de adsorción de Freundlich (Ecuación 2.1), Langmuir (Ecuación 2.2), y Prauntnitz-Radke (Ecuación 2.3). Las constantes de los tres modelos matemáticos se obtuvieron mediante un ajuste no lineal del modelo a los datos experimentales empleando el algoritmo de Rosenbrock-Newton mediante el Software STATISTICA. Los valores de los coeficientes de correlación (R^2) y los parámetros se muestran en la Tabla 3.4, se observa que el modelo que mejor se ajusta a los datos fue la isoterma de Prauntnitz-Radke ya que tiene tres parámetros de ajuste comparado con el modelo de Langmuir y Freundlich que sólo tienen dos parámetros. Además, el modelo de Prauntnitz-Radke es un modelo híbrido de Langmuir y Freundlich.

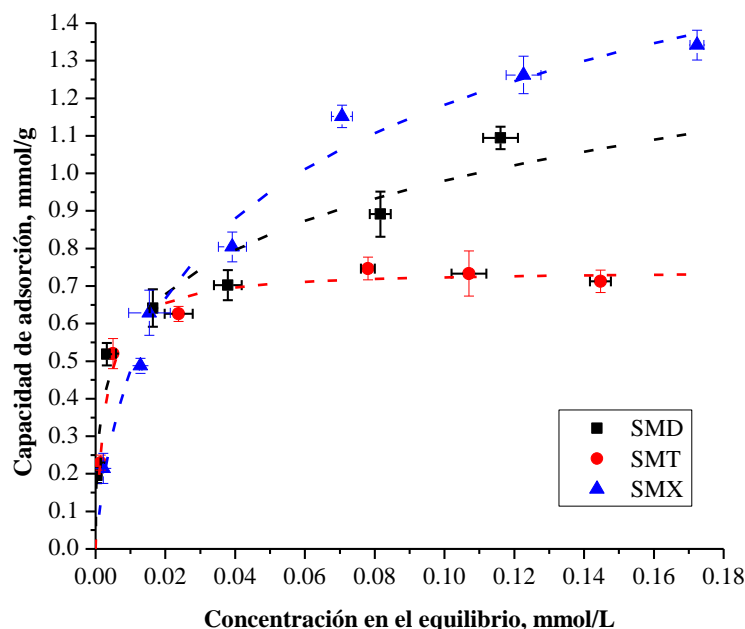


Figura 3.10. Isoterma de adsorción individual de SMD, SMT y SMX sobre CAG a $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{pH} = 6$. Las líneas representan el modelo de Prauntnitz-Radke.

Tabla 3.4. Valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke para la adsorción de SMD, SMT y SMX sobre CAG a T = 25 °C.

SM	Langmuir			Freundlich			Prausnitz-Radke			
	q_m mmol/g	K L/mmol	R^2	k $\text{mmol}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$	n	R^2	a L/g	b L^n/mmol^n	d	R^2
SMT	0.743	362.87	0.986	1.088	5.78	0.914	267.11	361.41	1.002	0.986
SMX	1.527	38.27	0.987	2.711	2.71	0.984	111.19	52.45	0.795	0.991
SMD	0.916	321.75	0.903	1.760	3.99	0.972	2296.62	1396.93	0.777	0.974

3.3.2.1 Equilibrio de adsorción multicomponente con diseño de superficie de respuesta

Como se describió anteriormente el equilibrio de adsorción multicomponente de las tres sulfonamidas se analizó por medio de un diseño de experimentos, cuyas variables de respuesta fueron la masa adsorbida de cada sulfonamida. Los valores obtenidos para la respuesta del diseño se registraron en la Tabla 3.5, donde se puede observar que los valores de q para las tres sulfonamidas variaron significativamente con las condiciones de operación empleadas. Así, se observa que la mínima y máxima capacidad de adsorción total fue de 0.280 mmol/g (exp. 22) y 1.065 mmol/g (exp. 43), respectivamente. Más aún, el SMX presentó la capacidad de adsorción más elevada obteniendo 0.490 mmol/g (exp. 31).

Tabla 3.5. Resultados obtenidos en el diseño de experimentos.

Experimento	[SMX] mmol/L	[SMT] mmol/L	[SMD] mmol/L	pH	T °C	q _T mmol/g	q _{SMX} mmol/g	q _{SMT} mmol/g	q _{SMD} mmol/g
1	0.02	0.128	0.02	6	25	0.386	0.057	0.282	0.047
2	0.128	0.02	0.128	6	10	0.378	0.190	0.039	0.148
3	0.128	0.128	0.02	2	25	0.593	0.287	0.261	0.044
4	0.128	0.23	0.128	6	10	0.638	0.178	0.321	0.138
5	0.02	0.23	0.128	6	25	0.716	0.054	0.456	0.205
6	0.128	0.128	0.128	10	40	0.520	0.144	0.259	0.117
7	0.23	0.128	0.23	6	25	0.956	0.405	0.233	0.317
8	0.23	0.23	0.128	6	25	1.024	0.411	0.427	0.185
9	0.128	0.23	0.02	6	25	0.719	0.250	0.432	0.036
10	0.128	0.02	0.128	6	40	0.582	0.304	0.055	0.222
11	0.02	0.128	0.128	6	10	0.355	0.038	0.179	0.137
12	0.23	0.128	0.128	10	25	0.535	0.199	0.239	0.096
13	0.02	0.128	0.128	2	25	0.536	0.056	0.269	0.211
14	0.128	0.02	0.128	10	25	0.305	0.149	0.044	0.111
15	0.128	0.128	0.128	6	25	0.776	0.281	0.272	0.222
16	0.128	0.128	0.128	6	25	0.848	0.312	0.298	0.237
17	0.02	0.128	0.23	6	25	0.683	0.055	0.273	0.354
18	0.128	0.128	0.02	6	10	0.445	0.208	0.201	0.035
19	0.128	0.23	0.128	10	25	0.559	0.110	0.367	0.080
20	0.128	0.128	0.128	6	25	0.723	0.271	0.261	0.190
21	0.23	0.128	0.128	6	10	0.560	0.271	0.176	0.112
22	0.128	0.02	0.02	6	25	0.280	0.206	0.039	0.034
23	0.128	0.128	0.128	6	25	0.720	0.270	0.262	0.187
24	0.23	0.128	0.128	6	40	0.904	0.454	0.268	0.181
25	0.128	0.23	0.128	2	25	0.794	0.249	0.384	0.159
26	0.128	0.128	0.128	2	40	0.808	0.309	0.289	0.202
27	0.23	0.128	0.02	6	25	0.778	0.476	0.255	0.047
28	0.128	0.128	0.23	2	25	0.874	0.281	0.250	0.342
29	0.128	0.02	0.128	2	25	0.564	0.309	0.052	0.203
30	0.02	0.128	0.128	6	40	0.618	0.061	0.302	0.255

Continuación Tabla 3.5...

31	0.23	0.128	0.128	2	25	0.933	0.490	0.234	0.204
32	0.128	0.02	0.23	6	25	0.760	0.310	0.054	0.395
33	0.02	0.128	0.128	10	25	0.416	0.038	0.231	0.146
34	0.128	0.128	0.02	6	40	0.626	0.289	0.290	0.046
35	0.128	0.23	0.23	6	25	0.850	0.208	0.379	0.262
36	0.128	0.128	0.23	10	25	0.488	0.121	0.236	0.129
37	0.23	0.02	0.128	6	25	0.809	0.456	0.089	0.263
38	0.128	0.128	0.128	6	25	0.859	0.281	0.283	0.294
39	0.128	0.128	0.23	6	10	0.570	0.180	0.163	0.226
40	0.128	0.128	0.128	2	10	0.583	0.196	0.175	0.210
41	0.128	0.128	0.23	6	40	1.030	0.290	0.299	0.440
42	0.02	0.02	0.128	6	25	0.359	0.056	0.052	0.250
43	0.128	0.23	0.128	6	40	1.065	0.283	0.522	0.259
44	0.128	0.128	0.128	10	10	0.388	0.120	0.162	0.106
45	0.128	0.128	0.128	6	25	0.741	0.254	0.257	0.229
46	0.128	0.128	0.02	10	25	0.418	0.156	0.229	0.032

Los datos experimentales de la capacidad de adsorción multicomponente se interpretaron con el modelo polinomial de segundo orden representado por la ecuación (3.18). Los análisis de varianza (ANOVA) para q_{SMD} , q_{SMT} , q_{SMX} se presentan en las Tablas 3.6-3.8, respectivamente y se realizó para evaluar la significancia del modelo y sus coeficientes de ajuste ($\alpha = 0.05$), tomando en cuenta que los factores o interacciones que presentan $p \leq 0.05$ son significativos, lo cual implica que la respuesta es sensible a cambios que se realicen en estos términos.

En la Tabla 3.6 se muestra que los factores significativos para la adsorción del SMX son: los términos lineales [SMX], [SMT], pH y T, los términos combinados [SMX] \times pH, [SMX] \times T, [SMT] \times [SMD], y los términos cuadráticos [SMX]², pH² y T². Para el SMT

resultaron significativos los términos lineales [SMT], pH y T, los términos combinados [SMT] × [SMD], [SMT] × T y los términos cuadráticos [SMT]², pH² y T². Mientras que para el SMD fueron los términos lineales [SMT], [SMD], pH y T, los términos combinados [SMD] × pH, [SMD] × T, y los términos cuadráticos [SMD]² y pH². A partir del ANOVA se concluye que todas las variables tienen efecto significativo sobre las capacidades de adsorción. Además, el valor de p para el modelo fue menor a 0.0001 por lo que se concluye que el modelo cuadrático interpreta estadísticamente las respuestas.

Tabla 3.6. ANOVA para el modelo cuadrático de q_{SMX} .

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	Prob > F
Modelo	0.659	20	0.033	56.9	< 0.0001
[SMX]	0.471	1	0.472	814	< 0.0001
[SMT]	0.003	1	0.003	5.95	0.022
[SMD]	0.0004	1	0.0003	0.65	0.426
pH	0.081	1	0.081	140	< 0.0001
T	0.035	1	0.035	61.1	< 0.0001
[SMX] × [SMT]	0.0004	1	0.0004	0.76	0.390
[SMX] × [SMD]	0.001	1	0.001	2.06	0.164
[SMX] × pH	0.019	1	0.019	32.2	< 0.0001
[SMX] × T	0.006	1	0.006	11.2	0.0026
[SMT] × [SMD]	0.005	1	0.005	9.22	0.0055
[SMT] × pH	0.0001	1	0.0001	0.19	0.663
[SMT] × T	0.00002	1	0.00002	0.03	0.873
[SMD] × pH	0.0002	1	0.0002	0.36	0.552
[SMD] × T	0.0002	1	0.0002	0.38	0.544
pH × T	0.002	1	0.002	3.41	0.077
[SMX] ²	0.006	1	0.006	10.6	0.003
[SMT] ²	0.002	1	0.002	3.10	0.090
[SMD] ²	0.0008	1	0.0008	1.39	0.250
pH ²	0.028	1	0.028	48.4	< 0.0001
T ²	0.009	1	0.009	15.1	0.0007
Residual	0.014	25	0.0005		
Falta de ajuste	0.013	20	0.006	1.74	0.281
Error puro	0.002	5	0.0003		
Total	0.674	45			

Tabla 3.7. ANOVA para el modelo cuadrático de q_{SMT} .

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	Prob > F
Modelo	0.586	20	0.029	113	< 0.0001
[SMX]	0.0008	1	0.0008	3.26	0.083
[SMT]	0.512	1	0.512	1984	< 0.0001
[SMD]	0.0006	1	0.0006	2.47	0.129
pH	0.001	1	0.001	5.54	0.027
T	0.047	1	0.047	181	< 0.0001
[SMX] × [SMT]	0.001	1	0.001	4.20	0.051
[SMX] × [SMD]	0.00004	1	0.00004	0.15	0.698
[SMX] × pH	0.0003	1	0.0003	1.38	0.250
[SMX] × T	0.0002	1	0.0002	0.95	0.338
[SMT] × [SMD]	0.001	1	0.001	4.41	0.046
[SMT] × pH	0.00003	1	0.00003	0.10	0.754
[SMT] × T	0.008	1	0.008	33.3	< 0.0001
[SMD] × pH	0.00008	1	0.00008	0.32	0.576
[SMD] × T	0.0005	1	0.0005	2.17	0.153
pH × T	0.00007	1	0.00007	0.27	0.609
[SMX] ²	0.00006	1	0.00006	0.22	0.642
[SMT] ²	0.005	1	0.005	19.3	0.0002
[SMD] ²	0.0009	1	0.0009	3.66	0.067
pH ²	0.006	1	0.006	23.0	< 0.0001
T ²	0.005	1	0.005	21.3	< 0.0001
Residual	0.006	25	0.0002		
Falta de ajuste	0.005	20	0.0002	1.03	0.541
Error puro	0.001	5	0.0002		
Total	0.593	45			

Tabla 3.8. ANOVA para el modelo cuadrático de q_{SMD} .

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	Prob > F
Modelo	0.416	20	0.020	15.4	< 0.0001
[SMX]	0.002	1	0.002	1.87	0.184
[SMT]	0.006	1	0.005	4.26	0.049
[SMD]	0.287	1	0.287	213	< 0.0001
pH	0.036	1	0.036	27.1	< 0.0001
T	0.023	1	0.023	17.6	0.0003
[SMX] × [SMT]	0.0002	1	0.0002	0.20	0.655
[SMX] × [SMD]	0.0003	1	0.0003	0.25	0.619
[SMX] × pH	0.0004	1	0.0004	0.33	0.566
[SMX] × T	0.0005	1	0.0005	0.42	0.519
[SMT] × [SMD]	0.004	1	0.004	0.34	0.077
[SMT] × pH	0.00004	1	0.00004	0.03	0.861
[SMT] × T	0.0005	1	0.0005	0.39	0.539
[SMD] × pH	0.009	1	0.0099	7.41	0.011
[SMD] × T	0.010	1	0.010	7.63	0.011
pH × T	0.00004	1	0.00004	0.03	0.868
[SMX] ²	0.0006	1	0.0006	0.45	0.509
[SMT] ²	0.001	1	0.001	1.12	0.299
[SMD] ²	0.006	1	0.006	4.66	0.040
pH ²	0.030	1	0.030	22.6	< 0.0001
T ²	0.004	1	0.004	3.22	0.085
Residual	0.033	25	0.001		
Falta de ajuste	0.026	20	0.001	0.86	0.638
Error puro	0.007	5	0.001		
Total	0.449	45			

Por consiguiente, los modelos matemáticos que describen la capacidad de adsorción multicomponente del SMX, SMT, SMD están descritos por las ecuaciones (3.31) - (3.33) respectivamente.

$$q_{SMX}=0.338+2.784\times[SMX]+0.645\times[SMT]+0.054\times pH$$

$$+8.792\times 10^{-3}\times T-0.157\times[SMX]\times pH+0.024\times[SMX]\times T \quad (3.31)$$

$$-3.095\times[SMT]\times[SMD]-2.252\times[SMX]^2-3.543\times 10^{-3}\times pH^2-1.407\times 10^{-4}\times T^2$$

$$q_{SMT}=-0.121+1.854\times[SMT]+0.015\times pH+5.651\times 10^{-3}\times T \quad (3.32)$$

$$-1.430\times[SMT]\times[SMD]+0.028\times[SMT]\times T-2.027\times[SMT]^2$$

$$-1.632\times 10^{-3}\times pH^2-1.117\times 10^{-4}\times T^2$$

$$q_{SMD}=-0.215+0.349\times[SMT]+2.196\times[SMD]+0.048\times pH \quad (3.33)$$

$$+3.264\times 10^{-3}\times T-0.114\times[SMD]\times pH+0.031\times[SMD]\times T$$

$$-2.272\times[SMD]^2-3.696\times 10^{-3}\times pH^2$$

Las Figuras 3.11, 3.12 y 3.13 muestran la correlación entre la capacidad de adsorción predicha contra los valores experimentales para el SMX, SMT y SMD, respectivamente. En estas figuras se observa que los modelos matemáticos predicen adecuadamente las capacidades de adsorción multicomponente con valores de R^2 superiores a 0.92. Más aún, para el SMX y SMT se obtuvieron valores de R^2 superiores a 0.97 indicando que para estos compuestos hay una destacada correlación entre los datos experimentales y los valores predichos.

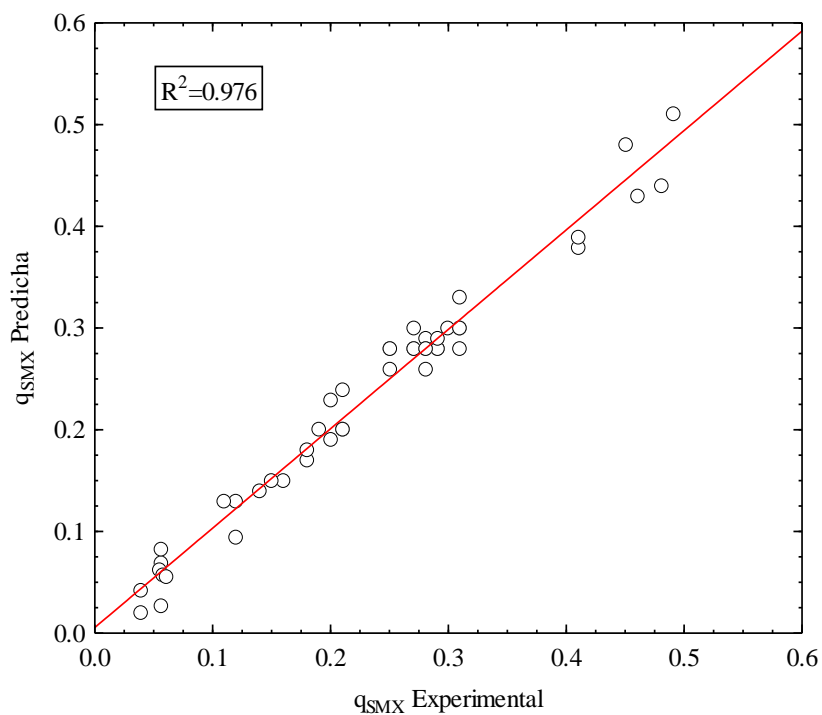


Figura 3.11. Correlación entre los valores experimentales y los valores predichos para q_{SMX} .

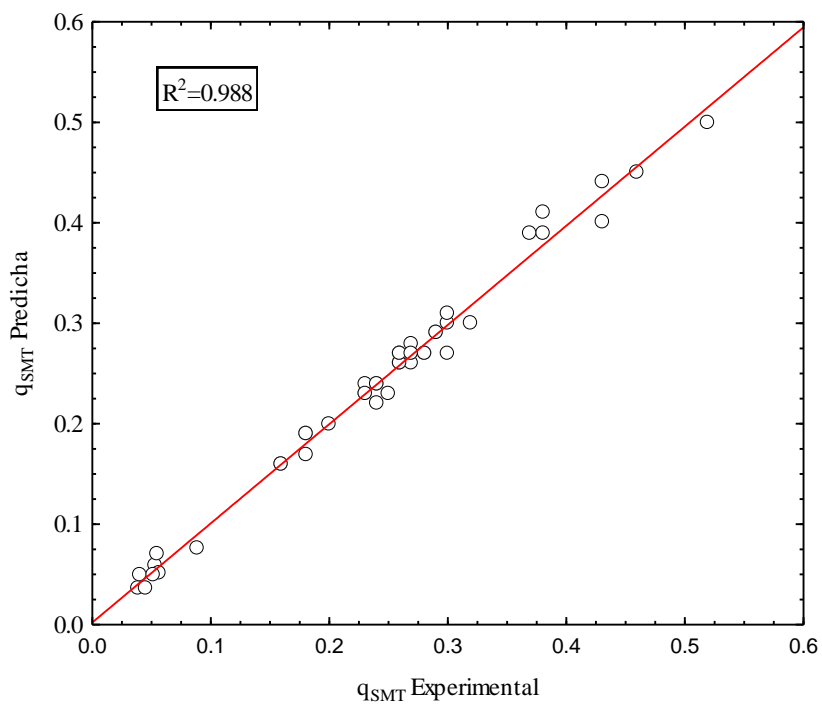


Figura 3.12. Correlación entre los valores experimentales y los valores predichos para q_{SMT} .

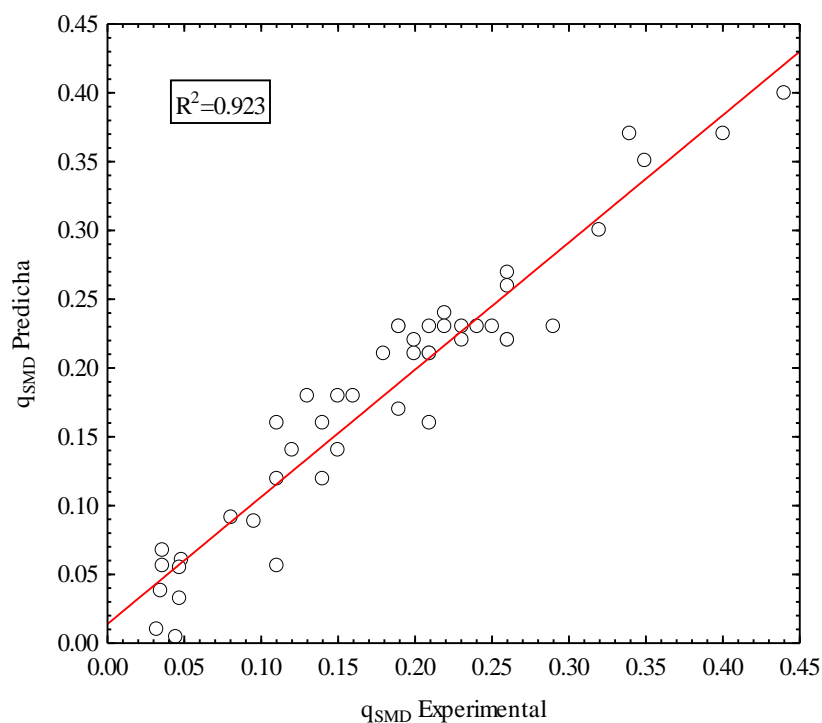


Figura 3.13. Correlación entre los valores experimentales y los valores predichos para q_{SMD} .

A partir de las ecuaciones 3.31-3.33 se construyeron las superficies de respuesta para cada sulfonamida en función del pH de la solución y la temperatura a una concentración inicial de SMX, SMT y SMD de 0.24 mmol/g y una relación volumen/masa= 2.5, la cual fue idéntica a la utilizada para obtener las isotermas de adsorción individuales. La Figura 3.14 ilustra las tres superficies de respuesta obtenidas, donde es claro observar que el CAG presentó una mayor afinidad por el SMX, seguido por el SMD y SMT, respectivamente a cualquier valor de pH y temperatura. Sin embargo, la mayor afinidad por el SMD sólo se observó a temperaturas elevadas y pHs ácidos, ya que a otras condiciones la afinidad del CAG por ambos compuestos fue muy similar. También, es evidente que las capacidades de adsorción máximas para las tres sulfonamidas se obtuvieron a pH de 2 y T de 40 °C siendo 1.21, 0.77, 0.43 mmol/g para SMX, SMD y SMT, respectivamente. Por otra parte, a pH 6 y 25 °C las capacidades de adsorción obtenidas fueron 0.52, 0.39 y 1.1 mmol/g para el SMD,

SMT y SMX. Estas capacidades son en promedio 48, 45 y 7% menores a las obtenidas individualmente. Sin embargo, aún con este decremento el valor de q_T representado por la ecuación (3.17) para el sistema ternario fue de 2.01 mmol/g, el cual es casi dos veces mayor al máximo valor obtenido en el sistema individual (ver Figura 3.10). En la Figura 3.14b se puede observar la variación de q_T en función del pH y temperatura, se observa claramente que si incrementamos la temperatura y disminuimos el pH de la solución se potenciará aún más la capacidad de adsorción del carbón, alcanzado hasta un valor de $q_T = 2.41$ mmol/g. Adicionalmente, se observa que la menor capacidad de adsorción se sigue logrando a temperaturas bajas y pH básico. Sin embargo, independientemente de las condiciones de operación la capacidad de adsorción total siempre es mayor a la máxima capacidad de adsorción individual. Estos resultados sugieren que las sulfonamidas pueden adsorberse en múltiples capas. Para corroborar esto último, se procedió a estimar el área superficial ocupada por las sulfonamidas adsorbidas considerando que cada sulfonamida se adsorbe mediante interacciones π - π sobre la superficie del CAG. De esta manera el área ocupada, $S_{ocupada}$ se calculó mediante la ecuación siguiente:

$$S_{ocupada} = \sum_{i=1}^{i=3} q_i N_A A_{p,i} \quad (3.34)$$

Donde $S_{ocupada}$ es el área superficial ocupada para cada sulfonamida en m^2/g , q_i es la capacidad de adsorción para cada sulfonamida en mol/g, N_A es el número de Avogadro en moléculas/mol y $A_{p,i}$ es el área proyectada de cada sulfonamida en $nm^2/molécula$. Los valores de $A_{p,i}$ fueron de $0.6606 nm^2$ para SMX, $0.7287 nm^2$ para SMT y $0.6489 nm^2$ para SMD, mientras que, los valores de q_i fueron de 1.21 mmol/g para SMX, 0.77 mmol/g para SMD y 0.43 mmol/g para SMT a $40^\circ C$ y pH 2. Así, sustituyendo en la Ecuación (3.34) se obtuvieron áreas superficiales ocupadas de $481.35 m^2/g$ para SMX, $188.69 m^2/g$ para SMT

y $300.93 \text{ m}^2/\text{g}$ para SMD, dando como resultado un área total ocupada de $971 \text{ m}^2/\text{g}$, la cual fue 1.4 veces mayor al S_{BET} ($691 \text{ m}^2/\text{g}$) lo cual corrobora que las sulfonamidas podrían adsorberse en multicapa en sistemas ternarios.

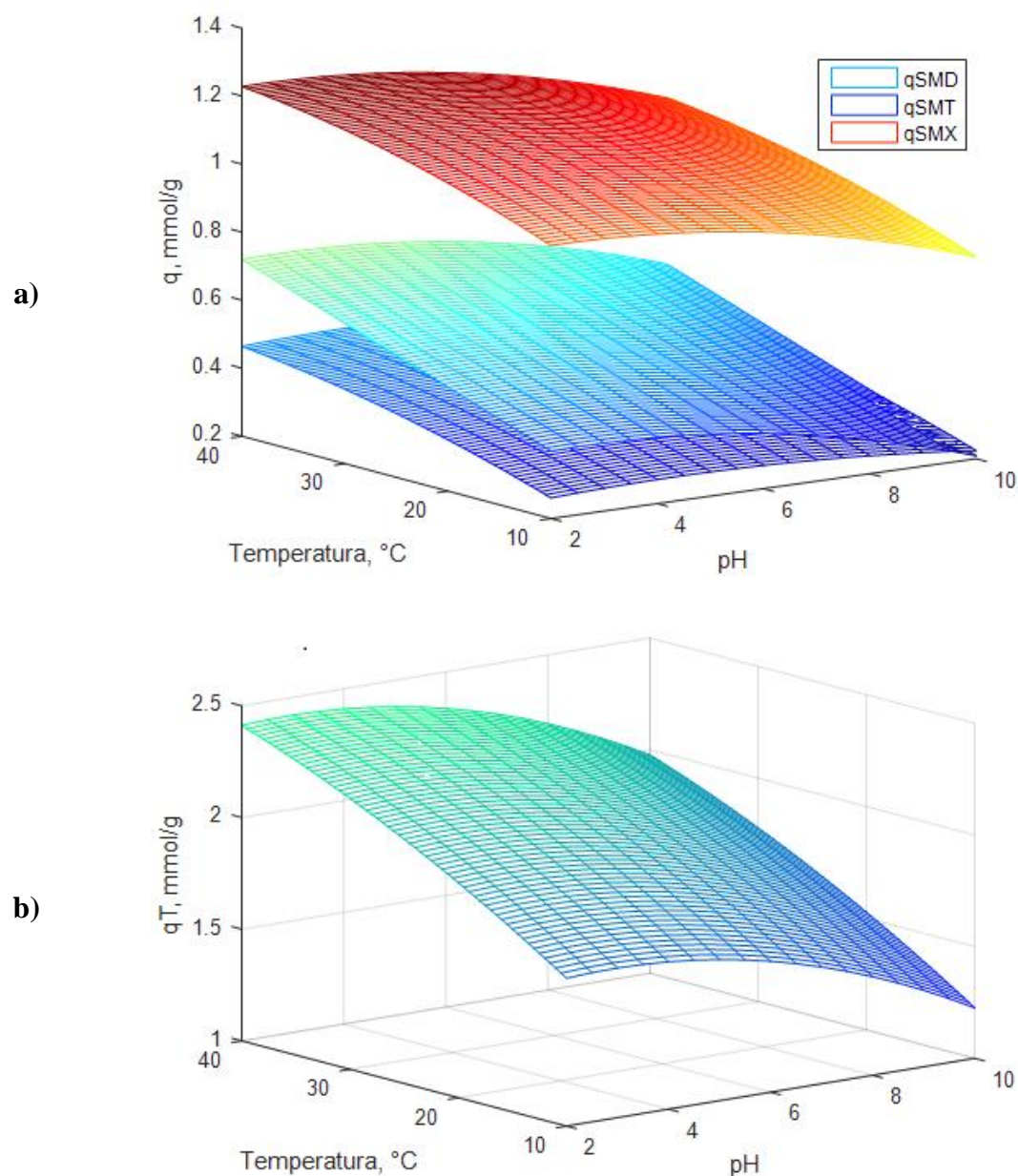
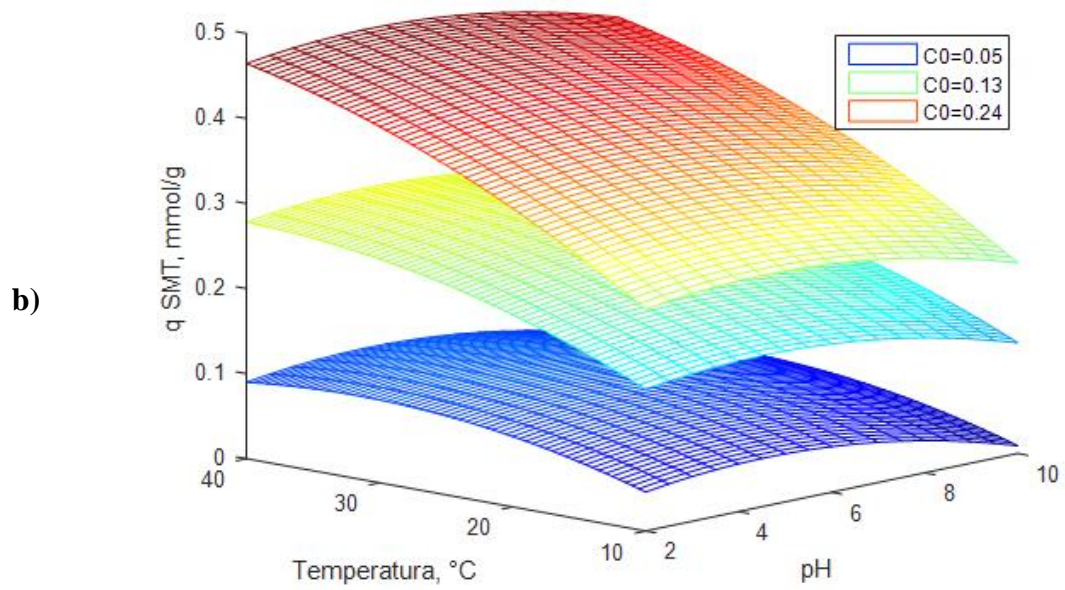
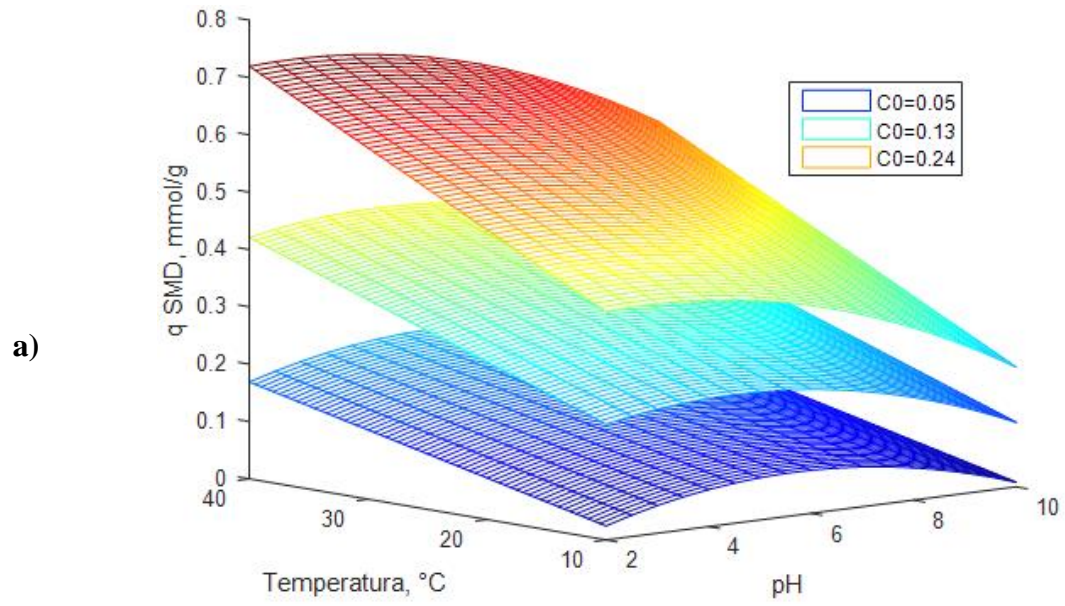


Figura 3.14. a) Variación de la capacidad de adsorción de las sulfonamidas y b) Evolución de la capacidad adsorción total (b) en función del pH y Temperatura.

El efecto del pH de la solución sobre la capacidad de adsorción se analizó mediante la obtención de las superficies de respuesta obtenidas a tres concentraciones equimolares y a diferente temperatura. La Figura 3.15a-c presenta las superficies de respuesta obtenidas a concentraciones iniciales de 0.05, 0.12 y 0.24 mmol/L para el SMD, SMT y SMX, respectivamente. En la Figura 3.15a se observa que las capacidades de adsorción para el SMD a un pH de 10 y T de 25 °C fueron de 0.08, 0.22 y 0.37 mmol/g a concentraciones iniciales de 0.05, 0.13 y 0.24 mmol/L, respectivamente, mientras que a pH 2 a la misma temperatura fueron de 0.096, 0.36 y 0.56 mmol/g. Es decir, la capacidad de adsorción se aumenta 1.5 veces al disminuir el pH de la solución. Sin embargo la máxima capacidad de adsorción a una concentración de 0.05 mmol/L se observa a pH 6 obteniendo una capacidad de 0.14 mmol/g, resultados similares fueron evidenciados en la adsorción de SMT y SMX. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que a un pH > de 9.43 la superficie del material se encuentra cargada negativamente y las sulfonamidas a pH superiores a su valor de pK_{a2} se encuentran cargadas negativamente, promoviendo la aparición de interacciones electrostáticas repulsivas lo que disminuye gradualmente la capacidad de adsorción con el aumento del pH de la solución. Por otra parte, la máxima capacidad de adsorción a pH 2 se explica considerando que la superficie del material se encuentra cargado positivamente, mientras que las sulfonamidas se encuentran con carga neutra y carga positiva en una proporción de 50-50 es decir que en este pH existe la presencia de interacciones electrostáticas atractivas lo cual se suma a la contribución por interacciones dispersivas π - π maximizando la capacidad de adsorción del material independientemente de la temperatura de operación del sistema. Resultados similares fueron obtenidos para el SMT y SMX.



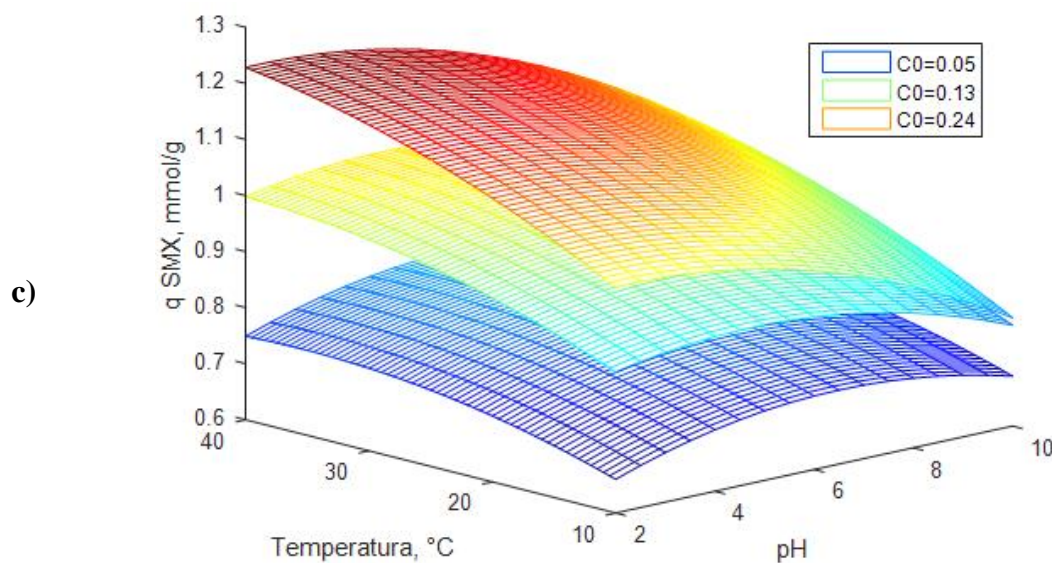


Figura 3.15. Superficie de respuesta para la capacidad de adsorción (mmol/g): pH vs Temperatura ($^{\circ}C$), a) SMD, b) SMT, c) SMX.

Finalmente, el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción también puede observarse en la Figura 3.15 en función del pH de la solución, donde es evidente que para las tres sulfonamidas la capacidad de adsorción individual y consecuentemente la capacidad de adsorción total se favorece al incrementar la temperatura de 10 a 40 $^{\circ}C$, indicando que la naturaleza de la adsorción es endotérmica. Resultados similares fueron reportados por diferentes investigadores como en el caso de Moral-Rodríguez et al. [73] que estudiaron el efecto de temperatura en la adsorción de sulfametoxazol sobre carbón activado granular, obteniendo un ΔH_{ads} de 11.07 kJ/mol, demostrando que la adsorción es de carácter endotérmico. Por otro lado, Wei et al. [47] que estudiaron la adsorción de sulfametazina sobre carbón poroso jerárquico, realizaron un estudio termodinámico en donde obtuvieron un ΔH_{ads} de 1.850 kJ/mol demostrando que para esta sulfonamida también se tiene un comportamiento endotérmico.

3.3.3 Cinética de adsorción individual y multicomponente

3.3.3.1 Cinética de adsorción individual

En la Tabla 3.9 se resumen las condiciones de operación empleadas para la obtención de las cinéticas de adsorción individuales de las tres sulfonamidas sobre el carbón activado. Mientras que, a manera de ejemplo en la Figura 3.16 se muestran los datos experimentales obtenidos para las cinéticas de adsorción individuales de los Exps. 1, 5 y 9 (Figura 3.16a) y Exps. 4, 8 y 12 (Figura 3.16b). En ambas figuras se identifican dos zonas principales de transferencia de masa. La primera corresponde a $t = 0$ hasta $t = 500$ min, aquí se presenta una rápida velocidad de adsorción, se adsorbe casi un 84 % de la masa total adsorbida. Mientras que para tiempos mayores a 500 min la adsorción ocurre más lentamente hasta alcanzar el equilibrio. Estos resultados podrían indicar la presencia de diversas resistencias a la transferencia de masa durante la adsorción. Adicionalmente, en ambas figuras se puede observar que la velocidad de adsorción de las tres sulfonamidas es bastante similar cuando se le compara a la misma concentración inicial. Así, el equilibrio de adsorción para el SMD, SMT y SMX para una concentración inicial de 0.36 mmol/L se logró en 15355, 14225 y 14223 min, respectivamente.

Los datos experimentales de los Exps. 1-12 se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden mediante un ajuste no lineal del modelo a los datos experimentales empleando el algoritmo de Rosenbrock-Newton mediante el Software STATISTICA y los resultados se resumen en la Tabla 3.9. De acuerdo a los valores del coeficiente de correlación (r^2), el modelo que mejor interpretó los datos experimentales fue el modelo cinético de pseudo-segundo orden. La predicción de este modelo a los datos experimentales se observa en las figuras subsecuentes.

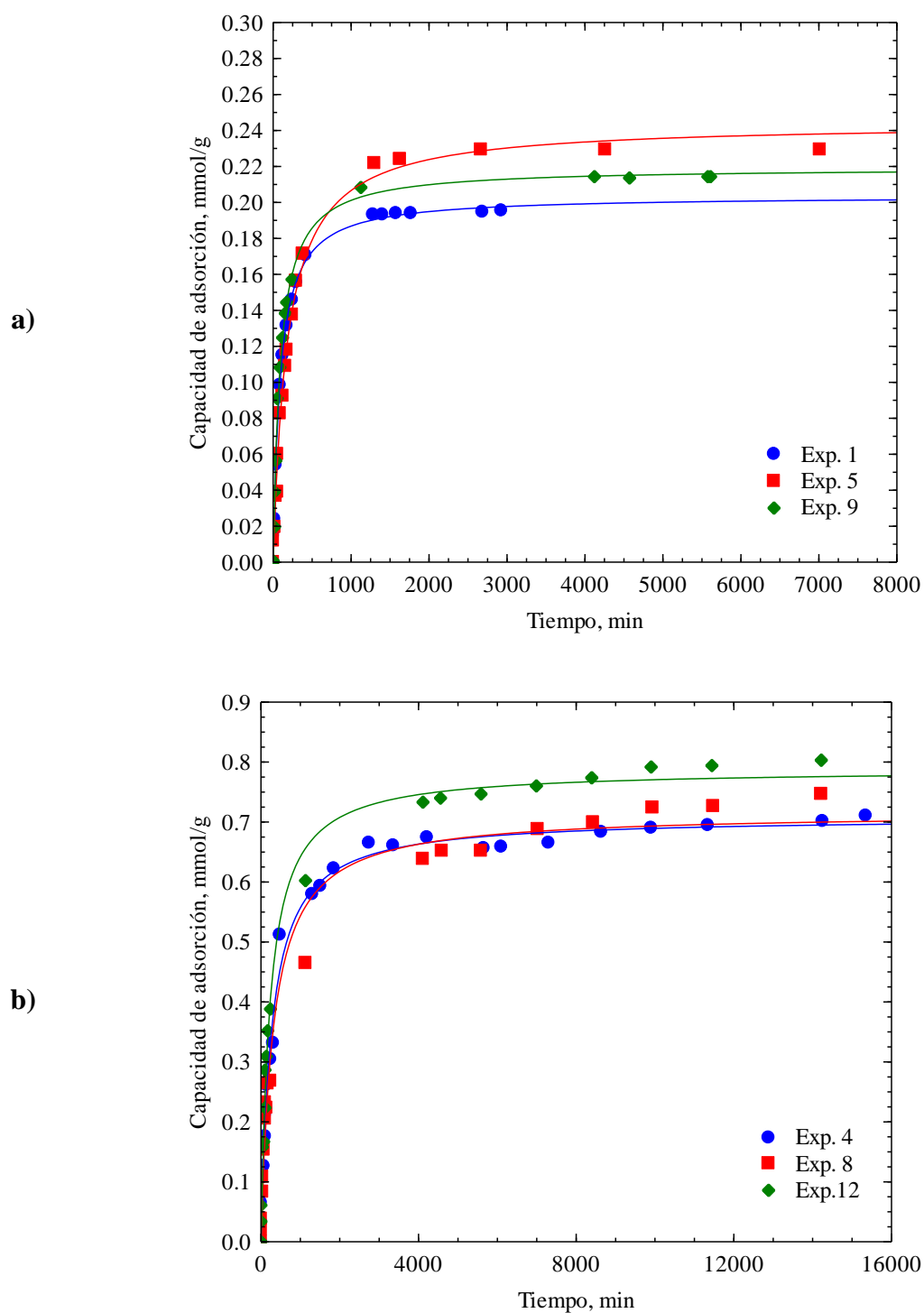


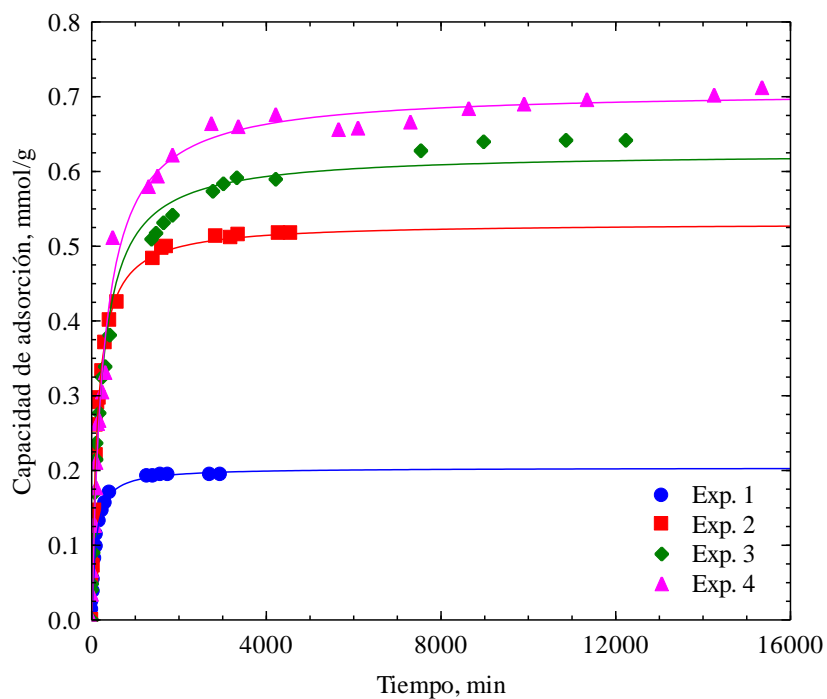
Figura 3.16. Cinéticas de adsorción de SMD, SMT y SMX sobre CAG F400. a) concentración inicial de 0.089 mmol/L, b) concentración inicial de 0.36 mmol/L. Las líneas representan el ajuste del modelo cinético de pseudo-segundo orden.

El efecto de la masa adsorbida en el equilibrio sobre la velocidad de adsorción individual para las tres sulfonamidas se presenta en la Figura 3.17, mientras que en la Tabla 3.9 se resumen los valores de k_2 . De manera general se encontró que a medida que se incrementa el valor de q , se disminuye el valor de k_2 lo cual puede estar relacionado a la disponibilidad de sitios activos sobre la superficie del adsorbente.

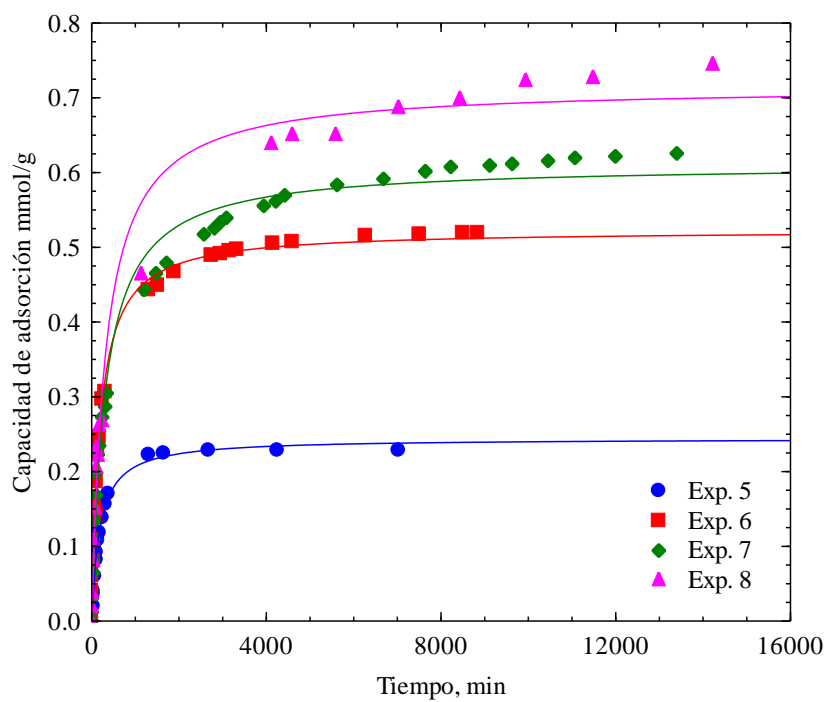
Tabla 3.9. Parámetros cinéticos del ajuste de las curvas de decaimiento individual para el SMD, SMT y SMX sobre CAG a $m=0.4$ g y $V= 1$ L.

No. de Exp.	SMs	C_{A0} (mmol/L)	q_{exp} mmol/g	$k_1 \times 10^3$ min^{-1}	q_e mmol/g	r^2	$k_2 \times 10^3$ g/min mmol	q_e mmol/g	r^2
1	SMD	0.089	0.195	7.5	0.189	0.991	54.4	0.203	0.999
2	SMD	0.18	0.518	5.4	0.495	0.984	14.5	0.531	0.994
3	SMD	0.27	0.641	3.4	0.582	0.978	7.3	0.625	0.993
4	SMD	0.36	0.711	2.8	0.664	0.990	5.1	0.708	0.995
5	SMT	0.089	0.229	4.2	0.225	0.997	45.0	0.244	0.998
6	SMT	0.18	0.519	4.0	0.492	0.985	10.1	0.522	0.993
7	SMT	0.27	0.625	3.9	0.606	0.810	5.3	0.610	0.994
8	SMT	0.36	0.746	1.5	0.712	0.851	4.4	0.715	0.991
9	SMX	0.089	0.214	7.4	0.210	0.994	50.3	0.219	0.999
10	SMX	0.18	0.487	3.7	0.451	0.981	10.0	0.490	0.995
11	SMX	0.27	0.628	4.6	0.596	0.991	9.8	0.619	0.998
12	SMX	0.36	0.804	3.5	0.751	0.988	5.5	0.788	0.996

a)



b)



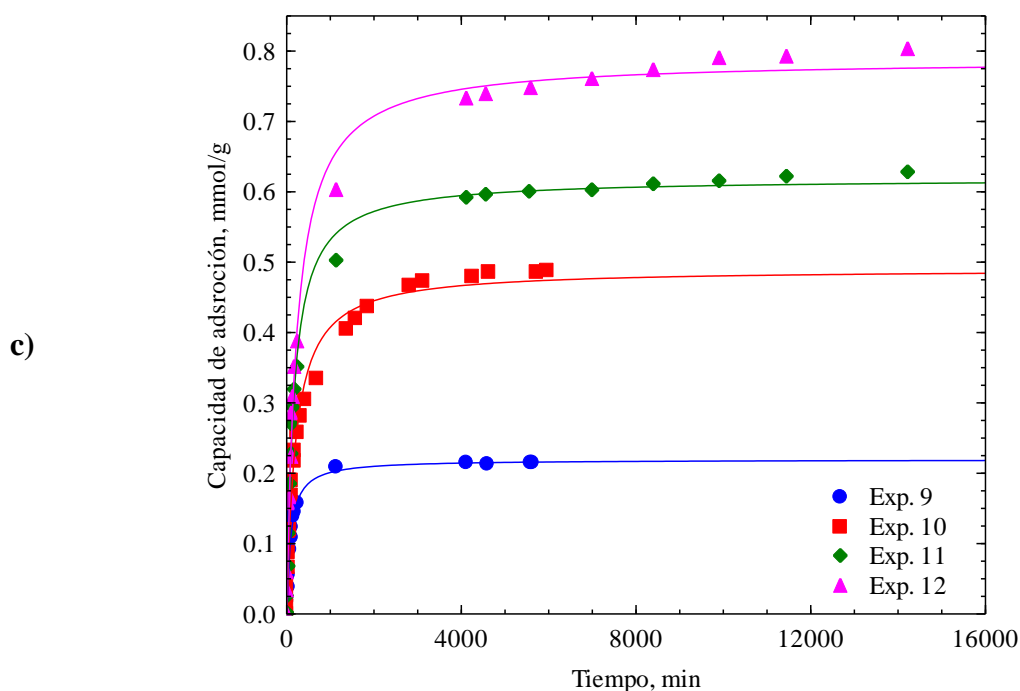


Figura 3.17. Efecto de la masa adsorbida sobre la cinética de adsorción individual de las sulfonamidas sobre CAG F400. a) SMD, b) SMT, c) SMX, a $m = 0.4$ g y $V = 1$ L.

3.3.3.2 Cinética de adsorción multicomponente

En la Tabla 3.10 se presentan las condiciones experimentales a las que se obtuvieron las cinéticas de adsorción multicomponente. Mientras que, en la Figura 3.18 se ilustran a manera de ejemplo los datos experimentales para los Exps. 13 (Figura 3.18a) y 14 (Figura 3.18b), los cuales fueron obtenidos a concentraciones ternarias de 0.089 y 0.18 mmol/L, respectivamente. En la Figura se nota claramente que para el sistema ternario existen cambios sustanciales referente a la capacidad de adsorción, como se discutió en la sección anterior, sin embargo se observa que la presencia de diversas sulfonamidas en el agua no modifica en gran medida la velocidad de adsorción, ya que los datos experimentales de las tres sulfonamidas se empalman en tiempos cortos, indicando que poseen velocidades de adsorción similares. Para corroborarlo, se interpretaron los datos experimentales con los modelos cinéticos de primer y segundo orden y los parámetros de ajuste se presentan en la

Tabla 3.10. Similar a los sistemas individuales, el modelo cinético de segundo orden interpretó de mejor manera los datos experimentales y su predicción se presenta en la Figura 3.18 en líneas continuas, donde se observa el buen ajuste del modelo cinético de segundo orden. Además, comparando los valores de las constantes cinéticas k_2 o k_1 con respecto al sistema individual, se observa que los valores son muy cercanos entre sí, corroborando que la velocidad de adsorción multicomponente es bastante similar a la velocidad de adsorción individual. Esto puede ser debido a que el tamaño de los poros es suficientemente grande para evitar que las sulfonamidas se obstruyan entre sí.

Tabla 3.10. Parámetros cinéticos del ajuste de las curvas de decaimiento individuales de SMD, SMT y SMX sobre CAG a $m = 0.4$ g y $V = 1$ L.

No. de Exp.	SMs	C_{A0} (mmol/L)	q_{exp} mmol/g	$k_1 \times 10^3$ min ⁻¹	q_e mmol/g	r^2	$k_2 \times 10^3$ g/min mmol	q_e mmol/g	r^2
13	SMD	0.089	0.240	3.0	0.242	0.822	17.5	0.238	0.995
	SMT		0.256	3.8	0.248	0.993	20.5	0.261	0.998
	SMX		0.176	3.9	0.161	0.964	32.3	0.170	0.984
14	SMD	0.18	0.363	4.0	0.323	0.931	16.6	0.341	0.958
	SMT		0.381	4.0	0.339	0.933	15.8	0.358	0.960
	SMX		0.368	4.5	0.331	0.931	19.1	0.347	0.960
15	SMD	0.27	0.498	10.6	0.453	0.872	14.5	0.467	0.931
	SMT		0.488	11.3	0.460	0.883	11.3	0.460	0.938
	SMX		0.491	11.5	0.457	0.886	15.3	0.464	0.941

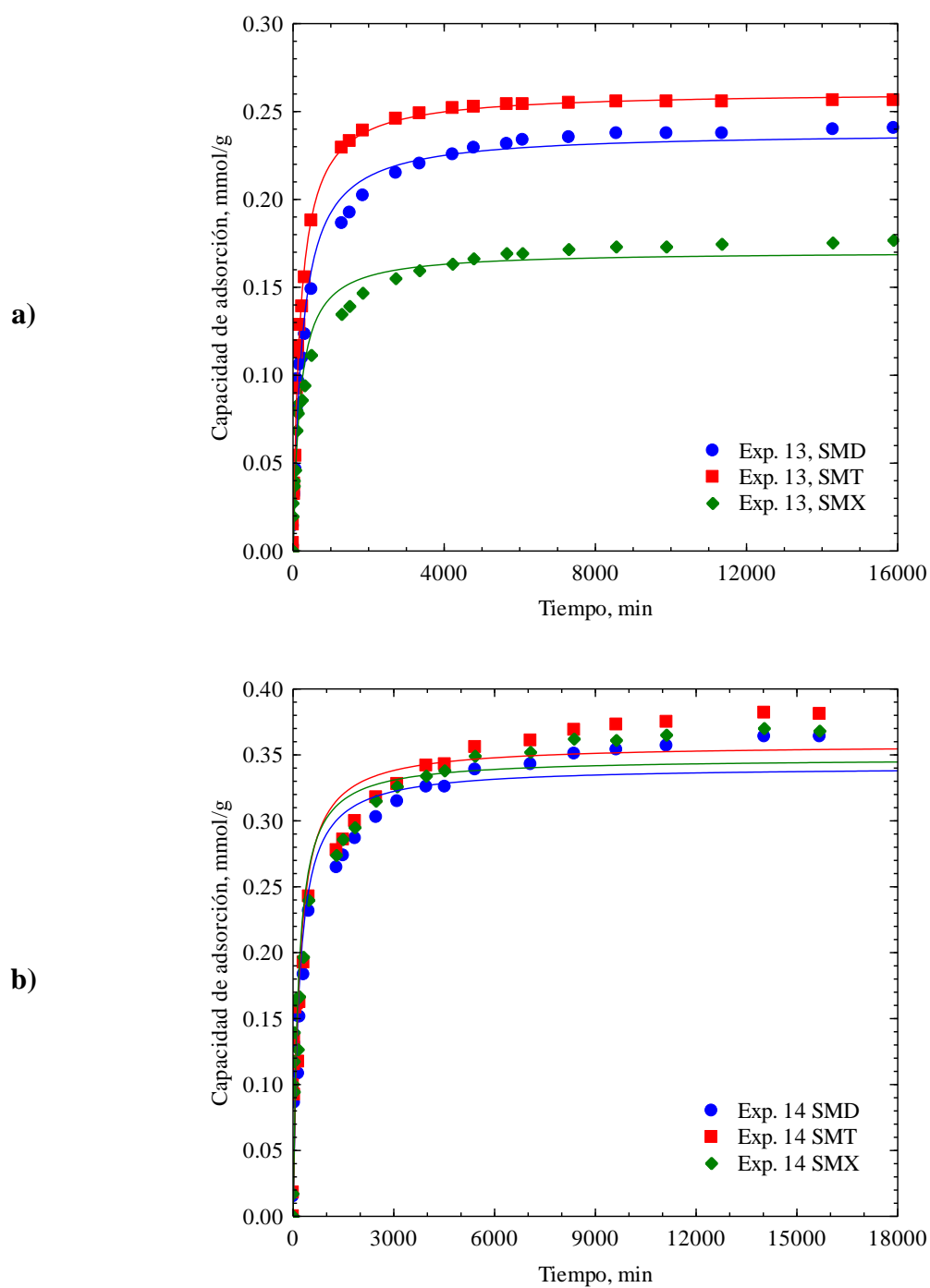


Figura 3.18. Cinéticas de adsorción multicomponente de sulfonamidas sobre CAG F400 a diferente concentración inicial. a) 0.089 mmol/L, b) 0.18 mmol/L. Las líneas representan el ajuste de pseudo-segundo orden.

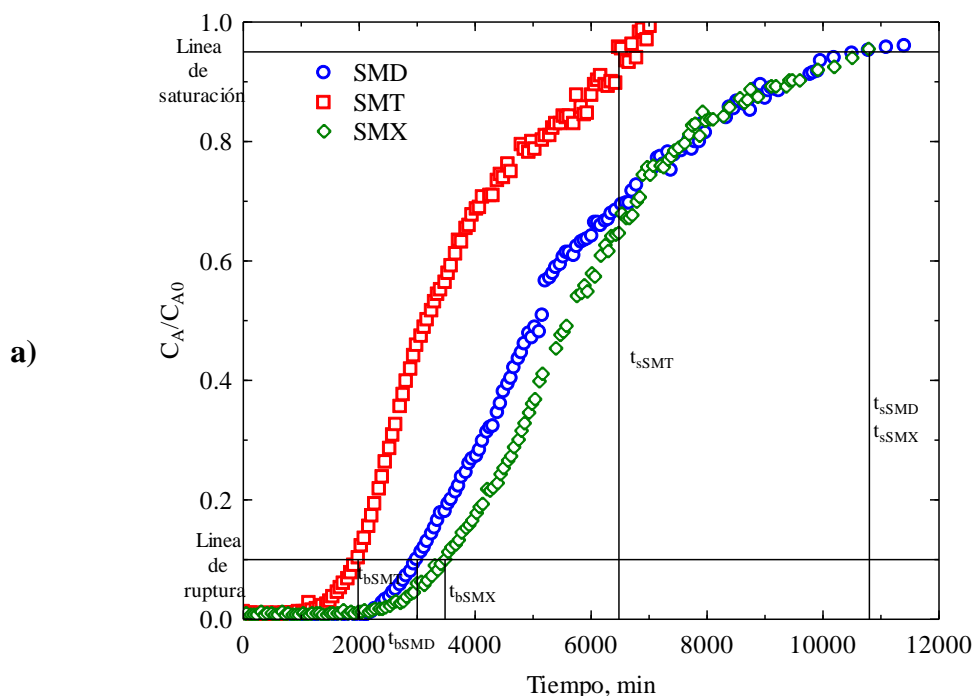
3.3.4 Curvas de ruptura individuales y multicomponentes

3.3.4.1 Adsorción individual de sulfonamidas en régimen dinámico

En la Figura 3.19a y b se presentan los datos experimentales de las curvas de rompimiento individuales para las tres sulfonamidas obtenidas a 25 °C pH = 6 y $q = 3$ mL/min y $m = 3$ g en función del tiempo y del volumen tratado. En ambas figuras se puede notar claramente que los datos experimentales exhibieron un comportamiento tipo “S” lo cual es típico en estos sistemas adsorbato-adsorbente. En ambas figuras se observa que los datos experimentales del SMT están desplazados hacia la izquierda en comparación con los datos para el SMD y SMX, lo cual sugiere una saturación mucho más rápida de la columna para esta sulfonamida. Además, se puede observar que de manera individual el SMD y SMX tuvieron un comportamiento bastante similar. Las curvas de ruptura se caracterizaron determinando el tiempo de ruptura (t_b), el tiempo de saturación (t_s), la capacidad de adsorción de la columna hasta el punto de ruptura (q_b), la capacidad de adsorción de la columna hasta el punto de saturación (q_s), la zona de transferencia de masa (ZTM) y la razón de uso del adsorbente (U_r). El valor de t_b se estableció cuando la relación de $C_A/C_{A0} = 0.1$, mientras que t_s se obtuvo cuando $C_A/C_{A0} = 0.95$. Finalmente, los valores de q_b , q_s , ZTM y U_r se estimaron mediante las ecuaciones 3.23-3.26, respectivamente. A manera de ejemplo, en la Figura 3.19a se representan los valores de t_b y t_s para las tres sulfonamidas. En esta figura se nota claramente que los valores de t_b fueron de 1980, 3000 y 3480 min para el SMT, SMD y SMX, respectivamente, mientras que los valores de t_s fueron 6480, 10800, 10800 min para el SMT, SMD y SMX, respectivamente. A partir de estos valores se estimaron los valores de q_b y q_s resultando 0.354 y 0.655 mmol/g para el SMT, 0.531 y 1.011 mmol/g para el SMD y 0.655 y 1.146 mmol/g para el SMX. La ZTM para las tres sulfonamidas fue bastante similar variando de 2.85 a 2.57 cm. Finalmente, los valores de U_r demostraron que el carbón

F400 es más eficiente para remover SMX ($U_r=0.294$) seguido por SMD ($U_r=0.338$) y SMT ($U_r=0.517$), respectivamente. En la Figura 3.19b se observa que volumen que se puede tratar para cada una de las sulfonamidas hasta el punto de ruptura fue de 9, 6 y 10 L para SMD, SMT y SMX, además de el volumen tratado hasta el punto de saturación que fue de 32 L para SMD y SMX y de 19 L para SMT aproximadamente.

La capacidad de adsorción en el sistema dinámico se comparó con la capacidad de adsorción en el sistema por lotes a una misma concentración inicial (0.18 mmol/L), en el caso de la adsorción en régimen dinámico se obtuvo una capacidad de adsorción de 1.01 mmol/g para SMD, 0.65 mmol/g para SMT y 1.14 mmol/g para SMX, mientras que, en el estudio por lotes se obtienen capacidades de 1.0 mmol/g para SMD, 0.71 mmol/g para SMT y 1.3 mmol/g. Estos resultados revelan que en ambos sistemas las capacidades de adsorción son bastante similares.



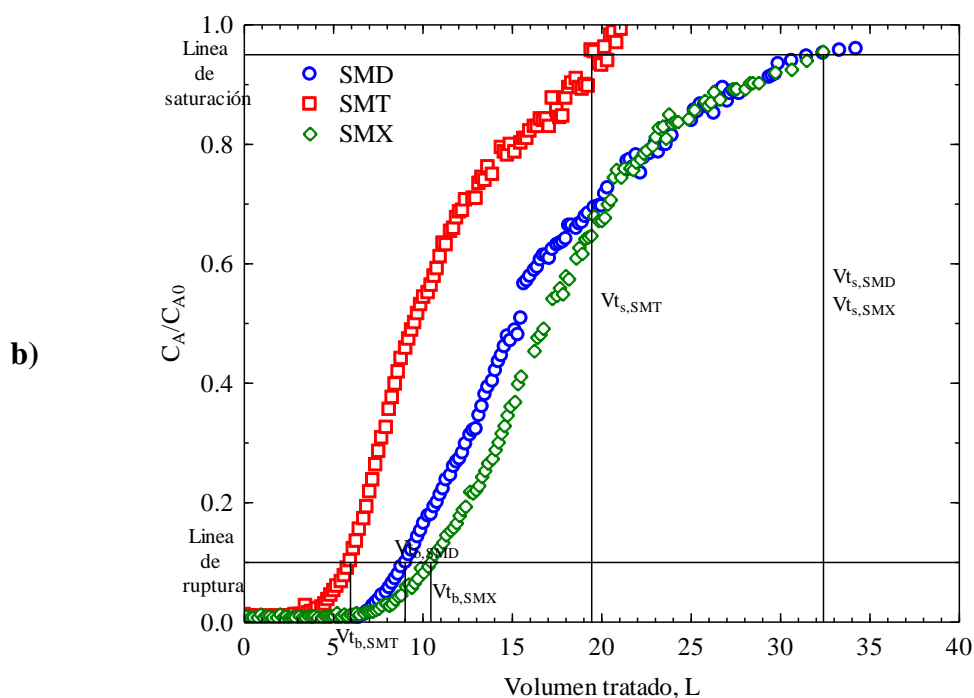


Figura 3.19. Curvas de ruptura individual de SMD, SMT y SMX en función del a) tiempo y b) volumen tratado.

Los datos experimentales de las curvas de ruptura de las sulfonamidas fueron interpretados por diversos modelos matemáticos como: el modelo de Yoon-Nelson (3.27), Thomas (3.28), Clark (3.29) y Yan (3.30). Los parámetros de los modelos se obtuvieron mediante un ajuste no lineal del modelo a los datos experimentales empleando el algoritmo de Rosenbrock-Newton mediante el Software STATISTICA y los resultados se resumen en la Tabla 3.11. De acuerdo a los valores de los coeficientes de correlación (R^2) el modelo que mejor ajusta los datos es el modelo de Yan y su predicción se ilustra en la Figura 3.20.

Tabla 3.11. Parámetros de los modelos matemáticos para interpretar las curvas de ruptura.

	Yoon-Nelson			Thomas			Clark			Yan		
	$K_{YN} \times 10^{-4}$	τ	R^2	$K_{TH} \times 10^{-8}$	q_0	R^2	A	$r \times 10^{-3}$	R^2	K_Y	q_Y	R^2
	min^{-1}	min		L/mmol min	mmol/g			min^{-1}		L/mmol min	mmol/g	
SMD	7.72	5217.66	0.990	6.87	0.933	0.989	58411×10^6	3.93	0.943	0.246	0.062	0.998
SMT	10.8	3435.21	0.989	8.58	0.534	0.989	10512×10^3	4.57	0.908	0.168	0.058	0.997
SMX	8.47	5750	0.996	6.94	1.062	0.992	153725	1.67	0.987	0.236	0.071	0.999

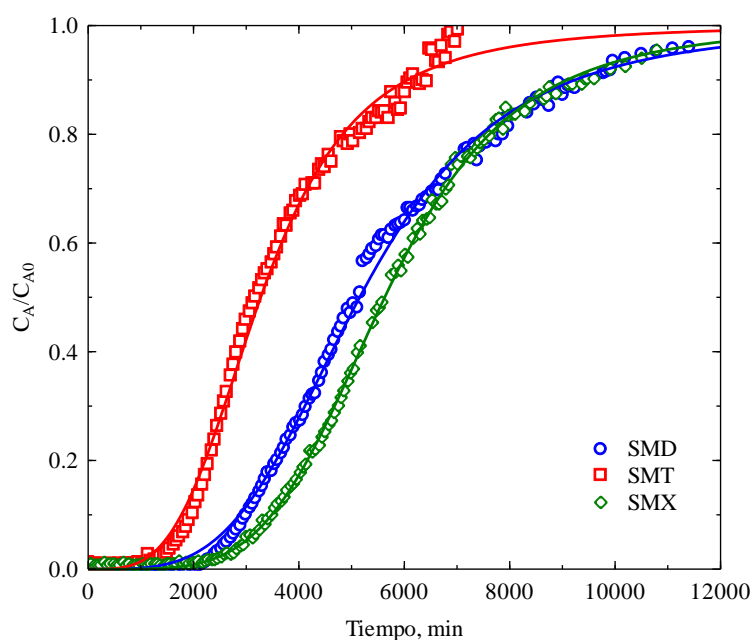


Figura 3.20. Curvas de ruptura individual de SMD, SMT y SMD. Las líneas representan el ajuste por el modelo de Yan.

3.3.4.2 Adsorción multicomponente de sulfonamidas en régimen dinámico

El estudio multicomponente se realizó a las mismas condiciones que el individual ($T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$, $Q = 3\text{ mL/min}$ y $m = 3\text{ g}$) y en la Figura 3.21a y b se presentan los datos

experimentales obtenidos en función del tiempo y del volumen tratado. En primera instancia se observa que las curvas multicomponente tienen el mismo comportamiento que las curvas individuales. Además, se observa que las tres curvas de ruptura presentaron un comportamiento bastante similar a tiempos mayores, sin embargo, a tiempos cortos el SMD y SMX evidenciaron una adsorción más rápida que el SMT.

En la Figura 3.21a se encuentra que los valores de t_b fueron de 960, 660 y 600 min para el SMT, SMD y SMX, respectivamente, mientras que el valor de t_s fue 3420 min para las tres sulfonamidas. A partir de estos valores se estimaron los valores de q_b y q_s resultando en 0.174 y 0.306 mmol/g para el SMT, 0.112 y 0.278 mmol/g para el SMD y 0.105 y 0.260 mmol/g para el SMX. La ZTM para las tres sulfonamidas varió de 2.59 a 3.56 cm. Finalmente los valores de U_r demostraron que el carbón F400 es más eficiente para remover SMT ($U_r=1.04$) seguido por SMD ($U_r=1.52$) y SMX ($U_r=1.65$), respectivamente. En la Figura 3.20b se observa el volumen que se puede tratar de solución multicomponente, fue de alrededor de 10 L.

Los datos experimentales se ajustaron también a los tres modelos matemáticos mencionados anteriormente (Yoon-Nelson, Thomas, Clark y Yan) y los resultados se muestran en la Tabla 3.12. Se puede observar que de acuerdo al valor de R^2 el modelo que mejor ajustó fue el modelo de Yan, el cual describe que la velocidad de adsorción se lleva a cabo por una cinética de segundo orden, lo cual es congruente con el estudio cinético realizado. La constante K_y de este modelo nos proporciona información acerca de la velocidad de adsorción de los compuestos en la columna, observándose que son bastante similares para las tres sulfonamidas indicando que presentan una velocidad de adsorción equiparable. Este resultado también es congruente con la información obtenida en el estudio cinético.

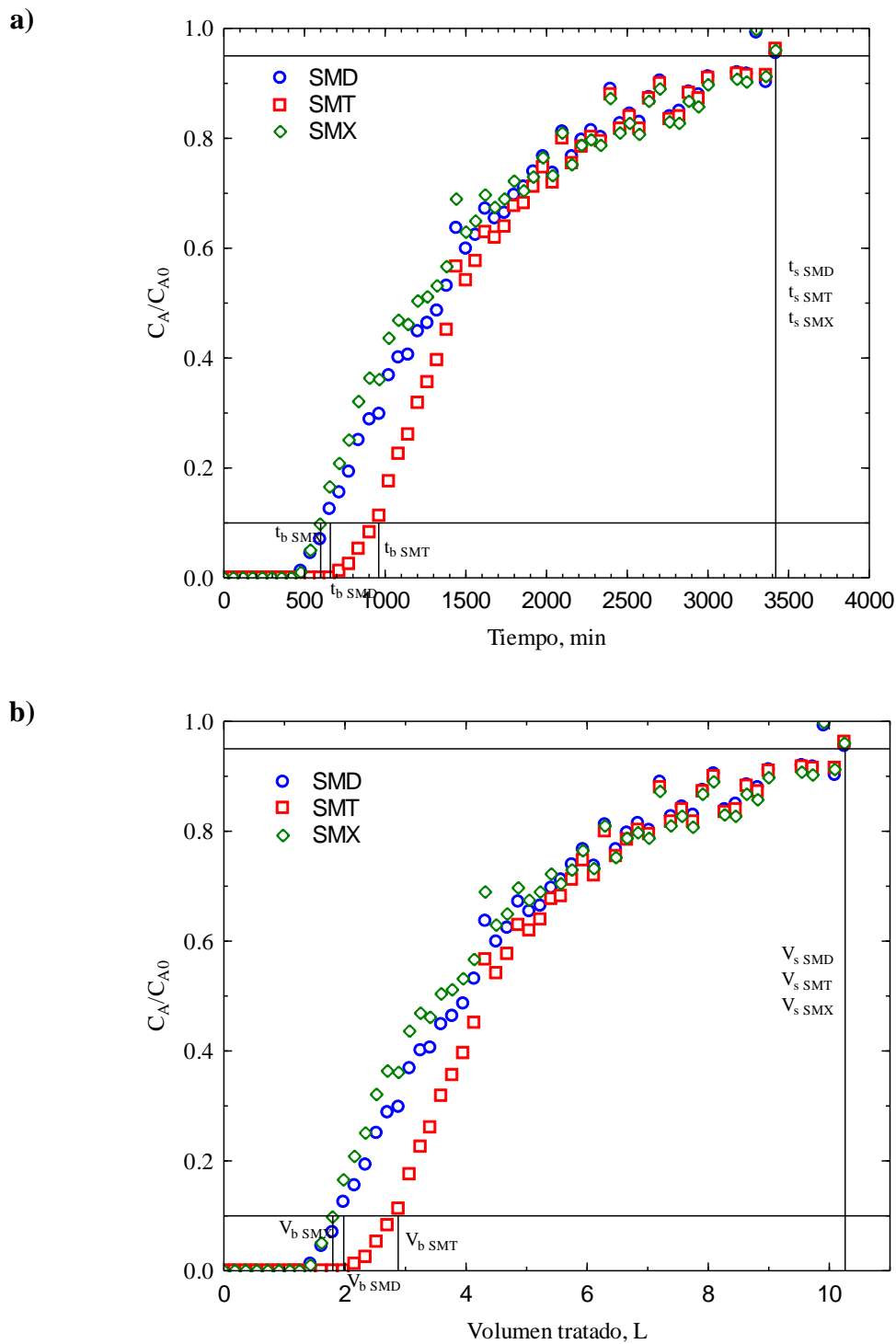


Figura 3.21. Curvas de ruptura multicomponente de SMD, SMT y SMD, en función del a) tiempo y b) volumen tratado.

Tabla 3.12. Parámetros de modelos matemáticos para interpretar las curvas de ruptura multicomponente.

	Yoon-Nelson			Thomas			Clark			Yan		
	$K_{YN} \times 10^{-2}$ min ⁻¹	τ min	R ²	$K_{TH} \times 10^{-7}$ L/mmol min	q_0 mmol/g	R ²	A	$r \times 10^{-3}$ min ⁻¹	R ²	K_Y L/mmol min	q_Y mmol/g	R ²
SMD	20	1417	0.982	1.366	0.368	0.925	80195	5.2	0.956	0.086	0.045	0.996
SMT	26	1418	0.972	1.513	0.331	0.962	32995	6.1	0.950	0.075	0.060	0.994
SMX	19	1361	0.970	1.125	0.363	0.898	9425	5.0	0.932	0.087	0.042	0.992

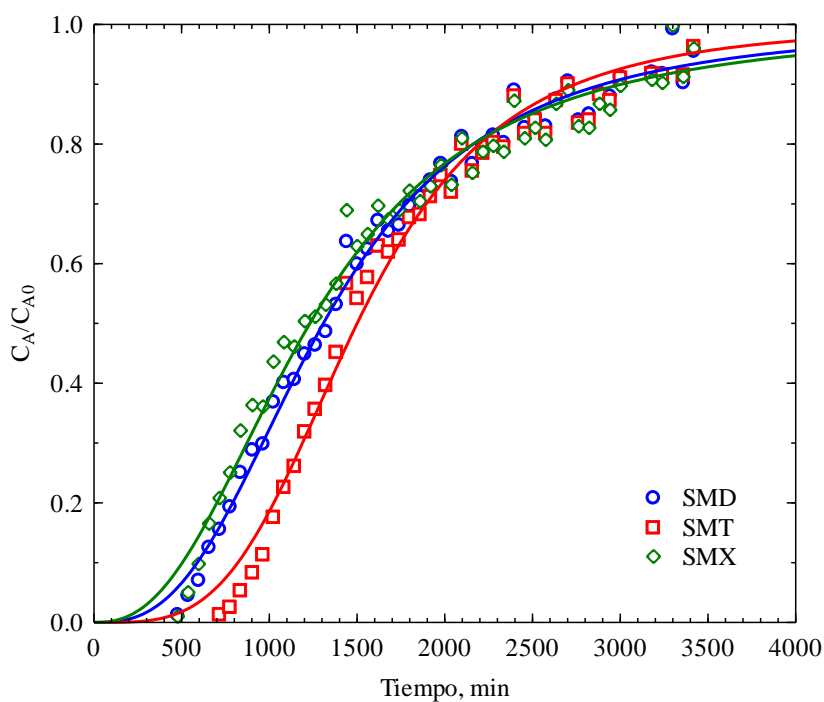


Figura 3.22. Curva de ruptura multicomponente de SMD, SMT y SMD. Las líneas representan el ajuste por el modelo de Yan.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

La caracterización textural del carbón activado granular indicó que este material presenta un área específica moderada alcanzando un área de 691 m²/g y su volumen de microporo representó casi el 88 % del volumen total de poro. Además, a partir de su caracterización química se evidenció que el material tiene un carácter básico debido a la mayor cantidad de sitios básicos en su superficie.

El equilibrio de adsorción individual demostró que el carbón F400 posee una afinidad similar por las tres sulfonamidas a bajas concentraciones en el equilibrio, pero a concentraciones mayores, la afinidad disminuyó en el orden siguiente: SMX>SMD>SMT lo cual es debido a los mecanismos de adsorción presentes. Para el caso del SMX su remoción se potencia debido al establecimiento de interacciones electrostáticas atractivas y a las interacciones dispersivas. Mientras que, para el SMT y SMD sólo se presentó un tipo de mecanismo (interacciones dispersivas). El modelo de isoterma de Prausnitz-Radke interpretó de mejor manera las isotermas de adsorción que los modelos de Langmuir y Freundlich debido a su forma híbrida con tres parámetros de ajuste.

A partir de la aplicación del modelo de superficie de respuesta se obtuvieron 3 modelos matemáticos estadísticamente confiables para predecir la capacidad de adsorción de las sulfonamidas en sistemas multicomponente en función del pH de la solución, temperatura y concentraciones iniciales de los fármacos. Adicionalmente, se observó que las capacidades de adsorción dependieron drásticamente de los factores de entrada.

El equilibrio de adsorción multicomponente mostró que independientemente del pH y de la temperatura la capacidad de adsorción total del F400 fue mayor que la máxima capacidad de adsorción individual, lo que sugiere que en sistemas multicomponente las

sulfonamidas se pueden estar adsorbiendo en multicapa. También, se observó que el SMX se adsorbió en mayor proporción seguido del SMD y SMT. Estos resultados fueron similares a lo obtenido en la adsorción individual.

El análisis de las curvas de decaimiento de la concentración mostró que el tiempo en alcanzar el equilibrio para las tres sulfonamidas es bastante similar cuando están presentes de manera individual como multicomponente. Adicionalmente, se obtuvo que el modelo que mejor ajustó los datos experimentales fue el modelo cinético de pseudo-segundo orden.

Los resultados de las curvas de ruptura evidenciaron que individualmente el SMT es el que se satura más rápido, seguido del SMD y SMX individualmente, sin embargo, en multicomponente tienen un comportamiento similar, en donde los tres tienen un comportamiento similar en el tiempo de saturación. Las capacidades de adsorción de saturación y ruptura individual en la columna fueron mayores para SMX, luego SMD y SMT como en el estudio de equilibrio, mientras que en multicomponente fueron mayores para SMT, seguido de SMD y SMX, y la zona de transferencia de masa fue similar para individual y multicomponente. Además el mejor modelo matemático que ajustó los datos experimentales fue el de Yan.

CAPÍTULO 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C. Peña-Guzmán, S. Ulloa-Sánchez, K. Mora, R. Helena-Bustos, E. Lopez-Barrera, J. Alvarez, M. Rodriguez-Pinzón, Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature, *Journal of Environmental Management* 237 (2019) 408-423.
2. T. Rasheed, M. Adeel, F. Nabeel, M. Bilal, H.M.N. Iqbal, TiO₂/SiO₂ decorated carbon nanostructured materials as a multifunctional platform for emerging pollutants removal, *Science of The Total Environment* 688 (2019) 299-311.
3. Y. Zhang, H. Ou, H. Liu, Y. Ke, W. Zhang, G. Liao, D. Wang, Polyimide-based carbon nanofibers: A versatile adsorbent for highly efficient removals of chlorophenols, dyes and antibiotics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 537 (2018) 92-101.
4. M. Conde-Cid, D. Fernández-Calviño, M.J. Fernández-Sanjurjo, A. Núñez-Delgado, E. Álvarez-Rodríguez, M. Arias-Estévez, Adsorption/desorption and transport of sulfadiazine, sulfachloropyridazine, and sulfamethazine, in acid agricultural soils, *Chemosphere* 234 (2019) 978-986.
5. I. Braschi, A. Martucci, S. Blasioli, L.L. Mzini, C. Ciavatta, M. Cossi, Effect of humic monomers on the adsorption of sulfamethoxazole sulfonamide antibiotic into a high silica zeolite Y: An interdisciplinary study, *Chemosphere* 155 (2016) 444-452.
6. G. Prados-Joya, Tratamiento de Aguas para la Eliminación de Antibióticos "Nitroimidazoles" mediante Adsorción sobre Carbón Activado y Tecnologías Avanzadas de Oxidación, *Universidad de Granada* 1 (2010) 27-27-89.
7. J.E. Becerril-Bravo, Contaminantes emergentes en el agua, *Revista Digital Universitaria* 10 (2009) 1-1-7.
8. N. Corcoll, V. Acuña, D. Barceló, M. Casellas, H. Guasch, B. Huerta, M. Petrovic, L. Ponsatí, S. Rodríguez-Mozaz, S. Sabater, Pollution-induced community tolerance to non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in fluvial biofilm communities affected by WWTP effluents, *Chemosphere* 112 (2014) 185-193.
9. X. Wang, R. Yin, L. Zeng, M. Zhu, A review of graphene-based nanomaterials for removal of antibiotics from aqueous environments, *Environmental Pollution* 253 (2019) 100-110.
10. P. Kairigo, E. Ngumba, L. Sundberg, A. Gachanja, T. Tuhkanen, Occurrence of antibiotics and risk of antibiotic resistance evolution in selected Kenyan wastewaters, surface waters and sediments, *Science of The Total Environment* 720 (2020) 137580.
11. Y. Duan, Z. Chen, L. Tan, X. Wang, Y. Xue, S. Wang, Q. Wang, R. Das, H. Lin, J. Hou, L. Li, D. Mao, Y. Luo, Gut resistomes, microbiota and antibiotic residues in Chinese patients

undergoing antibiotic administration and healthy individuals, *Science of The Total Environment* 705 (2020) 135674.

12. P. Kovalakova, L. Cizmas, T.J. McDonald, B. Marsalek, M. Feng, V.K. Sharma, Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review, *Chemosphere* 251 (2020) 126351.

13. Aguayo-Balsas, Sonia, Herrera-León, Silvia, Méndez-González, Javier, Corpa-Santos, Cristina, Repercusión ambiental del consumo de antibióticos., *Seguridad y Medio Ambiente* 127 (2012) 34-34-43.

14. A.K. Sarmah, M.T. Meyer, A.B.A. Boxall, A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment, *Chemosphere* 65 (2006) 725-759.

15. N. Özbek, ÜÖ Özdemir, A.F. Altun, E. Şahin, Sulfonamide-derived hydrazone compounds and their Pd (II) complexes: Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure determination, in vitro antibacterial activity and computational studies, *Journal of Molecular Structure* 1196 (2019) 707-719.

16. W. Baran, E. Adamek, J. Ziemiańska, A. Sobczak, Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health, *Journal of Hazardous Materials* 196 (2011) 1-15.

17. W. Nie, F. Wang, R. Hao, L. Zhang, Q. Chen, F. Wei, X. Li, R. Loffredo, Z. Liu, Y. Liu, New method of aqueous two phase with solid phase extraction (ATP-SPE) for detection of sulfonamides, *Microchemical Journal* 150 (2019) 104076.

18. A. Acosta-Rangel, M. Sánchez-Polo, M. Rozalen, J. Rivera-Utrilla, A.M.S. Polo, M.S. Berber-Mendoza, M.V. López-Ramón, Oxidation of sulfonamides by ferrate(VI): Reaction kinetics, transformation byproducts and toxicity assesment, *J. Environ. Manage.* 255 (2020) 109927.

19. G. Li, W. Ben, H. Ye, D. Zhang, Z. Qiang, Performance of ozonation and biological activated carbon in eliminating sulfonamides and sulfonamide-resistant bacteria: A pilot-scale study, *Chemical Engineering Journal* 341 (2018) 327-334.

20. P. Li, M. Guo, Q. Wang, Z. Li, C. Wang, N. Chen, C. Wang, C. Wan, S. Chen, Controllable synthesis of cerium zirconium oxide nanocomposites and their application for photocatalytic degradation of sulfonamides, *Applied Catalysis B: Environmental* 259 (2019) 118107.

21. G. Sági, A. Bezsényi, K. Kovács, S. Klátyik, B. Darvas, A. Székács, C. Mohácsi-Farkas, E. Takács, L. Wojnárovits, Radiolysis of sulfonamide antibiotics in aqueous solution: Degradation efficiency and assessment of antibacterial activity, toxicity and biodegradability of products, *Science of The Total Environment* 622-623 (2018) 1009-1015.

22. Y. Song, J. Tian, S. Gao, P. Shao, J. Qi, F. Cui, Photodegradation of sulfonamides by g-C₃N₄ under visible light irradiation: Effectiveness, mechanism and pathways, *Applied Catalysis B: Environmental* 210 (2017) 88-96.
23. R. Leyva-Ramos, *Manual Ingeniería de Adsorción* (2010).
24. Leyva Ramos, Fundamentos de adsorción en sistemas líquido-sólido, in: Leyva Ramos (Ed.), *Tecnologías Economicas para el abatimiento de arsenico en agua*, IBEROARSEN, ARGENTINA, 2010, pp. 43-50.
25. M. Conde-Cid, D. Fernández-Calviño, A. Núñez-Delgado, M.J. Fernández-Sanjurjo, M. Arias-Estévez, E. Álvarez-Rodríguez, Influence of mussel shell, oak ash and pine bark on the adsorption and desorption of sulfonamides in agricultural soils, *J. Environ. Manage.* 261 (2020) 110221.
26. J. Peng, E. Wu, N. Wang, X. Quan, M. Sun, Q. Hu, Removal of sulfonamide antibiotics from water by adsorption and persulfate oxidation process, *Journal of Molecular Liquids* 274 (2019) 632-638.
27. S. Pi, A. Li, D. Cui, Z. Su, L. Feng, F. Ma, J. Yang, Biosorption behavior and mechanism of sulfonamide antibiotics in aqueous solution on extracellular polymeric substances extracted from *Klebsiella* sp. J1, *Bioresource Technology* 272 (2019) 346-350.
28. Y. Wang, W. Jiao, J. Wang, G. Liu, H. Cao, J. Lü, Amino-functionalized biomass-derived porous carbons with enhanced aqueous adsorption affinity and sensitivity of sulfonamide antibiotics, *Bioresource Technology* 277 (2019) 128-135.
29. M. Xie, W. Chen, Z. Xu, S. Zheng, D. Zhu, Adsorption of sulfonamides to demineralized pine wood biochars prepared under different thermochemical conditions, *Environmental Pollution* 186 (2014) 187-194.
30. X. Zhang, Y. Zhang, H.H. Ngo, W. Guo, H. Wen, D. Zhang, C. Li, L. Qi, Characterization and sulfonamide antibiotics adsorption capacity of spent coffee grounds based biochar and hydrochar, *Sci. Total Environ.* 716 (2020) 137015.
31. S. Amerkhanova, R. Shlyapov, A. Uali, The active carbons modified by industrial wastes in process of sorption concentration of toxic organic compounds and heavy metals ions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 532 (2017) 36-40.
32. X. Song, X. Ma, Y. Li, L. Ding, R. Jiang, Tea waste derived microporous active carbon with enhanced double-layer supercapacitor behaviors, *Applied Surface Science* 487 (2019) 189-197.
33. H.y.R. Marsh Francisco, *Activated Carbon*, Elvísier, 2006.
34. I.I. Kamińska, E. Kowalewski, D. Lisovytskiy, W. Błachucki, W. Raróg-Pilecka, D. Łomot, A. Śrębowata, Batch and flow hydrotreatment of water contaminated by

trichloroethylene on active carbon supported nickel catalysts, *Applied Catalysis A: General* 582 (2019) 117110.

35. B. Sun, Q. Zhang, H. Xiang, F. Han, W. Tang, G. Yuan, Y. Cong, C. Fan, A. Westwood, X. Li, Enhanced active sulfur in soft carbon via synergistic doping effect for ultra-stable lithium-ion batteries, *Energy Storage Materials* (2019).

36. M.E.M. Buan, A. Cognigni, J.C. Walmsley, N. Muthuswamy, M. Rønning, Active sites for the oxygen reduction reaction in nitrogen-doped carbon nanofibers, *Catalysis Today* (2019).

37. Y. Zhang, S. Zuo, M. Zhou, L. Liang, G. Ren, Removal of tetracycline by coupling of flow-through electro-Fenton and in-situ regenerative active carbon felt adsorption, *Chemical Engineering Journal* 335 (2018) 685-692.

38. L. Li, X. Zheng, Y. Chi, Y. Wang, X. Sun, Q. Yue, B. Gao, S. Xu, Molecularly imprinted carbon nanosheets supported TiO₂: Strong selectivity and synergic adsorption-photocatalysis for antibiotics removal, *Journal of Hazardous Materials* 383 (2020) 121211.

39. Y. Cao, Y. Gu, K. Wang, X. Wang, Z. Gu, T. Ambrico, M.A. Castro, J. Lee, W. Gibbons, J.A. Rice, Adsorption of creatinine on active carbons with nitric acid hydrothermal modification, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 66 (2016) 347-356.

40. H. Huang, S. Zeng, X. Dong, D. Li, Y. Zhang, M. He, P. Du, Diverse and abundant antibiotics and antibiotic resistance genes in an urban water system, *Journal of Environmental Management* 231 (2019) 494-503.

41. A.N. Ngigi, Y.S. Ok, S. Thiele-Bruhn, Biochar-mediated sorption of antibiotics in pig manure, *Journal of Hazardous Materials* 364 (2019) 663-670.

42. L.M. West, M. Cordina, Educational intervention to enhance adherence to short-term use of antibiotics, *Research in Social and Administrative Pharmacy* 15 (2019) 193-201.

43. A. Anthony A, F. Adekunle C, S. Thor A, Residual antibiotics, antibiotic resistant superbugs and antibiotic resistance genes in surface water catchments: Public health impact, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 105 (2018) 177-183.

44. B. Albero, J.L. Tadeo, M. Escario, E. Miguel, R.A. Pérez, Persistence and availability of veterinary antibiotics in soil and soil-manure systems, *Science of The Total Environment* 643 (2018) 1562-1570.

45. Y. Ben, C. Fu, M. Hu, L. Liu, M.H. Wong, C. Zheng, Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment: A review, *Environmental Research* 169 (2019) 483-493.

46. T. Wang, Y. Zhou, S. Cao, J. Lu, Y. Zhou, Degradation of sulfanilamide by Fenton-like reaction and optimization using response surface methodology, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 172 (2019) 334-340.

47. X. Wei, Z. Zhang, L. Qin, J. Dai, Template-free preparation of yeast-derived three-dimensional hierarchical porous carbon for highly efficient sulfamethazine adsorption from water, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2018).
48. Y. Bai, X. Ruan, F. Wang, G. Antoine, J.P. van der Hoek, Sulfonamides removal under different redox conditions and microbial response to sulfonamides stress during riverbank filtration: A laboratory column study, *Chemosphere* 220 (2019) 668-677.
49. S. Hu, Y. Zhang, G. Shen, H. Zhang, Z. Yuan, W. Zhang, Adsorption/desorption behavior and mechanisms of sulfadiazine and sulfamethoxazole in agricultural soil systems, *Soil and Tillage Research* 186 (2019) 233-241.
50. L. Yu, C. Song, C. Zhang, L. Fan, L. Qiu, W. Wu, S. Meng, G. Hu, J. Chen, Occurrence of sulfonamides in fish in the lower reaches of Yangtze River, China and estimated daily intake for understanding human dietary exposure, *Aquaculture* 495 (2018) 538-544.
51. M. Vila-Costa, R. Gioia, J. Aceña, S. Pérez, E.O. Casamayor, J. Dachs, Degradation of sulfonamides as a microbial resistance mechanism, *Water Research* 115 (2017) 309-317.
52. H. Xiang, Y. Shao, N. Gao, X. Lu, W. Chu, N. An, C. Tan, X. Zheng, Y. Gao, The influence of bromide on the degradation of sulfonamides in UV/free chlorine treatment: Degradation mechanism, DBPs formation and toxicity assessment, *Chemical Engineering Journal* 362 (2019) 692-701.
53. T. Zhang, F. Dong, F. Luo, C. Li, Degradation of sulfonamides and formation of trihalomethanes by chlorination after pre-oxidation with Fe(VI), *Journal of Environmental Sciences* 73 (2018) 89-95.
54. G. Di, Z. Zhu, H. Zhang, J. Zhu, Y. Qiu, D. Yin, S. Küppers, Visible-light degradation of sulfonamides by Z-scheme ZnO/g-C₃N₄ heterojunctions with amorphous Fe₂O₃ as electron mediator, *Journal of Colloid and Interface Science* 538 (2019) 256-266.
55. P. Ge, H. Yu, J. Chen, J. Qu, Y. Luo, Photolysis mechanism of sulfonamide moiety in five-membered sulfonamides: A DFT study, *Chemosphere* 197 (2018) 569-575.
56. L. Liu, S. Hu, G. Shen, U. Farooq, W. Zhang, S. Lin, K. Lin, Adsorption dynamics and mechanism of aqueous sulfachloropyridazine and analogues using the root powder of recyclable long-root *Eichhornia crassipes*, *Chemosphere* 196 (2018) 409-417.
57. F. Liu, J. Zhao, S. Wang, B. Xing, Adsorption of sulfonamides on reduced graphene oxides as affected by pH and dissolved organic matter, *Environmental Pollution* 210 (2016) 85-93.
58. W. Yang, F. Zheng, X. Xue, Y. Lu, Investigation into adsorption mechanisms of sulfonamides onto porous adsorbents, *Journal of Colloid and Interface Science* 362 (2011) 503-509.

59. H. Zhao, X. Liu, Z. Cao, Y. Zhan, X. Shi, Y. Yang, J. Zhou, J. Xu, Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Hazardous Materials* 310 (2016) 235-245.
60. M. Abdoli, H. Saeidian, A. Kakanejadifard, The interaction of propargylamine-based sulfonamide with pristine, Al and Si doped boron nitride nanotubes: A theoretical study, *Computational and Theoretical Chemistry* 1115 (2017) 323-329.
61. Y. Liu, X. Liu, G. Zhang, T. Ma, T. Du, Y. Yang, S. Lu, W. Wang, Adsorptive removal of sulfamethazine and sulfamethoxazole from aqueous solution by hexadecyl trimethyl ammonium bromide modified activated carbon, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 564 (2019) 131-141.
62. K. Chen, L. Liu, W. Chen, Adsorption of sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics in high organic content soils, *Environmental Pollution* 231 (2017) 1163-1171.
63. L. Zuo, J. Ai, H. Fu, W. Chen, S. Zheng, Z. Xu, D. Zhu, Enhanced removal of sulfonamide antibiotics by KOH-activated anthracite coal: Batch and fixed-bed studies, *Environmental Pollution* 211 (2016) 425-434.
64. Reid, Robert, Prausnitz, John, Sherwood, Thomas, *The Properties of Gases and Liquids*, 3a ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1977.
65. L. Zuo, J. Ai, H. Fu, W. Chen, S. Zheng, Z. Xu, D. Zhu, Enhanced removal of sulfonamide antibiotics by KOH-activated anthracite coal: Batch and fixed-bed studies, *Environmental Pollution* 211 (2016) 425-434.
66. Jordi Amigó, Guillem Buhigas, Esther Ortega, Caracterización de la degradación de Sulfametazina mediante Foto-Fenton (POA's) 1 (2018) 1-25.
67. Itzeida Allen González, Mónica Vega Rodríguez, Síntesis de Sulfadiazina y Combinación con Cobre para Potenciar Efecto Antimicrobiano 1 (2018) 1-33.
68. P. Sun, Y. Li, T. Meng, R. Zhang, M. Song, J. Ren, Removal of sulfonamide antibiotics and human metabolite by biochar and biochar/H₂O₂ in synthetic urine, *Water Research* 147 (2018) 91-100.
69. C. Valderrama, X. Gamisans, X. de las Heras, A. Farrán, J.L. Cortina, Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients, *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 386-396.
70. Guangyu, Yan, T., Viraraghavan, Min, Chen, Un nuevo modelo para la remoción de metales pesados en una columna de biosorción, *Ciencia y Tecnología de Adsorción* 2 (2000) 25-29-36.
71. S. Tian, C. Zhang, D. Huang, R. Wang, G. Zeng, M. Yan, W. Xiong, C. Zhou, M. Cheng, W. Xue, Y. Yang, W. Wang, Recent progress in sustainable technologies for adsorptive and reactive removal of sulfonamides, *Chemical Engineering Journal* (2019) 123423.

72. C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974) 755-765.
73. Moral Rodríguez A. I., Leyva-Ramos R., Ocampo-Pérez R., Mendoza-Barron J., Serratos-Álvarez I. N., Salazar-Rabago J. J., Removal of ronidazole and sulfamethoxazole from water solutions by adsorption on granular activated carbon: equilibrium and intraparticle diffusion mechanisms, *Springer Science+Business Media New York* 2016 (2016) 89-89-103.
74. N. Ninwiwek, P. Hongsawat, P. Punyapalakul, P. Prarat, Removal of the antibiotic sulfamethoxazole from environmental water by mesoporous silica-magnetic graphene oxide nanocomposite technology: Adsorption characteristics, coadsorption and uptake mechanism, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 580 (2019) 123716.
75. Z. Zhao, W. Zhou, Insight into interaction between biochar and soil minerals in changing biochar properties and adsorption capacities for sulfamethoxazole, *Environmental Pollution* 245 (2019) 208-217.