

TESIS DE LA UNIVERSIDAD
DE ZARAGOZA

2021

201

María Eulalia Peñafiel Tenorio

Valorización de residuos
agroindustriales como
adsorbentes para la remoción de
fármacos de uso común de aguas
contaminadas.

Director/es

Ormad Melero, María Peña

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

ISSN 2254-7606



Prensas de la Universidad
Universidad Zaragoza

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES COMO ADSORBENTES PARA LA REMOCIÓN DE FÁRMACOS DE USO COMÚN DE AGUAS CONTAMINADAS.

Autor

María Eulalia Peñafiel Tenorio

Director/es

Ormad Melero, María Peña

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

2021



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

"Valorización de residuos
agroindustriales como adsorbentes
para la remoción de
fármacos de uso común de aguas
contaminadas "

Autora
María Eulalia Peñafiel Tenorio

Directora
María Peña Ormad Melero

Escuela Ingeniería y Arquitectura
2021

La Prof.^a M^a Peña Ormad Melero, catedrática del área de Tecnologías del Medio Ambiente en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

INFORMA,

Que la memoria de Tesis Doctoral titulada:

“Valorización de residuos agroindustriales como adsorbentes para la remoción de fármacos de uso común de aguas contaminadas” ha sido realizada por **Dña. María Eulalia Peñafiel Tenorio**, bajo su supervisión, dentro del grupo de investigación Agua y Salud Ambiental del Instituto Universitario en Ciencias Ambientales de Aragón de la Universidad de Zaragoza y se adecúa al plan de investigación de tesis aprobado por la Comisión Académica del Programa de Doctorado de Ingeniería Química y del Medio Ambiente.

En consecuencia, **autoriza** la presentación de la misma.

Y para que así conste, firma este documento en Zaragoza, a 14 de enero de 2021

Fdo. Dra. M^a Peña Ormad Melero
Directora de la Tesis Doctoral

Agradecimientos

Terminar esta tesis doctoral marca un momento importante en mi vida. Seguir este sueño no fue nada fácil, pero al fin lo he logrado. Ha sido el resultado de mucho esfuerzo, un gran sacrificio y un enorme aprendizaje, más allá de lo que esta memoria recoge. Así como de muchas experiencias, anécdotas y cosas vividas que jamás olvidaré, como conocer y trabajar con gente maravillosa.

Este trabajo, de una u otra forma, ha sido el esfuerzo de muchas personas a las que quisiera agradecer.

A la Dra. María Peña Ormad, por su ayuda, interés y disposición en todo momento. Por el esfuerzo y la paciencia de haber dirigido esta tesis de una manera diferente, a la distancia. Gracias por su apoyo y por confiar en mí.

Mi especial agradecimiento al Dr. José María Matesanz, por su entrega y ayuda durante todo mi trabajo, sin su apoyo esta tesis no hubiera sido posible. Por esas largas horas de video conferencias, sin importar el día o la hora, nunca olvidaré lo compartido. Por sus enseñanzas en muchos aspectos. Esta tesis es suya también. Gracias por su amistad y su cariño.

Al grupo de investigación de la Universidad de Zaragoza, por su ayuda durante mis estancias. A Carmen, Dayana, Samuel, Andrea, Rosa, Nati.

Los llevaré a todos y a esa bella ciudad de Zaragoza siempre en mi corazón. Gracias.

Quiero agradecer a todo el equipo del Centro de Estudios Ambientales de la Universidad de Cuenca, en especial a María Eulalia Vanegas, por permitirme ser parte del proyecto y realizar este trabajo tesis. A Daniel, mi compañero de largas horas en el laboratorio, a Dianita por su disposición y ayuda incondicional. A la Universidad de Cuenca por financiar parte de este proyecto.

A mis padres por su cariño, porque de ustedes aprendí las ganas por el trabajo y el esfuerzo, me hace feliz tenerlos a mi lado compartiendo conmigo una más de mis metas, que sin ayuda nunca las hubiera logrado. A mis hermanos y sobrinos, gracias por su cariño y apoyo. A mis amig@s que siempre me dieron ánimo y se alegraron por mí.

Gracias a Dios, porque durante este trayecto de mi doctorado pase duros momentos que solo él me ayudo a superar.

A mi esposo, gracias por su apoyo, por alentarme a seguir, y ayudarme a alcanzar este sueño.

Finalmente, gracias de todo corazón a mis hijos, gracias por su compresión, por permitirme robarles 4 años de su tiempo conmigo y aun así hacer mi vida maravillosa y estar siempre a mi lado apoyándome, este trabajo fue por y para ustedes, porque son el motor que mueve mis días.

Una vez más gracias a todos, por ayudarme a alcanzar este sueño que lo empecé tarde en mi vida.....

A mis hijos Sebastián y Diego,
lo más hermoso de mi vida”

Índice	III
Relación de Figuras	XI
Relación de Tablas	XXII
Glosario	XXIX

Índice

	Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	
	1	
1.1	JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	3
1.2	REFERENCIAS	11
	Capítulo 2. ANTECEDENTES	
	15	
2.1	CONTAMINANTES EMERGENTES	17
2.1.1	Definición y origen	17
2.1.2	Clasificación	21
2.1.2.1	Plaguicidas	21
2.1.2.2	Agentes tensoactivos	22
2.1.2.3	Productos de cuidado personal	23
2.1.2.4	Aditivos alimenticios	23
2.1.2.5	Retardantes de llama	24
2.1.2.6	Hormonas	24
2.1.2.7	Compuestos farmacéuticos	25
2.2	CONTROL DE LA PRESENCIA DE FÁRMACOS EN AGUAS	25
2.2.1	Sustancias con mayor cronicidad	25
2.2.2	Fuentes de entrada al ambiente	31
2.2.3	Posibles efectos sobre el medio ambiente	33
2.2.4	Alternativas de tratamiento para su eliminación	35
2.3	RESIDUOS AGRÍCOLAS Y AGROINDUSTRIALES	41

2.3.1 Definición, origen y gestión	41
2.3.2 Aprovechamiento y valorización de residuos	45
2.3.2.1 Revalorización energética	45
2.3.2.2 Producción de carbón activo	47
2.3.2.3 Uso directo como material adsorbente	48
2.3.2.4 Otros usos	54
2.4 PROCESO DE ADSORCIÓN	54
2.4.1 Descripción del proceso	54
2.4.2 Equilibrio de adsorción	58
2.4.3 Cinética del proceso	61
2.4.4 Formas de contacto: descripción de la interacción entre el adsorbente y adsorbato	62
2.4.4.1 Contacto en discontinuo	62
2.4.4.2 Contacto en continuo	63
2.4.5 Parámetros que influyen en el proceso de adsorción	68
2.4.5.1 Características del adsorbente	69
2.4.5.2 Tamaño de partícula	69
2.4.5.3 Estructura química del contaminante	70
2.4.5.4 Concentración de la solución	71
2.4.5.5 pH de la solución	71
2.4.5.6 Temperatura del agua	74
2.4.6 Caracterización de los adsorbentes	74
2.4.6.1 Características físicas	75
2.4.6.2 Características químicas	76
2.5 MODELOS DEL PROCESO EN DISCONTINUO.	79
2.5.1 Modelos de equilibrio	79

2.5.1.1	Modelo de Langmuir	80
2.5.1.2	Modelo de Freundlich	81
2.5.1.3	Modelo Brunauer, Emmett y Teller (BET)	82
2.5.1.4	Modelo de Dubinin – Radushkevich	83
2.5.2	Modelos cinéticos	84
2.5.2.1	Modelo de Lagergren	85
2.5.2.2	Modelo de Ho and McKay	85
2.5.2.3	Modelo de difusión intra-particular	86
2.6	MODELOS DEL PROCESO EN COLUMNAS DE LECHO FIJO	87
2.6.1	Modelo de Thomas	88
2.6.2	Modelo de Bohart – Adams	88
2.6.3	Modelo de Yoon – Nelson	89
2.7	ESCALADO DE COLUMNAS DE LECHO FIJO	90
2.8	REFERENCIAS	95

Capítulo 3. MATERIALES Y MÉTODOS

117

3.1	ADSORBENTES UTILIZADOS	119
3.1.1	Origen y preparación	119
3.1.2	Metodología de caracterización	123
3.1.2.1	Distribución de tamaños	123
3.1.2.2	Fisisorción con nitrógeno (N_2)	123
3.1.2.3	Microscopía electrónica de barrido FE-SEM	124
3.1.2.4	Densidad aparente del lecho y porosidad	125
3.1.2.5	Ánálisis elemental	126
3.1.2.6	Contenido de Halógenos y Azufre	127

3.1.2.7	Punto de carga cero (PCC)	127
3.1.2.8	Análisis inmediato	128
3.1.2.9	Contenido de metales	129
3.1.2.10	Poder calorífico	129
3.1.2.11	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	130
3.1.2.12	Determinación de celulosa, hemicelulosa y lignina	130
3.2 FÁRMACOS UTILIZADOS		135
3.2.1 Características		135
3.2.1.1	Sulfametoxazol (SMX)	136
3.2.1.2	Diclofenaco sódico (DCF)	137
3.2.1.3	Paracetamol (PRT)	138
3.2.1.4	Ciprofloxacina (CPX)	139
3.2.2 Preparación de soluciones		140
3.2.2.1	Muestras sintéticas	140
3.2.2.2	Muestras reales dopadas	141
3.2.3 Metodología de cuantificación		144
3.2.3.1	Descripción del método analítico	144
3.2.3.2	Validación del método analítico	145
3.3 ENSAYOS DE ADSORCIÓN		159
3.3.1 Procedimiento experimental en discontinuo		159
3.3.1.1	Sistemas y condiciones de experimentación en discontinuo	159
3.3.1.2	Termodinámica de adsorción	162
3.3.1.3	Modelos matemáticos en discontinuo	164
3.3.1.3.1	Modelos de equilibrio	164
3.3.1.3.2	Modelos cinéticos	169

3.3.1.4	Estudio de las variables en conjunto. Diseño factorial	171
3.3.2	Procedimiento experimental en continuo	174
3.3.2.1	Sistemas y condiciones de experimentación en continuo	174
3.3.2.2	Modelos matemáticos en continuo	179
3.3.3	Procedimiento de escalado en lecho fijo	180
3.4	MÉTODOS ESTADÍSTICOS DE VALIDACIÓN DE RESULTADOS	185
3.5	REFERENCIAS	186

Capítulo 4. CARACTERIZACIÓN DE ADSORBENTES

195

4.1	DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS	197
4.2	ANÁLISIS DE LA ADSORCIÓN DE NITRÓGENO	198
4.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (FE-SEM)	206
4.4	DENSIDAD APARENTE DEL LECHO Y POROSIDAD	208
4.5	ANÁLISIS ELEMENTAL	208
4.6	CONTENIDO DE METALES	210
4.7	PUNTO DE CARGA CERO	211
4.8	ANÁLISIS INMEDIATO Y PODER CALORÍFICO	213
4.9	ESPECTROS INFRARROJOS FTIR	214
4.10	DETERMINACIÓN DE CELULOSA, HEMICELULOSA Y LIGNINA.	220
4.11	REFERENCIAS	222

Capítulo 5. ADSORCIÓN EN DISCONTINUO

	227
5.1 ESTUDIO DE VARIABLES INFLUYENTES	230
5.1.1 Análisis de las variables individuales	230
5.1.1.1. Dosis de adsorbente	230
5.1.1.2. Tiempo de contacto. Cinética de Adsorción	235
5.1.1.3. Tamaño de la partícula del adsorbente.	247
5.1.1.4. Velocidad de agitación	252
5.1.1.5. pH de la solución.	254
5.1.1.6. Concentración de la solución y temperatura. Equilibrio de adsorción	261
5.1.2 Estudio conjunto de las variables del proceso	274
5.1.2.1. Análisis factorial de la adsorción de fármacos sobre bagazo	274
5.1.2.2. Análisis factorial de la adsorción de fármacos sobre zuro	284
5.2 MODELADO MATEMÁTICO	293
5.2.1 Modelado cinético	293
5.2.1.1. Ajuste al modelo de pseudo primer orden	294
5.2.1.2. Ajuste al modelo de pseudo segundo orden	295
5.2.1.3. Ajuste al modelo de Weber y Morris	301
5.2.2 Modelado del equilibrio	309
5.2.2.1. Ajuste a modelo de Langmuir	310
5.2.2.2. Ajuste a modelo de Freundlich	315
5.2.2.3. Ajuste al modelo BET	320
5.2.2.4. Ajuste al modelo Dubinin-Radushkevich (D-R)	324
5.3 ESTUDIO TERMODINÁMICO	328

5.4	ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS TRES ADSORBENTES	331
5.5	EFFECTO DEL CAMBIO DE MATRIZ	342
5.5.1	Características del agua de la depuradora	344
5.5.2	Efecto en el porcentaje de eliminación y de la capacidad de adsorción	344
5.5.3	Efecto en la cinética	354
5.5.4	Efecto en el equilibrio	361
5.6	REFERENCIAS	366

Capítulo 6. ADSORCIÓN EN CONTINUO

		379
6.1	ESTUDIO DE VARIABLES INFLUYENTES	383
6.1.1	Caudal de entrada (velocidad lineal)	384
6.1.2	Altura del lecho	393
6.1.3	Concentración de inicial del fármaco	405
6.2	MODELADO MATEMÁTICO EN CONTINUO	416
6.2.1	Ajuste al modelo de Thomas	417
6.2.2	Ajuste al modelo de Bohart Adams	421
6.2.3	Ajuste al modelo de Yoon – Nelson	425
6.3	ESCALADO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	430
6.3.1	Escalado para la ciprofloxacina	431
6.3.2	Escalado para el sulfametoxazol	442
6.4	EFFECTO DEL CAMBIO DE MATRIZ	450
6.5	REFERENCIAS	454

Capítulo 7. CONCLUSIONES

	459
7.1 CONCLUSIONES GENERALES	461
7.2 CONCLUSIONES PARTICULARES	462
7.2.1 Caracterización de los adsorbentes	462
7.2.2 Influencia de varios parámetros operacionales en el proceso de adsorción del estudio en discontinuo.	464
7.2.3 Modelado cinético y el equilibrio	466
7.2.4 Modelos matemáticos en función de las variables más significativas mediante diseño factorial	468
7.2.5 Influencia de una matriz real en el proceso de adsorción	468
7.2.6 Adsorción en columnas de lecho fijo	469
7.2.7 Escalado del proceso a nivel de laboratorio	470
7.3 LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN	470

ANEXOS

	473
• Anexo1.- Peñafiel, M. E., Matesanz, J. M., Vanegas, E., Bermejo, D., Mosteo, R., & Ormad, M. P. (2020). Comparative adsorption of ciprofloxacin on sugarcane bagasse from Ecuador and on commercial powdered activated carbon. <i>Science of The Total Environment</i> , 750, 141498.	475
• Anexo 2.- Peñafiel, M. E., Matesanz, J. M., Vanegas, E., Bermejo, D., & Ormad, M. P. (2020). Corncobs as a potentially low-cost biosorbent for sulfamethoxazole removal from aqueous solution. <i>Separation Science and Technology</i> , 55(17), 3060-3071	489
• Anexo 3.- Peñafiel, M. E., Vanegas, E., Bermejo, D., Matesanz, J. M., & Ormad, M. P. (2019). Organic residues as adsorbent for the removal of ciprofloxacin from aqueous solution. <i>Hyperfine Interactions</i> , 240(1), 1.	505

Relación de Figuras

Figura 2.1 Tipos de contaminantes emergentes.

Figura 2.2 Consumo de diclofenaco en países de Europa.

Figura 2.3 Lista de fármacos de mayor presencia en efluentes de depuradoras.

Figura 2.4 Disposición de hemicelulosa, celulosa y lignina en la biomasa

Figura 2.5 Plantaciones de caña de azúcar en Ecuador.

Figura 2.6 Plantaciones de maíz en Ecuador.

Figura 2.7 Proceso de adsorción.

Figura 2.8 Clasificación de las isotermas de adsorción según BET.

Figura 2.9 Isotermas de la clasificación de Giles.

Figura 2.10 Esquema de una columna de adsorción en lecho fijo en flujo descendente.

Figura 2.11 Perfil de concentración durante la adsorción de soluto en una columna de lecho fijo de altura H.

Figura 2.12 Formación de curva de ruptura.

Figura 2.13 Equilibrio ácido-base del sulfametoxazol en solución acuosa.

Figura 2.14 Equilibrio ácido-base de la ciprofloxacina en solución.

Figura 2.15 Equilibrio ácido-base del paracetamol en solución acuosa.

Figura 2.16 Especiación del diclofenaco en solución acuosa.

Figura 2.17 Modelo de adsorción de BET.

Figura 3.1 Mapa político de Ecuador, ubicación de la provincia del Azuay.

Figura 3.2 Mapa de la provincia del Azua. Ubicación del cantón Paute.

Figura 3.3 Bagazo de caña de azúcar antes y después del proceso de preparación.

Figura 3.4. Zuro de maíz antes y después del proceso de preparación.

Figura 3.5 Carbón activo en polvo V-plus de Chiemi-Vall.

Figura 3.6 Espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS5 FT-IR usado para la determinación de grupos funcionales.

Figura 3.7 Esquema de la planta de tratamiento de aguas residuales de Ucubamba, Cuenca, Ecuador.

Figura 3.8 Espectrofotómetro Thermo Scientific GenesysTM 10S.

Figura 3.9. Rango de trabajo del sulfametoxazol pH 6, λ 261 nm.

Figura 3.10. Rango de trabajo de la ciprofloxacina pH 6, λ 272 nm.

Figura 3.11. Rango de trabajo del diclofenaco pH 6, λ 276 nm.

Figura 3.12. Rango de trabajo del paracetamol pH 6, λ 243 nm.

Figura 3.13. Agitador orbital termostático.

Figura 3.14. Diagrama del proceso experimental de adsorción en continuo.

Figura 3.15. Esquema del funcionamiento las columnas a mayor escala.

Figura 3.16. Fotografía de las columnas a escala de laboratorio.

Figura 4.1 Isotermas de adsorción de N₂ de bagazo de caña de azúcar.

Figura 4.2 Isotermas de adsorción de N₂ de zuro de maíz.

Figura 4.3 Isotermas de adsorción de N₂ de carbón V-plus.

Figura 4.4 Distribución de tamaño de poros del bagazo de caña de azúcar.

Figura 4.5 Distribución de tamaño de poros del zuro de maíz.

Figura 4.6 Distribución de tamaños de poros del carbón activo.

Figura 4.7 Imagen FESEM del bagazo de caña de azúcar.

Figura 4.8 Imagen FESEM del zuro de maíz.

Figura 4.9 Imagen FESEM del carbón activo V-plus.

Figura 4.10 Determinación del punto de carga cero de los adsorbentes.

Figura 4.11 Espectro FTIR del bagazo de caña de azúcar.

Figura 4.12 Espectro FTIR del carbón activo V-plus.

Figura 4.13 Espectro FTIR del bagazo antes y después del proceso de adsorción.

Figura 4.14 Espectro FTIR del zuro antes y después del proceso de adsorción.

Figura 5.1 Porcentaje de fármaco eliminado con diferentes dosis de bagazo.

Figura 5.2 Porcentaje de fármaco eliminado con diferentes dosis de zuro.

Figura 5.3 Porcentaje de fármaco eliminado con diferentes dosis de carbón activo.

Figura 5.4 Tiempo de equilibrio en la adsorción de fármacos sobre bagazo a $C_0 = 20 \text{ mg/L}$.

Figura 5.5 Tiempo de equilibrio en la adsorción de fármacos sobre bagazo a $C_0 = 5 \text{ mg/L}$.

Figura 5.6 Tiempo de equilibrio en la adsorción de fármacos sobre zuro
a) $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, b) $C_0 = 5 \text{ mg/L}$.

Figura 5.7 Tiempo de equilibrio en la adsorción de sobre carbón activo a)
 $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, b) $C_0 = 5 \text{ mg/L}$.

Figura 5.8 Porcentaje de la cantidad total adsorbida en los primeros 5 min a) $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, b) $C_0 = 20 \text{ mg/L}$.

Figura 5.9 Variación del porcentaje de eliminación de fármacos en función del tamaño de partícula del bagazo.

Figura 5.10 Variación del porcentaje de eliminación de fármacos en función del tamaño de partícula del zuro.

Figura 5.11 Partes del zuro de maíz.

Figura 5.12 Fracciones obtenidas con el zuro de maíz.

Figura 5.13 Fracciones obtenidas con el bagazo de caña de azúcar.

Figura 5.14 Variación del porcentaje de adsorción de fármacos sobre bagazo de caña con la velocidad de agitación.

Figura 5.15 Variación del porcentaje de adsorción de fármacos sobre zuro de maíz con la velocidad de agitación.

Figura 5.16 Variación del porcentaje de adsorción de fármacos sobre carbón activo con la velocidad de agitación.

Figura 5.17 Influencia del pH de la solución en la adsorción de SMX sobre Bagazo, Zuro y Carbón activo.

Figura 5.18 Influencia del pH de la solución en la adsorción de CPX sobre Bagazo, Zuro y Carbón activo.

Figura 5.19 Influencia del pH de la solución en la adsorción de DCF sobre Bagazo, Zuro y Carbón activo.

Figura 5.20 Influencia del pH de la solución en la adsorción de PRT sobre Bagazo, Zuro y Carbón activo.

Figura 5.21 Variación del porcentaje de eliminación del SMX sobre a) bagazo, b) zuro, en función de la concentración y temperatura.

Figura 5.22 Variación del porcentaje de eliminación del SMX sobre carbón V-plus en función de la temperatura.

Figura 5.23 Isoterma de adsorción de a) SMX, b) CPX, c) DCF y d) PRT sobre bagazo.

Figura 5.24 Isoterma de adsorción de a) SMX, b) CPX, c) DCF y d) PRT sobre zuro.

Figura 5.25 Isoterma de adsorción de a) SMX, b) CPX, c) DCF y d) PRT sobre carbón activo V-Plus.

Figura 5.26 Diagrama de Pareto de los efectos del sulfametoxazol sobre bagazo.

Figura 5.27 Diagrama de Pareto de los efectos de la ciprofloxacina sobre bagazo.

Figura 5.28 Diagrama de Pareto de los efectos del diclofenaco sobre bagazo.

Figura 5.29 Grafico de efectos principales para el SMX sobre bagazo.

Figura 5.30 Grafico de efectos principales para el CPX sobre bagazo.

Figura 5.31 Grafico de efectos principales para el DCF sobre bagazo.

Figura 5.32 Representación de los valores de la capacidad de adsorción predichos por los modelos obtenidos frente a los valores experimentales para el porcentaje concentración final a) SMX, b) CPX c) DCF sobre bagazo.

Figura 5.33 Diagrama de Pareto de los efectos del sulfametoxazol sobre zuro.

Figura 5.34 Diagrama de Pareto de los efectos de la ciprofloxacina sobre zuro.

Figura 5.35 Diagrama de Pareto de los efectos del diclofenaco sobre zuro.

Figura 5.36 Grafico de efectos principales para el SMX sobre zuro.

Figura 5.37 Grafico de efectos principales para la CPX sobre zuro.

Figura 5.38 Grafico de efectos principales para el DCF sobre zuro.

Figura 5.39 Representación de los valores de la capacidad de adsorción predichos por los modelos obtenidos frente a los valores experimentales para el porcentaje concentración final a) SMX, b) CPX c) DCF sobre zuro.

Figura 5.40 Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo primer orden en la adsorción de SMX, a) sobre Bagazo y Zuro, b) sobre carbón V-plus.

Figura 5.41 Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden en la adsorción de SMX a) sobre bagazo y zuro, b) sobre carbón V-plus.

Figura 5.42 Gráficos cinéticos de pseudo segundo orden para la adsorción de fármacos en a) bagazo, b) zuro.

Figura 5.43 Gráficos cinéticos de pseudo segundo orden para la adsorción de fármacos en V-Plus.

Figura 5.44 Gráficos cinéticos de Weber y Morris para la adsorción de fármacos en bagazo.

Figura 5.45 Gráficos cinéticos de Weber y Morris para la adsorción de fármacos en zuro.

Figura 5.46 Gráficos cinéticos de Weber y Morris para la adsorción de fármacos en carbón V-plus.

Figura 5.47 Ajuste de Isotermas de adsorción al modelo de Langmuir a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz a 20 °C.

Figura 5.48 Ajuste de Isotermas de adsorción al modelo de Langmuir a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre carbón activo a 20 °C.

Figura 5.49 Ajuste de Isotermas de adsorción al modelo de Freundlich a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre bagazo y zuro a 20 °C.

Figura 5.50 Ajuste de Isotermas de adsorción al modelo de Freundlich de SMX, CPX y DCF sobre carbón activo a 20 °C.

Figura 5.51 Ajuste de Isotermas de adsorción al modelo de BET a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz a 20 °C.

Figura 5.52 Ajuste de Isotermas de adsorción al modelo de D-R a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz a 20 °C.

Figura 5.53 Ajuste de Isotermas de adsorción al modelo de D-R SMX, CPX y DCF sobre carbón activo a 20 °C.

Figura 5.54 Ajuste de Isotermas de adsorción de los fármacos a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre bagazo de caña de azúcar a 20 °C.

Figura 5.55 Ajuste de Isotermas de adsorción de los fármacos a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre zuro de maíz a 20 °C.

Figura 5.56 Ajuste de Isotermas de adsorción de los fármacos a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre Carbón V-plus a 20 °C.

Figura 5.57 Capacidad de adsorción normalizada por S_{BET} (mg/m^2).

Figura 5.58 a) Dosis de adsorbente de cada fármaco para obtener el máximo porcentaje de eliminación. b) Porcentaje eliminado con cada adsorbente c) Capacidad máxima de adsorción.

Figura 5.59 Capacidad de adsorción de los residuos: bagazo de caña y zuro. ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $\text{pH} = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm).

Figura 5.60 Variación de porcentaje de eliminación de la adsorción de fármacos en agua ultrapura y agua residual sobre bagazo.

Figura 5.61 Variación de porcentaje de eliminación de la adsorción de fármacos en agua ultrapura y agua residual sobre zuro.

Figura 5.62 Variación de porcentaje de eliminación de la adsorción de fármacos en agua ultrapura y agua residual sobre carbón V-plus.

Figura 5.63 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de fármacos en agua residual sobre bagazo.

Figura 5.64 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de fármacos en agua residual sobre zuro.

Figura 5.65 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de fármacos en agua residual sobre carbón V-plus.

Figura 5.66 Variación de la velocidad de adsorción en agua residual y agua ultrapura a) bagazo, b) zuro, c) carbón V-plus.

Figura 5.67 Isoterma de adsorción en agua residual de a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre bagazo.

Figura 5.68 Isoterma de adsorción en agua residual de a) SMX, b) CP y c) DCF sobre zuro.

Figura 5.69 Isoterma de adsorción en agua residual de a) SMX, b) CP sobre carbón V-plus.

Figura 6.1 Curvas de ruptura del SMX sobre bagazo a diferentes caudales.

Figura 6.2 Curvas de ruptura de la CPX sobre bagazo a diferentes caudales.

Figura 6.3 Curvas de ruptura del DCF sobre bagazo a diferentes caudales.

Figura 6.4 Curvas de ruptura del SMX sobre bagazo a diferentes alturas de lecho.

Figura 6.5 Curvas de ruptura de CPX sobre bagazo a diferentes alturas de lecho.

Figura 6.6 Curvas de ruptura de DCF sobre bagazo a diferentes alturas de lecho.

Figura 6.7 Relación entre altura del lecho y tiempo de servicio en la adsorción de SMX sobre bagazo.

Figura 6.8 Relación entre altura del lecho y tiempo de servicio en la adsorción de CPX sobre bagazo.

Figura 6.9 Relación entre altura del lecho y tiempo de servicio en la adsorción de DCF sobre bagazo.

Figura 6.10 Curvas de ruptura de SMX sobre bagazo a diferentes concentraciones.

Figura 6.11 Curvas de ruptura de CPX sobre bagazo a diferentes concentraciones.

Figura 6.12 Curvas de ruptura de DCF sobre bagazo a diferentes concentraciones.

Figura 6.13 Isotermas dinámicas del proceso de adsorción sobre bagazo de a) SMX, b) CPX y c) DCF.

Figura 6.14 Orden de influencia en el proceso de adsorción de los parámetros estudiados.

Figura 6.15 Capacidad de adsorción de los fármacos por el bagazo de caña de azúcar.

Figura 6.16 Ajuste de la curva de ruptura del SMX sobre bagazo al modelo de Thomas.

Figura 6.17 Ajuste de la curva de ruptura del CPX sobre bagazo al modelo de Thomas.

Figura 6.18 Ajuste de la curva de ruptura del DCF sobre bagazo al modelo de Thomas.

Figura 6.19 Ajuste de la curva de ruptura del SMX sobre bagazo al modelo de Bohart – Adams a diferentes caudales.

Figura 6.20 Ajuste de la curva de ruptura del SMX sobre bagazo al modelo de Bohart – Adams a diferentes alturas de lecho.

Figura 6.21 Ajuste de la curva de ruptura del CPX sobre bagazo al modelo de Bohart – Adams a diferentes caudales.

Figura 6.22 Ajuste de la curva de ruptura del SMX sobre bagazo al modelo de Yoon - Nelson a diferentes caudales.

Figura 6.23 Curva de ruptura de escaldo para la adsorción de CPX a la relación H/D = 5.3.

Figura 6.24 Curva de ruptura de escaldo para la adsorción de CPX a la relación H/D = 8.

Figura 6.25 Curva de ruptura de escaldo para la adsorción de CPX a la relación H/D = 9.3.

Figura 6.26 Relación entre altura del lecho y tiempo de servicio en la adsorción de CPX sobre bagazo en una columna de D = 2.2 cm.

Figura 6.27 Curva de ruptura de escaldo para la adsorción de CPX a la relación H/D = 5.3, velocidad lineal de 1.7 cm/min y D = 4.4 cm.

Figura 6.28 Curva de ruptura de escaldo para la adsorción de CPX a la relación H/D = 8, velocidad lineal de 1.7 cm/min a) D = 1.5 cm a D = 4.4 cm, d) D = 1.5 cm, D = 2.2 cm y D = 4.4 cm.

Figura 6.29 Curva de ruptura de escaldo para la adsorción de CPX a la relación H/D = 5.3, velocidad lineal de 5 cm/min y D = 4.4 cm.

Figura 6.30 Curva de ruptura de escaldo para la adsorción de CPX a la relación H/D = 8, velocidad lineal de 5 cm/min y D = 4.4 cm.

Figura 6.31 Curva de ruptura de escaldo para la adsorción de SMX a la relación H/D = 11, velocidad lineal de 1.13 cm/min y D = 2.2 cm.

Figura 6.32 Curva de ruptura de escaldo para la adsorción de SMX a la relación H/D = 16.6, velocidad lineal de 1.13 cm/min y D = 2.2 cm.

Figura 6.33 Curva de ruptura de escaldo para la adsorción de SMX a la relación H/D = 22, velocidad lineal de 1.13 cm/min y D = 2.2 cm.

Figura 6.34 Relación entre altura del lecho y tiempo de servicio en la adsorción de SMX sobre bagazo en una columna de D = 2.2 cm.

Figura 6.35 Curva de ruptura de escaldo para la adsorción de SMX a la relación H/D = 11, velocidad lineal de 1.13 cm/min y D = 4.4 cm.

Figura 6.36 Curva de ruptura de escaldo para la adsorción de SMX a la relación H/D = 11, velocidad lineal de 3.28 cm/min y D = 4.4 cm.

Figura 6.37 Curvas de ruptura de CPX sobre bagazo con el cambio de matriz. ($Q = 3 \text{ mL/min}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $0.4 < \Phi < 0.8 \text{ mm}$, $\text{pH}=7$).

Figura 6.38 Curvas de ruptura de SMX sobre bagazo con el cambio de matriz. ($Q = 2 \text{ mL/min}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $0.4 < \Phi < 0.8 \text{ mm}$, $\text{pH}=7$).

Relación de Tablas

Tabla 2.1 Principales formas de gestión de los restos vegetales de cosecha y de restos de poda.

Tabla 2.2 Características la adsorción física y química.

Tabla 3.1 Características de V-Plus carbón activo en polvo.

Tabla 3.2. Tamaño de partículas tras el proceso de tamizado.

Tabla 3.3. Propiedades físicas y químicas.

Tabla 3.4 Propiedades físicas y químicas del diclofenaco.

Tabla 3.5 Propiedades físicas y químicas del paracetamol.

Tabla 3.6. Propiedades físicas y químicas de la ciprofloxacina.

Tabla 3.7 Parámetros determinados en las aguas residuales de la plata de tratamiento de Ucubamba.

Tabla 3.8. Referencias del uso de la espectroscopía UV-VIS para la determinación de fármacos en solución acuosa en el estudio de procesos de adsorción.

Tabla 3.9. Longitud de onda empleadas en este trabajo, para cada fármaco a diferentes pH, y concentraciones.

Tabla 3.10. Límite de detección y cuantificación de la metodología analítica para cada fármaco.

Tabla 3.11. Resultados de la prueba t de dos colas para el cálculo de la veracidad.

Tabla 3.12. Resultados de las pruebas de repetibilidad.

Tabla 3.13. Resultados de las pruebas de reproducibilidad.

Tabla 3.14. Condiciones generales de operación del proceso de adsorción en discontinuo para el estudio de variables.

Tabla 3.15 Factores y niveles del diseño factorial.

Tabla 3.16 Matriz del diseño experimental.

Tabla 3.17 Parámetros de diseño para el escalado.

Tabla 4.1 Distribución de tamaños de las partículas de bagazo y zuro posterior a trituración.

Tabla 4.2 Características de la superficie de los adsorbentes estudiados.

Tabla 4.3. Análisis elemental de los adsorbentes utilizados.

Tabla 4.4 Contenido de fluoruros, cloruros y sulfatos de los adsorbentes estudiados.

Tabla 4.5. Contenido de metales de los adsorbentes estudiados.

Tabla 4.6. Análisis inmediato de los adsorbentes estudiados.

Tabla 4.7 Frecuencias de absorción de los grupos funcionales de los adsorbentes.

Tabla 4.8. Composición lignocelulósica de los residuos estudiados.

Tabla 5.1 Porcentajes de eliminación y capacidad de adsorción alcanzados con las dosis seleccionadas para el estudio.

Tabla 5.2 Condiciones de operación, porcentajes de eliminación y capacidades de adsorción de varios adsorbentes.

Tabla 5.3 Datos de porcentajes de eliminación en función del tiempo sobre bagazo.

Tabla 5.4 Datos de porcentajes de eliminación en función del tiempo sobre zuro.

Tabla 5.5 Datos de porcentajes de eliminación en función del tiempo sobre carbón activo.

Tabla 5.6 Tiempo de equilibrio de varios adsorbentes utilizados para eliminar SMX, CPX, DCF y PRT.

Tabla 5.7 Respuestas observadas en diseño factorial para la adsorción de fármacos sobre bagazo.

Tabla 5.8 Ecuaciones del modelo para la adsorción de SMX, CPX y DCF sobre bagazo.

Tabla 5.9 Respuestas observadas en diseño factorial para la adsorción de fármacos sobre zuro.

Tabla 5.10 Ecuaciones del modelo para la adsorción de SMX, CPX y DCF sobre zuro

Tabla 5.11 Parámetros de los modelos cinéticos del modelo de pseudo primer orden.

Tabla 5.12 Parámetros de los modelos cinéticos del modelo de pseudo segundo orden.

Tabla 5.13 Parámetros de los modelos cinéticos del modelo de Weber y Morris.

Tabla 5.14 Valores del factor de adsorción inicial (R_i) basado en el modelo difusión intraparticular.

Tabla 5.15 Factor de adsorción inicial (R_i) para la adsorción de fármacos sobre los tres adsorbentes.

Tabla 5.15 Factor de adsorción inicial (R_i) para la adsorción de fármacos sobre los tres adsorbentes.

Tabla 5.17 Parámetros del modelo de Langmuir de la adsorción de los fármacos SMX, CPX y DCF usando carbón V-plus como adsorbentes.

Tabla 5.18 Parámetros del modelo de Freundlich de la adsorción de los fármacos SMX, CPX y DCF usando bagazo y zuro como adsorbentes.

Tabla 5.19 Parámetros del modelo de Freundlich de la adsorción de los fármacos SMX, CPX y DCF usando carbón V-plus como adsorbentes.

Tabla 5.20 Parámetros del modelo BET de la adsorción de SMX, CPX y DCF sobre bagazo, zuro y carbón V-plus.

Tabla 5.21 Parámetros del modelo de D-R de la adsorción de SMX, CPX y DCF usando bagazo, zuro y carbón V-plus.

Tabla 5.22 Parámetros termodinámicos para bagazo, zuro y carbón V-plus.

Tabla 5.23 Capacidad de adsorción de CPX, SMX y DCF de varios materiales adsorbentes.

Tabla 5.24 Datos de las variables del agua residual tratada y sus límites máximo permisible de descarga en Ecuador.

Tabla 5.25 Comparación de los porcentajes de eliminación y capacidad de adsorción de fármacos en función de la dosis de bagazo en agua residual y ultrapura.

Tabla 5.26 Comparación de los porcentajes de eliminación y capacidad de adsorción de fármacos en función de la dosis de zuro agua residual y ultrapura.

Tabla 5.27 Comparación de los porcentajes de eliminación y capacidad de adsorción de fármacos en función de la dosis de carbón V-plus en agua residual y ultrapura.

Tabla 5.28 Variación de los valores de carbono medido mediante UVA₂₅₄

Tabla 5.29 La valores de UV₂₅₄ en aguas residuales en presencia de compuestos farmacéuticos a 20°C, pH = 7.

Tabla 6.1 Caudales de entrada en columnas de lecho fijo para adsorción de contaminantes en diversos adsorbente.

Tabla 6.2 Condiciones experimentales para el estudio de la influencia del caudal en la adsorción de SMX y DCF sobre bagazo.

Tabla 6.3 Condiciones experimentales para el estudio de la influencia del caudal en la adsorción de CPX sobre bagazo.

Tabla 6.4 Parámetros de la influencia del caudal en la adsorción de SMX sobre bagazo con $H = 33$ cm.

Tabla 6.5 Parámetros de la influencia del caudal en la adsorción de CPX sobre bagazo con $H = 8$ cm.

Tabla 6.6 Parámetros de la influencia del caudal en la adsorción de DCF sobre bagazo con $H = 33$ cm.

Tabla 6.7 Condiciones experimentales para el estudio de la influencia de la altura del lecho en la adsorción de SMX sobre bagazo.

Tabla 6.8 Parámetros de la influencia de la altura del lecho en la adsorción de SMX sobre bagazo $Q = 2$ mL/min.

Tabla 6.9 Condiciones experimentales para el estudio de la influencia de la altura del lecho en la adsorción de CPX sobre bagazo.

Tabla 6.10 Parámetros de la influencia de la altura del lecho en la adsorción de CPX sobre bagazo $Q = 3$ mL/min.

Tabla 6.11 Condiciones experimentales para el estudio de la influencia de la altura del lecho en la adsorción de DCF sobre bagazo.

Tabla 6.12 Parámetros de la influencia de la altura del lecho en la adsorción de DCF sobre bagazo $Q = 2$ mL/min.

Tabla 6.13 Condiciones experimentales para el estudio de la influencia de la concentración de entrada la adsorción de SMX y DCF sobre bagazo.

Tabla 6.14 Condiciones experimentales para el estudio de la influencia de la concentración de entrada la adsorción de CPX sobre bagazo.

Tabla 6.15 Parámetros de la influencia de la concentración en la adsorción de SMX sobre bagazo $Q = 2$ mL/min.

Tabla 6.16 Parámetros de la influencia de la concentración en la adsorción de CPX sobre bagazo $Q = 3$ mL/min.

Tabla 6.17 Parámetros de la influencia de la concentración en la adsorción de DCF sobre bagazo Q = 2 mL/min.

Tabla 6.18 Parámetros del modelo de Thomas para la adsorción sobre bagazo de los fármacos SMX, CPX y DCF.

Tabla 6.19 Parámetros del modelo de Bohart – Adams para la adsorción sobre bagazo de los fármacos SMX, CPX y DCF.

Tabla 6.20 Parámetros del modelo de Yoon – Nelson para la adsorción sobre bagazo de los fármacos SMX, CPX y DCF.

Tabla 6.21 Parámetros de diseño para el escalado de la adsorción de CPX sobre bagazo a diámetro de columna de 2.2 cm.

Tabla 6.22 Parámetros del proceso de escalado de adsorción de CPX sobre bagazo a diferentes alturas y velocidad de 1.7 cm/min.

Tabla 6.23 Parámetros de diseño para el escalado de la adsorción de CPX sobre bagazo a diámetro de columna de 4.4 cm.

Tabla 6.24 Parámetros de adsorción de CPX sobre bagazo a diferentes alturas a escala de laboratorio y de laboratorio grande.

Tabla 6.25 Parámetros de diseño para el escalado de la adsorción de SMX sobre bagazo para columna de 2.2 cm.

Tabla 6.26 Parámetros del proceso de escalado de adsorción de SMX sobre bagazo a diferentes alturas y velocidad lineal de 1.13 cm/min.

Tabla 6.27 Parámetros de diseño para el escalado de la adsorción de SMX sobre bagazo a diámetro de columna de 4.4 cm.

Tabla 6.28 Parámetros del proceso de escalado de adsorción de SMX sobre bagazo a diferentes alturas.

Tabla 6.29 Condiciones experimentales para el estudio del cambio de matriz en la adsorción de la CPX sobre bagazo.

Tabla 6.30 Condiciones experimentales para el estudio del cambio de matriz en la adsorción de SMX sobre bagazo.

Tabla 6.31 Parámetros de la influencia del cambio de matriz en la adsorción de CPX sobre bagazo.

Tabla 6.32 Parámetros de la influencia del cambio de matriz en la adsorción de SMX sobre bagazo.

Glosario

A	Área de la columna.
BET	Brunauer, Emmett y Teller.
BV	Volumen de influente tratado por volumen de lecho.
C	Concentración de la solución de fármacos.
C_{BET}	Constante de equilibrio del modelo BET.
CF	Concentración calculada en el diseño experimental
C_e	Concentración en el equilibrio.
C_o	Concentración inicial (de entrada) de la solución de fármacos.
CPX	Ciprofloxacina.
C_s	Concentración de saturación de la monocapa de adsorción según el modelo BET.
d	Densidad del lecho.
D	Diámetro de la columna.
D – R	Dubinin – Radushkevich.
DCF	Diclofenaco.
d_p	Diámetro de las partículas.
E	Energía de adsorción media.
FLU	Fracción de lecho utilizado.
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.
H	Altura del lecho fijo en la columna de adsorción.
K_1	Constante del modelo de pseudo primer orden.
K_2	Constante del modelo de pseudo segundo orden.
K_{ad}	Coeficiente de actividad del modelo de Dubinin – Radushkevich.
K_{BA}	Constante de velocidad de Bohart–Adams.
K_d	Constante del modelo de Weber y Morris.
K_e	Constante de equilibrio termodinámico.
K_F	Constante del modelo de Freundlich.
K_L	Constante del modelo de Langmuir.
K_T	Constante del modelo de Thomas
K_{YN}	Constante del modelo de Yoon-Nelson.
LOD	Límite de detección.
LOQ	Límite de cuantificación.
m_a	Masa de agua retenida en la columna.
MPSD	Desviación estándar porcentual de Marquardt.
m_s	Masa de adsorbente.
n	Constante de intensidad relativa de adsorción del modelo de Freundlich.
N_0	Capacidad de adsorción del lecho por unidad de volumen de lecho del modelo de Bohart – Adams.

PCC	Punto de carga cero.
PRT	Paracetamol.
q	Capacidad de adsorción.
Q	Caudal volumétrico.
q_d	Máxima capacidad de adsorción de modelo de Dubinin–Radushkevich.
q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio.
q_m	Capacidad máxima del modelo de Langmuir.
q_r	Capacidad de adsorción en el punto de ruptura.
q_s	Capacidad de adsorción en el punto de saturación.
q_s	Capacidad máxima adsorbida en la primera monocapa de adsorción según el modelo BET.
q_t	Capacidad de adsorción en el tiempo t .
q_T	Máxima concentración del soluto en fase sólida del modelo de Thomas.
r	Coeficiente de correlación.
R_g	Constante de los gases (8.314 J/mol K).
S_{BET}	Area de superficie específica de BET.
SMX	Sulfametoxazol.
T	Temperatura de la solución.
t_r	Tiempo necesario para llegar al punto de ruptura.
t_s	Tiempo necesario para llegar al punto de saturación.
u	Velocidad lineal.
V	Volumen de la solución de fármaco.
V_a	Volumen de adsorbente en el lecho.
V_c	Volumen del lecho.
V_r	Volumen de influente tratado hasta el punto de ruptura
V_s	Volumen ocupado por el sólido adsorbente.
ΔG°	Energía libre.
ΔH°	Entalpía de adsorción.
ΔS°	Entropía.
ξ	Porosidad del lecho.
τ	Tiempo necesario para alcanzar la concentración media según el modelo de Yoon – Nelson.
ϵ	Potencial de Polanyi.
λ	Longitud de onda.
T	Tiempo que la solución de fármaco está en contacto con el lecho de adsorbente.
ZTM	Zona de transferencia de masa.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación y objetivos

En las últimas décadas se ha constatado la presencia de contaminantes emergentes, especialmente de fármacos de uso humano y veterinario en las aguas naturales, debido principalmente a su utilización masiva, su alto grado de persistencia y a que los tratamientos empleados en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) no son eficientes para eliminarlos y, en consecuencia, se incorporan a los cauces de agua receptores de los mismos.

Debido a su recurrencia y su importancia sobre la ecotoxicología para el ambiente, la Directiva de la Unión Europea ha establecido una lista de observación de sustancias que pueden suponer un riesgo significativo para el medio acuático o a través de este (Decisión de la UE, 2018/940 de 5 de junio de 2018). Se trata de sustancias con una posible peligrosidad asociada que se utilizan en los Estados miembros y que se vierten sistemáticamente en el medio acuático, considerados como contaminantes emergentes; sin embargo, otros muchos de similares características nunca o rara vez son objeto de seguimiento.

Por estos motivos diversos estudios se han y se están desarrollando en la búsqueda de procesos y técnicas para eliminarlos del medio acuoso (Ramírez-Malule et al. 2020; Silva et al. 2018). Principalmente, se buscan tratamientos eficientes, económicos y amigables con el medio ambiente.

Varios estudios proponen la adsorción como uno de los procesos más prometedores debido a su facilidad de uso y reducidos requerimientos de energía. Materiales carbonosos, micromateriales y nanomateriales de

alta superficie específica se han desarrollado como adsorbentes con esta finalidad, mostrando ser eficientes en la eliminación de fármacos y otros microcontaminantes pero, sin embargo, generalmente su preparación involucra procesos físicos y químicos que suelen ser costosos y no respetuosos con el medio ambiente, lo que en muchos casos limita su uso a escala real, sobre todo en países en desarrollo (Silva et al. 2018). Adsorbentes de bajo coste como los residuos agrícolas o agroindustriales pueden ser una alternativa económica y ambientalmente viable que además permite la valorización de estos subproductos contribuyendo así a la economía circular (La apuesta por la economía circular en la Unión Europea | Plataforma de desarrollo territorial | FAO, 2020).

La economía circular aboga por la minimización de los desechos y el aprovechamiento al máximo de recursos, y sugiere que tanto la economía como el medio ambiente deben gestionarse como un proceso interrelacionado. Promueve principalmente la gestión y recuperación de residuos municipales, industriales y agroindustriales como materias primas secundarias. Varias de las características físicas, químicas y energéticas de los residuos agrícolas los convierten en componentes adecuados para diferentes procesos industriales, incluidos procesos de descontaminación ambiental.

En este marco, y sabiendo que la innovación es una de las claves para descubrir soluciones a desafíos económicos y medioambientales, la finalidad de esta Tesis Doctoral es estudiar la posible valorización de residuos agroindustriales como material adsorbente para el tratamiento de aguas contaminadas con fármacos.

Así mismo, también tiene como finalidad, contribuir a la consecución de los Objetivos de Desarrollo Sostenible aprobados por las Naciones

Unidas en el 2015, muy especialmente los objetivos 6, 8 y 12 (Nations, 2020); aunque se podría relacionar con otros objetivos que también promueven el desarrollo sostenible, relacionados con la minimización de residuos, el crecimiento económico y la protección ambiental.

- *ODS 6: Garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos. El agua libre de impurezas es esencial para la vida, sin embargo, la escasez, la mala calidad del agua y el saneamiento inadecuado repercuten en la salud de la población y la seguridad alimentaria.*
- *ODS 8: Promover el crecimiento económico sostenido, inclusivo y sostenible, el empleo pleno y productivo y el trabajo decente para todos. Para conseguir un desarrollo económico sostenible, las sociedades deberán crear las condiciones necesarias para que las personas tengan la oportunidad de trabajar, estimulando la economía y la protección ambiental.*
- *ODS 12: Producción y consumo responsable. La gestión eficiente de los recursos naturales y la forma en la que se eliminan los desechos y se tratan los contaminantes son vitales para lograr este objetivo. Es importante instar a las industrias a reducir y reciclar los desechos. El consumo y la producción sostenibles también pueden contribuir de manera sustancial a la mitigación de la pobreza y a la transición hacia economías verdes y con bajas emisiones de carbono.*

Además, este trabajo de investigación se realiza en colaboración entre el Centro de Estudios Ambientales de la Universidad de Cuenca, en Ecuador y el Grupo de Investigación Agua y Salud Ambiental de la

Universidad de Zaragoza, en España, contribuyendo en consecuencia al desarrollo del ODS 17 (Alianza para lograr los objetivos), por el que se establece que los objetivos de Desarrollo Sostenible solo se pueden lograr con el compromiso de alianzas y cooperación entre países.

En este trabajo de investigación se plantea como objetivo general la valorización de dos residuos agroindustriales generados en grandes cantidades en Ecuador y en otros países de Latinoamérica, como son el bagazo de caña de azúcar y el zuro de maíz, a través de su utilización como adsorbentes para la eliminación en aguas de fármacos de uso común. Los resultados se comparan con la adsorción con un carbón activo comercial, habitualmente utilizado con ese fin.

Este objetivo general se apoya en los siguientes objetivos específicos:

1. Preparación de los residuos agroindustriales o biorresiduos (bagazo de caña de azúcar y el zuro de maíz) y determinación de parámetros físicos y químicos influyentes en el proceso de adsorción: superficie específica, volumen y distribución de poros, presencia de grupos activos, cantidades de lignina, celulosa y hemicelulosa y punto de carga cero.
2. Investigación de la aplicación de dichos materiales en la adsorción de sulfametoxazol, ciprofloxacina, diclofenaco y paracetamol en procesos en discontinuo, analizando la influencia de varios parámetros operacionales sobre la capacidad de adsorción, lo que permite establecer los factores significativos del proceso. Se evalúa la influencia de: cantidad de adsorbente, tiempo de contacto, tamaño de partícula, velocidad de agitación, pH, temperatura, concentración de la solución.

3. Comparación de los resultados obtenidos utilizando los biorresiduos con los obtenidos a través de un carbón activo comercial.
4. Estudio de la cinética y el equilibrio del proceso de adsorción de los fármacos sobre los biorresiduos y el carbón activo. Modelado de los datos experimentales utilizando las principales ecuaciones que describen la cinética y el equilibrio de la adsorción.
5. Evaluación de la influencia de las variables más significativas mediante diseño factorial, que permita establecer un modelo matemático que describa el proceso.
6. Estudio de la influencia de una matriz acuosa real en el proceso de adsorción, en todos los casos.
7. Investigación a escala de laboratorio de la aplicación de dichos materiales en la adsorción de sulfametoxazol, ciprofloxacinay y diclofenaco en procesos en continuo (columnas de lecho fijo), analizando la influencia de varios parámetros operacionales sobre la capacidad de adsorción, como son el caudal de entrada, la altura del lecho y la concentración de la solución.
8. Análisis del posible escalado del proceso en continuo, aumentando el tamaño de la columna utilizada. Determinación de su capacidad de adsorción en función del tamaño.
9. Propuesta de futuras líneas de investigación.

La memoria de esta tesis doctoral se estructura en 7 capítulos:

- Capítulo 1 Introducción y objetivos.
- El capítulo 2 presenta los fundamentos teóricos, relacionados con el proceso de adsorción, la problemática asociada a la presencia de fármacos en aguas y las tecnologías para su eliminación, así como sobre los modelos actuales de gestión de residuos agroindustriales.
- En el capítulo 3 se especifican los materiales y la metodología utilizada tanto en la caracterización de los materiales como en los ensayos de adsorción de fármacos realizados. Además, se describen los modelos matemáticos empleados en el ajuste de los datos experimentales y las herramientas para el análisis de los resultados.
- El capítulo 4 muestra los resultados de la caracterización física y química de los materiales utilizados como adsorbentes: residuos de bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz, así como del carbón activo comercial.
- En el capítulo 5 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción en procesos de discontinuo de sulfametoxazol, ciprofloxacina, diclofenaco y paracetamol, utilizando bagazo de caña, zuro de maíz y carbón activo comercial; se incluye el ajuste de los datos experimentales a los modelos matemáticos descritos en la metodología, su análisis y la discusión de los resultados obtenidos.

- El capítulo 6 presenta los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción en procesos en continuo (lecho fijo) de sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco, utilizando bagazo de caña de azúcar; el ajuste de las curvas de ruptura a los modelos matemáticos seleccionados, su análisis y discusión de los resultados obtenidos. Además, se incluye el estudio de escalado del proceso de adsorción sobre bagazo de caña de azúcar, utilizando como adsorbatos ciprofloxacina y sulfametoxazol.
- El capítulo 7, contiene las principales conclusiones del trabajo y líneas futuras de investigación.

El trabajo realizado durante esta tesis doctoral ha sido presentado en diversos congresos científicos, así como los principales resultados publicados en revistas de prestigio internacional, incluidas en el Journal Citation Index (JCR-SCI). En concreto, las que se relacionan a continuación:

Artículos JCR (se incluye una copia en el Anexo):

- Peñafiel, M. E., Matesanz, J. M., Vanegas, E., Bermejo, D., Mosteo, R., & Ormad, M. P. (2020). Comparative adsorption of ciprofloxacin on sugarcane bagasse from Ecuador and on commercial powdered activated carbon. *Science of The Total Environment*, 750, 141498.

- Peñafiel, M. E., Matesanz, J. M., Vanegas, E., Bermejo, D., & Ormad, M. P. (2020). Corncobs as a potentially low-cost biosorbent for sulfamethoxazole removal from aqueous solution. *Separation Science and Technology*, 55(17), 3060-3071.
- Peñafiel, M. E., Vanegas, E., Bermejo, D., Matesanz, J. M., & Ormad, M. P. (2019). Organic residues as adsorbent for the removal of ciprofloxacin from aqueous solution. *Hyperfine Interactions*, 240(1), 1.

Comunicaciones en congresos:

- “Biosorción de fármacos en medio acuoso”. 1er Congreso Internacional de Química. Riobamba, Ecuador 2018.
- “Adsorción de sulfametoxazol sobre Bagazo de Caña de Azúcar: proceso en batch y lecho fijo”. 1er Congreso Internacional de Química. Riobamba, Ecuador 2018.
- “Vegetables Residues as Adsorbent for Removal Ciprofloxacin from Aqueous Solution”. XVI Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (LACAME 2018). Santiago de Chile, Chile 2018.
- “Eliminación de ciprofloxacina en medio acuoso por adsorción sobre bagazo de caña de azúcar”. 1º Simposio Presencia y Eliminación de Microcontaminantes en agua. Santiago de Compostela, España 2019.

- “Eliminación de fármacos de uso común en medio acuoso por adsorción sobre bagazo de caña de azúcar en modo batch”. XXXVI Jornadas Nacionales de Ingeniería Química. Zaragoza, España 2019.
- “Ensayos de eliminación de diclofenaco y paracetamol en agua usando como adsorbentes residuos agrícolas”. XIV Congreso Nacional de Tratamiento de Aguas. Sevilla, España 2021 (pendiente de presentar).

1.2 Referencias

Fao.org. 2020. La Apuesta Por La Economía Circular En La Unión Europea | Plataforma De Desarrollo Territorial | FAO. [online] Available at: <<http://www.fao.org/in-action/territorios-inteligentes/articulos/experiencias-territoriales/detalle/es/c/288758/>> [Accessed 24 November 2020].

Nations, U., 2020. Naciones Unidas | Paz, Dignidad E Igualdad
En Un Planeta Sano. [online] United Nations. Available at: <<https://www.un.org/es/>> [Accessed 24 November 2020].

Ramírez-Malule, H., Quiñones-Murillo, D. H., & Manotas-Duque, D. (2020). Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. *Emerging Contaminants*, 6, 179-193.

Silva, C. P., Jaria, G., Otero, M., Esteves, V. I., & Calisto, V. (2018). Waste-based alternative adsorbents for the remediation of pharmaceutical contaminated waters: Has a step forward already been taken? *Bioresource technology*, 250, 888-901.

2. ANTECEDENTES

2.1 Contaminantes emergentes

2.1.1 Definición y origen

La creación de nuevos productos que mejoran el estilo y la calidad de vida de los seres humanos ha sido uno de los grandes avances del último siglo, pero como consecuencia de ello, nuestro entorno se ha visto altamente deteriorado por la presencia de multitud de nuevas sustancias químicas potencialmente peligrosas. Algunos de estos contaminantes que todavía no están regulados, han llamado especialmente la atención de agencias gubernamentales, ambientales, universidades, investigadores y diversas organizaciones como la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (EPA) y la Agencia Europea para el Medio Ambiente (AEMA), por el posible riesgo para la salud y medio ambiente que pueden llevar asociados.

En su mayoría, estos han sido denominados como “contaminantes emergentes”, término, que se le atribuye a Rachel Carson en su libro Primavera Silenciosa de 1962, y que hoy en día ha sido utilizado para referirse a compuestos de diferente origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no había sido considerada significativa en términos de distribución o concentración, por lo que habían pasado inadvertidos o no habían sido considerados como tales.

Varias definiciones de contaminantes emergentes han sido propuestas por diversos grupos que han enfocado en ellos, su estudio en los últimos años (Bell 2019):

- Un contaminante puede ser emergente porque se ha descubierto una nueva fuente de origen, se ha desarrollado un nuevo método de detección o una nueva tecnología de tratamiento (Mancomunidad de Australia, 2017).
- Un contaminante emergente es un compuesto químico o un material caracterizado por una amenaza percibida, potencial o real para la salud humana o el medio ambiente o por la falta de un estándar de salud publicado (USEPA, 2016).
- Los contaminantes de preocupación emergente son los productos químicos que comúnmente no se controlan o regulan en materia ambiental (USGS, 2014).
- Las sustancias ambientales emergentes no son necesariamente sustancias químicas nuevas. Son sustancias que a menudo han estado presentes en el medio ambiente desde hace mucho tiempo, pero cuya presencia y significado solo ahora se están dilucidando (NORMAN, 2012).
- Los contaminantes emergentes son compuestos que antes no se consideraban ni se sabía que eran importantes para las aguas subterráneas y que ahora se están detectando ampliamente (Servicio geológico británico, 2011).

En cualquier caso, se definen como compuestos que pueden ser dañinos para los humanos y el ambiente, por lo que debe estudiarse la posibilidad de su regulación y de proponer sistemas para eliminarlos del medio ambiente.

Aunque la preocupación, especialmente en el agua, de estos contaminantes comenzó en al final de años 60, la investigación sobre su presencia y eliminación del medio ha sido intensa en los últimos años, lo que ha producido un aumento significativo de publicaciones sobre el tema. Ramírez-Malule et al. (2020) indican que el número de artículos sobre el tema de los contaminantes emergentes ha pasado de aproximadamente 400 en el año 2014 a casi 1000 publicaciones indexadas en el 2019.

La evidencia de su presencia en el medio y de los potenciales riesgos asociados, hizo que algunos de estos contaminantes hayan sido incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el agua de la Unión Europea en el 2015, Decisión de Ejecución 2015/495/UE, (Carvalho et al. 2015; Diario Oficial de la Unión Europea 2015; Eljarrat y Barceló 2003). En el 2018 se publica una nueva lista de sustancias prioritaria mediante la Decisión de Ejecución 2018/840/UE, entre las que se encuentran el diclofenaco, 2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol, oxadiazón, eltrialato, estrona, metiocarb, metaflumizona, 17-alfa-etinilestradiol, amoxicilina, y ciprofloxacina.

Los contaminantes emergentes incluyen una amplia lista de productos, fundamentalmente de carácter orgánico, entre los que pueden encontrarse compuestos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, tensoactivos, disruptores endocrinos, drogas de abuso, aditivos de combustibles, plaguicidas, retardantes de llama, policlorobifenilos (PCBs), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), compuestos

perfluorados, dioxinas, hormonas y otras (Barceló 2003; Bilal et al. 2019; Daughton 2004; Eljarrat y Barceló 2003; Pal et al. 2014).

Como se ha indicado, la presencia de estos contaminantes en el agua ha demostrado en diversos estudios realizados tanto en aguas residuales, potables y naturales (Anumol et al. 2016; Bueno et al. 2012; Felis et al. 2020; Tran et al. 2018; Voloshenko-Rossin et al. 2015; Wilkinson et al. 2017). Las concentraciones en el medio varían ampliamente entre las diversas regiones y ecosistemas estudiados, pudiendo deberse a variaciones espaciales y temporales en su uso, la climatología (especialmente la pluviométrica), los métodos de muestreo utilizados, el efecto de dilución y la posible degradación dentro del propio cuerpo del agua (Bilal et al. 2019; Petrie et al. 2015). A pesar de las bajas concentraciones en las que se encuentran estos contaminantes, la preocupación se debe a su presencia prácticamente crónica en los cursos de agua a consecuencia de su elevando y continuo consumo. Productos de uso doméstico como cremas cosméticas, champús, jabones, pastas dentales, fármacos y otros son ampliamente utilizados y que se descargan al sistema de alcantarillado diariamente.

La persistencia en el ambiente, debida a su baja degradación fotoquímica y biológica, y la nociva actividad sobre los seres vivos ha sido informada en varios trabajos. Da Silva y Da Souza (2019) demuestran la toxicidad de varios contaminantes emergentes sobre la biota marina, aunque, los efectos toxicológicos a largo plazo aún no han sido demostrados en la mayoría de los casos (Bilal et al. 2019; Ramírez-Malule et al. 2020; Sharma et al. 2019; Naidu et al. 2016).

Aunque existe una variedad de fuentes y rutas de generación de contaminantes emergentes, el principal origen de estos contaminantes en

el ambiente son los vertidos de aguas residuales urbanas, que recogen las aguas domésticas, hospitales, comercios, servicios y en algunos casos, también las procedentes del sector ganadero (Ashton et al. 2004; Nikolaou et al. 2007). A pesar de que, en la mayoría de los casos, estas aguas son sometidas a tratamiento, las actuales EDARs convencionales no tienen capacidad para eliminar este tipo de contaminantes, saliendo por los efluentes de la planta y alcanzando finalmente las aguas de los cauces y otros medios receptores acuáticos (Bueno et al. 2012; Gracia-Lor et al. 2012; Voloshenko-Rossin et al. 2015; Yang et al. 2011). Las propiedades físicas y químicas, como su polaridad y solubilidad en el agua, afectan en gran medida el destino y transporte de los contaminantes emergentes.

2.1.2 Clasificación

Generalmente los contaminantes emergentes se clasifican en función del uso que origina su presencia en el medio. Así, los más comunes son plaguicidas, agentes tensoactivos, productos para el cuidado personal, aditivos alimentarios, retardantes de llama, productos farmacéuticos y otros compuestos orgánicos que se encuentran en la corriente de aguas residuales generada por actividades humanas (Figura 2.1).

2.1.2.1 Plaguicidas

Son sustancias destinadas a prevenir, mitigar, disminuir o repeler las plagas u organismos vivos de los cultivos, por lo que se usan

especialmente en la agricultura industrial y a pequeña escala. Su fabricación y uso extendido ha provocado muchísimos problemas ambientales, por su elevada toxicidad y persistencia. Los plaguicidas llegan al suelo y son arrastrados por el agua de riego o la lluvia, llegando a las aguas superficiales y subterráneas.

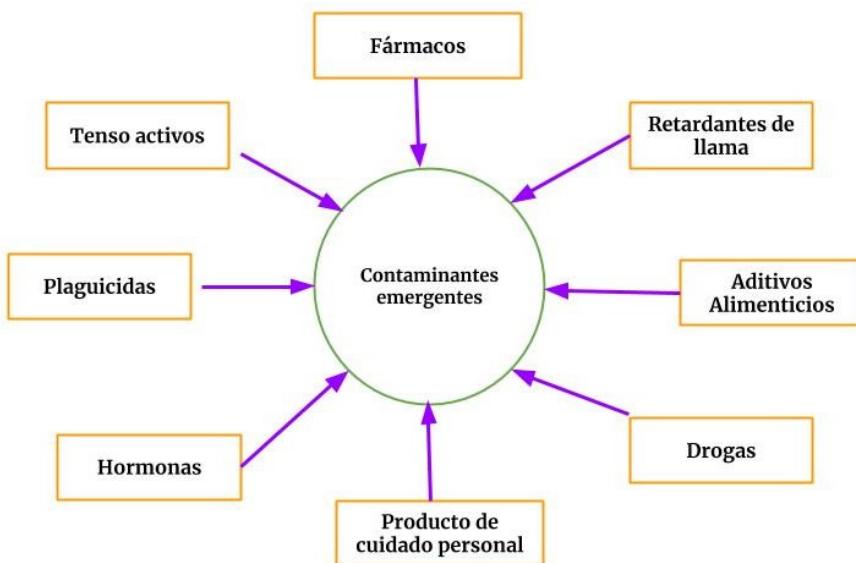


Figura 2.1 Tipos de contaminantes emergentes

2.1.2.2 Agentes tensoactivos

Son productos que se usan como dispersantes, emulsificantes, agentes espumantes y como detergentes. Existen dos grupos de agentes tensoactivos: los aromáticos aniónicos de tipo sulfonato alquilbenceno lineal (LAS) y no aniónico de tipo alquilfenolpolietoxilado (APEO), siendo

estos últimos los más utilizados en la producción de detergentes, pinturas, resinas, pesticidas y lubricantes. El 80% de los de APEO son nonilfenolettoxilatos (NPE), utilizados para fabricar pesticidas, en forma de agentes humectantes o como dispersantes o emulsionantes, y se ha informado que el 37% de los NPE se liberan sin degradar (Pal et al. 2014). Jabones, líquidos para lavar platos, detergentes para la ropa y champús son los usos más comunes de los compuestos surfactantes.

2.1.2.3 Productos de cuidado personal

Los productos de cuidado personal incluyen desodorantes, fragancias, perfumes, maquillajes, repelentes de insectos y protectores solares, que son ampliamente usados formando parte de la vida cotidiana, por lo que son los más detectados en las aguas superficiales; además, se ha demostrado su potencial de bioacumulación (Fernández et al. 2013; Qi et al. 2018). La característica principal de estos productos es que se aplican externamente, por lo que son liberados al medio sin su metabolización.

2.1.2.4 Aditivos alimenticios

Los aditivos alimentarios más comunes que se han encontrado en las aguas son los edulcorantes, así como compuestos para la conservación de alimentos llamados parabenos. Desde la introducción de la sucralosa en 1998, estos y otros edulcorantes artificiales se han utilizado cada vez

más en los países desarrollados (Pal et al. 2014). Estos productos no han sido aún estudiados ampliamente.

2.1.2.5 Retardantes de llama

Los retardadores de llama son un amplio grupo de sustancias, la mayoría orgánicos bromados y clorados. Son utilizados para retardar o prevenir la combustión de una serie de productos como termostatos, textiles, termoplásticos, muebles y equipos electrónicos y evitar así la propagación de incendios. Aunque son de naturaleza hidrófoba, diversos estudios han demostrado su presencia regular en tejidos humanos y animales, sangre y leche (Ela et al. 2011).

2.1.2.6 Hormonas

Las hormonas pueden ser naturales o sintéticas. Los estrógenos, andrógenos y corticoides son las principales hormonas esteroides naturales. Además, existen hormonas sintéticas muy usadas como las píldoras anticonceptivas.

Tanto las hormonas naturales como sintéticas son excretadas por el cuerpo llegando a las aguas residuales y finalmente a las aguas naturales, ya que la mayoría de los contaminantes emergentes, estos no son eliminados eficazmente por las depuradoras.

2.1.2.7 Compuestos farmacéuticos

Por compuestos farmacéuticos o fármacos se conoce al principio activo presente en los medicamentos de uso humano y veterinarios, así como a los metabolitos que éstos pueden generar. Existen diferentes subgrupos de fármacos de acuerdo con su uso y modo de acción. Son productos complejos con distintas propiedades físicas y químicas y elevada polaridad, cuya presencia en el agua y suelo ha sido evidenciada en las últimas décadas, lo que se detalla en el apartado 2.2. de esta Memoria.

2.2 Control de la presencia de fármacos en aguas

2.2.1 Sustancias con mayor cronicidad

Los productos farmacéuticos han sido y son parte importante del desarrollo y supervivencia de la humanidad, gracias a ello se ha logrado prolongar y mejorar la calidad de vida del ser humano y de los animales. Tras la segunda guerra mundial, se comprendió la importancia de los medicamentos para la salud y el bienestar de las personas y animales, creándose grandes cadenas de investigación, producción y distribución de fármacos. En la actualidad existen fármacos para casi todas las enfermedades, problemas físicos e incluso psicológicos: vitaminas, antibióticos, hormonas, antinflamatorios, antihistamínicos, psicofármacos, bloqueadores e inductores enzimáticos y más. El uso de fármacos se ha convertido en una necesidad casi vital para el ser humano, por lo que la industria farmacéutica se ha convertido en uno de

los sectores empresariales más rentables; cada año salen al mercado nuevos fármacos y miles se encuentran en fase de desarrollo.

Entre los tipos de fármacos más utilizados están: antiinflamatorios, analgésicos, antibióticos, reguladores de lípidos, hormonas, esteroides, diuréticos, antidepresivos y tranquilizantes.

En 2010, en Europa, países como España con 47 millones de habitantes consumió 1065, 218 y 17 Tn/año de paracetamol, ibuprofeno y diclofenaco, respectivamente. Alemania tuvo un consumo de 78.5 Tn/año de diclofenaco, mientras Francia con 64 millones de habitantes consumió 3300 Tn/año de paracetamol y 23 Tn de diclofenaco (Figura 2.2). En estos países, el consumo de amoxicilina es aproximadamente 4.5 Tn /año por cada millón de habitantes (Wilkinson et al. 2017).

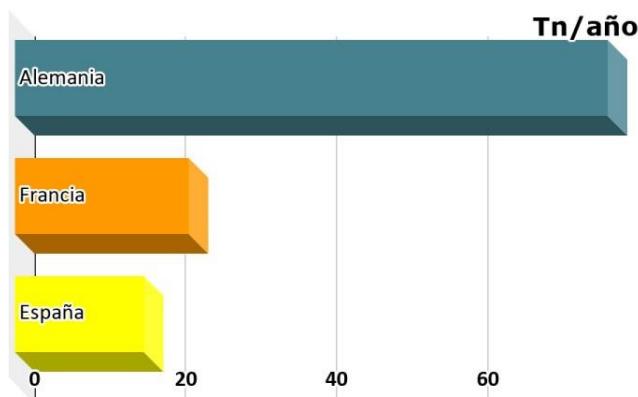


Figura 2.2 Consumo de diclofenaco en países de Europa

En Latinoamérica, en países como Brasil, México, Argentina, Ecuador y Colombia, el diclofenaco es el analgésico de mayor consumo y el de mayor presencia en las aguas residuales (Peña-Guzmán et al. 2019). En Ecuador, según el Ministerio de Salud Pública, el diclofenaco es el fármaco de mayor consumo; en el 2015 se invirtió alrededor de 14.5 millones de dólares en este fármaco para 16 millones de habitantes.

Debido a su extendido uso, los productos farmacéuticos son los contaminantes emergentes de mayor preocupación, en especial durante la última década, aunque su presencia en el agua ya fue evidenciada en los años 70. La presencia de los fármacos en agua naturales, residuales y hasta de abastecimiento humano se ha evidenciado en numerosos estudios (Bilal et al. 2019; Petrie et al. 2015; Qi et al. 2018; Voloshenko-Rossin et al. 215). Las principales categorías de fármacos y los más de mayor presencia en el medio acuoso, se encuentran en la Figura 2.3.

Antibióticos	Analgesicos y Antiinflamatorios	Hormonas
Ciprofloxacina	Diclofenaco	17-B- estradiol
Sulfametoxazol	Ibuprofeno	17- α - etilen estradiol
Eritromicina	Paracetamol	Estrógenos
Amoxicilina	Naproxeno	

Figura 2.3 Lista de fármacos de mayor presencia en efluentes de depuradoras (Gracia-Lor et al. 2012; Nikolaou et al. 2007; K'oreje et al. 2018; Peña-Guzmán et al. 2019; Wilkinson et al. 2017).

Entre los antibióticos de mayor presencia en las aguas residuales y superficiales están la ciprofloxacina, sulfametoxazol, amoxicilina y azitromicina, mientras que los analgésicos más comunes son el diclofenaco, paracetamol e ibuprofeno (Bueno et al. 2012; Gracia-Lor et al. 2012; Hamza et al. 2016; Nikolaou et al. 2007; Song et al. 2016).

Dentro de los considerados de uso común, los fármacos empleados en esta tesis doctoral son el sulfametoxazol, ciprofloxacina, diclofenaco y paracetamol. A continuación, se realiza una descripción de cada uno.

Ciprofloxacina

La ciprofloxacina es un antibiótico fluoroquinolónico sintético de amplio espectro, más activo contra las bacterias Gram negativas que las Gram positivas.

La ciprofloxacina se utiliza para el tratamiento de varias dolencias como: infecciones urinarias, cistitis aguda, prostatitis bacteriana crónica, infecciones del tracto respiratorio inferior, sinusitis aguda, infecciones de la piel, infecciones óseas y articulares, infecciones intraabdominales, diarrea infecciosa, fiebre tifoidea entre otros (Sigma Aldrich 2020a). Se presenta como un compuesto sólido, ligeramente soluble (en agua) y muy débilmente ácido (basado en su pK_a).

El alto consumo de ciprofloxacina ha hecho que este antibiótico sea uno de los fármacos más frecuentemente encontrados en las aguas residuales, con una tasa de eliminación en las plantas de tratamiento de aproximadamente 50 % (Bueno et al. 2012; Gracia-Lor et al. 2012;

Guerra et al. 2014; Wilkinson et al. 2017), además, su propagación en el medio ha hecho que se incluyera este antibiótico en la segunda lista de vigilancia de la Unión Europea (Decisión de la UE, 2018/940 de 5 de junio de 2018).

Sulfametoxazol

Es una sulfonamida que posee diversas actividades microbianas contra bacterias Gram positivas y Gram negativas (Wu et al. 2010).

El sulfametoxazol es indicado para el tratamiento de algunas afecciones como la infección de vías urinarias, otitis media aguda, bronquitis crónica debida a cepas sensibles de *Streptococcus pneumoniae* o *Haemophilus*, gastroenteritis, neumonía, diarrea por *E. Coli*, chancroide causado por *Hemophilus ducreyi*, infecciones endocervicales y uretrales causadas por *Chlamydia trachomatis*, conjuntivitis neonatal, meningitis, fiebre reumática asociada con infecciones estreptocócicas beta-hemolíticas del grupo A, toxoplasmosis, tracoma ocular, linfogranuloma venéreo. También es usado en veterinaria (Sigma Aldrich 2020c).

Este antibiótico es adsorbido por el intestino delgado y se apegá a las proteínas plasmáticas para ser distribuido. Su eliminación empieza a los 30 min tras ser ingerido, se excreta por la orina.

Los antimicrobianos sulfonamidos no son fácilmente biodegradables y persisten en los suelos y en las aguas residuales. El sulfametoxazol es uno de los fármacos, cuya presencia en el agua, se ha registrado en varios estudios (Anumol et al. 2016; Huang et al. 2011; Milić et al. 2013).

En el estudio realizado en los ríos San Pedro, Guayllabamba y Esmeraldas al norte de Ecuador se informa la presencia de contaminantes emergentes como la carbamazepina, sulfametoxazol, cafeína y otros a lo largo de estos ríos, así como en aguas tratadas para consumo (Voloshenko-Rossin et al., 2015).

Diclofenaco

El diclofenaco es un fármaco antiinflamatorio no esteroideo (AINE), que se prescribe en comprimidos orales o en gel tópico. El diclofenaco sódico es un inhibidor reversible y competitivo no selectivo de la ciclooxygenasa (COX), bloqueando posteriormente la conversión del ácido araquidónico en precursores de prostaglandinas. Esto conduce a una inhibición de la formación de prostaglandinas que están implicadas en dolor, inflamación y fiebre (Sigma Aldrich 2020b).

Este antiinflamatorio es el de mayor consumo en el mundo, especialmente por ser de venta libre (sin prescripción médica). En un informe de 2012 de "Fierce Pharma", el diclofenaco figuraba como la 12^a molécula genérica más vendida a nivel mundial y se encuentra en la lista de medicamentos emergente de 74 países, incluido la lista de observación de la Unión Europa 2018 y es, además, el más frecuentemente detectados en los efluentes de las plantas de tratamiento (Coimbra et al. 2016; Sui et al. 2015). Vieno y Sillanpää (2014) demuestran que el diclofenaco tiene baja degradabilidad y tasa de eliminación en las plantas de tratamiento.

Paracetamol

El paracetamol o acetaminofén es analgésico antifebril ampliamente usado sin necesidad de prescripción médica, recomendado para aliviar el dolor, el resfriado común, rinitis alérgica y otros. Inofensivo a dosis bajas, el acetaminofén tiene potencial hepatotóxico directo cuando se toma en altas dosis y puede causar lesión hepática aguda y muerte por insuficiencia hepática aguda (U.S. National Library of Medicine 2018).

Su presencia ha sido demostrada en la mayoría de los influentes de las plantas de tratamiento en concentraciones hasta de 92 mg/L, a pesar de que su eliminación del cuerpo es del 5% como fármaco inalterado (Guerra et al. 2014). Sin embargo, su degradabilidad y eliminación en las plantas de tratamiento es eficiente, logrando hasta un 90 y 100% de eliminación (Bueno et al. 2012).

2.2.2 Fuentes de entrada al ambiente

Los fármacos se encuentran en el medio ambiente en forma del principio activo original de los medicamentos de uso humano o veterinario, o como sus metabolitos. Estos llegan principalmente a las aguas por estas vías (Bilal et al. 2019; Lin, Yu, y Lin 2008):

- Como componentes de las excretas producidas tras el proceso de metabolización en personas y animales, y que se vierten a través de efluentes domésticos, hospitalares, ganaderos, etc. La mayoría de los fármacos no son metabolizados completamente en el cuerpo, lo que hace, en algunos casos, que una proporción

del compuesto original sea eliminado. Por ejemplo, aproximadamente el 50 % de la ciprofloxacina es excretado por los humanos sin metabolizarse (Patrolecco et al. 2018), el 20 % del sulfametoxazol es eliminado por la orina sin modificaciones (Göbel et al. 2005). Entre el 6 y 39 % del diclofenaco es excretado sin metabolización (Wilkinson et al. 2017). En general, se estima que entre el 30 y 90 % de los antibióticos se excretan del cuerpo como sustancias activas (Chen et al. 2006), eliminándose a través de las aguas residuales urbanas y alcanzando en muchas ocasiones el medio acuático receptor.

- La disposición final de residuos procedentes de la industria farmacéutica o de residuos domésticos de medicamentos no utilizados o caducados, que, por lixiviación con aguas de lluvia, puede terminar alcanzando las masas de agua naturales.
- Además, como consecuencia de la fabricación de estos, la industria farmacéutica genera efluentes con altas concentraciones de fármacos; por ejemplo, se han observado concentraciones de hasta 31 mg/L de ciprofloxacina en efluentes industriales (Larsson 2007).

Varias investigaciones han demostrado que las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas no son capaces de eliminar todos estos contaminantes, aunque algunos son parcialmente degradados. Por ejemplo, la eficiencia de eliminación del sulfametoxazol en las depuradoras puede llegar hasta el 50 % según el tratamiento aplicado, mientras que el diclofenaco es removido en promedio un 48 % siendo la diferente naturaleza y propiedades de los fármacos los que dificultan su

eliminación (Anumol et al. 2016; Behera et al. 2011; Bueno et al. 2012; Verlicchi et al. 2012).

En muchos casos, y en países menos desarrollados, las aguas residuales domésticas, hospitalarias e industriales son descargadas directamente al medio ambiente sin ser sometidas a ningún tratamiento, convirtiéndose en importantes vías de contaminación de aguas superficiales y subterráneas.

Ya en el ambiente, la distribución, degradación y toxicidad de cada fármaco, dependerá en gran medida de sus propiedades físicas y químicas y del tipo de medio en el que se encuentren.

2.2.3 Posibles efectos sobre el medio ambiente

Debido a la entrada continua y su presencia permanente en los cuerpos de agua, los fármacos han llegado a considerarse como “pseudopersistentes”, ya que como se ha indicado, fármacos como la ciprofloxacina, sulfametoazol, diclofenaco y otros han sido detectados entre en el 85 y 100% de los efluentes e influentes de las plantas de tratamiento en España, Taiwán, Reino Unido y en algunos países de Latinoamérica. El ciclo de vida de los fármacos en el ambiente se rige por los procesos biológicos y fisicoquímicos, propiedades del suelo y el agua y a condiciones climáticas (Carvalho y Santos 2016). También se han observado fenómeno de sinergia; así, la degradabilidad de los antibióticos sulfametoazol y ciprofloxacina baja cuando están presentes juntos en el agua, presumiblemente, debido a la inhibición de algunas poblaciones microbianas (Patrolecco et al. 2018).

La presencia de algunos fármacos en el medio ambiente, especialmente en el agua, ha demostrado interferir en los procesos bioquímicos y alterar la salud de los seres vivos, por ejemplo:

- El 17-etinilestradiol se considera bastante persistente en el medio y muestra actividad estrogénica en peces a 1 – 4 ng/L o inferior, lo cual unido, con la exposición a largo plazo, hace que tenga unos efectos toxicológicos importantes (Fent et al. 2006).
- Se presume que el diclofenaco fue el causante de la desaparición de los buitres blancos en la India y Pakistán (Oaks 2004).
- 0.32 mg/L de ibuprofeno y 2.24 mg/L de naproxeno y carbamazepina resultan tóxicos para la *Hidra attenuata* (cnidario) provocando cambios significativos en su morfología (Quinn et al. 2008).
- Fármacos como el diclofenaco y el ibuprofeno se bioacumulan en el plasma sanguíneo de peces alterando en el caso del primero, el funcionamiento de hígado y riñones y en consecuencia provocando un deterioro importante de la salud (Brown et al. 2007; Schwaiger et al. 2004).
- Compuestos como 17 α -etinilestradiol, el ácido acetilsalicílico y el bisfenol-A son tóxicos para crustáceos marinos y equinodermos (Da Silva y Da Souza 2019).
- 10 micro-contaminantes o contaminantes emergentes, entre ellos el diclofenaco fueron capaces de causar mortalidad en embriones de pez cebra (Shao et al. 2019).

La propagación de antibióticos en el medio ambiente es ahora un problema de salud mundial debido a la resistencia microbiana y su posible bioacumulación. Si bien el problema de la resistencia microbiana se atribuye en mayor parte al uso excesivo e inadecuado de antibióticos, la contaminación de los cuerpos de agua y el agua potable con este tipo de compuestos puede agravar más esta situación debido a la continua exposición (Khamash et al. 2018). Por otra parte, Sharma et al. (2019) advierten de los riesgos para la salud y el medio ambiente derivados por la exposición de mezclas de contaminantes emergentes.

Los efectos de los fármacos en el ambiente no son fácilmente predecibles en este momento. Es necesario realizar estudios ecotoxicológicos a largo plazo que permitan evaluar mejor el riesgo, pero sin duda, su presencia en el medio es una grave amenaza, que ha hecho que algunos fármacos y hormonas hayan sido incluido, como se ha mencionado, en la lista de observación de la Unión Europa (Felis et al. 2020).

2.2.4 Alternativas de tratamiento para su eliminación

Como ya se ha indicado, varias investigaciones han mostrado que las plantas de tratamiento convencionales no tienen capacidad para remover los fármacos. Sumado a ello, el aumento en el uso y la presencia persistente en el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de procesos y técnicas para eliminarlos. Bell et al. (2019) sugiere que ante la amenaza de los compuestos emergentes es necesario desarrollar técnicas y tratamientos que permitan asegurar la salud humana y ambiental.

Algunas de las tecnologías avanzadas para el tratamiento de aguas que se han desarrollado han mostrado ser eficientes para la eliminación de fármacos, a continuación, se nombran algunas de estas tecnologías.

Tecnología de membranas

Las membranas actúan como barreras para separar sólidos de líquidos usando generalmente presión hidrostática. Las membranas pueden ser producidas a partir de diferentes materiales, por lo que se puede conseguir membranas con diferentes propiedades, tamaños de poros, hidrofobicidad y otras características (Rodriguez-Narvaez et al. 2017). Generalmente, los procesos de membrana incluyen: microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y osmosis inversa.

Las membranas han sido utilizadas para la eliminación de varios contaminantes emergentes, en especial fármacos, produciendo permeados de alta calidad (Bilal et al. 2019; Ramírez-Malule et al. 2020; Verlicchi et al. 2012). Por ejemplo, Palacio y colaboradores (2018) probaron la ultrafiltración para eliminar ciprofloxacina del agua. Membranas de nanofiltración fueron usadas para eliminar sulfametoxazol (Wu et al. 2010). Dolar et al. (2012) eliminaron eficientemente varios fármacos utilizando membranas. Shariati et al. (2010) utilizaron un biorreactor de membrana para eliminar acetaminofén (paracetamol). Las membranas también han sido usadas como tratamientos complementarios combinándolos con tratamientos previos o post tratamientos (Peyravi, 2020; Secondes et al. 2014).

A pesar de la alta eficiencia de las membranas para la eliminación de fármacos en agua, estas presentan algunas desventajas como la necesidad de etapas adicionales para tratar los rechazos generados, así como el ensuciamiento de la membrana que produce perdida de eficiencia, necesitando limpiezas y procesos de regeneración (Ramírez-Malule et al. 2020; Verlicchi et al. 2012)). Los altos costos de operación por consumo energético y de preparación y limpieza de las membranas pueden limitar su uso en algunos casos.

Tratamientos biológicos

Varios procesos biológicos han sido probados para la eliminación y degradación de fármacos en agua. Lodos activos y filtros percoladores convierten rápidamente compuestos orgánicos en biomasa que luego se separa de la fase acuosa por sedimentación. Sin embargo, no todos los fármacos pueden convertirse en biomasa y, otros no lo hacen completamente como los esteroides y estrógenos (Bolong et al. 2009). Estudios sobre degradación biológica de fármacos muestran que los esquemas de tratamiento biológico en aguas residuales no son eficientes para degradar productos farmacéuticos, ya que solo 4 de los 35 fármacos analizados fueron eliminados en un 90 % (Joss et al. 2006; Shen et al. 2018).

La búsqueda de tratamientos biológicos continúa y han surgido algunas nuevas propuestas como sistemas bioelectroquímicos, que consiste en una oxidación biológica de los contaminantes orgánicos por bacterias que forman una biopelícula con transferencia simultánea de electrones (Rodriguez-Narvaez et al. 2017).

Tratamiento de precipitación química

Tratamiento que se consigue mediante procesos de coagulación, floculación y posterior sedimentación. Sin embargo, se ha encontrado una baja eficiencia de estos tratamientos en la eliminación de fármacos. El trabajo realizado por Westerhoff et al. (2005) mostró que la eliminación de 64 fármacos mediante coagulación –floculación con sulfato de aluminio y cloruro férrico fue deficiente, alcanzando solo un 25% de eliminación.

Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada utilizan agentes de oxidación como ozono, hidrógeno, peróxido, óxido de titanio, color, radiación UV, etc. Su combinación genera radicales hidroxilos, entidades con una elevada capacidad de oxidación. Su objetivo es romper la estructura de la molécula, disminuyendo así su actividad y haciéndolos más biodegradables.

La ozonización es uno de los procesos de oxidación más utilizados y ha logrado eficiencias significativas en la eliminación de fármacos. Procesos de ozonización y foto-procesos han sido probados para eliminar con éxito ciprofloxacina y sulfametoxazol (Hou et al. 2013; Vasconcelos et al. 2009). En procesos de oxidación ligera los más utilizados son los rayos UV/ H_2O_2 y el dióxido de titanio combinado con luz solar (Hamza et al. 2016). La eliminación de contaminantes emergentes como los antibióticos

en aguas residuales ha sido probada usando fotocatálisis con dióxido de titanio (Moles et al. 2020a; Moles et al. 2020b; Prieto-Rodriguez et al. 2012). Los procesos de oxidación avanzada son capaces de eliminar hasta el 98 % compuestos farmacéuticos incluyendo estrógenos naturales y sintéticos (Hamza et al. 2016), sin embargo, puede llegar a ser procesos económicamente costosos.

Procesos de adsorción

La adsorción es junto con la oxidación avanzada, una de las técnicas más probadas para eliminar compuestos farmacéuticos del agua, es un método de eliminación atractivo debido a su bajo consumo de energía y baja producción de compuestos secundarios. En el tratamiento del agua, la adsorción se ha mostrado como un proceso eficiente para la eliminación de múltiples solutos.

Hasta hoy, se ha realizado una extensa investigación sobre la adsorción de contaminantes emergentes, que ha buscado utilizar y desarrollar varios materiales adsorbentes con superficies y estructuras porosos específicas. Los materiales carbonosos son los adsorbentes más utilizados para eliminar fármacos, debido especialmente a su alta porosidad y elevada área de superficie específica. Los adsorbentes más utilizados son los carbones vegetales, biocarbones, nanotubos de carbón y el grafeno (De Franco et al. 2018; Carabineiro et al. 2012; Chen, Gao, y Li 2015; Darweesh y Ahmed 2017; Fei et al. 2016; Jauris et al. 2016; Li et al. 2014; Peyravi 2020; Tian et al. 2013). Las altas capacidades de adsorción han convertido a los carbones activados en los adsorbentes preferidos en los procesos de tratamiento de agua en los que se deben

eliminar las impurezas orgánicas. Benstoem et al. (2017), De Franco et al. (2018), Guedidi et al. (2013), ha demostrado la eficiencia de varios carbones activos en la eliminación de fármacos como el diclofenaco, ibuprofeno, sulfametoxazol, carbamazepina y otros.

El mercado mundial de carbón activo se valoró en 4700 millones de dólares en el 2015 y se prevé que alcance a los 8100 millones en 2021. En términos de volumen la producción de carbón activo fue de 2743.7 KT en 2015 y se proyecta llegar a 5424.9 KT, para 2021, de la cual, aproximadamente el 30% es utilizadas para tratamiento del agua, sin embargo, los usos en proceso de purificación de aire, eliminación de mercurio y color han impulsado el mercado mundial en los últimos años (Market, 2020).

Los nanotubos de carbono son nuevos materiales carbonosos que han llamado la atención en los últimos años por sus altas capacidades de adsorción. Los nanotubos son estructuras huecas formadas por capas de láminas de grafito. Estas láminas tienen superhidrofobicidad y un índice de Van der Waals muy grande, lo que conduce a un efecto hidrofóbico notablemente fuerte en la adsorción de productos químicos orgánicos hidrofóbicos (Ji et al. 2010). Algunas investigaciones han demostrado su eficiencia en la adsorción de fármacos del agua (Li et al. 2019; Tian et al. 2013; Yu et al. 2016).

Por otro lado, las arcillas son materiales naturales también ampliamente utilizados como adsorbentes (Diagboya y Dikio 2018; Li et al. 2017; Pei et al. 2010). Las arcillas naturales y modificadas se han utilizado eficazmente como adsorbentes de contaminantes emergentes en aguas residuales (Hernández et al. 2018; Wang et al. 2011). Algunas de las

arcillas más estudiadas son la montmorillonita, illita, saponita, bentonita, caolinita y vermiculita (De Andrade et al. 2018).

En los últimos años varios materiales llamados “de bajo costo” han sido probados como adsorbentes entre ellos están principalmente los residuos agrícolas (lignocelulósicos) y residuos agroindustriales (Nog et al. 2015; Ramírez-Malule et al. 2020; Silva et al. 2018; Verlicchi et al. 2012). Este tipo de adsorbentes han sido probados, en la mayoría de los casos, para eliminar colorantes y metales pesados con buenos resultados (Abdolali et al. 2014; Anastopoulos et al. 2017; Antunes et al. 2012; Teixeira et al. 2012; Tonucci, et al. 2015; Wang et al. 2015).

2.3 Residuos agrícolas y agroindustriales

2.3.1 Definición, origen y gestión

Los residuos de este tipo son generalmente llamados “biomasa” y/o “biorresiduos”. Según la Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588 de la asociación española de la Normalización y Certificación AENOR se define “biomasa” como *“todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización.”*

Según establece el artículo 3 de la Directiva Marco de Residuos (Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos) se define “Biorresiduo” como *aquel residuo*

biodegradable de jardines y parques, residuos alimenticios y de cocina procedentes de hogares, restaurantes, servicios de restauración colectiva y establecimientos de consumo al por menor, y residuos comparables procedentes de plantas de transformación de alimentos.

Los residuos agrícolas y agroindustriales son fracciones del cultivo o del proceso productivo agroindustrial que no son útiles. Cada subsector agrícola genera miles de toneladas de residuos específicos cada año.

Entre los principales residuos generados por los sectores agrícola y agroindustrial están la paja de cereales, zuros de maíz, restos de cultivos industriales como el arroz, el café y la caña de azúcar; residuos de cosechas: hojas de caña de azúcar, malezas, paja, rastrojo de maíz y otros cultivos; desechos de tabaco y semillas; desperdicios del procesamiento de hortalizas y frutas, residuos de la fabricación de aceite de oliva y vinos (Guerrero y Valenzuela 2011; Vargas y Pérez 2018).

Las características y composición química de los residuos agroindustriales son variadas y dependen del tipo de residuo, pero principalmente son materiales lignocelulósicos, es decir, contienen celulosa, hemicelulosa y lignina.

Sino son correctamente tratados, los residuos agroindustriales pueden constituir focos potenciales de contaminación y riesgo para la salud (Guerrero y Valenzuela 2011). Generalmente, en los países de Latinoamérica como Ecuador y Colombia no se realiza una disposición adecuada de los residuos agrícolas, siendo el abandono en el campo y la incineración no controlada las opciones más económicas, rápidas y sencillas de eliminarlos. Según el Ministerio de Agricultura y Medio Ambiente del Gobierno de España en su guía de Producción y consumo

sostenible y residuos agrarios (Miteco.gob.es. 2020), una mala gestión de los residuos agrícolas origina un deterioro progresivo y acumulativo en el ambiente, incluso problemas de salud pública. La quema indiscriminada de los residuos genera gases tóxicos y el abandono de los residuos en el campo puede provocar la propagación de plagas y enfermedades y, además, la contaminación del agua y del suelo y malos olores (Vargas y Pérez 2018). En algunos casos, la disposición final de los residuos implica un costo que debe ser asumido por los generadores lo que se transforma en un problema no solo ambiental sino económico (Yepes 2008).

En España, la legislación (Ley 22/2011) promueve el aprovechamiento y valorización, entendiendo como valorización “*cualquier operación cuyo resultado principal sea que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales, que de otro modo se habrían utilizado para cumplir una función particular, o que el residuo sea preparado para cumplir esa función en la instalación o en la economía en general*”. La valorización de los residuos se hará siempre que sea posible, ya sea realizado por el generador o a través de gestores. En la Tabla 2.1 se muestran las principales formas de gestión de los residuos vegetales en España, según el Ministerio de Agricultura y Medio Ambiente (Miteco.gob.es. 2020).

Las principales formas de aprovechamiento de estos residuos en Latinoamérica son la valorización energética y el compostaje y, de forma más reciente, la transformación a papel y cartón de la paja de los cereales (Porras y González 2016).

Tabla 2.1 Principales formas de gestión de los restos vegetales de cosecha y de restos de poda

Destino	Observación
Reincorporación al suelo. Acolchado orgánico	Constituye una aportación de materia orgánica para los suelos (limita la evaporación y el crecimiento de plantas adventicias)
Cama para el ganado	A veces, es necesario triturar previamente los restos
Compostaje	Puede ser realizado de forma colectiva o individual, junto con otros residuos orgánicos (estiércoles, lodos de depuradoras, fracción orgánica de los residuos urbanos, y otros).
Vermicompostaje	Proceso de digestión de la materia orgánica por lombrices
Alimentación animal en fresco o henificado	Práctica tradicional, que no siempre se lleva a cabo de forma controlada
Alimentación animal con deshidratación	La deshidratación requiere de maquinaria y energía
Ensilado para alimentación animal	Práctica habitual en zonas templadas con un invierno largo, sobre todo con cultivos de forrajes y de maíz
Quema controlada	Existen restricciones para las quemas controladas de restos vegetales, especialmente en verano. Esta cuestión depende de las ordenanzas municipales
Transformación para fabricación de pasta de papel y/o cartón	Existen varias plantas de transformación de paja en España y una en construcción en Sevilla. Se puede realizar con restos de otros cultivos
Valorización energética	A través de técnicas de metanización, plantas de biomasa, obtención de carbón activo
Eliminación vía entrega a vertedero	Este destino debería reducirse, por la progresiva aplicación de la normativa que regula el vertido de residuos
Abandono	Práctica incorrecta, que conlleva riesgos de propagación de plagas y enfermedades, atrae a insectos y roedores
Quema no controlada	Práctica incorrecta. Puede conllevar riesgos de conatos de incendios

2.3.2 Aprovechamiento y valorización de residuos

Varios de los residuos agrícolas y agroindustriales se consideran como residuos aprovechables y se definen como materiales que no tienen valor de uso directo para quienes lo generan, pero son susceptibles de incorporarse a otros procesos productivos o generar nuevos usos.

En este sentido Silva et al. (2018) y Vargas y Pérez (2018) consideran que su uso es un proceso de ganar – ganar, ya que se evita la contaminación ambiental, así como el uso de algunos recursos naturales no renovables y renovables. El aprovechamiento de los residuos, además, contribuye a la economía dándoles un valor agregado.

Nuevos usos o aprovechamiento de los residuos agrícolas y agroindustriales, con la finalidad de valorizarlos, han sido estudiados en los últimos años, entre ellos se encuentran principalmente la revalorización energética por diversos métodos (Fernández-González et al. 2017), la producción de carbón activo, como material adsorbente, entre otros.

2.3.2.1 Revalorización energética

La biomasa es una de las principales opciones para la generación de energía, siendo la forma de combustible más antigua utilizada por el hombre; es el primer combustible utilizado por la humanidad. Se utiliza para satisfacer una variedad de necesidades energéticas, incluida la

generación de electricidad, la calefacción de hogares, el suministro de combustible a vehículos y el suministro de calor de proceso para instalaciones industriales (Zamorano 2015).

Los posibles productos energéticos que pueden derivarse de la biomasa incluyen biocombustible sólido, biodiesel, etanol, metano y aceites naturales.

La conversión de residuos en energía, “Waste to Energy”, son tecnologías prometedoras, especialmente en países en desarrollo, para la gestión y valorización de residuos y la protección ambiental. En países desarrollados, estas tecnologías son desde algunos años, parte de los sistemas de manejo de residuos con el objeto no solo de dar valor a los mismos sino de emprender gestiones sobre el cambio climático (Moya et al. 2017).

Entre estas tecnologías están el tratamiento biológico (digestión anaerobia) y el tratamiento térmico (incineración). Montañés et al (2015) y Pérez et al. (2018) usan residuos agroindustriales para generar bioenergía, para ello prueban la co-digestion de lodos de depuradora usando como sustrato pulpa de remolacha azucarera.

El uso de biomasa como fuente de energía tiene algunas ventajas (Zamorano 2015):

- La biomasa es una fuente de energía renovable, potencialmente sostenible y relativamente benigna para el medio ambiente.
- Es una fuente de energía versátil que genera calor y biocombustibles.

- Si se cultiva y se utiliza de forma sostenible, la biomasa es neutra en dióxido de carbono.
- La descomposición natural de la biomasa produce metano, que es unas veinte veces más activo como gas de efecto invernadero que el dióxido de carbono (<https://obccd.org/informacion-basica-2/gases-de-efecto-invernadero-co2e-co2-y-carbono/>).
- La biomasa tiene un contenido de azufre insignificante y, por lo tanto, no contribuyen a las emisiones de dióxido de azufre, que pueden provocar la lluvia ácida.
- La combustión de biomasa produce menos cenizas que la combustión de carbón.

2.3.2.2 Producción de carbón activo

El carbón activado es un material que posee una estructura cristalina reticular, es extremadamente poroso y puede tener una alta área superficial. Una variedad de materiales carbonosos, como biomassas y desechos, se han utilizado como precursores para preparar carbones activos de origen vegetal. Los subproductos agrícolas han demostrado ser materias primas prometedoras para la producción de carbones activados debido a su disponibilidad a bajo precio, llamando la atención de los investigadores en los últimos años. Esta práctica propone una forma alternativa para la valorización y gestión de residuos (Antunes et al.

2012; Ozdemir et al. 2014; Silva, et al. 2018; Teixeira et al. 2012; Tonucci et al. 2015; Wang et al. 2015).

Numerosas investigaciones muestran el uso de varios residuos agrícolas para la preparación de carbones activos: residuos de uva (Demiral y Güngör 2016; Ozdemir et al. 2014), cáscara de naranja (Fernández et al. 2015), bambú (Wang et al. 2015), zuro de maíz (Li et al. 2013), huesos de oliva (Larous y Meniai 2016), residuos de cacao (Cruz 2012; Saucier et al. 2015), cáscara de coco (Khalil et al. 2013), cáscara de arroz y bagazo de caña de azúcar (Kalderis et al. 2008) (Li y Xiao 2019), madera de pino y cáscara de coco (Tonucci et al. 2015).

Sin embargo, la preparación de los carbones implica procesos físicos y químicos que son costosos y pueden causar problemas ambientales. Los principales tratamientos utilizados para la obtención de carbones activados son el tratamiento asistido por microondas, pirólisis y el tratamiento químico con H_3PO_4 , $ZnCl_2$, KOH , $NaOH$ o H_2SO_4 . Los nanomateriales y los carbones activos son eficientes, pero generalmente muy costosos, lo que puede limitar su uso a escala real.

2.3.2.3 Uso directo como material adsorbente

Tal y como se comenta en el apartado 2.3.2.2. el uso de la biomasa para producir carbón activo se ha generalizado, existiendo muchos carbones comerciales preparados en base a residuos como la cascara de coco y madera. Sin embargo, varios residuos vegetales han sido probados directamente, sin ser sometidos a tratamientos previos, como

adsorbentes de bajo costo especialmente por su alto contenido de lignina y celulosa, moléculas que tiene un alto poder adsorbente (Figura 2.4).

La celulosa es un polisacárido constituido por moléculas de D-glucosa unidas por enlaces β (1-4) glucosídicos que tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas de glucosa, lo que impide que se disuelva en el agua.

La lignina es un polisacárido tridimensional hecho de unidades de fenilpropano unidas entre sí por enlaces C-O-C y C-C. La lignina principalmente actúa como cemento para las fibras celulósicas y contribuye en gran medida al refuerzo de la estructura del vegetal.

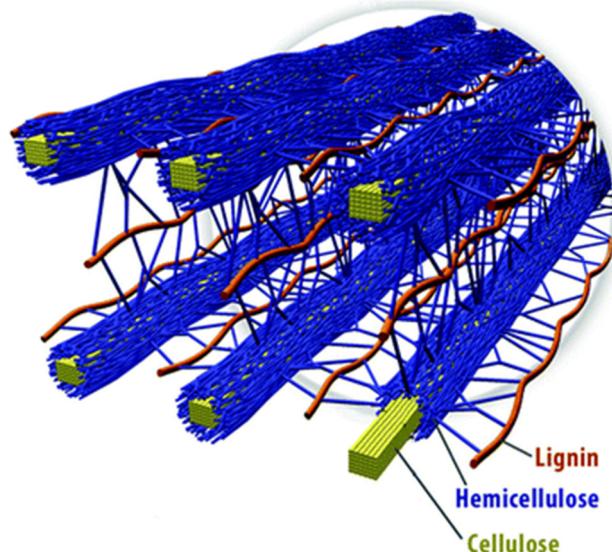


Figura 2.4 Disposición de hemicelulosa, celulosa y lignina en la biomasa
(Brandt et al. 2013)

Los residuos lignocelulósicos han mostrado tener propiedades adsorbentes (aunque su capacidad de adsorción es baja en comparación de los carbones activos), ser selectivos y presentar una cinética rápida y una alta resistencia mecánica. Residuos como bagazo de uva, bagazo de caña de azúcar, residuos de café, cacao, cáscara de nuez, cáscara de melón y otros han sido usados para eliminar colorantes, metales pesados, y algunos contaminantes emergentes (Antunes et al. 2012; Kumari 2017; Pandey et al. 2000; Shakoor et al. 2018; Shanker y Chinniagounder 2012; Teixeira et al. 2012; Ullah et al. 2013).

El uso de este tipo de residuos en procesos de adsorción presenta ciertas ventajas frente al uso de carbones activos, principalmente económico y medioambiental; Silva, C et al. (2018) sostiene que el uso de residuos biológicos como adsorbentes puede disminuir los costos del proceso, dar valor económico a los residuos y ayudar a proteger el medio ambiente.

En este trabajo se prueban como materiales adsorbentes el bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz. A continuación, se realiza una breve descripción de ellos.

Bagazo de caña de azúcar

El bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum L.*) es el principal residuo de la producción azucarera, es un material fibroso que queda después de la extracción del jugo de la caña (plantaciones de caña de azúcar en Ecuador se muestra en la Figura 2.5). Es uno de los desechos agroindustriales más abundantes en el mundo; constituye

aproximadamente el 30% del peso de la producción de caña de azúcar (En-Oon et al. 2016). La producción mundial anual de caña de azúcar según la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación es de aproximadamente 1900 millones de toneladas. En Ecuador, la producción de caña de azúcar tiene un promedio en los últimos años de 8.5 millones de toneladas por año (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura 2020), por lo que se estima un peso de 2.5 toneladas al año de bagazo producidas en Ecuador y alrededor de 570 millones de toneladas a nivel mundial.



Figura 2.5 Plantaciones de caña de azúcar en Ecuador

El bagazo como adsorbente ha sido utilizado para eliminar con éxito algunos contaminantes de las aguas; en concreto:

- Pathrbe et al. (2017) lo usan para eliminar colorante el agua alcanzando una capacidad de 4.6 mg de colorante rojo 28 por cada gramo de bagazo.
- Ullah et al. (2013) en su estudio para eliminar cromo III del agua obtuvo una capacidad de adsorción aproximada de 30 mg/g, para un bagazo sin modificaciones, y de 41.7 mg/g con un bagazo inmovilizado con alginato de calcio. La cinética del proceso se ajusta a la de pseudo segundo orden.
- Moubarik y Grimi (2015) analizan la eliminación de cadmio. La capacidad adsorción lograda es de 0.95 mg/g con una dosis de 5 g/L. Se encuentra que el pH 7 es el más favorable para el proceso y que la capacidad de adsorción disminuye con el aumento de la temperatura. Los datos experimentales se ajustaron adecuadamente al modelo cinético de pseudo segundo orden.
- Brandão et al. (2010) en su trabajo encontró que el bagazo fue capaz de adsorber 5 mL de n-heptano/g.

Zuro de maíz

El maíz es una planta nativa de América, cosechada y consumida en todo el mundo. El Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca del Ecuador, y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, estiman una producción en Ecuador de entre 1.2 a 1.5 millones toneladas de maíz, (plantaciones de maíz en

Ecuador se pueden ver en la Figura 2.6) y una producción mundial de próximamente 1060 millones de toneladas (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura 2020). El zuro es el residuo que se produce tras retirar los granos de la mazorca del maíz, es decir, está constituido por su tronco, y corresponde aproximadamente entre el 16 al 18 % en peso de la mazorca de maíz (Lin et al. 2016; Zhang et al. 2013).

El zuro de maíz sin tratamiento previo fue probado por (Tan et al. 2010) para eliminar plomo de aguas contaminadas, logrando una capacidad de 16.2 mg/g.



Figura 2.6 Plantaciones de maíz en Ecuador

2.3.2.4 Otros usos

Otros usos como el compostaje, alimentación de animales y elaboración de otros productos como ladrillos, estibas u otros, han permitido dar un valor agregado a este tipo de residuos.

Los métodos más usados para el manejo de residuos orgánicos son el compostaje y vermicompostaje. La producción de compost puede reducir o incluso eliminar el uso de fertilizantes químicos mejorando así condiciones ambientales. Este tipo de valorización de los residuos es el más utilizado en varias zonas agrícolas de España, como Almería.

El uso de los residuos agroindustriales en la producción de alimento para animales depende principalmente del contenido nutricional y sus características físicas, por lo que no todos los tipos de residuos pueden ser utilizados para este fin (García et al. 2015; Vargas y Pérez 2018).

La extracción de polímeros, de celulosa y elaboración de ladrillos son algunos ejemplos de otros posibles usos que se pueden dar a los residuos agroindustriales.

2.4 Proceso de adsorción

2.4.1 Descripción del proceso

La adsorción es un proceso de transferencia de materia desde un fluido (gas o líquido) hasta una superficie sólida, que se usa ampliamente para

eliminar sustancias de fases fluidas gases o líquidos. La adsorción sólido - líquido es uno de los procesos comúnmente empleado en el tratamiento de aguas contaminadas, debido a que facilita la eliminación de compuestos orgánicos presentes en bajas concentración, que son difíciles de retirar por otros métodos.

Los contaminantes se retienen en la superficie del sólido adsorbente. El proceso se produce en la superficie externa del material y en su superficie interna, para lo que el adsorbato debe penetrar en el interior de los poros del adsorbente. Diferencias en el peso molecular, cargas superficiales o en la polaridad, hacen que unas moléculas sean retenidas más fuertemente que otras, lo que hace que el proceso de adsorción sea selectivo (Treybal 1990). La Figura 2.7 muestra un esquema del proceso, donde se observa los 3 escenarios que condicionan la transferencia de materia: del adsorbato en la fase líquida, en la capa límite y en el adsorbente.

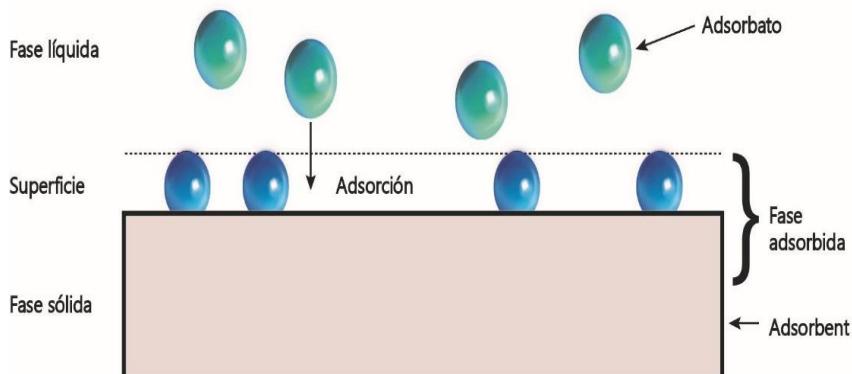


Figura 2.7 Proceso de adsorción (Worch 2012).

La adsorción se desarrolla en tres etapas: difusión hasta la superficie del adsorbente, difusión hasta el interior de los poros y adsorción sobre la superficie libre de los poros. Por ello, es fundamental conocer y caracterizar los adsorbentes y evaluar parámetros como: la superficie externa y la porosidad del sólido, el tamaño de partícula, y el tamaño y estructura de los poros (Galán del Álamo 2013). Es fundamental que los poros del adsorbente tengan un tamaño adecuado para que las moléculas de adsorbato puedan pasar sin dificultad y vencer los impedimentos estéricos.

La naturaleza de las fuerzas impulsoras del proceso de adsorción puede ser de muy distintos tipos. En función del origen y la intensidad de estas fuerzas, los fenómenos de adsorción se pueden clasificar en dos tipos fundamentales: fisisorción y químisorción.

La adsorción física se presenta cuando el adsorbato se adhiere a la superficie mediante fuerzas de Van der Waals (fuerzas de dispersión). Durante el proceso de adsorción física se libera una cantidad de calor, que se llama calor de adsorción (proceso exotérmico), este calor es semejante al calor de condensación, por tanto, la cantidad de materia adsorbida disminuye con el aumento de la temperatura. Las fuerzas de la adsorción física producen la acumulación de capas múltiples de adsorbato sobre la superficie del adsorbente. La adsorción química, por su parte, se caracteriza por un enlace covalente o compartición de electrones entre el adsorbato y el adsorbente que da como resultado una liberación de calor semejante al calor de reacción. Aunque la adsorción física y química presentan diferentes efectos térmicos no existe un límite claro entre los dos mecanismos de adsorción. Los dos tipos de adsorción no tienen que darse de forma independiente; así, en los sistemas naturales es frecuente que ambos coexistan en la misma superficie

sólida. La Tabla 2.2 muestra las características principales de la adsorción física y química.

La capacidad de adsorción, además, está determinada por la disponibilidad de sitios activos y la accesibilidad a ellos por parte del adsorbato.

Tabla 2.2 Características la adsorción física y química

Adsorción física	Adsorción química
<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Proceso exotérmico (entalpía semejante a la entalpía de condensación). <input type="checkbox"/> Interacción no específica. Monocapa o multicapa. <input type="checkbox"/> La molécula adsorbida mantiene su identidad. <input type="checkbox"/> Sólo significativa a temperaturas bajas. Rápida, reversible. <input type="checkbox"/> No hay transferencia de electrones. 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Valores altos de entalpía similares a los liberados en la formación de enlaces químicos. <input type="checkbox"/> Interacción altamente específica. Sólo monocapa. <input type="checkbox"/> Desociación de las moléculas adsorbidas. Posible en un amplio intervalo de temperaturas. <input type="checkbox"/> Específica, puede ser lenta e irreversible. Hay transferencia de electrones, formación de enlace entre adsorbato y superficie del adsorbente. ser lenta e irreversible.

La disponibilidad determina si un sitio puede ser ocupado por el adsorbato y depende del equilibrio del sistema, es decir, la selectividad, los coeficientes de reparto y las concentraciones de equilibrio. La accesibilidad expresa la facilidad de movimiento de las moléculas de adsorbato dentro del sólido hasta llegar al sitio activo disponible, y está relacionado con el comportamiento cinético (Inglezakis y Poulopoulos 2006).

2.4.2 Equilibrio de adsorción

En la adsorción se establece un equilibrio para la distribución del soluto entre el fluido y la superficie del sólido. Esto se expresa en términos de concentración o presión parcial (si el fluido es líquido o gas respectivamente) y cantidad de soluto en el adsorbente por unidad de masa de adsorbente.

La distribución en el equilibrio se conoce como isotermas de equilibrio, y se mide a temperatura constante. Las isotermas son representaciones gráficas que se construyen presentando la concentración del soluto en la fase líquida en el equilibrio (eje x) y la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa del adsorbente (eje y).

La isoterma de adsorción indica la capacidad de adsorción de un sólido, los diferentes tipos de isotermas existentes están en función del tipo de interacción entre el soluto y al adsorbente y nos permiten estimar la cantidad de adsorbente que puede ser adsorbido y la sensibilidad del proceso con la variación de la presión o la concentración.

Brunauer, Emmett y Teller (1938) clasificaron las isotermas de equilibrio para la adsorción de gases en las cinco formas principales que se muestran en la Figura 2.8. Esta clasificación también ha sido recomendada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry); describen bastante bien la adsorción líquida.

La isoterma tipo I se considera una adsorción favorable y se conoce como tipo Langmuir. Se caracteriza por llegar a una adsorción límite y corresponde a una formación de monocapa; generalmente se observa en

la adsorción sobre sólidos muy porosos. La isoterma tipo II es característica de una formación de multicapa; este tipo de isoterma se conoce como BET en honor a Brunauer, Emmett y Teller, y se encuentra en procesos de adsorción favorables sobre sólidos poco porosos. Las isothermas tipo III presentan una curva convexa que es indeseable en procesos de adsorción, ya que indica que el grado de adsorción es bajo a bajas concentraciones de soluto. En las isothermas IV y V el grado máximo de adsorción ocurre antes de que alcance la presión de saturación y se considera que manifiestan la condensación capilar.

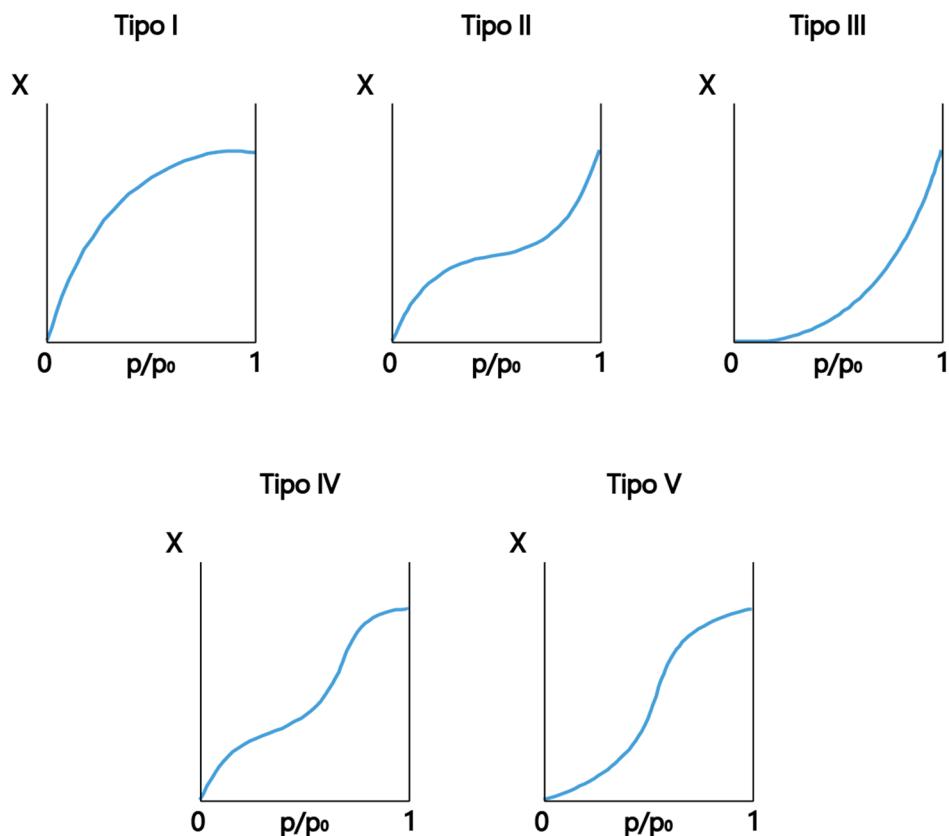


Figura 2.8 Clasificación de las isothermas de adsorción según BET

Giles (1974) estableció una clasificación de las isotermas en función de su forma, estableciendo 4 tipos: C, L, H y S, que a su vez se dividen en subgrupos. Esta clasificación está basada solo en la observación de la forma y curvatura de las isotermas. La Figura 2.9 muestra las isotermas de Giles.

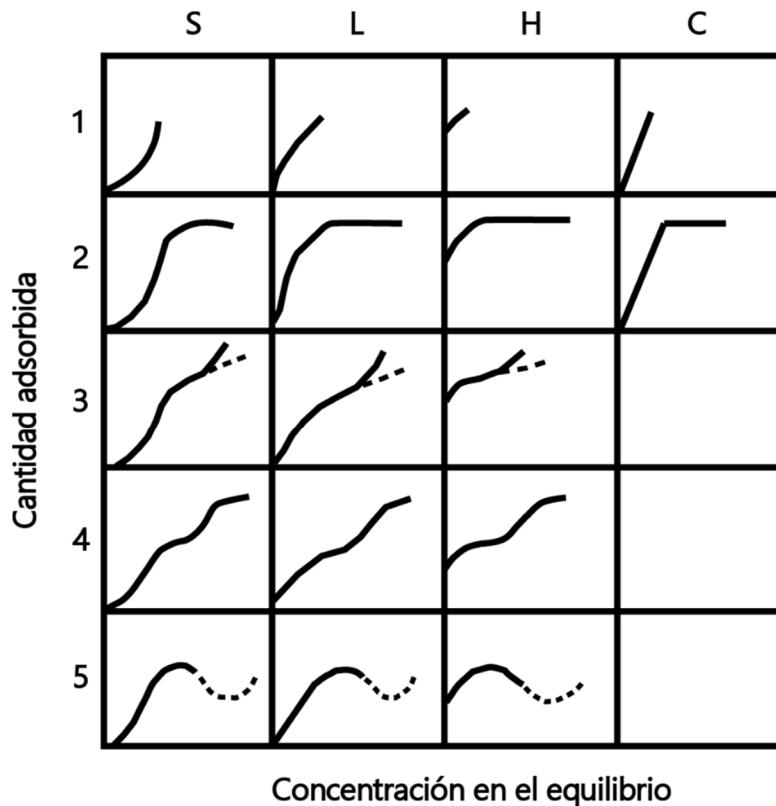


Figura 2.9 Isotermas de la clasificación de Giles (1974)

2.4.3 Cinética del proceso

El avance en el tiempo del proceso de adsorción se denomina cinética de adsorción, es decir, la rapidez con la que ocurre el proceso. La cinética, por lo tanto, describe la influencia del tiempo en el proceso de adsorción, lo que significa la disminución de la concentración en la fase líquida o gaseosa con el tiempo y al aumento de la concentración del adsorbato en la fase sólido.

La tasa de adsorción depende de los procesos de transferencia de masa que se dan desde la fase líquida a la fase sólida (ver Figura 2.4) y son:

- Transferencia externa de materia del soluto desde el fluido hasta la superficie del sólido adsorbente a través de una película delgada o capa límite. La transferencia externa incluye la dispersión convectiva del soluto desde el fluido y la dispersión del soluto a través de los intersticios del lecho de sólidos.
- Transferencia de materia interna por difusión hacia el interior de los poros del sólido.
- Adsorción a lo largo de la superficie porosa interna de la película adsorbente.

Estos pasos se dan generalmente de forma individual y en serie, pudiendo todos ellos o solo uno proporcionar mayor resistencia al proceso de transferencia de masa. El paso o pasos que ofrecen la mayor resistencia, es decir, el más lento, es llamado “paso de control de velocidad” y puede considerarse que actúa por sí solo.

Por lo tanto, la cinética de adsorción ayuda a comprender los mecanismos de transferencia de masa y las etapas limitantes del proceso. Para cada sistema adsorbato – adsorbente se establecen unos equilibrios específicos y el tiempo de adsorción depende de la naturaleza de estas relaciones.

2.4.4 Formas de contacto: descripción de la interacción entre el adsorbente y adsorbato

El contacto entre la solución y el adsorbente puede llevarse en equipos de contacto discontinuo (tanque agitado) o en contacto continuo (columnas). A continuación, se resumen las principales características de ambos tipos de contacto.

2.4.4.1 Contacto en discontinuo

En los procesos de adsorción en discontinuo el adsorbente se pone en contacto con la solución manteniéndolo en suspensión en un tanque con agitación. Para conseguir una buena mezcla y disminuir la influencia de la difusión de la película, es necesario controlar la velocidad de agitación del proceso; sin embargo, altas velocidades aumentan el riego de destruir el adsorbente. Una vez finalizado el proceso, el adsorbente debe ser retirado de la suspensión mediante un sistema de separación sólido – líquido como filtración, decantación o flotación.

Los experimentos en discontinuo se utilizan ampliamente para evaluar la capacidad de adsorción de sólidos, normalmente son usados para determinar las isotermas de equilibrio y la cinética del proceso.

2.4.4.2 Contacto en continuo

La forma de contacto en continuo más común en aplicaciones industriales se realiza sobre columnas de lecho fijo. En este tipo de proceso, el líquido fluye a una velocidad constante sobre un lecho fijo del sólido adsorbente colocado en un recipiente tubular. La Figura 2.10 muestra un esquema de un proceso en continuo en columna de lecho fijo en flujo descendente de altura de lecho H .

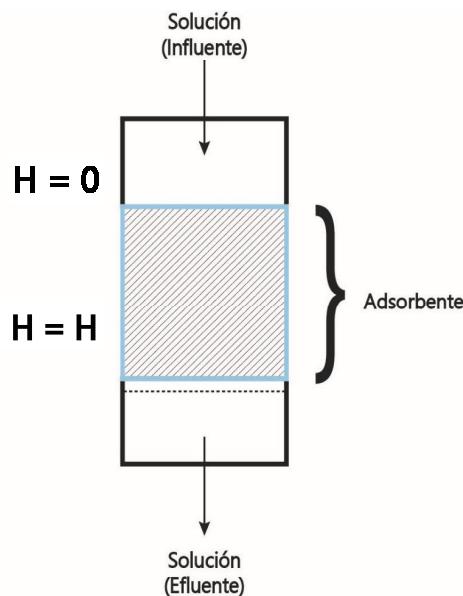


Figura 2.10 Esquema de una columna de adsorción en lecho fijo en flujo descendente

Durante el proceso de adsorción, cada partícula de adsorbente en el lecho acumula adsorbato de la solución hasta que se alcanza el estado de la saturación. Este proceso sucede progresivamente, capa por capa, desde la entrada de la columna hasta la salida de la columna. Sin embargo, no existe un límite definido entre las capas de adsorbente saturadas y no saturadas. En lugar de eso, se forma una zona más o menos amplia del lecho adsorbente, denominada zona de transferencia de masa (ZTM) o zona de adsorción.

En el caso de la adsorción de un solo soluto se puede hacer una distinción entre tres zonas diferentes dentro del lecho adsorbente. La Figura 2.11 muestra estas zonas considerando es descendente.

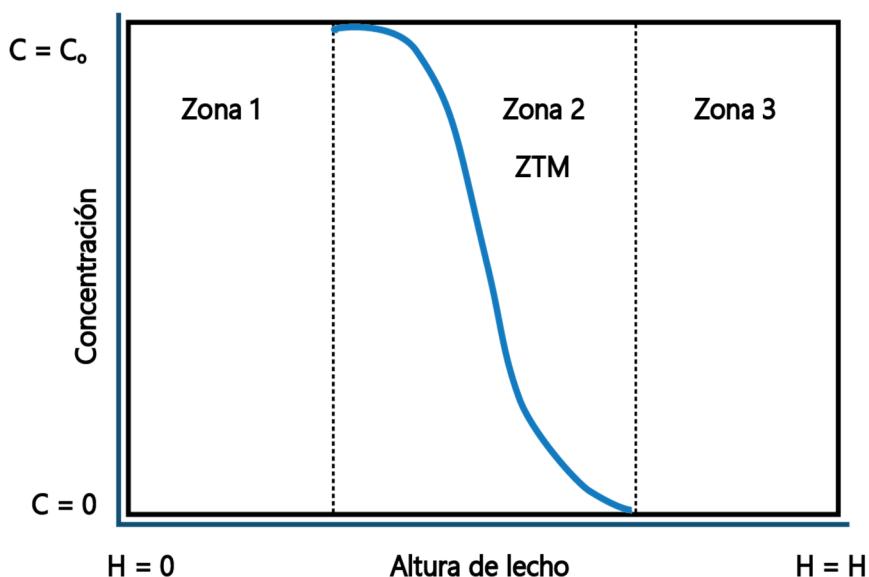


Figura 2.11 Perfil de concentración durante la adsorción de soluto en una columna de lecho fijo de altura H

En la primera zona, entre la entrada de la columna y el inicio de la zona de transferencia de masa ZTM, el adsorbente ha adsorbido el adsorbato y se encuentra ya saturado en las condiciones de operación. La capacidad de adsorción disponible en esta zona se agota y no se produce más transferencia de masa desde la fase líquida a las partículas adsorbentes. Por tanto, la concentración en fase líquida es constante e igual a la concentración de entrada C_0 .

En la segunda zona ZTM, es donde la transferencia de masa de la fase líquida a la sólida tiene lugar. Debido a la transferencia de masa de la fase líquida a la sólida, la concentración en esta zona disminuye de $C = C_0$ a $C = 0$, y la cantidad adsorbida aumenta de $q = 0$ a $q = q_s$. (q_s capacidad de adsorción en la saturación del lecho). La forma y la longitud de la ZTM dependen de la tasa de adsorción y la forma de la curva de equilibrio.

El adsorbente en la tercera zona todavía está libre de adsorbato. La concentración de la fase fluida en esta zona es $C = 0$.

Durante el proceso de adsorción, la ZTM viaja a través de la columna con una velocidad mucho más lenta que la del líquido. Cuanto más fuerte sea la adsorción del adsorbato, mayor será la diferencia entre la velocidad ZTM y la velocidad del fluido.

Mientras la ZTM no haya alcanzado la salida de la columna, la concentración de salida es cero. El adsorbato se evidencia a la salida de la columna por primera vez cuando la ZTM llega al final de esta. Este tiempo se conoce como tiempo de ruptura, t_r . Despues del tiempo de ruptura, la concentración en la salida aumenta debido al progreso de la

adsorción en la ZTM y la disminución de la capacidad de adsorción restante. Cuando toda la ZTM ha “salido” de la columna, la concentración de salida es igual a inicial, C_0 .

En este punto, todas las partículas adsorbentes en el lecho fijo están saturadas y no se produce más adsorción de adsorbato, el tiempo necesario se conoce como tiempo de saturación, t_s .

La grafica de la concentración de la solución a la salida de la columna frente al tiempo se denomina curva de ruptura o curva de avance, siendo el punto de ruptura el máximo valor de concentración del adsorbente que se puede permitir a la salida de la columna y que se puede observar en la Figura 2.12. La posición de la curva de avance en el eje del tiempo depende de la velocidad de desplazamiento de la ZTM que a su vez depende de la velocidad del flujo.

Si la zona de transferencia de materia es estrecha con relación a la longitud del lecho, la curva de ruptura será más brusca y se utilizará la mayor parte de la capacidad del sólido hasta el punto de ruptura. Cuando la zona de transferencia de materia coincide con la altura del lecho, la curva de ruptura está muy extendida, y se utiliza menos de la mitad de la capacidad del lecho. Es deseable una zona de transferencia de materia estrecha para una utilización eficaz del adsorbente. En el caso ideal de no existir resistencia a la transferencia de materia y dispersión axial, la zona de transferencia de materia sería infinitamente estrecha y la curva de ruptura sería una línea vertical desde 0 hasta 1,0 cuando todo el sólido está saturado (Harriott et al. 1991).

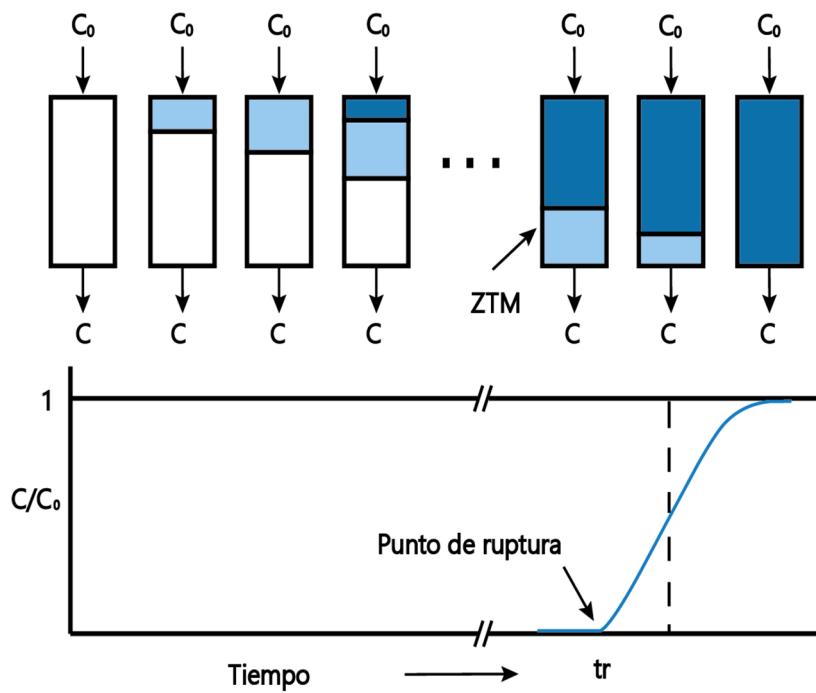


Figura 2.12 Formación de curva de ruptura (Worch 2012)

Además de la zona de transferencia de masa, en la adsorción de continuo se utilizan otros parámetros para caracterizar y evaluar la capacidad y el rendimiento de los lechos.

- El número de volúmenes de lecho alimentados a la columna (BV), muestra el volumen de influente que se puede tratar por volumen de lecho.
- La fracción de lecho utilizado (FLU), que indica el porcentaje del lecho que ha sido utilizado en la adsorción hasta el punto de ruptura.

Comparando los dos tipos de formas de contacto, discontinuo y continuo, se puede observar dos ventajas importantes de las columnas de lecho fijo (Worch 2012):

- En la adsorción en discontinuo, la fuerza impulsora es la concentración de la solución, y por lo tanto la tasa de adsorción disminuye durante el proceso debido a la disminución de la concentración, mientras que el adsorbente en la columna de lecho fijo siempre está en contacto con la concentración de entrada, lo que se traduce en una gran fuerza impulsora en todo el proceso.
- En un proceso en discontinuo, solo se pueden lograr concentraciones residuales muy bajas si se aplican dosis de adsorbente muy altas. Por el contrario, en el lecho fijo, el adsorbato se eliminará por completo hasta la ZTM alcance la salida de la columna.

2.4.5 Parámetros que influyen en el proceso de adsorción

La capacidad de adsorción está relacionada con las características del sólido adsorbente, el adsorbato y las condiciones de operación.

2.4.5.1 Características del adsorbente

La composición química de la superficie de los adsorbentes determina en gran medida la capacidad de adsorción, los grupos funcionales presentes en la superficie actúan como sitios activos. Entre los principales grupos presentes en los adsorbentes estas los: hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, amida, aromáticos (Bilba y Ouensanga 1996; Soldatkina 2019).

El tamaño de los poros clasifica a los adsorbentes en microporosos, mesoporosos y macroporosos. Según la clasificación de la Unión Internacional de Química Puro y Aplicada (UIPAC), un material es microporoso cuando los poros son menores a 20 A°, mesoporoso con poros entre 20 y 500 A° y macroporoso mayores a 500 A°.

El área de superficie específica, el volumen y distribución de poros son factores que controlan la difusión de adsorbato en el sólido poroso.

La caracterización de los adsorbentes se aborda en el apartado 2.5.5.

2.4.5.2 Tamaño de partícula

El tamaño de partícula del adsorbente tiene influencia en la capacidad y velocidad de adsorción. En el trabajo realizado por Skodras et al. (2008), la capacidad de adsorción de mercurio disminuye de 154 a 47 ng/g al aumentar el tamaño de partícula del adsorbente del rango de 75 a 106 um a 150 a 250 um. En cuanto a la velocidad de adsorción, el tiempo de equilibrio aumenta de 20 min a 2 horas al aumentar el tamaño de partícula

de 0.5 a 1 mm de para la adsorción de metales sobre un polisacárido natural.

No obstante, en la aplicación de la tecnología en columnas de lecho fijo debe tenerse en cuenta que un tamaño de partícula pequeño puede aumentar las pérdidas de presión y hacer inviable su utilización.

2.4.5.3 Estructura química del contaminante

La estructura de la sustancia química o elemento a eliminar condiciona la eficacia del proceso de adsorción.

En el caso concreto de los fármacos, sus estructuras complejas y variadas, sus distintas propiedades físicas y químicas, condicionan su comportamiento y dan lugar a una interacción diferente con cada adsorbente. Por ejemplo, la capacidad de los nanotubos de carbón para adsorber sulfametoxazol es menor que para adsorber sulfpiridina (Tian et al. 2013) y el carbón activo adsorbe mejor sulfametoxazol que metronidazol (Çalışkan y Göktürk 2010).

Esta diferencia en la capacidad de adsorción detectada se puede atribuir a:

- La diferencia de electronegatividad de los diferentes compuestos. En el caso de los metales. Seco et al. (1997) observó una mayor adsorción de cobre que de níquel y cadmio, atribuyendo este comportamiento a la mayor electronegatividad del primero. Li et al. (2015) atribuyeron la adsorción de la ciprofloxacina a la electronegatividad del flúor contenido en su molécula.

- El tamaño de las partículas a adsorber; cuanto más grande es la molécula la velocidad de adsorción es mayor, siempre y cuando esta sea menor al tamaño de poros del adsorbente.

2.4.5.4 Concentración de la solución

El gradiente de concentración del adsorbato influye directamente en la capacidad de adsorción. La diferencia de concentración actúa como fuerza impulsora; cuanto mayor es la diferencia de concentración, mayor es la capacidad de adsorción que se puede alcanzar en el proceso. Sin embargo, en un proceso en columna, cuanto mayor es la concentración de la solución la columna, esta se saturará más rápidamente.

2.4.5.5 pH de la solución

Según varias investigaciones, el pH es un factor importante en la adsorción de los contaminantes y en concreto de orgánicos como son los fármacos (Baccar et al. 2012; Ferreira et al. 2015; Khokhar et al. 2018; Li et al. 2014).

La influencia del pH sobre la adsorción de los fármacos puede deberse a:

- Los diferentes contaminantes presentan un valor del logaritmo de la constante de disociación del ácido conjugado, pKa diferente (fuerza que tienen las moléculas de disociarse), por lo que el

equilibrio ácido – base de los mismos depende del pH; es decir, la molécula estará disociada en su forma aniónica, catiónica o en estado neutro dependiendo del pH de la solución, por lo que es evidente que el comportamiento del contaminante en el proceso de adsorción estará influenciado por la forma en la que se encuentre. Las Figuras 2.13, 2.14, 2.15 y 2.16 muestran los diagramas de especiación de los fármacos objeto de estudio.

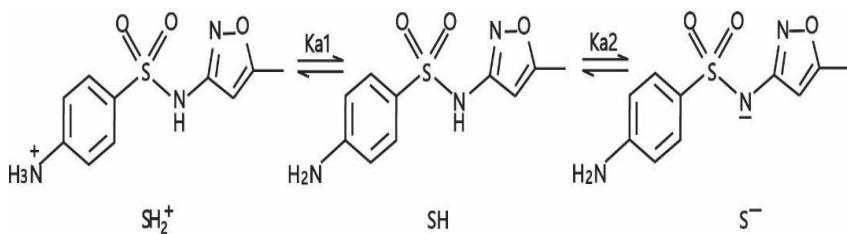


Figura 2.13 Equilibrio ácido-base del sulfametoxazol en solución acuosa (de Barros, M. A et al. 2018).

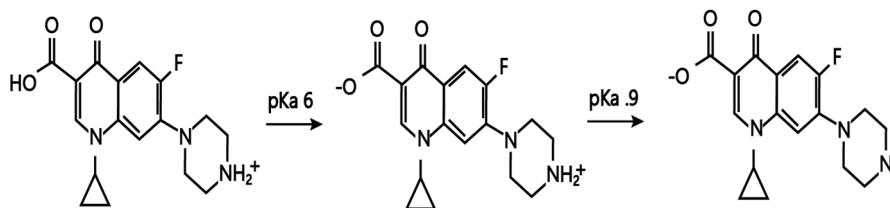


Figura 2.14 Equilibrio ácido-base de la ciprofloxacina en solución acuosa (Peng et al. 2015).

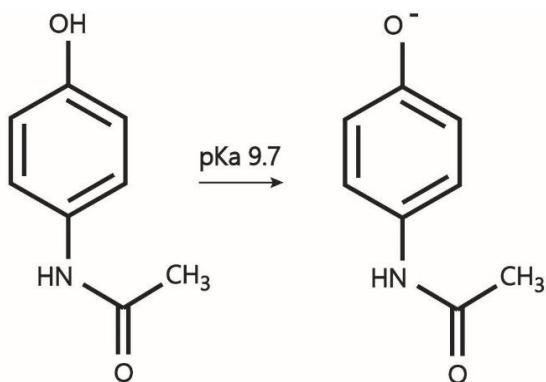


Figura 2.15 Equilibrio ácido-base del paracetamol en solución acuosa

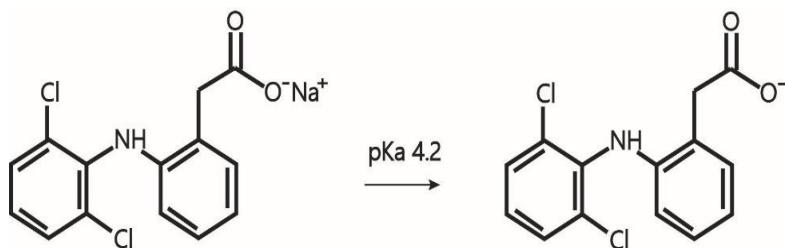


Figura 2.16 Especiación del diclofenaco en solución acuosa.

- La carga de los sitios activos presentes en la superficie de los adsorbentes puede cambiar con el valor del pH. Las superficies de los adsorbentes tendrán carga positiva a valores de pH menores

a su valor punto de carga cero, y cargas negativas a valores superiores (Essandoh et al. 2015; Mondal et al. 2016; Saucier et al. 2015).

Las cargas negativas y positivas de la solución del adsorbato y del adsorbente permite la atracción o repulsión electrostáticas entre los ellos. La atracción electrostática es uno de los principales mecanismos de la adsorción física.

2.4.5.6 Temperatura del agua

La temperatura es un factor de gran influencia en los procesos de adsorción, influyendo en la capacidad y velocidad de adsorción (Van Ness y Abbott 1997). Temperaturas altas proporcionan movilidad a las moléculas facilitando la difusión, un incremento de la temperatura también puede tener efecto sobre los sitios activos. El efecto depende del sistema adsorbato- adsorbente, y en concreto como hemos comentado anteriormente, de la naturaleza del enlace físico o químico. Un aumento de la capacidad de adsorción de ciprofloxacina sobre carbón activo, al aumentar la temperatura, fue observada por (Peng et al. 2015).

2.4.6 Caracterización de los adsorbentes

El proceso de cinética y la capacidad de adsorción dependen en gran parte de las propiedades de sólido adsorbente, como se ha dicho en el apartado 2.5.4, tales como el área de superficie específica, el tamaño y

distribución de poros, y ciertas propiedades químicas. Por lo tanto, la caracterización del sólido permite identificar las características físicas y químicas de cada adsorbente que podrían influir en el proceso de adsorción.

2.4.6.1 Características físicas

Algunas características físicas y texturales de los adsorbentes tienen gran influencia en el proceso de adsorción y caracterizan los mecanismos del proceso.

- El valor del área de superficie específica es uno de los factores más importantes en la elección de un adsorbente; una alta superficie específica es deseable, ya que la adsorción es un proceso de superficie. Los materiales carbonosos se distinguen principalmente por tener gran área de superficie específica. Varios estudios han mostrado que los carbones activados presentan superficies entre 400 y 2500 m²/g mientras que los residuos orgánicos tienen superficies entre 1 y 13 m²/g (Martins et al. 2015; Moubarik y Grimi 2015; Peng et al. 2018; Teixeira et al. 2012; Tonucci et al. 2015).

El área de superficie específica de un adsorbente, S_{BET} , se mide generalmente, adsorbiendo nitrógeno gaseoso, utilizando el método Brunauer, Emmett, and Teller (BET). El proceso se lleva a cabo a la temperatura del punto de ebullición normal de N₂ (-195.8°C) midiendo el volumen de N₂ puro adsorbido físicamente en varios gramos del adsorbente a diferentes valores de la presión

total en un vacío de 5 hasta al menos 250 mmHg. Aunque el área de la superficie BET puede no siempre representar el área de la superficie disponible para la adsorción de una molécula en particular, la prueba BET es reproducible y se usa ampliamente para caracterizar adsorbentes (Seader et al. 1998).

- El volumen de poros y el rango y distribución del tamaño de los poros es de gran importancia en la adsorción. El adsorbato ocupa el volumen de poros que posee el adsorbente, siempre y cuando sea capaz de acceder a ellos, lo que depende de su tamaño y distribución. Si los poros tienen un tamaño menor al diámetro del adsorbato este no podrá acceder a ellos.

El método de desorción de nitrógeno se puede utilizar para determinar el tamaño de los poros y su distribución en el rango de 15-250 Å° de diámetro. Este método es una extensión del método BET usado para determinar área de superficie específica.

- La estructura de la partícula y la geometría de la superficie ayudan a interpretar la capacidad de acceso a los poros del material adsorbente. La microscopía electrónica de barrido SEM es capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de un sólido utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones para formar la imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas y texturas.

2.4.6.2 Características químicas

La estructura química de la superficie de los adsorbentes tiene un rol importante en el proceso de adsorción, debido, principalmente a que los adsorbatos tienen mayor o menor afinidad con los átomos, moléculas y grupos funcionales presentes en la superficie de los adsorbentes. Los mecanismos de adsorción se pueden anticipar y verificar mediante la comprensión de la estructura química de la superficie y de los grupos funcionales presentes (Abdolali et al. 2014).

- El análisis elemental permite la determinación del contenido de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre. Para ello se suele quemar una muestra de adsorbente y se mide la masa de cada uno de los productos de combustión (NO_2 , CO_2 , SO_2 y H_2O). En el caso de los biorresiduos los valores típicos se suelen encontrar en el intervalo del 40-50% de C, del 5-10% de H y del 40-50% de O. Siendo el N y S los elementos minoritarios (Ronda 2016).
- La determinación de los grupos funcionales se realiza mediante espectroscopia infrarroja. La espectroscopia infrarroja puede dar información sobre la naturaleza de los compuestos, de la existencia o no de grupos funcionales y de la estructura de las moléculas. Las moléculas absorben la radiación IR, lo que conlleva una serie de transiciones entre los niveles de energía de vibración de los estados energéticos electrónicos. La forma en que puede vibrar una molécula está relacionada con el número de sus enlaces y, por tanto, con el número de átomos que la componen. El espectro IR de un compuesto es una huella única que se puede distinguir de los espectros de otros compuestos.

- El pH de punto de carga cero (pH_{PCC}) es un factor importante en la caracterización de un adsorbente; proporciona información sobre el grado de ionización de la superficie del adsorbente y sus interacciones con los adsorbatos en función del pH de la solución. Es el pH en el cual el número de cargas positivas y negativas del sólido son iguales, de tal forma que la carga total del adsorbente es cero (Dzombak y Morel 1990). Cuando el pH del medio es menor al punto de carga cero del adsorbente, este se carga positivamente, mientras a pH mayores al punto de carga cero, el adsorbente tiene carga negativa. Por lo tanto, el punto de carga cero determina el carácter ácido o básico de los adsorbentes, esto permite determinar el pH óptimo de adsorción, ya que, si el adsorbente está cargado negativamente, adsorberá mejor las especies catiónicas, y a valores de pH menores será capaz de adsorber especies aniónicas.
- El análisis inmediato permite la determinación del contenido en humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas. Dentro de este análisis es muy importante el contenido en cenizas, principalmente si el adsorbente una vez saturado puede ser utilizado como combustible. El contenido de cenizas es inferior al 10% en la mayoría de los residuos agrícolas o agroindustriales.
- La capacidad de adsorción está muy relacionada con el contenido de grupos carboxílicos, hidroxilo y otros por lo que, en el caso de utilizar biomasa, es importante determinar el contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa, para su caracterización. Un mayor contenido de estos compuestos favorecerá la adsorción (Carrott,

y Carrott 2007; Xie et al. 2009). Los residuos agrícolas contienen generalmente altos porcentajes de celulosa, entre el 40 y 50%.

2.5 Modelos del proceso en discontinuo.

Se han propuesto numerosos modelos para representar el equilibrio y la cinética del proceso de adsorción, en este trabajo los modelos utilizados han sido:

- Para el equilibrio
- Para la cinética
- Para la adsorción en columna

2.5.1 Modelos de equilibrio

Cada estado de equilibrio de adsorción está definido de forma única por las variables concentración, cantidad adsorbida y temperatura. La dependencia de la cantidad adsorbida con la concentración de equilibrio se determina experimentalmente a temperatura constante, y los datos medidos se describen mediante una ecuación de isotermia apropiada.

En la actualidad, existen varias ecuaciones que describen las isotermas de adsorción que pueden probarse para determinar su aplicabilidad según el caso. Algunas de las ecuaciones se dedujeron de consideraciones teóricas, otras son empíricas. La multitud de isotermas de adsorción propuestas en la literatura se clasifican principalmente por

el número de parámetros que deben determinarse a partir de los datos experimentales; generalmente se clasifican en ecuaciones de dos y tres parámetros.

Al final, lo importante es encontrar una ecuación matemática apropiada que permita describir los datos de la isoterma de la manera más sencilla posible.

2.5.1.1 Modelo de Langmuir

Langmuir (1918) propuso un modelo que describe en forma cuantitativa la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie del adsorbente. Su modelo generalmente describe una adsorción en monocapa, teniendo en cuenta las siguientes consideraciones (Anthony 1985):

- Todos los sitios activos tienen la misma actividad para la adsorción.
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.
- Toda la adsorción se da por el mismo mecanismo.
- El grado de adsorción es solo en monocapa.

La ecuación del este modelo se representa a continuación.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad Ecuación 2.1$$

Donde, q_m representa la máxima capacidad de adsorción por unidad de masa (mg g^{-1}), K_L la constante de Langmuir relacionada con energía de adsorción y refleja la afinidad entre al adsorbente y el adsorbato.

Este modelo se ajusta bien a isotermas de tipo I de IUPAC o tipo L2 de Giles sobre materiales porosos como el carbón activo. Varios trabajos muestran su aplicación (Afzal et al. 2018; Álvarez-Torrellas et al. 2016; Ferreira et al. 2015; Lladó et al. 2015).

2.5.1.2 **Modelo de Freundlich**

Otro modelo ampliamente usado es el propuesto por Freundlich en 1906. Es un modelo puramente matemático empírico que supone que la superficie del sólido es heterogénea con una distribución de calor de adsorción no uniforme sobre la superficie, tiene el inconveniente de que no conduce a una adsorción finita, si no que esta aumenta sin límite con el aumento de la concentración en el equilibrio. Este modelo se representa con la siguiente ecuación.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad Ecuación 2.2$$

Donde, K_F es la constante de Freundlich para el sistema adsorbente–adsorbato. En la ecuación linealizada, la pendiente ($1/n$) oscila entre 0 y 1, y es una medida de la intensidad de adsorción y heterogeneidad de la superficie, volviéndose más heterogénea a medida que su valor se acerca a cero (Foo y Hameed 2010).

Varios trabajos muestran su aplicación y buen ajuste a los datos experimentales sobre varios adsorbentes incluyendo algunos residuos (Antunes et al. 2012; Çalışkan y Göktürk 2010; Essandoh et al. 2015).

2.5.1.3 Modelo Brunauer, Emmett y Teller (BET)

Este modelo, planteado por Brunauer y colaboradores en 1938, es una extensión del modelo de Langmuir, que permite estudiar un proceso de adsorción en multicapa. El modelo BET incluye todas las consideraciones básicas de la ecuación de Langmuir con las excepciones de que propone una formación de multicapa y que el calor de adsorción será diferente para la primera capa en comparación con el calor de las demás capas. El calor de adsorción en esas capas es igual al calor latente de condensación del líquido.

Aunque el modelo original fue desarrollado para gases, su forma se ha adaptado para líquidos.

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (C_{BET} - 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad Ecuación\ 2.3$$

Donde q_s es la cantidad máxima adsorbida en la primera monocapa de adsorción, C_{BET} es la constante de equilibrio de la adsorción en la primera capa relacionada con la energía de interacción del adsorbato con la superficie; C_s es la concentración de saturación de la monocapa de adsorción (mg/L). En la Figura 2.17 se muestra una ilustración física del modelo de BET.

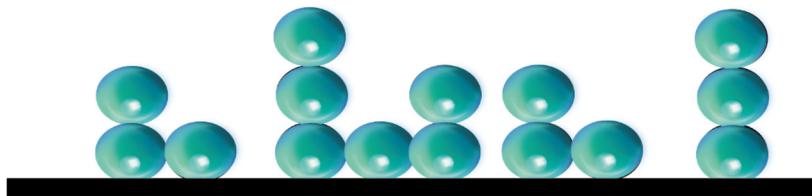


Figura 2.17 Modelo de adsorción de BET

2.5.1.4 Modelo de Dubinin – Radushkevich

Esta ecuación del modelo de Dubinin – Radushkevich (D-R) tiene un origen semi-empírico, basado en la teoría potencial de adsorción introducida por Eucken y Polanyi.

Esta ecuación produce un comportamiento macroscópico de la carga de adsorción para una presión dada. Este modelo expresa el mecanismo de adsorción mediante una distribución gaussiana de energía sobre superficies heterogéneas.

La ecuación D–R es fundamental para la adsorción sobre sólidos microporosos. Sin embargo, su gran aplicabilidad para la descripción de la adsorción en superficies planas reales de materiales tanto porosos como mesoporosos ha sido probada por varios investigadores demostrando el adecuado comportamiento de la ecuación de D–R en sistemas experimentales reales (Dabrowski 2001).

La ecuación que expresa el modelo de D-R es la siguiente.

$$q_e = q_d \exp(-K_{ad}\varepsilon^2) \quad Ecuación\ 2.4$$

Donde q_d es la máxima capacidad de adsorción, K_{ad} es el coeficiente de actividad relacionado con la energía libre media de adsorción y ε es el potencial de Polanyi.

2.5.2 Modelos cinéticos

Muchas investigaciones consideran que la cinética de adsorción se puede describir mediante modelos simples basados en la cinética de reacciones químicas. Estos trabajos tratan sobre la adsorción de diferentes adsorbatos (no solo sustancias orgánicas sino también metales pesados) principalmente sobre adsorbentes alternativos (biosorbentes, adsorbentes de bajo costo) pero también sobre carbón activado (Worch 2012).

2.5.2.1 Modelo de Lagergren

Conocido como modelo de Pseudo Primer Orden, fue desarrollado por Lagergren en 1898 siendo la primera ecuación en describir el comportamiento de la adsorción para un sistema de adsorción líquido-sólido.

Esta ecuación se basa en el supuesto de que la adsorción del adsorbato sigue una ley de velocidad de primer orden y se describe por la ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde, K_1 es la constante de velocidad de adsorción de Lagergren, q_t , la capacidad de adsorción en un tiempo t .

2.5.2.2 Modelo de Ho and McKay

Llamado también modelo de pseudo segundo orden ya que se basa en una ley de velocidad de reacción de segundo orden (Ho y McKay 1999). Este modelo cinético asume que el paso de control de la velocidad depende de las interacciones fisicoquímicas entre el adsorbato y los grupos de superficie adsorbente (Antunes et al. 2012).

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Donde, K_2 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden.

Varias investigaciones de adsorción de fármacos del agua muestran una cinética de segundo orden (Álvarez-Torrellas et al. 2016; Antunes et al. 2012; Çalışkan y Göktürk 2010). Imessaoudene et al. (2015) usaron residuos de café para la eliminación de cobalto y observaron un buen ajuste al modelo de segundo orden, al igual que Antunes et al. (2012) usando bagazo de uva para remover diclofenaco.

2.5.2.3 Modelo de difusión intra-particular

El modelo conocido como de difusión intra-particular propuesto por Weber y Morris (1963) permite estudiar los mecanismos de adsorción. Según este modelo, la adsorción ocurre en tres fases distintas:

- Las moléculas de adsorción se transfieren de la fase líquida a la superficie adsorbente.
- Las moléculas se transportan a lugares porosos en el adsorbente.

- Las partículas se adhieren a la superficie del adsorbente y se adsorben.

La relación entre la capacidad de adsorción y el tiempo se establece mediante la Ecuación 2.7.

$$q_t = K_d t^{0.5} + C$$

Ecuación 2.7

Representando la capacidad de adsorción (q_t) vs. $t^{0.5}$ se obtiene un gráfico multilínea que indica los pasos involucrados en el proceso de adsorción. K_d es la constante del modelo.

2.6 Modelos del proceso en columna de lecho fijo

Los modelos matemáticos que han sido desarrollados permiten interpretar el comportamiento de adsorción sobre lechos fijos y, además, predecir la respuesta de los sistemas de adsorción cuando las condiciones de operación cambien. Entre ellos están el Modelo de Thomas, Yoon – Nelson y Bohart Adams.

2.6.1 Modelo de Thomas

Este modelo considera que la adsorción está controlada únicamente por la transferencia de masa en la interfase y desprecia la dispersión axial del fluido en el lecho.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[K_T \left(\frac{q_T m}{Q - C_0 t}\right)\right]} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Siendo K_T la constante de equilibrio del modelo y q_T , la máxima concentración del soluto en fase sólida.

Este modelo ha sido aplicado ampliamente para describir el comportamiento de la adsorción sobre columnas de lecho fijo, habiendo mostrado buenos ajustes de los datos experimentales usando como adsorbentes materiales carbonosos y residuos (Acheampong et al. 2013; Fideles et al. 2019; Gupta y Garg 2019).

2.6.2 Modelo de Bohart – Adams

El modelo de Adams-Bohart se basa en la teoría de la reacción superficial y considera que el equilibrio no es instantáneo, que la capacidad de retención del lecho es constante a lo largo de la columna, y por tanto el frente de adsorción se desplaza a velocidad constante. No tiene en cuenta las resistencias a la transferencia externa e interna y desprecia el

efecto de la dispersión axial. Generalmente se usa para describir la parte inicial de la curva de avance asumiendo que las curvas de ruptura son simétricas. El modelo de Bohart-Adams se utiliza para la descripción de la parte inicial de la curva de avance hasta $C/C_0 = 0.5$ (Bohart y Adams 1920).

$$\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = \frac{K_{BA}N_oH}{u} - K_{BA}C_o t \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Donde N_o es la capacidad de adsorción del lecho por unidad de volumen de lecho, u es la velocidad superficial y K_{BA} , la constante de velocidad de Bohart–Adams.

La obtención de los parámetros del modelo, N_o y K_{BA} , se realiza mediante un ajuste lineal de los datos obtenidos en experimentos realizados con diversas alturas de lecho. El ajuste de los datos a este modelo implica que la difusión superficial es la fase que controla el proceso de adsorción (Ahmed y Hameed 2018).

2.6.3 Modelo de Yoon – Nelson

El modelo de Yoon – Nelson (Yoon y Nelson 1984) es un modelo de avance simple que asume que la velocidad con la que disminuye la adsorción para cada molécula de adsorbato es proporcional a la capacidad de adsorción y a la probabilidad de que no se adsorba sobre el adsorbente (Ahmed y Hameed 2018; Fadzil et al. 2016). El modelo proporciona información sobre la tasa de avance en una columna de

lecho fijo y el tiempo necesario para lograr un avance del 50%. No requiere datos relativos a las características físicas y químicas del adsorbato, tipo de adsorbente o propiedades físicas del lecho de adsorción.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{YN}t - \tau k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN}t - \tau k_{YN})}$$

Ecuación 2.10

Donde, K_{YN} es la constante de Yoon-Nelson, τ es el tiempo necesario para alcanzar la concentración media.

2.7 Escalado de columna de lecho fijo

El escalado es el procedimiento por el cual un proceso físico o químico se transfiere de la escala de laboratorio a una escala mayor o piloto.

Si bien la velocidad de una reacción es independiente del tamaño y la estructura del reactor, los procesos físicos involucrados en la velocidad como la transferencia de masa y calor, suelen estar controlados por estos factores (Perry y Green, 1999). Por lo que, la ampliación tiene muchas más posibilidades de éxito si el laboratorio y las unidades a gran escala se llevan a cabo en el mismo tipo de sistema (Smith, 1981).

Desde este punto de vista, manteniendo el mismo tipo de reactor y por tanto la misma estructura a diferentes escalas, el parámetro crítico es el tamaño del reactor, que debe incorporar sus analogías geométricas y dimensionales. Además, en la adsorción en lecho fijo, el hecho de que

no se produzca reacción química ni transferencia de calor, hace que los fenómenos de transferencia de masa y el rendimiento hidráulico sean los principales parámetros a tener en cuenta durante el proceso de ampliación (Inglezakis y Poulopoulos 2006).

Los métodos de ampliación se basan normalmente en los siguientes principios (Worch 2012):

- Determinación de curvas de ruptura experimentales a escala de laboratorio como la base para la predicción del comportamiento a gran escala.
- Estimación de los parámetros característicos de la zona de transferencia de masa (MTZ) a partir de las curvas de ruptura determinadas experimentalmente y la aplicación de estos parámetros para diseñar el adsorbedor a escala mayor.
- Aplicación de una configuración experimental que garantice la similitud de las condiciones de transferencia de masa entre lechos de pequeña y gran escala para determinar curvas de ruptura que se puede utilizar para describir la adsorción en columnas de gran escala.

Existen tres enfoques básicos para la ampliación (Mikhyonov et al. 1979):

- Modelado matemáticos
- Modelado físico
- Ampliación experimental.

Modelado matemático

El modelado matemático consiste en expresar matemáticamente la relación entre las variables básicas del proceso y las condiciones de operación y establecer un algoritmo. Luego, cambiando los parámetros y utilizando el algoritmo, se comprueba si el modelo corresponde al proceso investigado y se seleccionan las condiciones óptimas.

En la práctica es imposible tener en cuenta todos los fenómenos existentes y predecir con seguridad la influencia de la hidrodinámica, el calor y transferencia de masa, y cinética entre sí. Por lo tanto, los modelos casi siempre son de naturaleza aproximada. Se basan en una serie de supuestos que muchas veces no se pueden cumplir durante la ampliación.

Modelado físico

Para un modelado físico se pueden seguir dos métodos diferentes:

- Método de similitud

- Análisis dimensional.

El método más importante es el método de similitud propuesto por primera vez por Newton. En dinámica de fluidos, se deben considerar por tres tipos de similitud:

- Similitud geométrica (dimensiones lineales): dos sistemas exhiben similitud geométrica cuando las proporciones de las dimensiones correspondientes en un sistema son iguales a las del otro sistema. Por lo tanto, entre dos equipos de diferentes tamaños, la similitud geométrica existe solo cuando ambos tienen la misma forma.
- Similitud cinemática (movimiento): este tipo existe entre dos sistemas geométricamente similares de diferentes tamaños cuando las relaciones de velocidades entre los puntos correspondientes en cada sistema son las mismas.
- Similitud dinámica (fuerzas): si dos sistemas exhiben la misma relación de fuerzas entre los puntos correspondientes, además de ser geométrica y cinemáticamente similares, también exhiben similitud dinámica.

El análisis dimensional consiste en establecer números adimensionales, estos son un grupo de cantidades físicas con cada cantidad elevada a una potencia tal que todas las unidades asociadas con las cantidades físicas se cancelan. Esta es una forma de expresar el comportamiento de un sistema físico en términos del número mínimo de variables independientes. Cada grupo adimensional representa una regla para la ampliación. Es posible que una regla de ampliación sea contradictoria con otra. Por tanto, es una táctica habitual durante la ampliación suprimir deliberadamente los efectos de ciertos grupos adimensionales en favor de un grupo adimensional particular (Inglezakis y Poulopoulos 2006).

Ampliación experimental

La ampliación experimental puede verse como parte del modelado. La ampliación necesita una serie de pruebas que cubran adecuadamente un amplio número de las variables operativas más importantes. Estos experimentos a escala de laboratorio deben realizarse en condiciones que cubran las esperadas en las unidades más grandes, como: velocidad espacial, temperatura, composición y tamaño de partícula. Se debe cambiar una variable a la vez, manteniendo todas las demás constantes, si es posible (Dutta y Gualy, 2000).

Por otra parte, un problema importante en las columnas de lecho fijo es un humedecimiento parcial por una mala distribución del líquido, que normalmente conduce a un rendimiento menor e incontrolable de la columna. Si grandes secciones del lecho están completamente secas, la adsorción queda severamente limitada por la transferencia del adsorbato al sólido. Por lo tanto, la mala distribución de la fase líquida debe tenerse en cuenta durante el proceso de diseño, ampliación y funcionamiento de una columna.

Ciertas analogías geométricas deben mantenerse dentro de los siguientes límites para evitar la mala distribución a gran escala del flujo (Inglezakis y Poulopoulos 2006):

$$\frac{H}{D} \geq 5$$

Ecuación 2.11

$$\frac{D}{d_p} \geq 12 \quad \text{Ecuación 2.12}$$

$$\frac{H}{d_p} \geq 50 \quad \text{Ecuación 2.13}$$

Donde D es el diámetro del lecho, H es la altura del lecho y d_p es el diámetro de las partículas.

2.8 Referencias

Abdolali, A., Guo, W. S., Ngo, H. H., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Tung, K. L. (2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review. *Bioresource technology*, 160, 57-66.

Acheampong, M. A., Pakshirajan, K., Annachhatre, A. P., & Lens, P. N. (2013). Removal of Cu (II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(3), 841-848.

Afzal, M. Z., Sun, X. F., Liu, J., Song, C., Wang, S. G., & Javed, A. (2018). Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/biochar hydrogel beads. *Science of the Total Environment*, 639, 560-569.

Ahmed, M. J., & Hameed, B. H. (2018). Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: a review. *Ecotoxicology and environmental safety*, 149, 257-266.

Álvarez-Torrellas, S., Rodríguez, A., Ovejero, G., & García, J. (2016). Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. *Chemical Engineering Journal*, 283, 936-947.

Anastopoulos, I., Bhatnagar, A., Hameed, B. H., Ok, Y. S., & Omirou, M. (2017). A review on waste-derived adsorbents from sugar industry for pollutant removal in water and wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 240, 179-188.

Anthony L. Hines, & Maddox, R. N. (1985). *Mass transfer: fundamentals and applications* (p. 151). Englewood-Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

Antunes, M., Esteves, V. I., Guégan, R., Crespo, J. S., Fernandes, A. N., & Giovanelo, M. (2012). Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chemical engineering journal*, 192, 114-121.

Anumol, T., Vijayanandan, A., Park, M., Philip, L., & Snyder, S. A. (2016). Occurrence and fate of emerging trace organic chemicals in wastewater plants in Chennai, India. *Environment international*, 92, 33-42.

Ashton, D., Hilton, M., & Thomas, K. V. (2004). Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the total environment*, 333(1-3), 167-184.

Baccar, R., Sarrà, M., Bouzid, J., Feki, M., & Blánquez, P. (2012). Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical engineering journal*, 211, 310-317.

Barceló, D. (2003). Emerging pollutants in water analysis. TrAC. *Trends in analytical chemistry* (Regular ed.), 22(10).

Behera, S. K., Kim, H. W., Oh, J. E., & Park, H. S. (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, 409(20), 4351-4360.

Bell, C. H., Gentile, M., Kalve, E., Ross, I., Horst, J., & Suthersan, S. (Eds.). (2019). *Emerging contaminants handbook*. CRC Press.

Benstoem, F., Nahrstedt, A., Boehler, M., Knopp, G., Montag, D., Siegrist, H., & Pinnekamp, J. (2017). Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater—A meta-analysis of pilot-and large-scale studies. *Chemosphere*, 185, 105-118.

Bilal, M., Adeel, M., Rasheed, T., Zhao, Y., & Iqbal, H. M. (2019). Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation—a review. *Environment international*, 124, 336-353.

Bilba, K., & Ovensanga, A. (1996). Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 38(1-2), 61-73.

Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1-3), 229-246.

Brandão, P. C., Souza, T. C., Ferreira, C. A., Hori, C. E., & Romanielo, L. L. (2010). Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 1106-1112.

Brandt, A., Gräsvik, J., Hallett, J. P., & Welton, T. (2013). Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green chemistry*, 15(3), 550-583.

Brown, J. N., Paxéus, N., Förlin, L., & Larsson, D. J. (2007). Variations in bioconcentration of human pharmaceuticals from sewage effluents into

fish blood plasma. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 24(3), 267-274.

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.

Bueno, M. M., Gomez, M. J., Herrera, S., Hernando, M. D., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2012). Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution*, 164, 267-273.

Çalışkan, E., & Göktürk, S. (2010). Adsorption characteristics of sulfamethoxazole and metronidazole on activated carbon. *Separation Science and Technology*, 45(2), 244-255.

Carabineiro, S. A. C., Thavorn-Amornsri, T., Pereira, M. F. R., Serp, P., & Figueiredo, J. L. (2012). Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin. *Catalysis Today*, 186(1), 29-34.

Carrott, P. J. M., & Carrott, M. R. (2007). Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource technology*, 98(12), 2301-2312.

Carvalho, I. T., & Santos, L. (2016). Antibiotics in the aquatic environments: a review of the European scenario. *Environment International*, 94, 736-757.

Carvalho, R. N., Ceriani, L., Ippolito, A., & Lettieri, T. (2015). Development of the first watch list under the environmental quality standards directive. *JRC Science Hub*.

Chen, H., Gao, B., & Li, H. (2015). Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide. *Journal of hazardous materials*, 282, 201-207.

Chen, M., Ohman, K., Metcalfe, C., Ikonomou, M. G., Amatya, P. L., & Wilson, J. (2006). Pharmaceuticals and endocrine disruptors in wastewater treatment effluents and in the water supply system of Calgary, Alberta, Canada. *Water Quality Research Journal*, 41(4), 351-364.

Coimbra, R. N., Escapa, C., Paniagua, S., & Otero, M. (2016). Adsorptive removal of diclofenac from ultrapure and wastewater: a comparative assessment on the performance of a polymeric resin and activated carbons. *Desalination and Water Treatment*, 57(57), 27914-27923.

Cruz, G., Pirilä, M., Huuhtanen, M., Carrión, L., Alvarenga, E., & Keiski, R. L. (2012). Production of activated carbon from cocoa (*Theobroma cacao*) pod husk. *J Civil Environment Engg*, 2(1-6), 2.

Da Silva, A. Q., & De Souza Abessa, D. M. (2019). Toxicity of three emerging contaminants to non-target marine organisms. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(18), 18354-18364.

Darweesh, T. M., & Ahmed, M. J. (2017). Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column. *Ecotoxicology and environmental safety*, 138, 139-145.

Daughton, C. G. (2004). Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*, 24(7-8), 711-732d, A. (2001). Adsorption \rightarrow from theory to practice $\&$. *Adv. Colloid Interface Sci*, 93, 135-224.

de Andrade, J. R., Oliveira, M. F., da Silva, M. G., & Vieira, M. G. (2018). Adsorption of pharmaceuticals from water and wastewater using nonconventional low-cost materials: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(9), 3103-3127.

de Barros, M. A., Antonino, A. C., Schuler, A. R., Lima, J. R. D. S., Gondim, M. V., & Lima, V. F. D. (2018). Sulfamethoxazole sorption in eutrophic Regolithic Neosol. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 22(7), 506-510.

de Franco, M. A. E., de Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., de Pelegriñi Soares, R., & Feris, L. A. (2018). Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Journal of Cleaner Production*, 181, 145-154.

Demiral, H., & Güngör, C. (2016). Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *Journal of cleaner production*, 124, 103-113.

Diagboya, P. N., & Dikio, E. D. (2018). Silica-based mesoporous materials; emerging designer adsorbents for aqueous pollutants removal and water treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 266, 252-267.

Diario Oficial de la Unión Europea. 2015. «Decisión de ejecución (ue) 2015/495 de la comisión».

Dolar, D., Gros, M., Rodriguez-Mozaz, S., Moreno, J., Comas, J., Rodriguez-Roda, I., & Barceló, D. (2012). Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, MBR-RO. *Journal of hazardous materials*, 239, 64-69

Dutta, S., & Gualy, R. (2000). Build robust reactor models. *Chemical engineering progress*, 96(10), 37-51.

Ela, W. P., Sedlak, D. L., Barlaz, M. A., Henry, H. F., Muir, D. C., Swackhamer, D. L., ... & Furlong, E. T. (2011). Toward identifying the next generation of superfund and hazardous waste site contaminants. *Environmental health perspectives*, 119(1), 6-10.

Eljarrat, E., & Barcelo, D. (2003). Priority lists for persistent organic pollutants and emerging contaminants based on their relative toxic potency in environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 655-665.

En-Oon, P., Sansunon, P., & Piyamongkala, K. (2016). Adsorption of Direct Red 80 Dye from Solution by Sugarcane Bagasse and Modified Sugarcane Bagasse as Adsorbents. In Materials Science Forum (Vol. 872, pp. 175-180). Trans Tech Publications Ltd.

Essandoh, M., Kunwar, B., Pittman Jr, C. U., Mohan, D., & Mlsna, T. (2015). Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. Chemical Engineering Journal, 265, 219-227.

Fadzil, F., Ibrahim, S., & Hanafiah, M. A. K. M. (2016). Adsorption of lead (II) onto organic acid modified rubber leaf powder: batch and column studies. Process Safety and Environmental Protection, 100, 1-8.

Fei, Y., Li, Y., Han, S., & Ma, J. (2016). Adsorptive removal of ciprofloxacin by sodium alginate/graphene oxide composite beads from aqueous solution. Journal of colloid and interface science, 484, 196-204.

Felis, E., Kalka, J., Sochacki, A., Kowalska, K., Bajkacz, S., Harnisz, M., & Korzeniewska, E. (2020). Antimicrobial pharmaceuticals in the aquatic environment-occurrence and environmental implications. European Journal of Pharmacology, 866, 172813

Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. Aquatic toxicology, 76(2), 122-159.

Fernandes, D., Dimastrogiovanni, G., Blázquez, M., & Porte, C. (2013). Metabolism of the polycyclic musk galaxolide and its interference with endogenous and xenobiotic metabolizing enzymes in the European sea bass (*Dicentrarchus labrax*). Environmental pollution, 174, 214-221.

Fernandez, M. E., Ledesma, B., Román, S., Bonelli, P. R., & Cukierman, A. L. (2015). Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. Bioresource technology, 183, 221-228.

Ferreira, R. C., Couto Junior, O. M., Carvalho, K. Q., Arroyo, P. A., & Barros, M. A. S. D. (2015). Effect of solution pH on the removal of paracetamol by activated carbon of dende coconut mesocarp. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 29(1), 47-53.

Fideles, R. A., Teodoro, F. S., Xavier, A. L. P., Adarme, O. F. H., Gil, L. F., & Gurgel, L. V. A. (2019). Trimellitated sugarcane bagasse: A versatile adsorbent for removal of cationic dyes from aqueous solution. Part II: Batch and continuous adsorption in a bicomponent system. *Journal of colloid and interface science*, 552, 752-763.

Fernández-Gonzalez, J. M., Grindlay, A. L., Serrano-Bernardo, F., Rodríguez-Rojas, M. I., & Zamorano, M. (2017). Economic and environmental review of Waste-to-Energy systems for municipal solid waste management in medium and small municipalities. *Waste Management*, 67, 360-374.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.

Galán del Álamo, J. (2013). Preparación y síntesis de materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos (Doctoral dissertation, Universidad Complutense de Madrid).

Garcia, M., Henry, D., Schulmeister, T., Benítez, J., Moreno, M. R., Cuenca, J., ... & DiLorenzo, N. (2015). Nutrición animal en sistemas tropicales: Uso de residuos agrícolas en la producción animal. Maskana, 6, 75-81.

Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C. S., Joss, A., & Giger, W. (2005). Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment. *Environmental science & technology*, 39(11), 3981-3989.

Gracia-Lor, E., Sancho, J. V., Serrano, R., & Hernández, F. (2012). Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment

plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. Chemosphere, 87(5), 453-462.

Guedidi, H., Reinert, L., Lévêque, J. M., Soneda, Y., Bellakhal, N., & Duclaux, L. (2013). The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen. Carbon, 54, 432-443.

Guerra, P., Kim, M., Shah, A., Alaee, M., & Smyth, S. A. (2014). Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. Science of the Total Environment, 473, 235-243.

Guerrero, R, y Valenzuela, L. 2011. «Agroindustria y medio ambiente.» Trilogía. Ciencia Tecnología Sociedad 23(33):63-83.

Gupta, A., & Garg, A. (2019). Adsorption and oxidation of ciprofloxacin in a fixed bed column using activated sludge derived activated carbon. Journal of environmental management, 250, 109474.

Hamza, R. A., Iorhemen, O. T., & Tay, J. H. (2016). Occurrence, impacts and removal of emerging substances of concern from wastewater. Environmental Technology & Innovation, 5, 161-175.

Harriott, P., Mccabe, W. L., & Smith, J. C. (1991). Operaciones unitarias en ingeniería química.

Hernández, D., Lazo, L., Valdés, L., de Ménorval, L. C., Rozynek, Z., & Rivera, A. (2018). Synthetic clay mineral as nanocarrier of sulfamethoxazole and trimethoprim. Applied Clay Science, 161, 395-403.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. Process biochemistry, 34(5), 451-465.

Hou, L., Zhang, H., Wang, L., Chen, L., Xiong, Y., & Xue, X. (2013). Removal of sulfamethoxazole from aqueous solution by sono-ozonation in the presence of a magnetic catalyst. *Separation and Purification Technology*, 117, 46-52.

Huang, C. H., Renew, J. E., Smeby, K. L., Pinkston, K., & Sedlak, D. L. (2011). Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis. *Journal of contemporary water research and education*, 120(1), 4.

Imessaoudene, D., Hanini, S., Bouzidi, A., & Ararem, A. (2016). Kinetic and thermodynamic study of cobalt adsorption by spent coffee. *Desalination and Water Treatment*, 57(13), 6116-6123.

Inglezakis, V., & Poulopoulos, S. (2006). Adsorption, ion exchange and catalysis (Vol. 3, pp. 498-520). Amsterdam: Elsevier.

Izquierdo Sanchis, M. (2010). Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso. Universitat de València.

Jauris, I. M., Matos, C. F., Saucier, C., Lima, E. C., Zarbin, A. J. G., Fagan, S. B., ... & Zanella, I. (2016). Adsorption of sodium diclofenac on graphene: a combined experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(3), 1526-1536.

Ji, L., Shao, Y., Xu, Z., Zheng, S., & Zhu, D. (2010). Adsorption of monoaromatic compounds and pharmaceutical antibiotics on carbon nanotubes activated by KOH etching. *Environmental science & technology*, 44(16), 6429-6436.

Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C. S., ... & Siegrist, H. (2006). Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water research*, 40(8), 1686-1696.

Kalderis, D., Koutoulakis, D., Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., Otal, E., del Valle, J. O., & Fernández-Pereira, C. (2008). Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. *Chemical engineering journal*, 144(1), 42-50.

Khalil, H. P. S., Jawaid, M., Firoozian, P., Rashid, U., Islam, A., & Akil, H. M. (2013). Activated carbon from various agricultural wastes by chemical activation with KOH: preparation and characterization. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 7(6), 708-714.

Khamash, D. F., Voskertchian, A., Tamma, P. D., Akinboyo, I. C., Carroll, K. C., & Milstone, A. M. (2019). Increasing clindamycin and trimethoprim-sulfamethoxazole resistance in pediatric *Staphylococcus aureus* infections. *Journal of the Pediatric Infectious Diseases Society*, 8(4), 351-353.

Khokhar, T. S., Memon, F. N., Memon, A. A., Durmaz, F., Memon, S., Panhwar, Q. K., & Muneer, S. (2019). Removal of ciprofloxacin from aqueous solution using wheat bran as adsorbent. *Separation Science and Technology*, 54(8), 1278-1288.

K'oreje, K. O., Kandie, F. J., Vergeynst, L., Abira, M. A., Van Langenhove, H., Okoth, M., & Demeestere, K. (2018). Occurrence, fate and removal of pharmaceuticals, personal care products and pesticides in wastewater stabilization ponds and receiving rivers in the Nzoia Basin, Kenya. *Science of the Total Environment*, 637, 336-348.

Kumari, P. (2017). Application of sugarcane bagasse for the removal of chromium (vi) and zinc (ii) from aqueous solution. *Int Res J Eng Technol*, 4, 1670-1673.

Larous, S., & Meniai, A. H. (2016). Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(24), 10380-10390.

Larsson, D. J., de Pedro, C., & Paxeus, N. (2007). Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of hazardous materials*, 148(3), 751-755.

Li, H., Zhang, D., Han, X., & Xing, B. (2014). Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics. *Chemosphere*, 95, 150-155.

Li, J. H., Yang, S. L., Sun, N., & Ma, L. (2013). Study on the Preparation of Activated Carbon from Corncobs. In *Advanced Materials Research* (Vol. 634, pp. 1398-1403). Trans Tech Publications Ltd.

Li, M., & Xiao, R. (2019). Preparation of a dual pore structure activated carbon from rice husk char as an adsorbent for CO₂ capture. *Fuel Processing Technology*, 186, 35-39.

Li, S., Wang, F., Pan, W., Yang, X., Gao, Q., Sun, W., & Ni, J. (2019). Molecular insights into the effects of Cu (II) on sulfamethoxazole and 17 β -estradiol adsorption by carbon nanotubes/CoFe₂O₄ composites. *Chemical Engineering Journal*, 373, 995-1002.

Li, X., Chen, S., Fan, X., Quan, X., Tan, F., Zhang, Y., & Gao, J. (2015). Adsorption of ciprofloxacin, bisphenol and 2-chlorophenol on electrospun carbon nanofibers: In comparison with powder activated carbon. *Journal of colloid and interface science*, 447, 120-127.

Li, Y., Wang, Z., Xie, X., Zhu, J., Li, R., & Qin, T. (2017). Removal of Norfloxacin from aqueous solution by clay-biochar composite prepared from potato stem and natural attapulgite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 514, 126-136.

Lin, A. Y. C., Yu, T. H., & Lin, C. F. (2008). Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: risk to aqueous environments in Taiwan. *Chemosphere*, 74(1), 131-141.

Lladó, J., Lao-Luque, C., Ruiz, B., Fuente, E., Solé-Sardans, M., & Dorado, A. D. (2015). Role of activated carbon properties in atrazine and

paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 51-59.

Market, A., 2020. Activated Carbon Market Global Forecast To 2021 | Marketsandmarkets. [online] Marketsandmarkets.com. Available at: <<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/activated-carbon-362.html>> [Accessed 30 November 2020].

Martins, A. C., Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Yamazaki, D. A., Bandoch, G. F., ... & Almeida, V. C. (2015). Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 260, 291-299.

Mikhlyonov, I., Averbuch, A., Tumarkina, E., & Furmer, I. (1979). *Chemical Technology, Part I*.

Milić, N., Milanović, M., Letić, N. G., Sekulić, M. T., Radonić, J., Mihajlović, I., & Miloradov, M. V. (2013). Occurrence of antibiotics as emerging contaminant substances in aquatic environment. *International journal of environmental health research*, 23(4), 296-310.

Miteco.gob.es. 2020. [online] Available at:<https://www.miteco.gob.es/images/es/Residuos%_20agrarios_tcm30-193059.pdf>[Accessed 29 November 2020].

Moles, S., Mosteo, R., Gómez, J., Szpunar, J., Gozzo, S., Castillo, J. R., & Ormad, M. P. (2020). Towards the Removal of Antibiotics Detected in Wastewaters in the POCTEFA Territory: Occurrence and TiO₂ Photocatalytic Pilot-Scale Plant Performance. *Water*, 12(5), 1453 a.

Moles, S., Valero, P., Escuadra, S., Mosteo, R., Gómez, J., & Ormad, M. P. (2020). Performance comparison of commercial TiO₂: separation and reuse for bacterial photo-inactivation and emerging pollutants photo-degradation. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-15 b

Mondal, S., Bobde, K., Aikat, K., & Halder, G. (2016). Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk:

equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies. *Journal of environmental management*, 182, 581-594.

Montañés, R., Solera, R., & Pérez, M. (2015). Anaerobic co-digestion of sewage sludge and sugar beet pulp lixiviation in batch reactors: Effect of temperature. *Bioresource technology*, 180, 177-184.

Moubarik, A., & Grimi, N. (2015). Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Research International*, 73, 169-175.

Naidu, R., Espana, V. A. A., Liu, Y., & Jit, J. (2016). Emerging contaminants in the environment: risk-based analysis for better management. *Chemosphere*, 154, 350-357.

Nikolaou, A., Meric, S., & Fatta, D. (2007). Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(4), 1225-1234.

Ngo, H. H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-That, C., & Zhang, X. (2015). Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresource technology*, 182, 353-363.

Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., ... & Mahmood, S. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, 427(6975), 630-633.

Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. 2020. "FAOSTAT." Retrieved
(<http://www.fao.org/faostat/es/#data/QC>).

Ozdemir, I., Şahin, M., Orhan, R., & Erdem, M. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel processing technology*, 125, 200-206.

Pal, A., He, Y., Jekel, M., Reinhard, M., & Gin, K. Y. H. (2014). Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environment international*, 71, 46-62.

Palacio, D. A., Rivas, B. L., & Urbano, B. F. (2018). Ultrafiltration membranes with three water-soluble polyelectrolyte copolymers to remove ciprofloxacin from aqueous systems. *Chemical Engineering Journal*, 351, 85-93.

Pandey, A., Soccoll, C. R., Nigam, P., & Soccoll, V. T. (2000). Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresource technology*, 74(1), 69-80.

Pathrbe, M. D., Dubey, R. S., & Lataye, D. H. (2017). Removal of direct red 28 dye from aqueous solutions by using sugarcane bagasse as an adsorbent.

Patiño, Y. Díaz, E. Ordoñez, S. 2014. «Redalyc.Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento». Avances en Ciencias e Ingeniería 5.

Patrolecco, L., Rauseo, J., Ademollo, N., Grenni, P., Cardoni, M., Levantesi, C., ... & Caracciolo, A. B. (2018). Persistence of the antibiotic sulfamethoxazole in river water alone or in the co-presence of ciprofloxacin. *Science of the Total Environment*, 640, 1438-1446.

Pei, Z., Shan, X. Q., Kong, J., Wen, B., & Owens, G. (2010). Co-adsorption of ciprofloxacin and Cu (II) on montmorillonite and kaolinite as affected by solution pH. *Environmental science & technology*, 44(3), 915-920.

Peng, S. H., Wang, R., Yang, L. Z., He, L., He, X., & Liu, X. (2018). Biosorption of copper, zinc, cadmium and chromium ions from aqueous solution by natural foxtail millet shell. *Ecotoxicology and environmental safety*, 165, 61-69.

Peng, X., Hu, F., Lam, F. L., Wang, Y., Liu, Z., & Dai, H. (2015). Adsorption behavior and mechanisms of ciprofloxacin from aqueous solution by ordered mesoporous carbon and bamboo-based carbon. *Journal of colloid and interface science*, 460, 349-360

Peña-Guzmán, C., Ulloa-Sánchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J., & Rodriguez-Pinzón, M. (2019). Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of environmental management*, 237, 408-423.

Pérez García, M., Muñoz, M. L., Sales-Márquez, D., & Solera del Rio, R. (2018). Optimización de la digestión anaeróbica de lodos mediante codigestión con un sustrato agro industrial.

Perry, R.H., Green, D., Perry's Chemical Engineer's Handbook, 7th Edition, McGraw-Hill, International Editions (1999)

Petrie, B., Barden, R., & Kasprzyk-Hordern, B. (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water research*, 72, 3-27.

Peyravi, M. (2019). Preparation of adsorptive nanoporous membrane using powder activated carbon: Isotherm and thermodynamic studies. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 1-15.

Porras, A. C., y González, A. R. 2016. «Aprovechamiento de residuos orgánicos agrícolas y forestales en Iberoamérica.» *Academia y virtualidad* 9(2):90-107.

Prieto-Rodríguez, L., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Agüera, A., Puma, G. L., & Malato, S. (2012). Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. *Journal of hazardous materials*, 211, 131-137.

Qi, C., Huang, J., Wang, B., Deng, S., Wang, Y., & Yu, G. (2018). Contaminants of emerging concern in landfill leachate in China: A review. *Emerging Contaminants*, 4(1), 1-10.

Quinn, B., Gagné, F., & Blaise, C. (2008). An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata*. *Science of the total environment*, 389(2-3), 306-314.

Ramírez-Malule, H., Quiñones-Murillo, D. H., & Manotas-Duque, D. (2020). Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. *Emerging Contaminants*, 6, 179-193.

Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361-380.

Ronda Gálvez, A. (2016). Preparación y aplicación de biosorbentes activados químicamente para la eliminación de plomo de medios acuosos.

Saucier, C., Adebayo, M. A., Lima, E. C., Cataluña, R., Thue, P. S., Prola, L. D., ... & Dotto, G. L. (2015). Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 289, 18-27.

Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (1998). *Separation process principles* (Vol. 25). New York: Wiley.

Seco, A., Marzal, P., Gabaldón, C., & Ferrer, J. (1997). Adsorption of heavy metals from aqueous solutions onto activated carbon in single Cu and Ni systems and in binary Cu–Ni, Cu–Cd and Cu–Zn systems. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 68(1), 23-30.

Secondes, M. F. N., Naddeo, V., Belgiorno, V., & Ballesteros Jr, F. (2014). Removal of emerging contaminants by simultaneous application of

membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation. *Journal of hazardous materials*, 264, 342-349.

Sevilla, U. (2011). Manual del carbón activo. Aula. aguapedia. org, 1-89.

Shakoor, M. B., Niazi, N. K., Bibi, I., Shahid, M., Sharif, F., Bashir, S., ... & Rinklebe, J. (2018). Arsenic removal by natural and chemically modified water melon rind in aqueous solutions and groundwater. *Science of the Total Environment*, 645, 1444-1455.

Shanker, M., & Chinniagounder, T. (2012). Adsorption of reactive dye using low cost adsorbent: Cocoa (*Theobroma Cacao*) Shell. *World Journal of Applied Environmental Chemistry*, 1(1), 22-29.

Shao, Y., Chen, Z., Hollert, H., Zhou, S., Deutschmann, B., & Seiler, T. B. (2019). Toxicity of 10 organic micropollutants and their mixture: Implications for aquatic risk assessment. *Science of The Total Environment*, 666, 1273-1282.

Shariati, F. P., Mehrnia, M. R., Salmasi, B. M., Heran, M., Wisniewski, C., & Sarrafzadeh, M. H. (2010). Membrane bioreactor for treatment of pharmaceutical wastewater containing acetaminophen. *Desalination*, 250(2), 798-800.

Sharma, B. M., Bečanová, J., Scheringer, M., Sharma, A., Bharat, G. K., Whitehead, P. G., ... & Nizzetto, L. (2019). Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India. *Science of the Total Environment*, 646, 1459-1467.

Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., & Negele, R. D. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, 68(2), 141-150.

Shen, G., Zhang, Y., Hu, S., Zhang, H., Yuan, Z., & Zhang, W. (2018). Adsorption and degradation of sulfadiazine and sulfamethoxazole in an agricultural soil system under an anaerobic condition: kinetics and environmental risks. *Chemosphere*, 194, 266-274.

Sigma Aldrich. 2020a. «Ciprofloxacin». Ciprofloxacin. Recuperado 4 de abril de 2020 (<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/33434?lang=es®ion=ES>).

Sigma Aldrich, Sigma Aldrich. 2020b. «Diclofenac sodium». Recuperado 4 de abril de 2020 (https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/s0765000?lang=en®ion=US&cm_sp=Insite-_prodRecCold_xviews-_prodRecCold10-3).

Sigma Aldrich, Sigma Aldrich. 2020c. «Sulfamethoxazole». Recuperado 4 de abril de 2020 (https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/s2100000?lang=en®ion=US&cm_sp=Insite-_prodRecCold_xviews-_prodRecCold10-3).

Silva, C. P., Jaria, G., Otero, M., Esteves, V. I., & Calisto, V. (2018). Waste-based alternative adsorbents for the remediation of pharmaceutical contaminated waters: Has a step forward already been taken?. *Bioresource technology*, 250, 888-901.

Skodras, G., Diamantopoulou, I., Pantoleontos, G., & Sakellaropoulos, G. P. (2008). Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. *Journal of hazardous materials*, 158(1), 1-13.

Soldatkina, L., & Zavrichko, M. (2019). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of anionic dyes adsorption on corn stalks modified by cetylpyridinium bromide. *Colloids and Interfaces*, 3(1), 4.

Song, C., Zhang, C., Fan, L., Qiu, L., Wu, W., Meng, S., ... & Chen, J. (2016). Occurrence of antibiotics and their impacts to primary productivity in fishponds around Tai Lake, China. *Chemosphere*, 161, 127-135.

Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z., & Yu, G. (2015). Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: a review. *Emerging Contaminants*, 1(1), 14-24.

Tan, G., Yuan, H., Liu, Y., & Xiao, D. (2010). Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 740-745.

Teixeira, S., Delerue-Matos, C., & Santos, L. (2012). Removal of sulfamethoxazole from solution by raw and chemically treated walnut shells. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(8), 3096-3106.

Tian, Y., Gao, B., Morales, V. L., Chen, H., Wang, Y., & Li, H. (2013). Removal of sulfamethoxazole and sulfapyridine by carbon nanotubes in fixed-bed columns. *Chemosphere*, 90(10), 2597-2605.

Tonucci, M. C., Gurgel, L. V. A., & de Aquino, S. F. (2015). Activated carbons from agricultural byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies. *Industrial crops and products*, 74, 111-121.

Tran, N. H., Reinhard, M., & Gin, K. Y. H. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Research*, 133, 182-207.

Treybal, Roberto. 1990. Operaciones de Transferencia de Masa. Segunda. México: McGRAW -HILL.

Ullah, I., Nadeem, R., Iqbal, M., & Manzoor, Q. (2013). Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass. *Ecological engineering*, 60, 99-107.

U.S. National Library of Medicine, U. S. National Library of Medicine. 2018. «Paracetamol». Recuperado 5 de enero de 2018 (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1983>).

Vargas, Y., y L. Pérez. 2018. «Use of agro-industrial waste in improving the quality of the environment». Revista Facultad de Ciencias Básicas 14(1):59–72.

Vasconcelos, T. G., Kümmerer, K., Henriques, D. M., & Martins, A. F. (2009). Ciprofloxacin in hospital effluent: degradation by ozone and photoprocesses. Journal of hazardous Materials, 169(1-3), 1154-1158.

Verlicchi, P., Al Aukidy, M., & Zambello, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—a review. Science of the total environment, 429, 123-155.

Vieno, N., & Sillanpää, M. (2014). Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant—a review. Environment international, 69, 28-39.

Voloshenko-Rossin, A., Gasser, G., Cohen, K., Gun, J., Cumbal-Flores, L., Parra-Morales, W., ... & Lev, O. (2015). Emerging pollutants in the Esmeraldas watershed in Ecuador: discharge and attenuation of emerging organic pollutants along the San Pedro–Guayllabamba–Esmeraldas rivers. Environmental Science: Processes & Impacts, 17(1), 41-53.

Wang, C. J., Li, Z., & Jiang, W. T. (2011). Adsorption of ciprofloxacin on 2: 1 dioctahedral clay minerals. Applied Clay Science, 53(4), 723-728.

Wang, Y. X., Ngo, H. H., & Guo, W. S. (2015). Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal. Science of the Total Environment, 533, 32-39.

Weber, W. J., y Morris, J.C. 1963. Kinetics of sorption of carbon from solution. Journal of the Sanitary Engineering Division. ASCE. 18:31-42.

Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., & Wert, E. (2005). Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during

simulated drinking water treatment processes. Environmental science & technology, 39(17), 6649-6663.

Wilkinson, J., Hooda, P. S., Barker, J., Barton, S., & Swinden, J. (2017). Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. Environmental Pollution, 231, 954-970.

Worch, Eckhard. 2012. Adsorption Technology in Water Treatment. Germany.

Wu, S. H., Chu, H. Q., Dong, B. Z., Zhou, J. R., & Huang, Y. (2010). Removal of sulfamethoxazole by nanofiltration membrane. Journal of Zhejiang University-SCIENCE A, 11(11), 868-878.

Xie, X., Goodell, B., Zhang, D., Nagle, D. C., Qian, Y., Peterson, M. L., & Jellison, J. (2009). Characterization of carbons derived from cellulose and lignin and their oxidative behavior. Bioresource technology, 100(5), 1797-1802.

Yang, X., Flowers, R. C., Weinberg, H. S., & Singer, P. C. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. Water research, 45(16), 5218-5228.

Yepes, Sandra, Montoya, Lina y Sánchez Fernando. 2008. «Valorización de residuos agroindustriales frutas en Medellín y el sur del valle del Aburrá, Colombia». Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín 6(1):4422–4431.

Yoon, Y. H., & NelsonyZ, J. H. (1984). Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. American Industrial Hygiene Association Journal, 45(8), 509-516.

Yu, F., Sun, S., Han, S., Zheng, J., & Ma, J. (2016). Adsorption removal of ciprofloxacin by multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. Chemical engineering journal, 285, 588-595.

Zamorano Toro, M., & García Maraver, A. (2015). Utilization of energy from residual biomass of rice straw in Egypt (Doctoral dissertation, Universidad de Granada).

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Adsorbentes utilizados

3.1.1 Origen y preparación

En este trabajo de investigación se utiliza bagazo de caña de azúcar, zuro de maíz y carbón activo en polvo.

El bagazo de caña de azúcar utilizado se recolectó en el cantón Paute de la provincia de Azuay, al sur de Ecuador. El zuro procede de pequeños productores de maíz de la ciudad de Cuenca, Provincia del Azuay (Región Interandina). Las Figuras 3.1 y 3.2, muestran la ubicación de la provincia de Azuay y el cantón Paute y Cuenca respectivamente.

Las muestras de bagazo se lavan tres veces con agua ultrapura, se secan en un horno a 60 °C durante 24 horas (hasta peso constante), se Trituran en un molino de martillos y finalmente son tamizadas. La Figura 3.3 muestra el bagazo antes y después de su tratamiento.

Para utilizarlo como bioadsorbente, el zuro se Tritura y tamiza. El Triturado se realiza en molino de martillos. Las partículas son lavadas con agua ultrapura a 40 °C durante 30 min y secadas en un horno durante 24 horas 60 °C hasta peso constante. La Figura 3.4 muestra el zuro antes y después de su tratamiento.

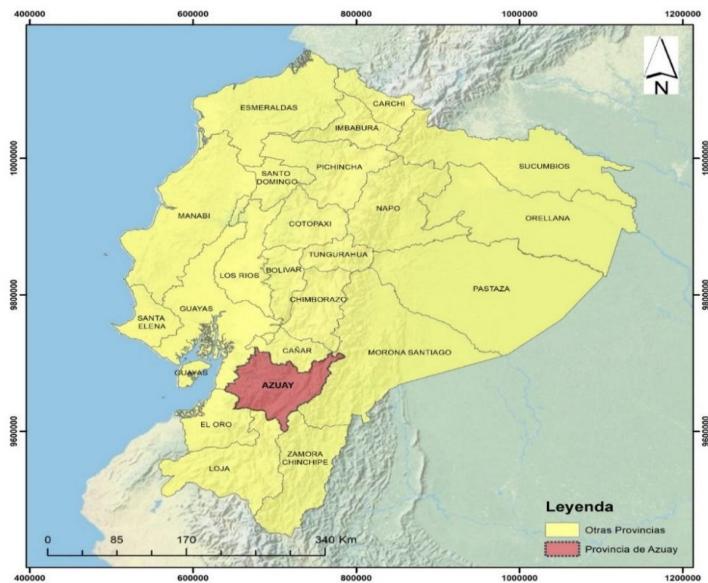


Figura 3.1 Mapa político de Ecuador, ubicación de la provincia del Azuay

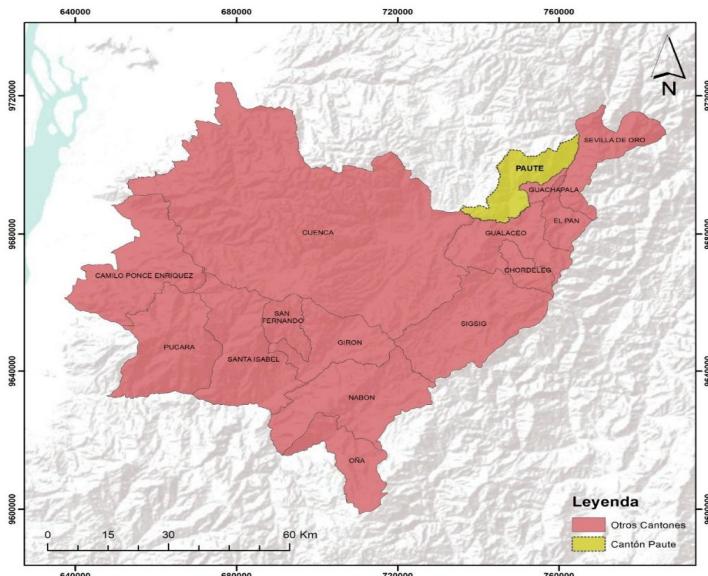


Figura 3.2 Mapa de la provincia del Azuay. Ubicación del cantón Paute



Figura 3.3 Bagazo de caña de azúcar antes y después del proceso de preparación



Figura 3.4. Zuro de maíz antes y después del proceso de preparación

El carbón activo en polvo (PAC), comercializado por V-Plus de Chiemivall, se muestra en la Figura 3.5. Es un carbón de origen vegetal, diseñado para su aplicación en potabilización de agua y purificación de líquidos en industria química, farmacéutica y alimentaria. Las características del carbón proporcionadas por el fabricante se muestran en la Tabla 3.1.



Figura 3.5 Carbón activo en polvo V-plus de Chimi-Vall

Tabla 3.1 Características de V-Plus carbón activo en polvo.

Especificaciones	Valor	Unidades
Índice de yodo	90	mg/g
Humedad al envasar	5	%
Solubles en agua	2	%
Contenido de cenizas	5	%
Tamaño de partícula < malla 325	65	%

3.1.2 Metodología de caracterización

3.1.2.1 Distribución de tamaños

Tras el proceso de triturado, las muestras de bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz se tamizan en mallas número 20 (0.84 mm) y 40 (0.40 mm) (U.S. STD. Sieve). Se realiza un estudio granulométrico para determinar la distribución de tamaños en función de su masa total.

La distribución de tamaños se presenta en porcentaje de cada uno de los tamaños especificados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Tamaño de partículas tras el proceso de tamizado

Fracción	Pasa malla 40	Retenida malla 40	Retenida malla 20
Tamaño (mm)	Menores a 0.4	Entre 0.4 y 0.84	Mayores a 0.84

3.1.2.2 Fisisorción con nitrógeno (N_2)

La fisisorción con nitrógeno (N_2) permite la determinación de la isoterma de adsorción, la superficie específica y la distribución de poros. La fisisorción se lleva a cabo mediante el procedimiento descrito en la norma ISO 9277 usada para la determinación de la superficie específica de

sólidos por adsorción de gas (ISO 9277 2010), en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics del Instituto de Carboquímica de Zaragoza perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

El procedimiento consiste en primer lugar en eliminar el material adsorbido por la superficie del sólido mediante una desgasificación a temperatura constante. Después de la desgasificación, el recipiente con la muestra de sólido se enfriá por inmersión en N₂ a 77 K. Posteriormente, la muestra se somete a una rampa de presiones, el aumento de la presión aumenta el número de moléculas adsorbidas en la superficie del sólido hasta su saturación. La relación entre la cantidad adsorbida y el cambio de la presión relativa constituye la isoterma de adsorción.

La estimación de la superficie específica en m²/g se realiza por método de Brunauer-Emmett- Teller (BET) de 1938, y se lleva a cabo a partir de la cantidad adsorbida en la monocapa que es calculada con BET y que asigna un valor de área promedio ocupada por cada molécula en la monocapa completa (ISO 9277 2010). El método de desorción de nitrógeno determina el tamaño de poro en una distribución en el 15-250 Å° (Seader et al. 2010).

3.1.2.3 Microscopía electrónica de barrido FE-SEM

Los estudios morfológicos se llevaron a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (FESEM), utilizando un microscopio Carl Zeiss MERLIN, dotado de un cañón de emisión de electrones por emisión de campo de punta caliente, con detectores de electrones

secundarios y retro dispersados en la cámara y en columna. El estudio consiste en bombardear la superficie de la muestra con un haz de electrones para formar una imagen. (Más información en <http://sai.unizar.es/microscopia-electronica-de-materiales/dotacion-instrumental>).

3.1.2.4 Densidad aparente del lecho y porosidad

La densidad aparente se determina por el método Test Methods for examination of Composting and Compost (TMECC, 2002). Para ello, se pesa en balanza analítica la cantidad necesaria de sólido para ocupar un volumen de 30 cm³, el sólido se deja caer libremente en una probeta, se debe asegurar una distribución uniforme. La densidad se calcula por la Ecuación 3.1.

$$\mathbf{d} = \frac{\mathbf{m}_s}{\mathbf{V}_s}$$

Ecuación 3.1

Donde:

m_s Masa del adsorbente (g).

V_c Volumen ocupado por el sólido o volumen de lecho (cm³).

La porosidad del lecho se calcula en cada ensayo, para ello, se mide el volumen de agua retenida en el lecho, considerando su densidad se calcula la masa de agua retenida (m_a), la porosidad (ξ) se calcula con la Ecuación 3.2 (Izquierdo, 2010).

$$\xi = \frac{m_a}{\frac{\pi}{4} D^2 H} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde:

D es el diámetro de la columna (cm).

H la altura del lecho de adsorbente (cm).

3.1.2.5 Análisis elemental

La determinación del contenido total de carbono, nitrógeno y oxígeno se realiza en base a la norma española UNE-EN 15104 (2011).

Para ello, se lleva a cabo la combustión total de una masa conocida de la muestra, en presencia de oxígeno, de manera que toda la muestra se transforma en cenizas y productos gaseosos. Estos productos están formados principalmente por dióxido de carbono, vapor de agua, nitrógeno elemental y/u óxidos de nitrógeno, óxidos y oxoácidos de azufre y haluros de hidrógeno. Los óxidos de nitrógeno se reducen a nitrógeno elemental y se eliminan aquellos productos de combustión que interferirían con los subsiguientes procedimientos del análisis de gases. Posteriormente, las fracciones másicas de dióxido de carbono, vapor de agua, nitrógeno y azufre en la corriente gaseosa se determinan cuantitativamente. Las cantidades relativas de C, H, N y S se midieron directamente con un analizador elemental Termo Flash 1112 CHNS.

3.1.2.6 Contenido de Halógenos y Azufre

El contenido de cloro, flúor y azufre se realiza siguiendo la técnica analítica UNE-EN 15289 para biocombustibles sólidos y se lleva a cabo en dos pasos:

1. Descomposición del biocombustible y transferencia de los componentes ácidos gaseosos en la disolución. La combustión se realiza mediante una bomba de oxígeno y la absorción de los componentes ácidos del gas sobre una disolución absorbente.
2. Determinación de sulfatos y cloruros en la disolución receptora. Para lo cual se emplea cromatografía iónica aplicando los principios de la norma EN ISO 10304-1.

3.1.2.7 Punto de carga cero (PCC)

El punto de carga cero (PCC) es el pH al cual la carga de la superficie del adsorbente es cero, y depende de la carga superficial neta total (externa e interna) de las partículas (Menéndez et al. 1995).

El punto de carga cero se determina usando la metodología descrita por (Antunes et al. 2012).

Se adiciona a 500 mg de muestra sólida 50 ml de solución de una solución NaCl 0.10 mol/L con distintos valores de pH (2, 4, 6, 8, 10). Los ajustes de pH se realizan con soluciones 0.1 mol L⁻¹ de NaOH y HCl.

- Las suspensiones se agitan a 25°C + 3 por una hora.
- Se filtra para separar la parte sólida y se mide el pH final de cada solución.
- El PCC se determina mediante el punto de convergencia de las gráficas de los valores del pH inicial contra el valor del pH final de cada solución.

Para determinar el pH se utiliza un pH-metro marca CRISON, modelo GLP 21, previamente calibrado con disoluciones tampón de pH 7,00 y 4,01. El método utilizado es el 4500-HB del Standard Methods (Eaton et al., 2005).

3.1.2.8 Análisis inmediato

El análisis inmediato incluye el contenido de cenizas y material volátil.

El contenido de cenizas se determina mediante la norma española UNE-EN 14775, cuantificando la masa de residuo que queda después de que la muestra se calcinación durante 3 horas a una temperatura controlada de (550 ± 10) °C.

El análisis del contenido en materia volátil se realiza en base a la norma UNE-EN 15148. El método consiste en determinar la pérdida de masa que se produce al calentar la muestra durante 7min a $900\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ en ausencia de aire. A este resultado se le resta el contenido en humedad, calculada previamente mediante la norma EN 14774-3. (Determinación del contenido de humedad. Método de secado en estufa).

3.1.2.9 Contenido de metales

La determinación del contenido de metales en los residuos se realiza en espectrómetro de plasma acoplado inductivamente con un espectrómetro de masas (ICP-MS) marca Perkin Helmer. El estudio consiste en primero len realizar la digestión acida de 0.3 g de muestra sólida para pasarla a estado líquido, el contenido de metales es analizado y determinada su concentración a través de curvas de calibración previamente preparadas.

3.1.2.10 Poder calorífico

El poder calorífico bruto o a volumen constante es el valor absoluto de la energía específica de combustión, en julios, liberada por unidad de masa de biocombustible sólido quemada en presencia de oxígeno en una bomba calorimétrica bajo determinadas condiciones.

La determinación del poder calorífico se realiza siguiendo la norma española UNE-EN 14918 en un calorímetro isoperibólico PARR 6400. Una porción pesada de la muestra de sólido se quema con una presión

alta de oxígeno, en una bomba calorimétrica. Inicialmente se añade agua a la bomba para proporcionar una fase de vapor antes de la combustión permitiendo de ese modo que el agua formada, a partir del hidrógeno y la humedad en la muestra, se pueda considerar como agua líquida. El experimento consiste en llevar a cabo cuantitativamente una reacción de combustión a alta presión a productos de combustión definidos, midiendo a su vez el cambio de temperatura provocado por el proceso total.

3.1.2.11 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Los grupos químicos presentes en la superficie de los materiales adsorbentes se determinan por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utilizando un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS5 FTIR que se muestra en la Figura 3.6. En el instrumento se coloca una pequeña cantidad de la muestra en un cristal de ZnSe; cada espectro se registró en 32 escaneos en el rango de 4000 a 500 cm⁻¹.

3.1.2.12 Determinación de celulosa, hemicelulosa y lignina.

La determinación de estos componentes se lleva a cabo siguiendo las normas TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1978). Para la determinación del contenido de lignina se aplica la norma TAPPI T 222 y para la celulosa, la norma TAPPI T 203. La cantidad de holocelulosa se determina a través del proceso que especificado por Browning (1967) (Lara 2008).



Figura 3.6 Espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS5 FT-IR usado para la determinación de grupos funcionales

Según la norma TAPPI 222 la muestra debe ser obtenida y preparada de acuerdo con lo que indica la norma TAPPI T 264. Una vez obtenida y preparada la muestra se debe realizar la extracción de los componentes solubles según la norma TAPPI T 204.

Proceso de extracción de componentes solubles (Norma T 204).

- Una muestra seca material se somete a lixiviación durante 3 horas con una mezcla de benceno – etanol con una relación de volumen de 2-1 a 60°C.
- La muestra se lava al vacío con etanol.
- Se realiza otra extracción con etanol al 95 % durante 4 horas.

- Se lava 5 veces con agua ultrapura.
- Se seca al horno a 105 °C hasta peso constante.

Procedimiento para la de determinación de lignina (Norma T 222).

- A 1g. de muestra, a la que se la extraído los componentes solubles, se añade 15 ml de ácido sulfúrico al 72%, en un vaso de precipitados. Se mantiene en agitación por 2 horas a 20 °C.
- Se agrega aproximadamente 300 a 400 ml de agua a un matraz y transfiere el material del vaso de precipitados al matraz. Se diluye con agua hasta una concentración de ácido sulfúrico al 3% en volumen.
- Se hierve la solución durante 4 h, manteniendo un volumen constante utilizando un condensador de reflujo.
- La solución se decanta con el matraz inclinado.
- La solución sobrenadante se filtra mediante un filtro crisol o placa porosa.
- Se lava la lignina con agua caliente y se seca en horno a 105 °C hasta peso constante.

Se calcula el porcentaje de lignina mediante la Ecuación 3.3.

$$\% \text{ lignina} = \frac{\text{Peso final}}{\text{Peso inicial}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Procedimiento para la determinación del contenido de α-celulosa (norma T 203).

- En un matraz de añade 5 g de muestra anhidra libre de extractos y se agrega 150 mL NaOH al 17,5 % a 25 °C.
- Despues de 30 minutos se añade 100 mL de agua ultrapura a 25 °C, se agita y se deja a baño maría a 25 °C durante otros 30 minutos para que el tiempo total de contacto con el NaOH sea de 60 minutos.
- Se filtra a través de una placa porosa, los primeros 10 ml deben ser desechados.
- 25 mL de la solución y 10 mL de dicromato de potasio 0,5 N y se transfieren a un matraz de 250 mL y se agrega 50 ml de ácido sulfúrico concentrado.
- Se calienta durante 15 minutos y se agregan 50 mL de agua y se deja enfriar a temperatura ambiente.
- Se agregan de 3 a 4 gotas de indicador ferroína y se titula con una solución de sulfato de amonio ferroso 0,1 N hasta que adquiera un color púrpura. Se lleva a cabo una titulación en blanco con 12,5 mL de NaOH 17,5 % y 12,5 mL de agua.

Se calcula el contenido de α -celulosa mediante la Ecuación 3.4.

$$\% \alpha - celulosa = 100 - \frac{6.85 x (V_2 - V_1) \cdot N_s \cdot 20}{V_3 \cdot m_m} \quad Ecuación\ 3.4$$

Donde:

V_1 = volumen de la titulación de la muestra, mL.

V_2 = volumen de la titulación en blanco, mL.

V_3 = volumen de la solución, mL.

m_m = peso anhidro de la muestra, g.

N_s = normalidad exacta del sulfato de amonio ferroso.

Procedimiento para la determinación del contenido de holocelulosa (Browning, 1967).

- 5 g de muestra se mezclan con 300 mL de agua ultrapura durante 4 horas.
- Se añaden 10 gramos de NaClO₂ y 3 mL de ácido acético glacial y la mezcla se coloca en un baño de agua a 70 °C y a reflujo durante 30 minutos.
- Se filtra en una placa porosa de porosa, y se lava la muestra con agua fría.

- El residuo sólido se trata con 400 mL de NaOH al 1 % durante 35 minutos y manteniendo la disolución con agitación.
- Se filtra y se lava hasta que el pH del agua de lavado sea igual a su pH inicial.

Se calcula el porcentaje de holocelulosa mediante la Ecuación 3.5.

$$\% \text{ holocelulosa} = \frac{\text{Peso final}}{\text{Peso inicial}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.5}$$

La hemicelulosa se calcula por diferencia entre la holocelulosa y la α-celulosa.

3.2 Fármacos utilizados

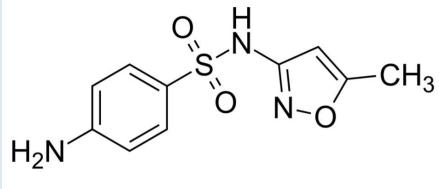
3.2.1 Características

Los fármacos utilizados en este trabajo son: sulfametoxazol, ciprofloxacina, diclofenaco y paracetamol. Todos ellos son de grado analítico y suministrados por Sigma Aldrich.

3.2.1.1 Sulfametoxazol (SMX)

En la Tabla 3.3 se muestran las características comerciales más relevantes del sulfametoxazol y su estructura química.

Tabla 3.3. Propiedades físicas y químicas (Sigma Aldrich 2020c).

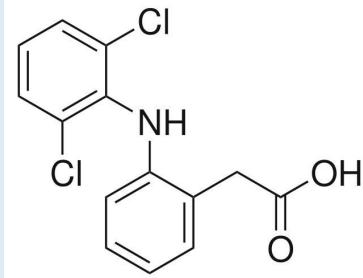
Tipo de fármaco	Fórmula estructural	Fórmula química	Constante de disociación pKa	
Antibiótico	 <chem>CNc1ccc(cc1)[S+]([O-])=O-Nc2cc(C)on2</chem>	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	pKa1 = 1.6 pKa2 = 5.7	
Peso molecular (g/mol)	Solubilidad (mg/L)	Log K _{ow}	Tamaño de partícula	CAS
253.27	210	0.89	0.56 x 1.03*	723-46-6

*(Wu et al. 2010)

3.2.1.2 Diclofenaco sódico (DCF)

Las características de este antiinflamatorio no esteroideo, se muestra en la Tabla 3.4 y su estructura química.

Tabla 3.4 Propiedades físicas y químicas del diclofenaco (Sigma Aldrich 2020b).

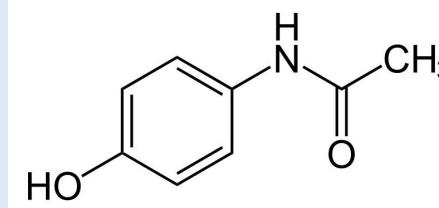
Tipo de fármaco	Fórmula estructural	Fórmula química	Constante de disociación pKa	
Antinflamatorio		<chem>C14H10Cl2NNaO2</chem>	4.2	
Peso molecular (g/mol)	Solubilidad (mg/L)	Log Kow	Tamaño de partícula (nm)	CAS
318.129	2.37	0.57	0.97 x 0.96*	15307-79-6

*(Álvarez-Torrellas 2014).

3.2.1.3 Paracetamol (PRT)

La Tabla 3.5 muestra las características comerciales del paracetamol.

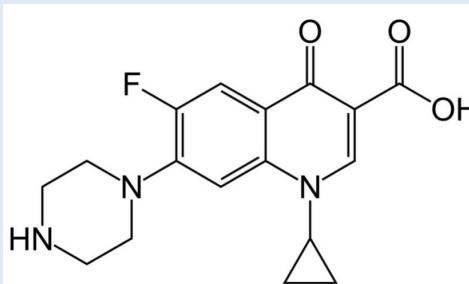
Tabla 3.5 Propiedades físicas y químicas del paracetamol (Sigma Aldrich 2020d).

Tipo de fármaco	Fórmula estructural	Fórmula química	Constante de disociación pKa	
Algésico	 <chem>CC(=O)Nc1ccc(O)cc1</chem>	C ₈ H ₉ NO ₂	9.38	
Peso molecular (g/mol)	Solubilidad (mg/mL)	Log Kow	Tamaño de partícula (nm)	CAS
151.165	14	0.46	0.72	103-90-2

3.2.1.4 Ciprofloxacina (CPX)

La ciprofloxacina es un antibiótico sintético la familia de las fluoroquinolonas. La Tabla 3.6 muestra sus características comerciales.

Tabla 3.6. Propiedades físicas y químicas de la ciprofloxacina (Sigma Aldrich 2020a).

Tipo de fármaco	Fórmula estructural	Fórmula química	Constante de disociación pKa	
Antibiótico	 <chem>C1CCN(CCN1)C2=C(F)C3=C2C(=O)C(=O)C=C3N4CCN(C)C4C3</chem>	C ₁₇ H ₁₈ O ₃ N ₃ F	pKa1 = 6 pKa2 = 8.7	
Peso molecular (g/mol)	Solubilidad (mg/L)	Log K _{ow}	Tamaño de partícula (nm)	CAS
331.35	30	0.28	0.825*	85721-33-1

*(Doğan 2016).

3.2.2 Preparación de soluciones

3.2.2.1 Muestras sintéticas

Las muestras sintéticas usadas en esta investigación se preparan con agua ultrapura al 1% de metanol proporcionado por Merck (Reactivos para cromatografía, masa molecular 32.04 g/mol, número CAS 67-56-1).

Todas las soluciones se realizan a pH neutro, excepto las soluciones de ciprofloxacina que requiere un pH ácido entre 2 y 4 para disolverse. El ajuste de pH se realiza con soluciones de NaOH y HCl 1 N, preparadas a partir de NaOH sólido (peso molecular 40 g/mol, número CAS 1310-73-2) y HCl al 32%, suministrados por Merck.

Para cada fármaco, se prepara soluciones de concentración 100 mg/L como solución madre, a partir de las cuales se obtiene las soluciones de concentración deseada.

Las soluciones sintéticas de cada fármaco se caracterizan por su concentración, a través de espectroscopía UV VIS, cuya metodología se describe en el apartado 3.2.3 y por su pH, empleando el equipo comentado anteriormente en el punto 3.2.4, punto de carga cero (PCC).

3.2.2.2. Muestras reales dopadas

Se prepara soluciones de los fármacos objeto de estudio utilizando el efluente de la estación depuradora de aguas residuales urbanas (EDAR) de Ucubamba, situada en la ciudad de Cuenca, Ecuador, su ubicación se puede ver en las Figuras 3.1 y 3.2.

Dicha EDAR trata el 90% de las aguas residuales de la ciudad de Cuenca, ciudad con aproximadamente 610.000 habitantes. La planta trabaja con un caudal de medio de 1840 L/s. Consta principalmente de un tratamiento biológico de lagunas aireadas, lagunas facultativas y lagunas de maduración. El esquema de la planta se muestra en la Figura 3.7.

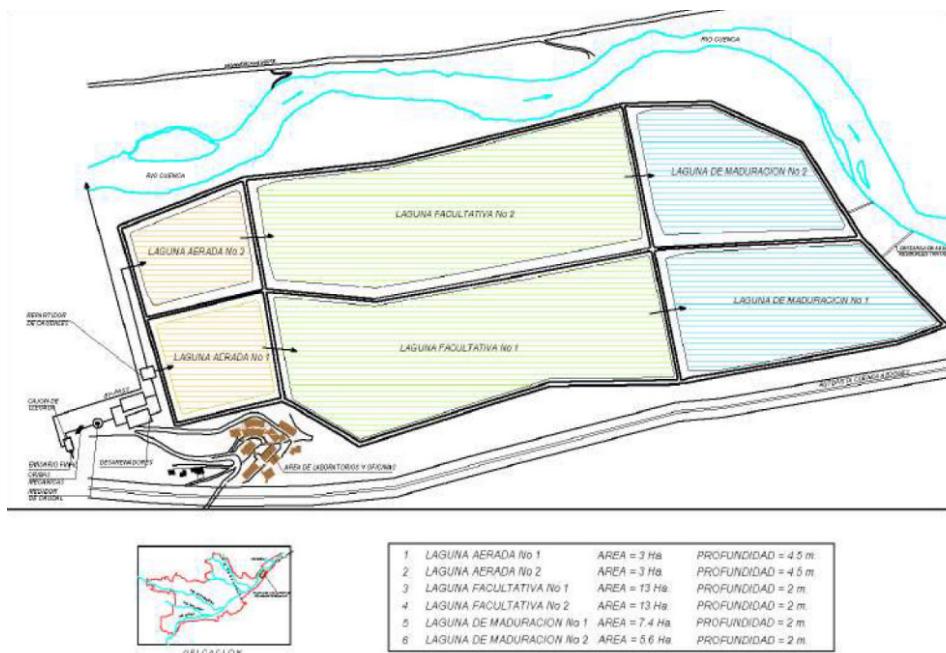


Figura 3.7 Esquema de la planta de tratamiento de aguas residuales de Ucubamba, Cuenca, Ecuador. (Plano facilitado por el Municipio de Cuenca)

Las lagunas aireadas reducen en nivel de sólidos y carga orgánica, mediante aireación artificial. Las lagunas facultativas tienen tres niveles de depuración dependiendo de la profundidad: la primera una zona aerobia superficial, una zona facultativa intermedia y una zona anaerobia en el fondo donde se acumulan lodos. El objetivo principal de esta es el almacenamiento y asimilación de sólidos biológicos, regular la carga biológica y de oxígeno por medio de algas unicelulares en la superficie, y la remoción de nematodos intestinales.

Las lagunas de maduración tienen una función similar a la de las lagunas facultativas con la diferencia que en estas no se acumulan lodos.

El agua residual de la planta de tratamiento de Ucubamba se toma a la salida de las lagunas de maduración en muestras compuestas: se toma una muestra de 0.5 litros cada hora durante 24 horas, que forman una muestra final de 12 litros. Las muestras de agua se caracterizan según lo establecido por Ministerio del Ambiente de Ecuador, acuerdo a la “Norma de Calidad Ambiental y de descarga de efluentes: Recurso Agua” establecida en el Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundario Libro VI, Anexo 1 y a las Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEM 2169:2013. La Tabla 3.7 muestra los parámetros analizados.

El efluente de la planta de tratamiento o matriz real de agua residual se enriquece con cada uno de los fármacos, en concentraciones similares a las estudiadas en las muestras con matriz sintéticas.

Tabla 3.7 Parámetros determinados en las aguas residuales de la planta de tratamiento de Ucubamba.

Materia orgánica	DBO ₅ DBO ₅ soluble DQO Sustancias Solubles al Hexano
Sólidos	Sólidos sedimentables Sólidos suspendidos totales Sólidos suspendidos volátiles Sólidos totales
pH	
Inorgánicos	Fosforo Total Nitrógeno Amoniacal Sulfatos Sulfuros
Metales	Al, Fe, Mn, As Ba, B, Cd, Cu Co, Sn, Hg, Ni Ag, Pb, Se, V, Zn
Biológicos	Coliformes totales Coliformes termotolerantes

3.2.3 Metodología de cuantificación

3.2.3.1 Descripción del método analítico

La determinación de la concentración de las soluciones de fármacos se realiza mediante espectroscopia de luz visible ultravioleta (UV-Vis). La espectroscopia UV-vis se basa en estudiar la interacción de la radiación electromagnética con la materia, mide la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda utilizada y permite de esta manera identificar sustancias químicas y determinar su concentración. Se basa en las transiciones electrónicas entre niveles energéticos de los átomos de la muestra.

En este trabajo se utiliza un espectrofotómetro Thermo Scientific GenesysTM 10S que se presenta en la Figura 3.8. Se usa celdas de cuarzo de 1 cm de espesor, las mediciones se realizan contra un blanco de agua con metanol al 1%.

La técnica utilizada para el análisis es la de estándares externos. Para ello, se prepara una serie de soluciones patrón del analito de diferentes concentraciones, se mide su absorbancia y se construye una curva de calibración de absorbancia frente a la concentración. Para todos los fármacos la metodología analítica fue validada previamente, se determina la máxima longitud de onda y construyen curvas de calibración para cada uno de los fármacos, que se detalla en el apartado 3.2.3.2.



Figura 3.8 Espectrofotómetro Thermo Scientific GenesysTM 10S

3.2.3.2 Validación del método analítico

Según la norma ISO 9000:2005 (Secretaría Central de ISO 2000), la validación de un método analítico se define como: “*Confirmación, a través del examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto*”, es una garantía de que la influencia del método sobre el resultado de la medición está bajo control. Según la Guía Eurachem para Validación de Métodos de Ensayo (Guía, Laboratorio, and Métodos 2016), la validación permite realizar una correcta medición y ser capaz de demostrar que el resultado es confiable. Según esta guía, las características de desempeño para validar un método analítico son:

- Selectividad

- Límite de detección
- Límite de cuantificación
- Intervalo de trabajo o linealidad
- Exactitud.

Selectividad

La selectividad, para la validación de métodos analíticos se define como: “*el grado en el que un método puede ser utilizado para determinar analitos particulares en mezclas o matrices sin interferencias de otros componentes de comportamiento similar*”. Una revisión bibliográfica, muestra que el método de espectroscopía UV VIS es muy utilizado para los fármacos en estudio. La Tabla 3.8 presenta, para cada fármaco estudiado, las longitudes de ondas propuestas por distintos investigadores.

Para determinar la longitud de onda adecuada para cada fármaco se realizaron barridos espectrales en el rango de 190 a 500 nm a diferentes valores de pH (2, 4, 5, 6, 7, 8 y 10) y diferentes concentraciones (15 y 60 mg/L). La Tabla 3.9 muestra las máximas longitudes de onda obtenidas a partir de los barridos espectrales para cada fármaco.

Como se observa en la Tabla 3.9, todos los fármacos adsorben la luz en el rango UV. El sulfametoxazol y la ciprofloxacina presenta picos a diferentes longitudes de onda en función del pH, es decir su coeficiente

de adsorción molar cambia con el pH (Avisar et al. 2010; Çalışkan y Göktürk 2010). La similitud de las máximas longitudes de onda reportadas en la literatura y las encontradas en este estudio, demuestran la selectividad del método.

Tabla 3.8. Referencias del uso de la espectroscopía UV-VIS para la determinación de fármacos en solución acuosa en el estudio de procesos de adsorción.

Fármaco	Longitud de onda (nm)	Referencia
SMX	266	(Ahsan et al. 2018)
	254	(Shimabuku et al. 2016)
	262	(Li et al. 2019)
	265 - 256	(Hernández et al. 2018)
	285	(Chen et al. 2015)
CPX	275	(Anumol et al. 2016)
	272	(Darweesh and Ahmed 2017)
	273	(Peng et al. 2016)
	275	(Yin et al. 2018)
	277	(Palacio et al. 2018)
DCF	276	(Bhadra et al. 2016)
	276	(Bhadra et al. 2016)
	276	(Hasan et al. 2016)
	276	(De Franco et al. 2018)
PRT	225	(Lladó et al. 2015)
	240	(Ferreira et al. 2015)
	243	(Galhetas et al. 2014)
	242	(Mashayekh-Salehi y Moussavi 2015)

Tabla 3.9. Longitud de onda empleadas en este trabajo, para cada fármaco a diferentes pH, y concentraciones.

Concentración (mg/L)	pH	SMX		CPX		DCF		PRT	
		λ (nm)	Abs	λ (nm)	Abs	λ (nm)	Abs	λ (nm)	Abs
15	2	268	0.97	268	1.72	276	0.40	243	0.91
	4	268	0.97	268	1.74	276	0.39	243	0.93
	5	268	0.96	271	1.71	276	0.41	243	0.91
	6	261	0.94	271	1.75	276	0.40	243	0.95
	7	261	0.95	271	1.73	276	0.41	243	0.93
	8	260	0.96	273	1.70	276	0.40	243	0.92
	10	254	0.97	273	1.70	276	0.40	243	0.94
60	2	268	3.39	269	2.43*	276	1.61	243	3.65
	4	268	3.42	269	2.42*	276	1.63	243	3.67
	5	267	3.38	272	2.45*	276	1.61	243	3.69
	6	261	3.41	272	2.42*	276	1.60	243	3.65
	7	261	3.42	272	2.43*	276	1.64	243	3.69
	8	261	3.42	273	2.41*	276	1.62	243	3.66
	10	254	3.44	273	2.42*	276	1.61	243	3.67

λ = longitud de onda. Abs = Absorbancia. * Las concentraciones fueron medidas mediante dilución a soluciones de concentración 20 mg L⁻¹

Límite de detección y cuantificación

El límite de detección (LOD) es la concentración más baja del analito que puede ser detectada por el método a un nivel de confianza especificado o valor mínimo detectable, se calcula por la Ecuación 3.6.

$$LOD = 10 S$$

Ecuación 3.6

Donde:

S la desviación estándar calculada con la Ecuación 3.7 para un número N de muestras.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

Ecuación 3.7

Siendo:

X_i Valor medido de cada muestra

X Valor obtenido por:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}$$

Ecuación 3.8

El límite de cuantificación (LOQ) es el nivel más bajo en el cual el desempeño es aceptable.

$$\text{LOQ} = 3 S$$

Ecuación 3.

Basado en la guía Eurachem, el límite de detección y cuantificación se calcula midiendo la absorbancia de 10 muestras de concentración lo más baja posible de fármaco. Varias soluciones de 0.5 mg/L de cada fármaco se miden a su máxima longitud, los resultados se muestran en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Límite de detección y cuantificación de la metodología analítica para cada fármaco.

Pruebas	Absorbancia			
	SMX	CPX	DCF	PRT
1	0.026	0.052	0.012	0.035
2	0.035	0.050	0.011	0.028
3	0.029	0.043	0.015	0.048
4	0.027	0.048	0.014	0.020
5	0.033	0.056	0.012	0.034
6	0.032	0.052	0.014	0.025
7	0.035	0.059	0.018	0.033
8	0.031	0.050	0.011	0.037
9	0.027	0.045	0.015	0.042
10	0.028	0.054	0.008	0.020
X	0.030	0.051	0.013	0.032
S	0.003	0.005	0.003	0.009
LOQ (mg/L)	0.565	0.453	0.973	1.483
LOD (mg/L)	0.170	0.136	0.292	0.445

Intervalo de trabajo o linealidad

El intervalo de trabajo se define como el intervalo en el cual el método proporciona resultados con una incertidumbre aceptable. El extremo inferior del intervalo de trabajo está determinado por el límite de cuantificación, LOQ. El extremo superior del intervalo de trabajo está definido por las concentraciones a las cuales se observan anomalías en la sensibilidad analítica. El rango o intervalo de trabajo se valora mediante la linealidad.

Para la determinación del rango de trabajo, para cada uno de los fármacos, se realiza la medición de muestras preparadas en un rango de concentración desde la correspondiente al límite de detección que es aproximadamente 0.25 mg/L, hasta 70 mg/L (rango en el cual se quiere desarrollar la investigación). Las curvas obtenidas se analizan por el método de regresión lineal y cálculo del coeficiente de correlación (r).

En las Figura 3.9, Figura 3.10, Figura 3.11 y Figura 3.12 se muestran la linealidad del rango de trabajo para cada fármaco, el coeficiente de correlación y su ecuación lineal. Los rangos de trabajo de todos los fármacos muestran coeficientes de correlación de 0.99, por lo que se considera adecuado el intervalo de trabajo.

Exactitud.

Se define como el grado de concordancia entre los valores medidos y el valor teórico de una muestra preparada de concentración conocida. La exactitud se refiere a una combinación de veracidad y precisión.

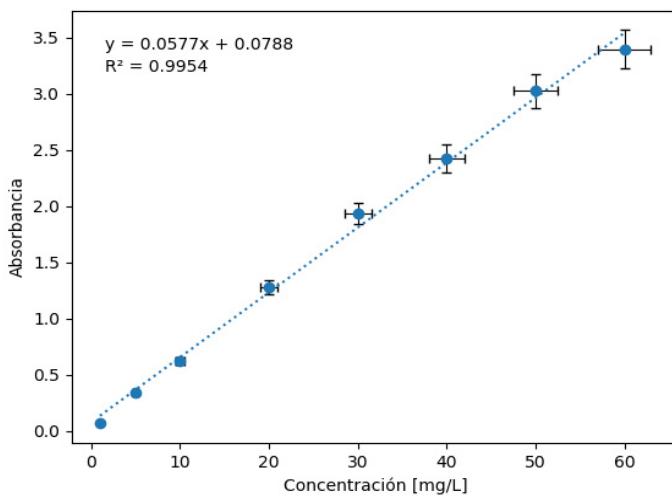


Figura 3.9. Rango de trabajo del sulfametoxazol pH 6, λ 261 nm

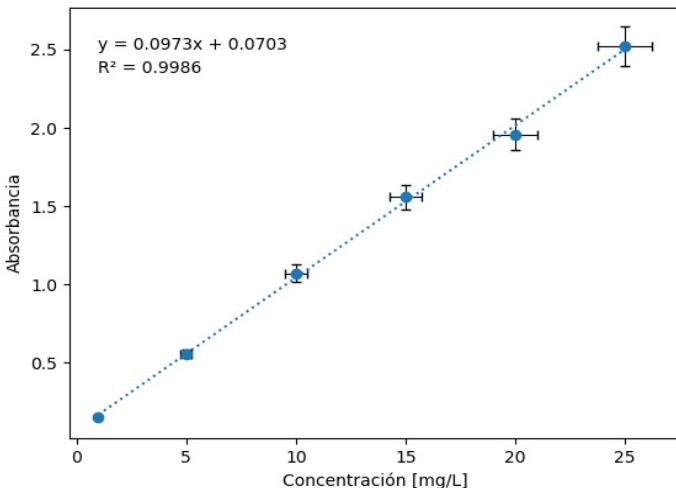


Figura 3.10. Rango de trabajo de la ciprofloxacina pH 6, λ 272 nm

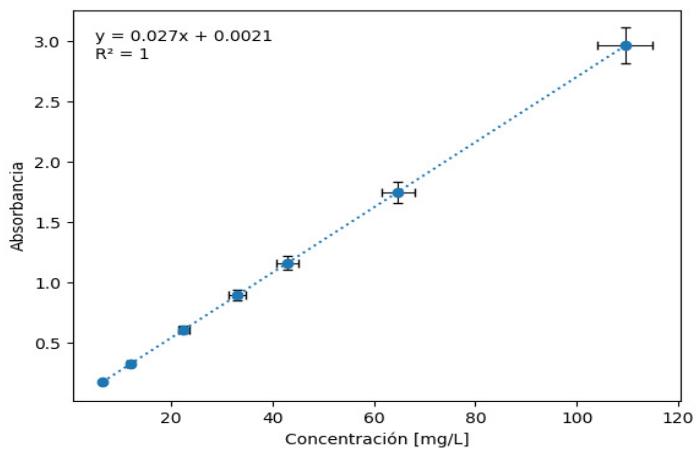


Figura 3.11. Rango de trabajo del diclofenaco pH 6, λ 276 nm

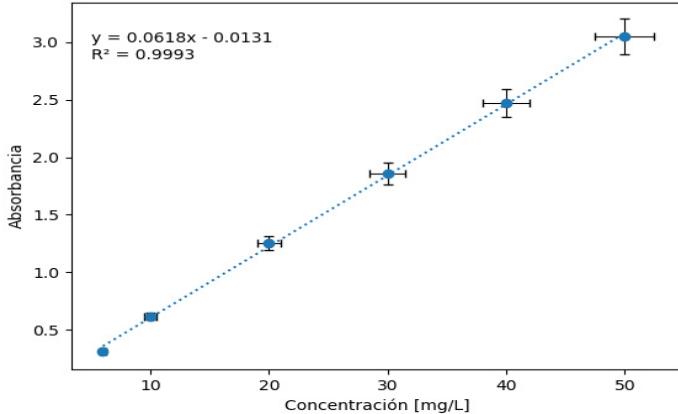


Figura 3.12. Rango de trabajo del paracetamol pH 6, λ 243 nm

La veracidad determina el grado de coincidencia existente entre el valor medio obtenido de una serie de resultados y un valor de referencia aceptado. La veracidad puede ser determinada por el sesgo, cuanto más pequeño, mayor veracidad indica el método.

El sesgo es el error sistemático total en contraposición al error aleatorio. Para este fin, se mide una muestra de concentración conocida (5 mg/L) y se determina la diferencia en valor absoluto entre el valor conocido y la media del valor obtenido, se calcula la desviación estándar, el sesgo se valora por la prueba t de dos colas.

En la prueba t de dos colas se debe cumplir que $t_{calculado} < t_{crítico}$. El valor de $t_{crítico}$ para un nivel de confianza de 95% y grados de libertad $n-1$, es de 2.69 para $n=10$. El valor de $t_{calculado}$ se obtiene mediante la Ecuación 3.10. Los resultados se muestran en la Tabla 3.11.

$$t_{calculado} = \frac{|X_i - X|}{\frac{s}{\sqrt{N}}} \quad \text{Ecuación 3.10}$$

En todos los casos el $t_{calculado}$ es menor al $t_{crítico}$, indicando que no existen diferencias significativas por lo que se da como veraz el resultado de la medición.

Tabla 3.11. Resultados de la prueba *t* de dos colas para el cálculo de la veracidad

	SMX	DCF	CPX	PRT
S	0.24	0.20	0.21	0.27
X (mg/L)	4.81	4.78	5.03	5.23
X_i (mg/L)	5.00	4.92	4.87	5.08
t_{cal}	2.5	2.22	2.42	2.27

La precisión se establece en función de la repetibilidad y la reproducibilidad.

La repetibilidad es la variabilidad que presentan los resultados de una medición que se lleva a cabo bajo las mismas condiciones. Esta se calcula midiendo entre 6 y 15 veces una muestra de concentración conocida (20 mg/L), bajo condiciones de: misma muestra, mismo equipo, mismo analista en el mismo día. La repetibilidad se evalúa mediante el coeficiente de variación de los datos de repetibilidad CV_r y se calcula con la Ecuación 3.11, donde S_r es la desviación estándar de los datos de repetibilidad. Si el valor de CV_r es próximo al cero, significa que existe poca variabilidad en los datos.

$$CV_r = \frac{S_r}{X} \quad \text{Ecuación 3.11}$$

En la Tabla Tabla 3.12 se muestran los valores obtenidos de las mediciones y X , S_r y CV_r para cada fármaco.

Todos los valores de CV son muy cercanos a cero, lo que indica baja variabilidad de los datos, que se encuentran entre el 2 y 3%.

Tabla 3.12. Resultados de las pruebas de repetibilidad

	Concentración (mg/L)			
	SMX	CPX	DCF	PRT
1	19.14	21.45	19.45	21.14
2	20.75	20.98	19.99	20.75
3	20.78	20.12	20.13	20.78
4	20.53	21.34	20.43	20.53
5	20.83	20.45	19.87	20.83
6	19.33	20.55	19.76	20.23
7	20.39	20.35	20.56	20.39
8	20.93	20.67	20.78	20.93
9	20.43	20.12	20.23	20.43
10	19.19	20.45	20.76	19.49
11	21.04	21.12	19.65	21.14
12	20.59	20.89	19.88	21.09
13	20.12	21.34	20.12	21.12
14	21.02	21.09	19.88	20.42
15	21.07	20.65	20.78	19.17
S	0.67	0.44	0.43	0.59
X (mg/L)	20.41	20.77	20.15	20.56
CV	0.03	0.02	0.02	0.03

La reproducibilidad es la variabilidad en los resultados de una medición cuando se lleva a cabo bajo condiciones heterogéneas o a plazos de tiempo más largo. Se calcula midiendo entre 6 y 15 veces una muestra de concentración conocida (20 mg/L), bajo condiciones de diferente analista, diferentes muestras, varios días de intervalo.

Los datos obtenidos se evalúan mediante el coeficiente de variación (% CV_R) con un valor límite de 2.5%. El CV_R se calcula con la Ecuación 3.12, siendo S_R la desviación de reproducibilidad. Los resultados se pueden observar en la Tabla 3.13.

$$CV_R = \frac{S_R}{X} \quad \text{Ecuación 3.12}$$

La prueba ANOVA, se utiliza para evaluar si las medias entre dos o más grupos son similares o diferentes. Se usa el análisis de datos del programa EXCEL, para el cálculo del $F_{\text{calculado}}$ y $F_{\text{crítico}}$, el análisis nos indica si las diferencias entre los grupos de pruebas son significativas. Si $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$, las diferencias entre los datos de un grupo y otro son significativas.

Los coeficientes de variación son muy cercanos a cero, lo que indica baja variabilidad del método. El sulfametoxazol y ciprofloxacina presentan una variación mayor que en los datos de repetibilidad, sin presentar diferencias significativas. Para el análisis con la prueba ANOVA, el $F_{\text{crítico}}$ para todos los fármacos, de acuerdo con los grados de libertad es 4.066.

Los valores de $F_{\text{calculado}}$, para todos los fármacos son menores al valor 4.066, lo que indica, que no hay diferencias significativas.

Tabla 3.13. Resultados de las pruebas de reproducibilidad

		Concentración (mg/L)			
Prueba	Fecha	SMX	CPX	DCF	PRT
1	29/05/17	21.06	22.18	19.82	21.68
1	29/05/17	19.89	21.67	19.67	21.23
1	29/05/17	21.62	21.42	20.12	22.15
2	1/6/2017	21.07	20.89	21.23	20.9
2	1/6/2017	20.97	21.56	20.45	20.15
2	1/6/2017	21.66	20.56	20.47	20.65
3	6/6/2017	19.98	21.21	19.46	21.73
3	6/6/2017	20.39	20.98	19.95	21.03
3	6/6/2017	20.58	20.13	20.23	21.58
4	10/6/2017	19.45	21.78	20.13	20.13
4	10/6/2017	20.43	20.12	20.78	21.23
4	10/6/2017	19.43	20.56	20.28	21.18
	S	0.76	0.66	0.48	0.62
	X (mg/L)	20.54	21.09	20.22	21.14
	CV _R	0.04	0.03	0.02	0.03
	ANOVA $F_{\text{calculado}}$	3.67	1.96	3.47	3.67

3.3 Ensayos de adsorción

3.3.1 Procedimiento experimental en discontinuo

3.3.1.1 Sistemas y condiciones de experimentación en discontinuo

El estudio de la capacidad de adsorción, la cinética y el equilibrio del proceso de adsorción se realizan mediante experimentos en discontinuo. Para ello, cantidades conocidas de cada adsorbente se ponen en contacto con 50 mL de las distintas soluciones de cada fármaco, en matraces de 250 ml. El proceso de adsorción se lleva a cabo en un agitador orbital termostático MaxQ4000 Thermo Scientific, a temperatura y velocidad de agitación controladas, el equipo se presenta en la Figura 3.13.



Figura 3.13. Agitador orbital termostático

Mediante el proceso en discontinuo se determina la influencia de ciertos parámetros operacionales como la dosis de adsorbente necesaria para alcanzar la máxima eliminación de cada fármaco, el tiempo para alcanzar el equilibrio, la influencia del tamaño de partícula, de la velocidad de agitación, del pH, de la concentración inicial de los fármacos y de la temperatura. Cada parámetro se evalúa mientras los otros se mantienen constantes en sus valores óptimos. La Tabla 3.14 indica las condiciones de experimentación para cada variable estudiada. Cada prueba se realiza por triplicado y se reportan los valores promedio.

La capacidad de adsorción en el equilibrio se calcula como la cantidad de fármaco adsorbido por gramo de adsorbente (q_e) usando la Ecuación 3.13, mientras el porcentaje de soluto eliminado (%R) según por la Ecuación 3.14.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{m_s} \quad \text{Ecuación 3.13}$$

$$\% \text{ Eliminación} = \frac{(C_o - C_e) 100}{C_o} \quad \text{Ecuación 3.14}$$

Tabla 3.14. Condiciones generales de operación del proceso de adsorción en discontinuo para el estudio de variables

Prueba	Dosis de biomasa (g/L)	Velocidad de agitación (rpm)	Tamaño de partícula (mm)	pH	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Co (mg/L)
Dosis óptima	0.1 a 50	150	Menor a 0.4	6	30	180	5 y 20
Tiempo	Óptima para cada fármaco	150	Menor a 0.4	6	30	2-180	5 y 20
Velocidad de agitación	Óptima para cada fármaco	100, 150 y 200	Menor a 0.4	6	30	100	20
Tamaño de partícula	Óptima para cada fármaco	150	Menor a 0.4 Entre 0.4 y 0.8 Mayor a 0.8	6	30	100	20
Influencia del pH	Óptima para cada fármaco	150	Menor a 0.4	2,4,6,7, 8 y 10	30	100	20
Concentración inicial	Óptima para cada fármaco	150	Menor a 0.4	7	20, 30 y 40	100	5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60
Temperatura	Óptima para cada fármaco	150	Menor a 0.4	7	20, 30 y 40	100	5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60

Donde

q_e Capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g),

C_0 : Concentración inicial del fármaco (mg/L),

C_e Concentración en el equilibrio (mg/L),

V Volumen de la solución de fármaco (L).

m_s Masa de adsorbente (g).

3.3.1.2 Termodinámica de adsorción

Los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción se calculan mediante las ecuaciones 3.15 y 3.16.

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^0}{R_g} - \frac{\Delta H^0}{R_g T} \quad \text{Ecuación 3.15}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad \text{Ecuación 3.16}$$

$$K_e = \frac{1000 K_L (\text{peso molecular del adsorbato}) [\text{Adsorbato}]^0}{V} \quad \text{Ecuación 3.17}$$

Donde:

ΔG° , ΔH° , ΔS° son la energía libre, la entalpía de adsorción y la entropía, respectivamente (KJ/mol).

K_e es la constante de equilibrio termodinámico (adimensional).

T temperatura de la solución (K).

R_g constante de los gases (8.314 J/mol K).

K_L constante de Langmuir (L/mg)

[Adsorbato]⁰ es la concentración estándar del adsorbato (1 mol/L) (Lima et al. 2019).

γ coeficiente de actividad (adimensional) que tiene un valor de 1.0 para soluciones muy diluidas.

Los parámetros termodinámicos esenciales para entender el comportamiento de un sistema líquido-sólido de adsorción son:

- La Energía libre de Gibbs que determina la espontaneidad o no del proceso de adsorción. Valores negativos de ΔG° indican un proceso espontáneo, mientras que valores positivos denotan que el proceso no puede darse por sí solo y que es necesario aportar energía al sistema para que éste se desarrolle.

- La entalpía de adsorción que indica el carácter exotérmico o endotérmico del proceso de adsorción. Los valores bajos de ΔH° significan que el proceso de adsorción es físico, mientras que valores altos evidencian procesos de quimisorción.
- La entropía de adsorción permite predecir las características estructurales de la superficie del adsorbente, de tal manera que valores negativos de entropía indican la baja aleatoriedad en la interfase adsorbente-disolución, es decir la posibilidad de reversibilidad, mientras que valores positivos son indicativos de una aleatoriedad alta que afecta la reversibilidad.

3.3.1.3 Modelos matemáticos en discontinuo

Varios modelos matemáticos han sido propuestos para el estudio cinético y de equilibrio del proceso de adsorción. El ajuste de los datos experimentales se realiza con la forma linealizada de las ecuaciones de los distintos modelos.

3.3.1.3.1 Modelos de equilibrio

La evaluación de los datos de equilibrio experimentales se realiza mediante las ecuaciones linealizadas de los modelos Langmuir, Freundlich, Braunauer, Emmett y Teller (BET) y Dubinin–Radushkevich descritos en la Capítulo 2, apartado 2.6.1.

Modelo de Langmuir (Foo y Hameed 2010).

La ecuación de Langmuir linealizada, que se deriva de la Ecuación 2.1, es usada para la modelación de los datos experimentales y se presenta a continuación.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$$

Ecuación 3.1

Donde:

q_m Máxima capacidad de adsorción (mg/g)

K_L Constante de Langmuir (L/mg).

El parámetro constante adimensional R_L (Ecuación 3.19) puede ser usado para evaluar las características de las isotermas de Langmuir (Xiao et al. 2012).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o}$$

Ecuación 3.19

El valor de R_L indica el tipo de isoterma:

- Isoterma reversible ($R_L=0$).

- Isotermas favorables ($0 < RL < 1$).
- Isoterna lineal ($RL = 1$).
- Isoterna no favorable ($RL > 1$).

Modelo de Freundlich (Foo y Hameed 2010)

La ecuación linealizada de Frendlich se deriva

de la Ecuación 2.2 presentada en el Capítulo 2. Para su aplicación de realiza la gráfica de $\log q_e$ vs. $\log C_e$, que permite encontrar los valores de las constantes del modelo.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ecuación 3.20}$$

Donde:

K_F Constante de $(\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n}$

n Constante de intensidad relativa de adsorción (adimencional).

Modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) (Brunauer et al. 1938; Ebadi et al. 2009).

La ecuación 3.21 se deriva de la Ecuación 2.3 presenta en el capítulo 2.

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_s C_{BET}} - \frac{(C_{BET} - 1)C_e}{q_s C_{BET} C_s} \quad Ecuación\ 3.21$$

Siendo:

q_s Capacidad de adsorción teórica en la primera capa (mg/g).

C_s Concentración de saturación de la monocapa (mg/L).

C_{BET} Constante de BET (L/mg).

Dubinin–Radushkevich (D-R)

El modelo linealizado de la Ecuación 2.4 se presenta a continuación.

$$\ln \ln q_e = \ln \ln q_d - K_{ad} \varepsilon^2 \quad Ecuación\ 3.22$$

Donde

q_d Máxima capacidad de adsorción (mg/g).

K_{ad} es el coeficiente de actividad relacionado con la energía libre media de adsorción (mol^2/kJ^2); ε es el potencial de Polanyi (kJ/mol), que se calcula por:

$$\varepsilon = R_g T \ln \left[1 + \frac{1}{c_e} \right] \quad \text{Ecuación 3.23}$$

Donde

R_g Contante de los gases (8.314 J/mol K);

T es la temperatura (K).

La energía de adsorción media (E) se describe por:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}} \quad \text{Ecuación 3.24}$$

Este modelo también puede determinar si se produce adsorción física o química en función del valor de la energía de adsorción media E. El modelo indica (Helfferich, 1962; Yu et al. 2016):

- Adsorción física para valores menores de $E < 8 \text{ kJ/mol}$.

- Intercambio iónico en el rango de 8 a 16 KJ/mol.
- Adsorción química cuando los valores de E se encuentran entre 20 y 40 KJ/mol.

3.3.1.3.2 Modelos cinéticos

Para el estudio de la cinética de adsorción de los fármacos sobre los materiales adsorbentes estudiados, se han seleccionado tres de los principales modelos propuestos en la literatura; pseudo primer orden, pseudo segundo orden y modelo de difusión intraparticular de Weber y Morris descritos en el Capítulo 2, apartado 2.6.2. Las ecuaciones linealizadas se muestran a continuación de dichos modelos.

Modelo de Lagergren. Pseudo primer orden (Yuh-Shan 2004).

La ecuación linealizada del modelo es:

$$\ln \ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Ecuación 3.25}$$

Siendo:

q_t Capacidad de adsorción en el tiempo t (mg/g).

K_1 Constante de velocidad del modelo pseudo primer orden (min^{-1}).

t Tiempo de adsorción (min).

Modelo de Ho and McKay. Pseudo-second-order model (Ho and McKay 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{2}{q_e} t \quad \text{Ecuación 3.26}$$

Donde:

K_2 Constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden (g/mg min).

Modelo de difusión intraparticular de Weber y Morris (Wu et al. 2009).

Se aplica la Ecuación 2.7 presentada en el Capítulo 2, graficando $t^{0.5}$ contra q_t , que permite encontrar los valores de las constantes del modelo, K_d (coeficiente de difusión intraparticular, $\text{mg/g min}^{1/2}$) y C (grosor de la capa límite mg/g).

3.3.1.4 Estudio de las variables en conjunto. Diseño factorial

Para el estudio de la influencia de las variables en conjunto se implementa un diseño factorial completo 2^3 con un punto medio. Los factores y niveles se seleccionan en función de los resultados obtenidos en el estudio de las variables por separado. El proceso por seguir es el siguiente:

Identificar los factores y niveles a estudiar

Se eligieron 3 variables de estudio: concentración inicial del fármaco, tiempo de contacto y temperatura, ya que son parámetros de mayor variabilidad en un proceso real y de los que dependen la cinética y el equilibrio del proceso.

Se codifica cada variable seleccionada y se escoge la respuesta a analizar; en este caso se ha escogido como respuesta la concentración final, en base a la cual se calcula el porcentaje de eliminación y la capacidad de adsorción.

Posteriormente se deben identificar los dominios, que son los valores que tomará cada variable como valores máximos y mínimos identificadas como (-1) los valores mínimos, (+1) los valores máximos y (0) los valores intermedios.

Las variables o factores, los dominios y sus respectivas codificaciones muestran en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15 Factores y niveles del diseño factorial

Factores	Codificación	Niveles		
		(-1)	(0)	(+1)
Co (mg/L)	A	20	50	70
Temperatura (°C)	B	20	30	40
Tiempo de contacto (min)	C	2	31	100

Diseño de la matriz de experimentos

Esta matriz (Tabla 3.16) muestra los experimentos a realizar, en este caso 9 experimentos, 8 del diseño y un punto medio.

Tabla 3.16 Matriz del diseño experimental

Prueba	A	B	C
1	20	20	2
2	60	20	2
3	20	40	2
4	60	40	2
5	20	20	100
6	60	20	100
7	20	40	100
8	60	40	100
9	30	30	40

Realización de los experimentos

Los experimentos se llevaron a cabo siguiendo la metodología descrita en el apartado 3.5.1.1. Cada experimento se realiza tres veces a fin de minimizar el error y tomar un valor medio de cada respuesta.

Análisis estadísticos de los resultados

Para el análisis de los datos del diseño experimental 2^3 con un punto medio se ha utilizado el programa Minitab. Este programa estadístico incluye funciones que permiten el análisis de los resultados mediante la construcción de gráficos y diagramas como el Pareto y el de efectos principales.

El análisis de varianza ANOVA se usa para determinar el factor está asociado con la respuesta a través del valor estadístico F (distribución de la probabilidad continua).

Obtención del modelo matemático para cada fármaco

En función de los resultados estadísticos se seleccionan los factores más influyentes en el proceso. Con los parámetros significativos, encontrados para la respuesta de cada fármaco y cada biomasa, se obtiene un modelo representativo del proceso. Este modelo se construye a través de una

ecuación polinómica que toman en cuenta las influencias de cada variable por separado y por sus interacciones.

3.3.2 Procedimiento experimental en continuo

3.3.2.1 Sistemas y condiciones de experimentación en continuo

Los estudios cinéticos de la adsorción en continuo se realizan en columnas de lecho fijo ya que es la forma más común de contacto en el proceso de adsorción (Inglezakis y Poulopoulos, 2006).

Las columnas están formadas por tubos de vidrio de 1.5 cm diámetro llenas con las diferentes biommasas estudiadas. Las columnas están equipadas con una bomba peristáltica (Ecoline VC-380). El esquema experimental de las columnas a escala de laboratorio se muestra en la Figura 3.14.

Todos los experimentos se llevan a cabo con flujo descendente, la solución de los fármacos se bombea a través de una bomba peristáltica a la parte superior de la columna. Una vez iniciado el proceso se toman muestras del efluente a intervalos de tiempo regulares, a la salida de la columna, en la parte inferior de la misma.

Para el analizar del proceso de adsorción, se utiliza el método basado en la construcción de curvas de concentración de efluentes en el tiempo, llamadas curvas de ruptura, y que se basa principalmente en las

condiciones de operación y el equilibrio de los resultados de adsorción (Noll 1991).

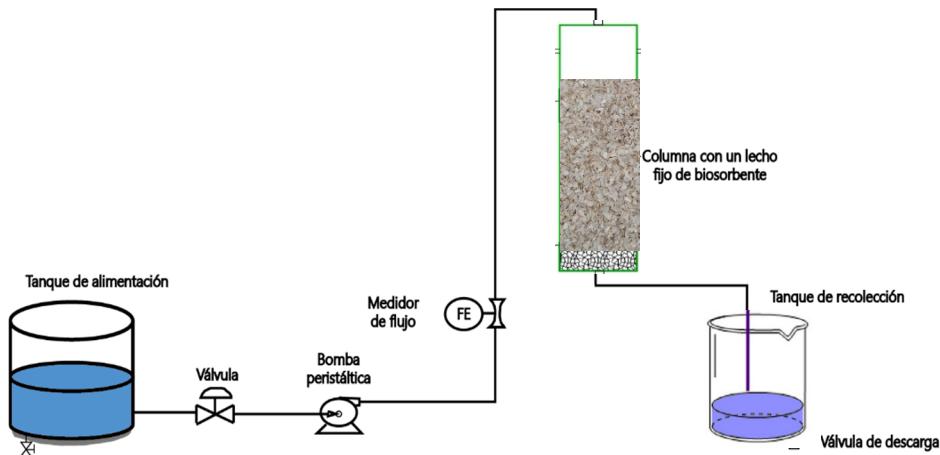


Figura 3.14. Diagrama del proceso experimental de adsorción en continuo

La concentración permisible del efluente o punto de ruptura se establece como el 10% de la concentración de entrada ($C/C_0 = 0.1$) y como concentración de saturación el 90% de la misma ($C/C_0 = 0.9$). El tiempo para alcanzar la concentración del 10 % se denomina tiempo de ruptura (t_r) y tiempo de saturación (t_s) es el tiempo que necesita la columna llegar a $C/C_0 = 0.9$.

Las capacidades de adsorción en el punto de ruptura y en la saturación se calcula teniendo en cuenta que el área situada por encima de la curva hasta el punto de ruptura es proporcional al valor de q_r y la

correspondiente al punto de saturación, es proporcional al valor de q_s (Álvarez-Torrellas 2014).

La cantidad de fármaco adsorbido hasta el punto de ruptura (q_r) y hasta el tiempo de saturación (q_s) se calcula usando las siguientes ecuaciones (Jaria et al. 2019).

$$q_s = \frac{C_0 Q}{1000 m} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_s}{C_0}\right) dt \quad Ecuación 3.27$$

$$q_r = \frac{C_0 Q}{1000 m} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C_r}{C_0}\right) dt \quad Ecuación 3.28$$

Donde:

C_0 Concentración inicial de la solución (mg/L)

C_r y C_s Concentraciones del efluente al tiempo de ruptura y en el tiempo de saturación, respectivamente (mg/L).

q_r y q_s Capacidad de adsorción en el punto de ruptura y saturación (mg/g).

Q Caudal volumétrico (mL/min)

t_r y t_s Tiempo de ruptura y saturación cuando C/C_0 toma valores de 0.1 y 0.9, respectivamente (min).

El porcentaje de la fracción de lecho utilizado (%FLU) de acuerdo con Jaira et al. (2019) se calcula como:

$$\%FLU = \left(\frac{q_r}{q_s} \right) 100 \quad Ecuación 3.29$$

La zona de transferencia de masa se calcula por:

$$ZTM = \left(1 - \frac{q_r}{q_s} \right) H \quad Ecuación 3.30$$

Donde:

ZTM zona de transferencia de masa (cm)

H la altura del lecho (cm).

Para normalizar los resultados del volumen de influente tratado en la columna, se usa el concepto de volumen específico de agua tratada (BV) (Howe et al. 2012).

$$BV = \frac{V_r}{V_c} \quad Ecuación 3.31$$

Donde:

V_r es el volumen de influente tratado hasta el punto de ruptura (mL)

V_c es el volumen del lecho (mL) (se calcula como el área transversal al paso del fluido por la altura del lecho).

Para comparar del volumen tratado con lechos de diferente porosidad (Mazur et al. 2016) propone modificar of BV a BV*: cambiando el volumen del lecho por el volumen del adsorbente usado (V_a).

$$BV^* = \frac{V_r}{V_a} = \frac{V_r}{V_c(1-\xi)} \quad \text{Ecuación 3.32}$$

Donde:

ξ es la porosidad del lecho.

El tiempo que la solución de fármaco está en contacto con el lecho de adsorbente, T se calcula por:

$$T = \frac{H}{u \xi} \quad \text{Ecuación 3.3.33}$$

3.3.2.2 Modelos matemáticos en continuo

Las ecuaciones linealizadas de los modelos matemáticos descritos en Capítulo 2, apartado 2.6.3, se usan para el ajuste los datos experimentales del proceso en continuo.

Modelo de Thomas (Katsigiannis et al. 2015).

$$\ln \left(\frac{C_o}{C} - 1 \right) = \frac{K_T q_T m}{Q} - K_T C_o t \quad \text{Ecuación 3.34}$$

Donde

K_T Constante de velocidad de Thomas (mL/(min mg)).

q_T Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g).

Modelo Bohart – Adams (Katsigiannis et al. 2015).

$$\ln \left(\frac{C_o}{C} - 1 \right) = \frac{K_{BA} N_o H}{u} - K_{BA} C_o \quad \text{Ecuación 3.35}$$

Donde

K_{BA} Constante de velocidad de Bohart–Adams.

N_o Máxima capacidad de adsorción (mg/L).

H Altura del lecho (cm).

u Velocidad superficial (cm/min).

Modelo de Yoon – Nelson (Katsigiannis et al. 2015).

$$\ln \left(\frac{c_o}{c} - 1 \right) = \tau K_{YN} t - \tau K_{YN} \quad \text{Ecuación 3.36}$$

Donde:

K_{YN} Constante de velocidad de Yoon–Nelson.

τ Tiempo necesario para obtener una concentración del 50% de la inicial.

3.3.3 Procedimiento de escalado en lecho fijo

El escalado del proceso se realiza mediante un modelado físico teniendo en cuenta los siguientes criterios de similitud:

Similitud geométrica

La usan columnas de mayor tamaño de la misma forma que las columnas de laboratorio y se mantiene constante la relación entre altura y el diámetro del lecho (H/D) en las columnas pequeñas y grandes. Los valores de H/D mayores a 5, según las recomendaciones explicadas en el Capítulo 2, ecuación 2.12.

Para ello, se calcula la altura del lecho a mayor escala por:

$$\frac{H_1}{D_1} = \frac{H_2}{D_2}$$

Ecuación 3.37

Donde:

H_1 Altura de la columna pequeña (cm).

H_2 Altura de la columna a mayor escala (cm).

D_1 Diámetro de la columna pequeña (cm).

D_2 Diámetro de la columna a mayor escala (cm).

Similitud dinámica

Este sentido se mantiene la velocidad lineal constante en los dos tamaños de columna. Se calcula el caudal volumétrico de entrada en cada columna por:

$$\frac{Q_1}{A_1} = \frac{Q_2}{A_2}$$

Ecuación 3.38

Donde:

Q_1 es el caudal de la columna pequeña (mL/min).

Q_2 caudal de la columna a mayor escala (mL/min).

A_1 área de la columna pequeña (cm^2).

A_2 área de la columna a mayor escala (cm^2).

Similitud cinemática

Las propiedades físicas fluido se mantienen constantes en ambas columnas, mismo tamaño de partícula, densidad y porosidad del lecho. Los parámetros de escalado se muestran en la Tabla 3.17.

El detalle de la planta piloto a escala de laboratorio se puede ver en la Figura 3.15 y 3.16. El sistema consta de dos columnas de vidrio con dos diámetros y alturas diferentes. El primer escalado se realiza en una columna de diámetro 2.2 cm de diámetro (D) y 45 cm de altura (H) y un segundo proceso con columnas de 4.4 cm y altura 80 cm. El agua se alimenta a las columnas en flujo descendente mediante bombas peristálticas.

Tabla 3.17 Parámetros de diseño para el escalado

Parámetros	Unidades
Altura del lecho (H)	cm
Diámetro de la columna (D)	cm
H/D	-
Área (A)	cm ²
Masa (m_s)	g
Volumen de lecho (V_c)	cm ³
Densidad lecho (d)	g/cm ³
Caudal (Q)	cm ³ /min
Velocidad (u)	cm/min
Concentración inicial (C₀)	mg/L
Tamaño de partícula (d_p)	mm

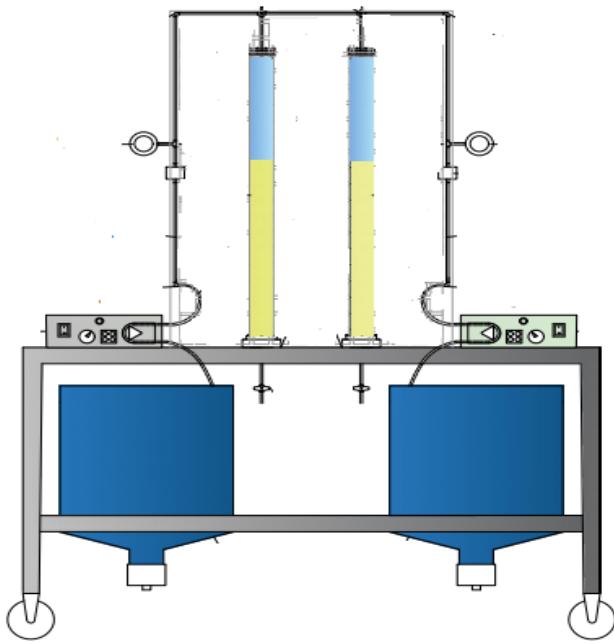


Figura 3.15. Esquema del funcionamiento las columnas a mayor escala



Figura 3.16. Fotografía de las columnas a escala de laboratorio

3.4 Métodos estadísticos de validación de resultados

Todos los experimentos se llevaron a cabo por triplicado, los valores presentados en los resultados constituyen la media de los valores obtenidos en cada ensayo. La media se calcula por la Ecuación 3.8 y la desviación estándar con la Ecuación 3.7. Para obtener conclusiones estadísticas acertadas, se estableció un intervalo de confianza del 95 %.

Para evaluar el ajuste de los datos experimentales a los modelos matemáticos cinéticos, de equilibrio y para el proceso en continuo se utilizaron dos parámetros: el coeficiente de determinación (*r*) y la mediante desviación estándar porcentual de Marquardt (MPSD).

$$MPSD = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left(\frac{q_e - q_i}{q_e} \right)^2} \quad Ecuación\ 3.39$$

$$MPSD = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\left(\frac{c}{c_o}\right)_{experimental} - \left(\frac{c}{c_o}\right)_{calculo}}{\left(\frac{c}{c_o}\right)_{experimental}} \right)^2} \quad Ecuación\ 3.40$$

Donde:

N Número de ensayo

q_e Capacidad de adsorción en el equilibrio (experimental)

q_i Capacidad de adsorción calculada por el modelo.

También se ha utilizado la representación gráfica de los valores experimentales y valores estimados por los modelos.

3.5 Referencias

Ahsan, M. A., Islam, M. T., Hernandez, C., Kim, H., Lin, Y., Curry, M. L., ... & Noveron, J. C. (2018). Adsorptive removal of sulfamethoxazole and bisphenol A from contaminated water using functionalized carbonaceous material derived from tea leaves. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4), 4215-4225.

Álvarez Torrellas, S. (2014). *Eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas mediante adsorción en lecho fijo* (Doctoral dissertation, Universidad Complutense de Madrid).

Antunes, M., Esteves, V. I., Guégan, R., Crespo, J. S., Fernandes, A. N., & Giovanela, M. (2012). Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chemical engineering journal*, 192, 114-121.

- Anumol, T., Vijayanandan, A., Park, M., Philip, L., & Snyder, S. A. (2016). Occurrence and fate of emerging trace organic chemicals in wastewater plants in Chennai, India. *Environment international*, 92, 33-42.
- Avisar, D., Lester, Y., & Mamane, H. (2010). pH induced polychromatic UV treatment for the removal of a mixture of SMX, OTC and CIP from water. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 1068-1074.
- Bhadra, B. N., Ahmed, I., Kim, S., & Jhung, S. H. (2017). Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon. *Chemical Engineering Journal*, 314, 50-58.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- Chen, H., Gao, B., & Li, H. (2015). Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide. *Journal of hazardous materials*, 282, 201-207.
- Darweesh, T. M., & Ahmed, M. J. (2017). Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column. *Ecotoxicology and environmental safety*, 138, 139-145.
- de Franco, M. A. E., de Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., de Pelegrini Soares, R., & Feris, L. A. (2018). Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Journal of Cleaner Production*, 181, 145-154.
- Doğan, E. C. (2016). Investigation of ciprofloxacin removal from aqueous solution by nanofiltration process. *Global Nest Journal*, 18(2), 291-308.
- Eaton A. D., Clesceri L. S., Rice E. W., Gremmberg A. E. 2005. "Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater", Washington, United

States, American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation.”

Ebadi, A., Mohammadzadeh, J. S. S., & Khudiev, A. (2009). What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?.*Adsorption*, 15(1), 65-73.

Ferreira, R. C., Couto Junior, O. M., Carvalho, K. Q., Arroyo, P. A., & Barros, M. A. S. D. (2015). Effect of solution pH on the removal of paracetamol by activated carbon of dende coconut mesocarp. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 29(1), 47-53.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.

Galhetas, M., Mestre, A. S., Pinto, M. L., Gulyurtlu, I., Lopes, H., & Carvalho, A. P. (2014). Chars from gasification of coal and pine activated with K₂CO₃: Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science*, 433, 94-103.

Guía, Una, De Laboratorio, and Validación De Métodos. 2016. *La Adecuación Al Uso de Los Métodos Analíticos*.

Hasan, Z., Khan, N. A., & Jhung, S. H. (2016). Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal–organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1406-1413.

Helfferich, F. G. (1995). *Ion exchange*. Courier Corporation.

Hernández, D., Lazo, L., Valdés, L., de Ménorval, L. C., Rozynek, Z., & Rivera, A. (2018). Synthetic clay mineral as nanocarrier of sulfamethoxazole and trimethoprim. *Applied Clay Science*, 161, 395-403.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.

Howe, K. J., Hand, D. W., Crittenden, J. C., Trussell, R. R., & Tchobanoglous, G. (2012). *Principles of water treatment*. John Wiley & Sons.

Inglezakis, V., & Poulopoulos, S. (2006). *Adsorption, ion exchange and catalysis* (Vol. 3, pp. 498-520). Amsterdam: Elsevier.

ISO 9277. 2010. "Determination of the Specific Surface Area of Solids by Gas Adsorption — BET Method." 2010.

Izquierdo Sanchis, M. (2010). *Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso*. Universitat de València.

Jaria, G., Calisto, V., Silva, C. P., Gil, M. V., Otero, M., & Esteves, V. I. (2019). Fixed-bed performance of a waste-derived granular activated carbon for the removal of micropollutants from municipal wastewater. *Science of The Total Environment*, 683, 699-708.

Katsigiannis, A., Noutsopoulos, C., Mantziaras, J., & Gioldasi, M. (2015). Removal of emerging pollutants through granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 280, 49-57.

Lara, M. D. L. Á. M. (2008). *Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados* (p. 1). Universidad de Granada.

Li, S., Wang, F., Pan, W., Yang, X., Gao, Q., Sun, W., & Ni, J. (2019). Molecular insights into the effects of Cu (II) on sulfamethoxazole and 17 β -estradiol adsorption by carbon nanotubes/CoFe2O4 composites. *Chemical Engineering Journal*, 373, 995-1002.

Lima, E. C., Hosseini-Bandegharaei, A., Moreno-Piraján, J. C., & Anastopoulos, I. (2019). A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of

thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 273, 425-434.

Lladó, J., Lao-Luque, C., Ruiz, B., Fuente, E., Solé-Sardans, M., & Dorado, A. D. (2015). Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 51-59.

MAE. 2003. "Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua." *TULAS Texto Unificado de Legislación Secundaria Del Ministerio Del Ambiente* 8-9. <http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/ecu112180.pdf>

Mashayekh-Salehi, A., & Moussavi, G. (2016). Removal of acetaminophen from the contaminated water using adsorption onto carbon activated with NH₄Cl. *Desalination and Water Treatment*, 57(27), 12861-12873.

Menéndez, J. A., Illán-Gómez, M. J., y León, C. L., & Radovic, L. R. (1995). On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon*, 33(11), 1655-1657.

Mazur, L. P., Pozdniakova, T. A., Mayer, D. A., Boaventura, R. A., & Vilar, V. J. (2016). Design of a fixed-bed ion-exchange process for the treatment of rinse waters generated in the galvanization process using *Laminaria hyperborea* as natural cation exchanger. *Water research*, 90, 354-368.

Noll, K. E. (1991). *Adsorption technology for air and water pollution control*. CRC Press.

"Norma Española UNE-EN14775 Método Para La Determinación Del Contenido En Cenizas."

"Norma Española UNE-EN 14918. Determinación Del Poder Calorífico."

“Norma Española UNE-EN 15148. Determinación Del Contenido de Materias Volátiles.”

NTE INEM 2169:2013. “NORMA TÉCNICA ECUATORIANA NTE INEN 2169: 2013 Primera Revisión.” First Edit:7–12. <http://www.trabajo.gob.ec/wp-content/uploads/2012/10/NTE-INEN-2169-AGUA.-CALIDAD-DEL-AGUA.-MUESTREO.-MANEJO-Y-CONSERVACI%C3%93N-DE-MUESTRAS.pdf>

Palacio, D. A., Rivas, B. L., & Urbano, B. F. (2018). Ultrafiltration membranes with three water-soluble polyelectrolyte copolymers to remove ciprofloxacin from aqueous systems. *Chemical Engineering Journal*, 351, 85-93.

Peng, X., Hu, F., Huang, J., Wang, Y., Dai, H., & Liu, Z. (2016). Preparation of a graphitic ordered mesoporous carbon and its application in sorption of ciprofloxacin: kinetics, isotherm, adsorption mechanisms studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 228, 196-206.

Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (1998). *Separation process principles* (Vol. 25). New York: Wiley.

Secretaría Central de ISO, Norma. 2000. “Traducción Certificada Certified Translation Traduction Certifiée ISO 9000:2005.” *Info 2000*(February):35.

Shimabuku, K. K., Kearns, J. P., Martinez, J. E., Mahoney, R. B., Moreno-Vasquez, L., & Summers, R. S. (2016). Biochar sorbents for sulfamethoxazole removal from surface water, stormwater, and wastewater effluent. *Water research*, 96, 236-245.

Sigma Aldrich. 2020a. «Ciprofloxacin». Ciprofloxacin. Recuperado 4 de abril de 2020 (<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/33434?lang=es®ion=ES>).

Sigma Aldrich, Sigma Aldrich. 2020b. «Diclofenac sodium». Recuperado 4 de abril de 2020

(https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/s0765000?lang=en®ion=US&cm_sp=Insite--prodRecCold_xviews--prodRecCold10-3).

Sigma Aldrich, Sigma Aldrich. 2020c. «Sulfamethoxazole». Recuperado 4 de abril de 2020 (https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/s2100000?lang=en®ion=US&cm_sp=Insite--prodRecCold_xviews--prodRecCold10-3).

Sigma Aldrich. 2020d. “Paracetamol.” Retrieved April 3, 202AD (<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/acetaminophen1511610390211?lang=en®ion=US>).

“Technical Association for the Pulp and Paper Industries. Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp. TAPPI Test Method T 222 Os-74, TAPPI Press, Atlanta, USA.”

“Technical Association for the Pulp and Paper Industries; Alpha, Beta and Gamma Cellulose in Pulp. TAPPI Test Method T 203 Os-74, TAPPI Press, Atlanta, USA.”

“Technical Association for the Pulp and Paper Industries. Solvent Extractives of Wood and Pulp, Test Method T 204 Cm-17, TAPPI Press, Atlanta, USA.”

Test Methods for examination of Composting and Compost (TMECC), 2002. USDA and USDD composting Council.

“Technical Association for the Pulp and Paper Industries. Preparation of Wood for Chemical Analysis. TAPPI Test Method T 264, TAPPI Press, USA.”

Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. (2009). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical engineering journal*, 153(1-3), 1-8.

Xiao, H., Peng, H., Deng, S., Yang, X., Zhang, Y., & Li, Y. (2012). Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K_2CO_3 activation—application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution. *Bioresource technology*, 111, 127-133.

Yin, D., Xu, Z., Shi, J., Shen, L., & He, Z. (2018). Adsorption characteristics of ciprofloxacin on the schorl: kinetics, thermodynamics, effect of metal ion and mechanisms. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 8(3), 350-359.

Yu, F., Sun, S., Han, S., Zheng, J., & Ma, J. (2016). Adsorption removal of ciprofloxacin by multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. *Chemical engineering journal*, 285, 588-595.

Yuh-Shan, H. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), 171-177.

4. CARACTERIZACIÓN DE ADSORBENTES: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha indicado en el Capítulo 2, apartado 2.4.4, ciertas características del adsorbente tienen influencia el proceso de adsorción. En este apartado se muestran los resultados de la caracterización física y química de los adsorbentes utilizados: bagazo de caña de azúcar, zuro de maíz y carbón activo.

4.1 Distribución de tamaños

La determinación de tamaños de los materiales utilizados se realiza siguiendo el método descrito en el apartado 3.1.2.1 de la presente Memoria.

Los resultados de la distribución de tamaños del bagazo y de zuro tras el proceso de triturado y tamizado, se muestran en la Tabla 4.1

Tabla 4.1 Distribución de tamaños de las partículas de bagazo y zuro posterior a trituración

Tamaño (mm)	%	
	Bagazo de caña	Zuro de maíz
Mayores a 0.84	38.74 \pm 1.2	74.8 \pm 1.5
0.42 – 0.84	45.93 \pm 1.5	17.74 \pm 2.2
Menores a 0.42	15.33 \pm 1.2	7.34 \pm 2.5

Para el bagazo de caña de azúcar, la fracción de 0.42 – 0.84 mm representa el porcentaje más alto, cerca del 45%, seguido de las partículas de mayor tamaño con un porcentaje de 38 %. La cantidad de finos (menores a 0.42 mm) es aproximadamente el 15%. Para el zuro de maíz, el 75% corresponde a la fracción de tamaño mayor a 0.84 mm y una cantidad de finos de apenas el 7.34%.

4.2 Análisis de la adsorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción de N₂ del bagazo, zuro y carbón activo V-plus obtenidas mediante la metodología descrita en el apartado 3.1.2.2. se muestran en las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3.

Las isotermas de adsorción de N₂ representan en el eje de las abscisas la presión relativa y en el eje de las ordenadas el volumen adsorbido, muestra, por lo tanto, como varía el volumen de gas adsorbido con el aumento de la presión.

Los dos residuos estudiados presentan la forma de la isoterma tipo II según la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), propuesta por Brunauer y colaborares en 1938, conocido como método BET. Como se detalla en el apartado 2.4.2, este tipo de isoterma corresponde a sólidos no porosos o macro porosos y a una adsorción con formación de multicapa.

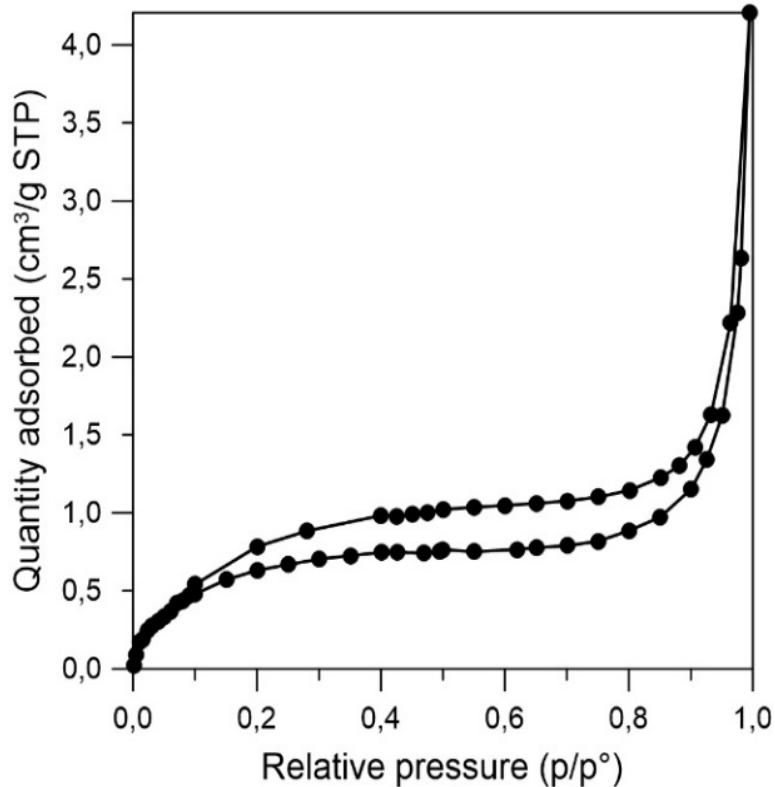


Figura 4.1 Isotermas de adsorción de N_2 de bagazo de caña de azúcar

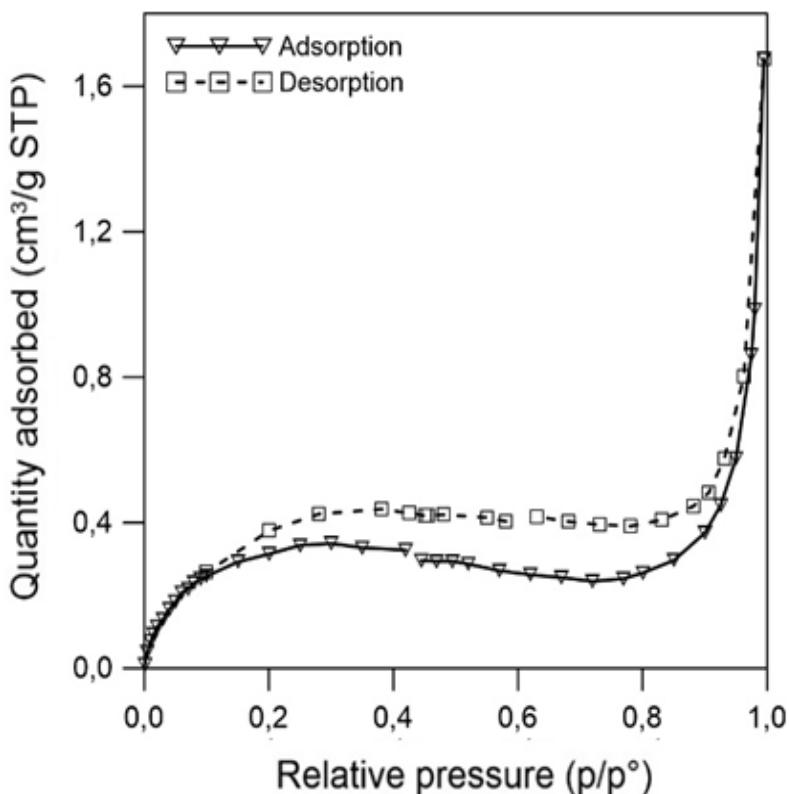


Figura 4.2 Isotermas de adsorción de N_2 de zuro de maíz

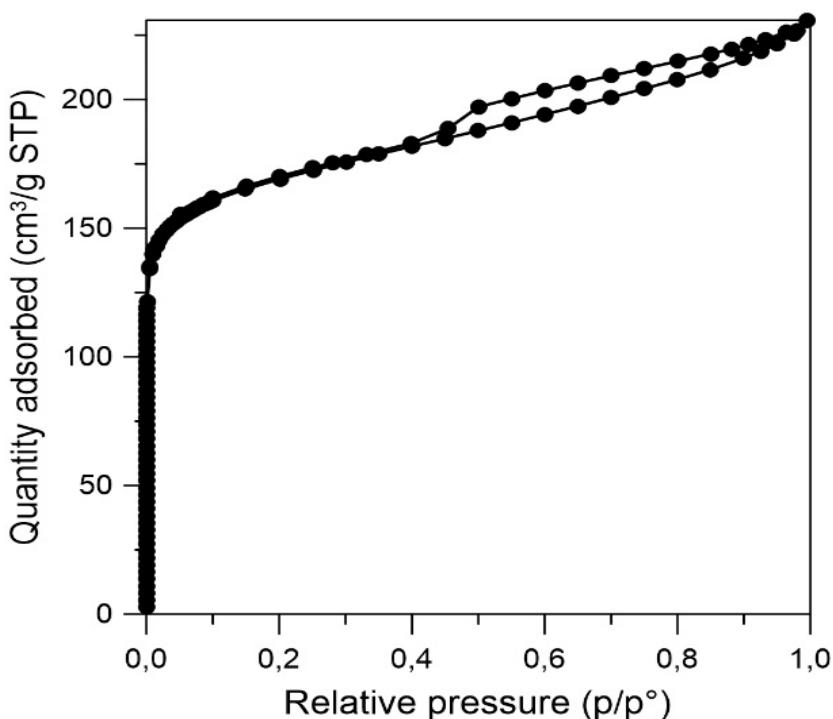


Figura 4.3 Isotermas de adsorción de N_2 de carbón V-plus

La rama de la desorción, en ambos casos, es del tipo H_3 pues no presenta una meseta a presiones altas y tiene la misma forma que la isoterma (Sing y Williams 2004), una histéresis H_3 esta generalmente asociada a las isotermas tipo II, por lo que son características de sólidos macroporosos. En este caso, lazo de la histéresis no se cierra antes de una presión relativa de 0.4, lo que indica la presencia de una microporosidad estrecha que impide que el N_2 se difunda en la estructura porosa. En cualquier caso, esta microporosidad estrecha es muy escasa porque, de lo contrario, el área medida por el método BET habría sido mucho más grande. En la parte final de la isoterma (altas presiones relativas), se observa un rápido aumento de la adsorción, que puede interpretarse

como la presencia de poros de más de 50 nm que no es posible medir por fisisorción.

La forma isotérmica del carbón activo corresponde al tipo I y presenta una histéresis de la clase H4, ya que las ramas de adsorción y desorción son paralelas y se asocia con poros estrechos en forma de hendidura o rendija, como la mayoría de carbones activos (Sing y Williams 2004). La isoterma tipo I, llamada también Langmuir, corresponde a una formación de monocapa y a sólidos microporosos.

Los valores de la superficie específica, el volumen y tamaño de poros de cada adsorbente se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Características de la superficie de los adsorbentes estudiados.

Material	S _{BET} (m ² /g)	Superficie interna (m ² /g)	Volumen total de poros* (cm ³ /g)	Diámetro medio de poro (nm)
Bagazo	2.55	---	0.0065	10.19
Zuro	1.22	---	0.0025	8.46
Carbón activo V-plus	643.97	606.83	0.3569	2.21

*Volumen total de poros por desorción en un solo punto.

Las biomasas tienen áreas superfícies específicas muy pequeñas en comparación con el carbón activo. El zuro de maíz presenta la menor superficie específica con un valor $1.22 \text{ m}^2/\text{g}$, sin embargo, es mayor a la superficie encontrada por Lin et al. (2016) en un zuro de Beijing, China con una superficie de $0.52 \text{ m}^2/\text{g}$. El bagazo de caña tiene un área de superficie específica $2.55 \text{ m}^2/\text{g}$, mayor a los encontrados en otras investigaciones que usan bagazo para remover metales y fármacos. Moubarik and Grimi (2015) informan un valor de $0.48 \text{ m}^2/\text{g}$ para un bagazo sin modificaciones y En-Oon et al. (2016) obtuvieron un área específica de $1.70 \text{ m}^2/\text{g}$ en un bagazo de caña de azúcar modificado con H_2SO_4 .

La superficie específica que presenta el carbón es similar a carbones activos comerciales y a los obtenidos en base a material vegetal con valores entre 600 y $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ (Bhadra et al. 2016; Ozdemir et al. 2014).

Los residuos, no presentan superficie interna (ya que no se reportan volumen de microporos), por lo que se puede decir que el valor S_{BET} representa la superficie externa. En el carbón activo, la superficie interna representa el 94% de la superficie S_{BET} .

Las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6 muestran la distribución del tamaño de poros de los adsorbentes estudiados; para ello se grafica el volumen diferencial de poro versus el tamaño medio de poro.

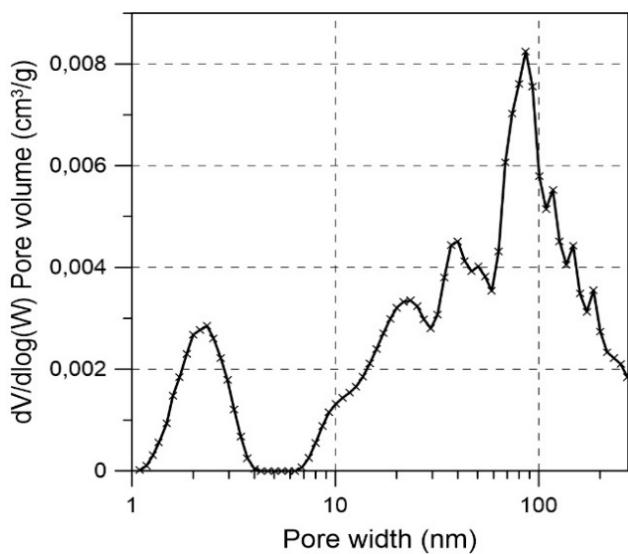


Figura 4.4 Distribución de tamaño de poros del bagazo de caña de azúcar

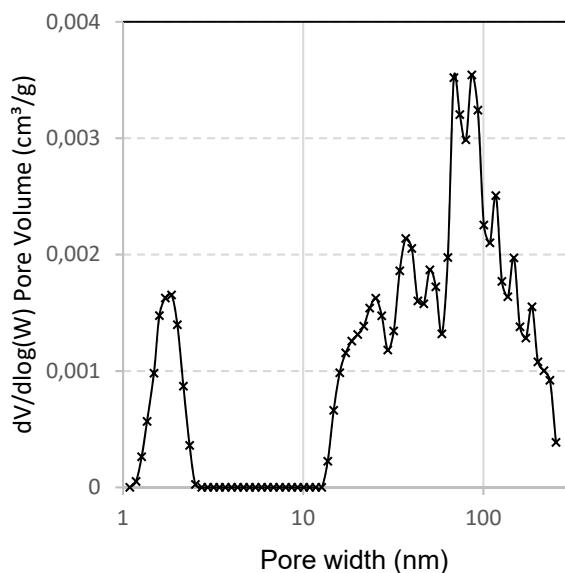


Figura 4.5 Distribución de tamaño de poros del zuro de maíz

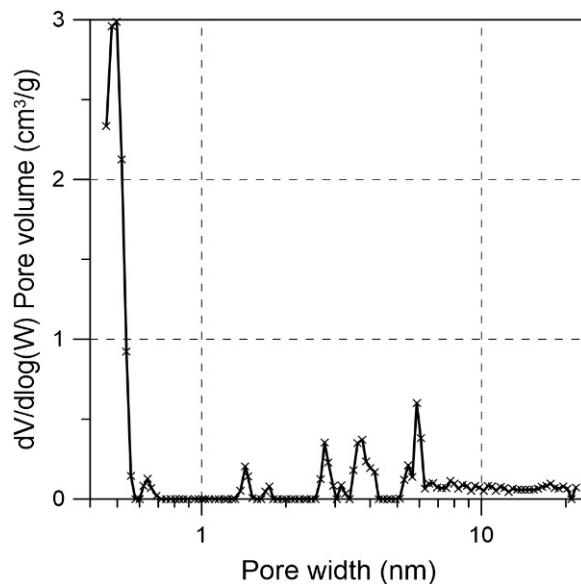


Figura 4.6 Distribución de tamaños de poros del carbón activo

Las dos biomasas presentan una distribución de poros dispersa, con muy pocos poros de tamaño menor a 2 nm, gran cantidad de mesoporos (2 a 25 nm) y macro poros (mayores a 25 nm). El tamaño promedio de los poros es de 8.46 nm para el zuro de maíz y de 10.19 nm para el bagazo, por lo que pueden considerarse como materiales mesoporosos. El volumen de poros del zuro es claramente menor al volumen de poros del bagazo, lo que se ve reflejado también en su baja superficie específica.

El carbón activo muestra una distribución de poros más uniforme y debido a que la mayor cantidad de poros tienen un tamaño menor a 0.6 nm, se considera como un material microporoso como se indica en el apartado

2.4.4.1. El volumen total de poros de es $0,3569 \text{ cm}^3/\text{g}$, de los cuales $0,2847 \text{ cm}^3/\text{g}$ son microporos, representando el 80% del volumen total.

4.3 Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)

Las morfologías de la superficie de los tres adsorbente fueron escaneadas por microscopia electrónica de barrido FESEM, utilizando el método descrito en el apartado 3.1.2.3 de la presente Memoria. Las Figuras 4.7, 4.8 y 4.9 muestran las imágenes del bagazo de caña, zuro de maíz y carbón activo, respectivamente.

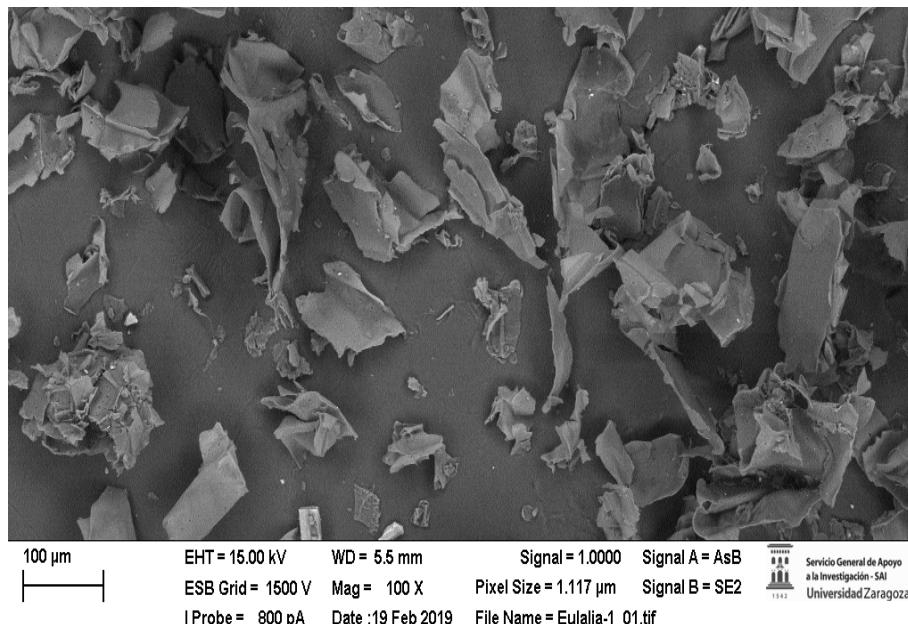


Figura 4.7 Imagen FESEM del bagazo de caña de azúcar

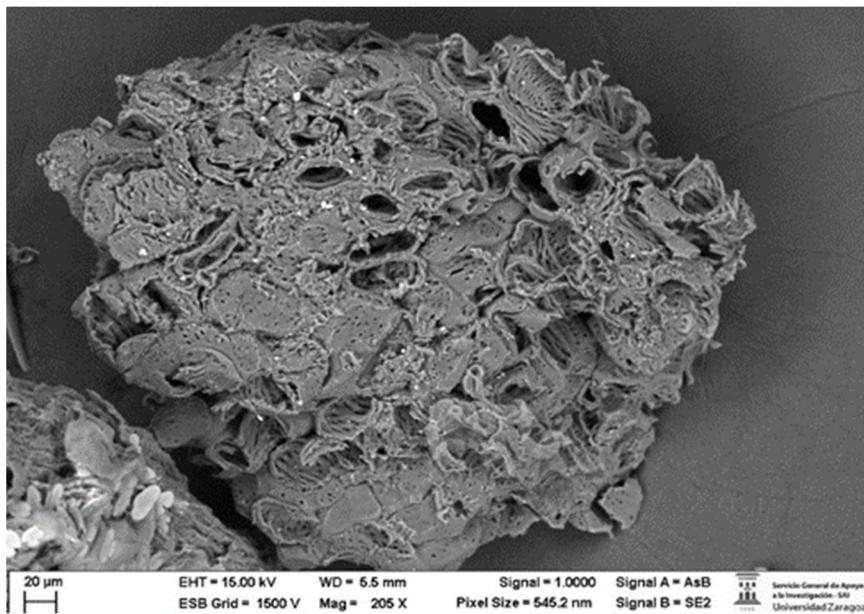


Figura 4.8 Imagen FESEM del zuro de maíz

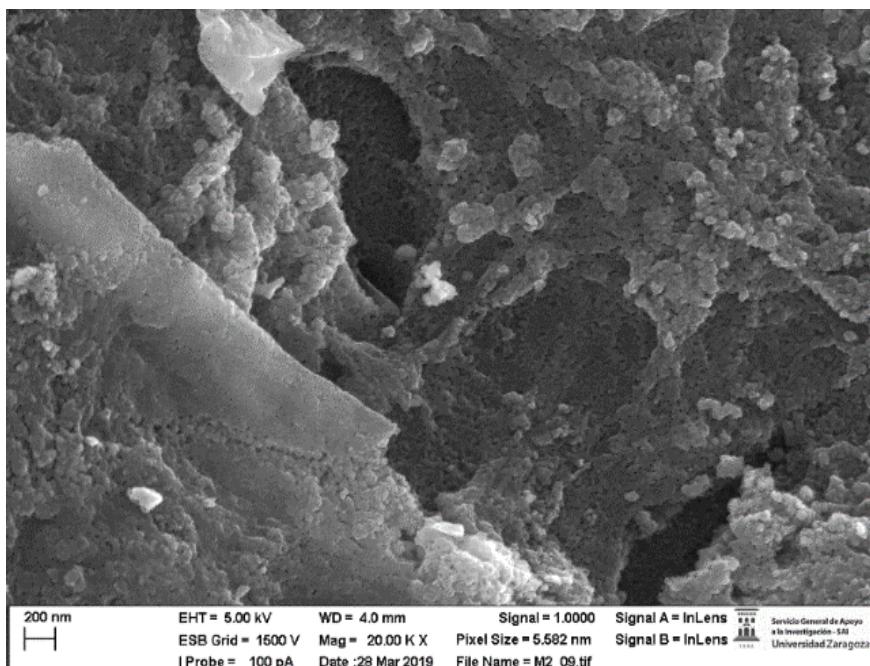


Figura 4.9 Imagen FESEM del carbón activo V-plus

En la imagen del carbón activo (Figura 4.9) se observa los microporos de este material, se puede apreciar la cantidad de poros superficiales y sus irregularidades o rugosidades. Por su parte, las biomasas muestran una estructura mucho más lisa o muy poco rugosa, con una variedad de cavidades o estructuras tubulares de gran tamaño. Según Kyzas et al. 2012, estas cavidades pueden ser canales en lugar de poros, dado la pequeña superficie específica de las biomasas. En las imágenes de la espectroscopia de los residuos se puede observar también la poca cantidad de poros que presentan estos sólidos.

4.4 Densidad aparente del lecho y porosidad

La densidad aparente y la porosidad se determinan para las partículas usadas en el proceso de adsorción en continuo (columnas), por lo tanto, para las partículas cuyo tamaño está entre 0.4 y 0.8 mm, usando el método descrito en el apartado 3.1.2.4. La densidad aparente es de $0.140 \pm 0.07 \text{ g/cm}^3$ para el bagazo y de $0.200 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$ para el zuro. La porosidad de cada lecho, calculada a través de la ecuación 3.2, es en promedio, 0.48 y de 0.52 para el bagazo y zuro respectivamente.

4.5 Análisis elemental

La Tabla 4.3 muestra los resultados del análisis elemental de los adsorbentes utilizados en este estudio, así como de otros

encontrados en bibliografía, relacionados con la caracterización de residuos de bagazo de caña y zuro maíz.

Como se esperaba, los residuos orgánicos contienen mayor cantidad de oxígeno e hidrógeno que el carbón (Ozdemir et al. 2014; Varma y Mondal 2017), mientras que el segundo es más rico en carbono que las biomasas. La producción de carbón activo a partir de residuos lignocelulósicos (como V-plus) reduce el contenido de oxígeno e hidrógeno durante la pirolisis y/o la activación química (Khalil et al. 2013; Ozdemir et al. 2014).

Tabla 4.3. Análisis elemental de los adsorbentes utilizados

Adsorbente	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Referencia
Bagazo de caña	45.5	6.2	0.30	0.10	47.9	Presente trabajo
Bagazo de caña	44.6	5.8	0.24	0.06	48.9	(Varma y Mondal 2017)
Bagazo de caña	45	6.0	0.50	0.10	38.8	(Carrier et al. 2013)
Zuro de maíz	44.6	6.4	0.50	0.10	48.4	Presente trabajo
Zuro de maíz	43.8	6.5	0.30	0.00	47.8	(Carrier et al. 2013)
Zuro de maíz	44.8	6.9	0.62	0.20	47.4	(Bosinco et al. 1996)
Carbón activo V-plus	85.8	1.2	0.20	0.30	12.8	Presente trabajo

Los residuos utilizados en este estudio presentan una composición elemental análoga a la de otros trabajos, lo que demuestra las semejanzas de este tipo de residuos. Es importante resaltar el bajo contenido de azufre y nitrógeno de los residuos en comparación con el carbón V-plus.

En la Tabla 4.4 se observa el contenido de fluoruros, cloruros y sulfatos de los 3 adsorbentes de estudio, destaca el alto contenido de cloruros y sulfatos que contiene el carbón activo comercial, lo que puede deber a su proceso de activación.

Tabla 4.4 Contenido de fluoruros, cloruros y sulfatos de los adsorbentes estudiados

Adsorbente	Fluoruros (ppm)	Cloruros (ppm)	Sulfatos (ppm)
Bagazo de caña	38	101	557
Zuro de maíz	18	130	591
Carbón Activo V-plus	0	454	903

4.6 Contenido de metales

En la Tabla 4.5 se muestra el contenido de metales del bagazo, zuro y carbón. El contenido de metales en las plantas varía en función del tipo de suelo, el estado de crecimiento y condiciones ambientales. La mayoría

de los metales son considerados como micronutrientes y no existen límites permisibles reportados. Para el plomo la Organización Mundial de la Salud, establece como límite permisible 0.01 mg/g, para algunas hierbas y plantas usadas en alimentos.

El contenido de algunos metales como el aluminio, manganeso y zinc del carbón es ligeramente mayor que los residuos.

Tabla 4.5 Contenido de metales de los adsorbentes estudiados

Biomasa	Al (mg/g)	Fe (mg/g)	Mn (mg/g)	B (mg/g)	Ba (mg/g)	Zn (mg/g)	Pb (mg/g)	Cu (mg/g)	Cr (mg/g)
Bagazo de caña	0.0003	0.0045	0.0011	0.0065	0.0008	0.003	0.0002	0.0002	0.0006
Zuro de maíz	0.0008	0.0015	0.0007	0.0009	0.0014	0.001	0.0002	0.0004	0.0002
Carbón V-plus	0.0030	0.0002	0.0080	0.0004	0.0009	0.0050	0.0001	0.0001	0.0001

4.7 Punto de carga cero

La Figura 4.10 muestra el grafico de los valores del pH inicial versus el pH final para la determinación del punto de carga cero pH_{PCC} , según la metodología descrita en el apartado 3.1.2.7.

Los adsorbentes se comportan como un tampón que mantiene el pH final constante en valores semejantes a su pH_{PCC} . Tanto el bagazo de caña de azúcar y el zuro de maíz presentan puntos de carga cero de carácter ácido, mientras que el carbón activo tiene un pH_{PCC} ligeramente alcalino.

Los valores de pH_{PCC} para el bagazo de caña de azúcar, zuro de maíz y carbón activado son 5.9, 5.5 y 7.6 respectivamente.

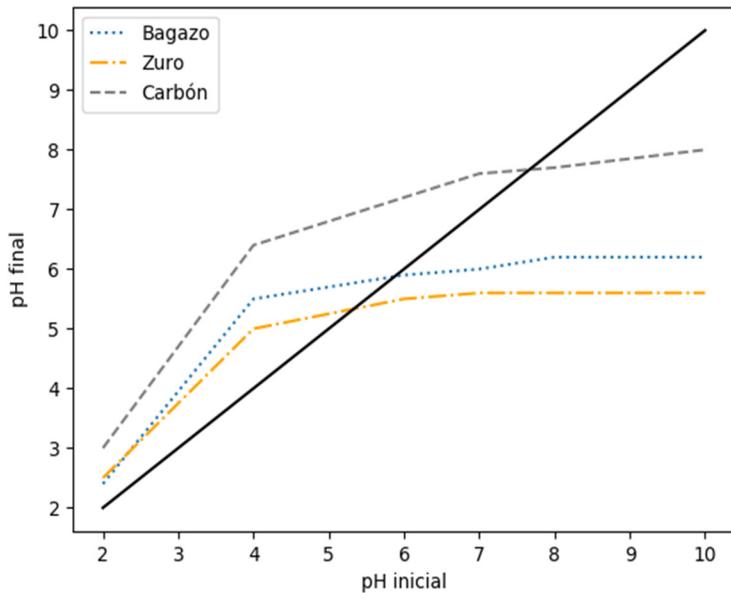


Figura 4.10 Determinación del punto de carga cero de los adsorbentes

Puntos de carga cero ácidos han sido determinados para otras biomasas:

- Moubarik and Grimi (2015) muestran un valor 5.7 para el bagazo de caña de azúcar y de 4.2 para hueso de la oliva.
- Kyas et al. (2012) indica un pH_{PCC} de 3.4 para residuos de café.
- Pathak et al. (2016) informan pH_{PCC} ácidos para varios residuos vegetales.

4.8 Análisis inmediato y poder calorífico

Los resultados de estos análisis realizados siguiendo la metodología descrita en los apartados 3.1. 2.8 y 3.1.2.10, se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Análisis inmediato de los adsorbentes estudiados

Adsorbente	Humedad %	Cenizas %	Volátiles %	Carbono fijo %	Poder calorífico superior Kcal/Kg
Bagazo de caña	7.5	1.7	86.3	4.5	4102
Zuro de maíz	8.4	1.8	75.4	14.5	4476
Carbón activo V-plus	10.3	1.6	2.3	85.8	6118

Las biomasas muestran un bajo contenido de cenizas y un alto contenido de material volátil. Según Varma y Mondal (2017) estas características, junto a su alto poder calorífico, hacen de las biomasas como el bagazo y el zuro, potenciales biocombustibles. El alto contenido de materia volátil los hace más reactivos, mientras que el bajo contenido de ceniza los caracteriza como combustibles limpios (Shen et al. 2009).

El menor valor del poder calorífico de las biomasas que del carbón se debe a que los enlaces del carbono con el oxígeno e hidrógeno contienen menor energía. El bajo contenido de nitrógeno y azufre que se evidencia en el análisis elemental también es importante para un buen combustible, ya que genera baja cantidad de óxidos de nitrógeno y azufre durante el proceso de combustión.

4.9 Espectros infrarrojos FTIR

Los espectros FTIR de los adsorbentes estudiados, obtenidos según la metodología descrita en el apartado 3.1.2.11, se muestra en las Figuras 4.11, 4.12.

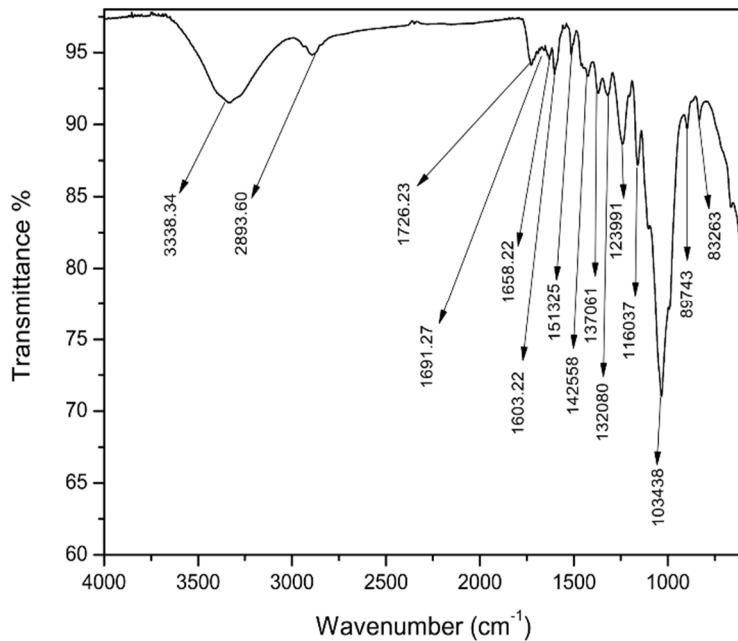


Figura 4.11 Espectro FTIR del bagazo de caña de azúcar

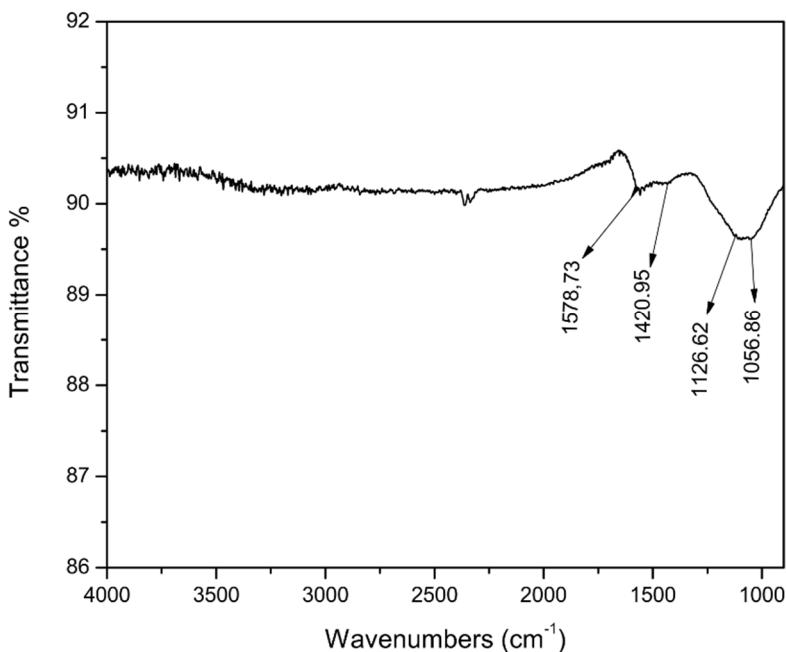


Figura 4.12 Espectro FTIR del carbón activo V-plus

El bagazo de caña y el zuro de maíz presentan espectros muy similares, a diferencia del carbón, cuyo espectro tiene un aspecto distinto, con un menor número de grupos funcionales.

Los grupos funcionales y longitudes de onda de cada adsorbentes se enumeran en la Tabla 4.7.

Los espectros de las biomasas exhiben numerosos picos, lo que demuestra la presencia de un gran número de grupos funcionales, debido principalmente a su alto contenido en oxígeno e hidrógeno. Los grupos funcionales encontrados en las biomasas confirman que se trata de

materiales lignocelulósicos, ya que este tipo de material está formado principalmente por alquenos, ésteres, compuestos aromáticos, cetonas y alcohol, grupos funcionales que contienen especialmente oxígeno (Yang et al. 2007). Los espectros de los residuos son similares, sin embargo, el bagazo representa grupos en el rango de los 1300 a 1400 cm⁻¹, que el zuro no presenta.

Entre las principales señales de absorción de las biomasas están:

- En el rango de los 3600 a los 3100 cm⁻¹ se presenta un pico ancho que corresponde a la vibración del enlace -OH.
- La flexión del grupo O-H a 1319 cm⁻¹ y de asociación O-H a 1034 cm⁻¹.
- La tensión del C-H aromático y alquílico entre 2860 - 2970 cm⁻¹.
- La flexión del C-H y del hidrógeno aromático entre los 1400-1460 cm⁻¹, y 700-900 cm⁻¹ respectivamente.
- La absorción característica a la vibración de tensión del C=O, se presenta entre 1700 - 1730 cm⁻¹ y otra entre 1510 - 1560 cm⁻¹, que corresponden al grupo carbonilo (esteres).
- Entre los 1500 y 1700, se presentan enlace C=C correspondientes a anillos aromáticos.
- La presencia de los picos debido a la tensión del C-O se presenta a los 1240 y a los 1034 cm⁻¹.

Tabla 4.7 Frecuencias de absorción de los grupos funcionales de los adsorbentes

Grupos funcionales	Longitud onda bagazo (cm ⁻¹)	Longitud onda zuro (cm ⁻¹)	Longitud onda carbón (cm ⁻¹)	Referencias
O-H	3338	3366		(Chen et al. 2015; Bilba y Ouensanga 1996)
C-H	2893	2888	2940, 2485	(Paska et al. 2014; Bilba y Ouensanga 1996)
C=O	1726	1725		(Lin et al. 2016)
C=C	1603	1657	1578	(Bilba y Ouensanga 1996; Varma y Mondal 2017)
N-O	1513	1545		(Lin et al. 2016)
C-H	1426	1423		(Paska et al. 2014; Varma y Mondal 2017)
C-O	1370			(Bilba y Ouensanga 1996)
O-H	1319			(Paska et al. 2014)
C-O-C, C-O	1239	1241	1126	(Paska et al. 2014)
C-O-C, C-OH	1160	1158	1056	(Lin et al. 2016; Bilba y Ouensanga 1996)
O-H	1034	1032		(Paska et al. 2014)
C-H aromático	900-600			(Moreno-Castilla 2000; Varma y Mondal 2017)

- Las vibraciones entre 900 y 600 cm⁻¹ que corresponden a grupos aromáticos.
- El carbón activo presenta algunos grupos oxigenados en el rango de 1200 a 1000 cm⁻¹ que corresponden a uniones C-O, aunque se presentan con menor intensidad que en las biomasas.

Las Figuras 4.13 y 4.14 muestran con ejemplo el espectro antes y después del proceso de adsorción del sulfametoxazol sobre el bagazo de caña y zuro de maíz respectivamente.

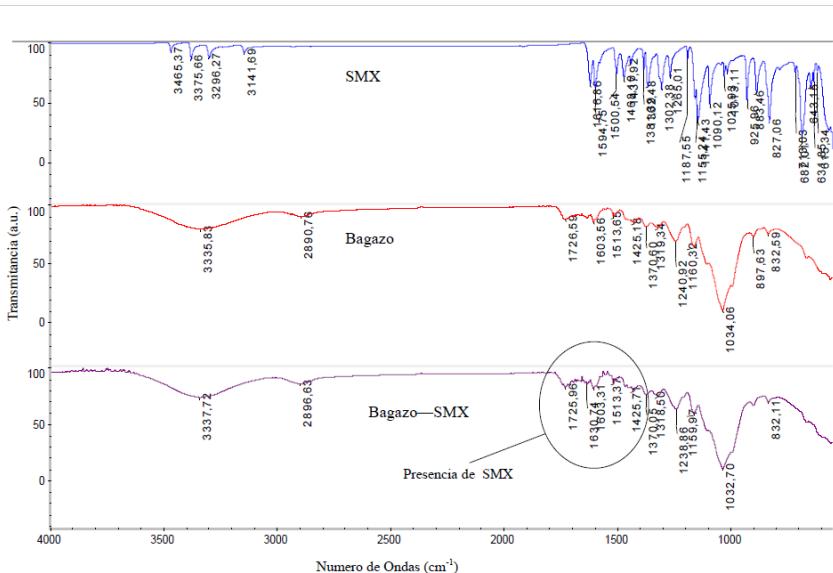


Figura 4.13 Espectro FTIR del bagazo antes y después del proceso de adsorción

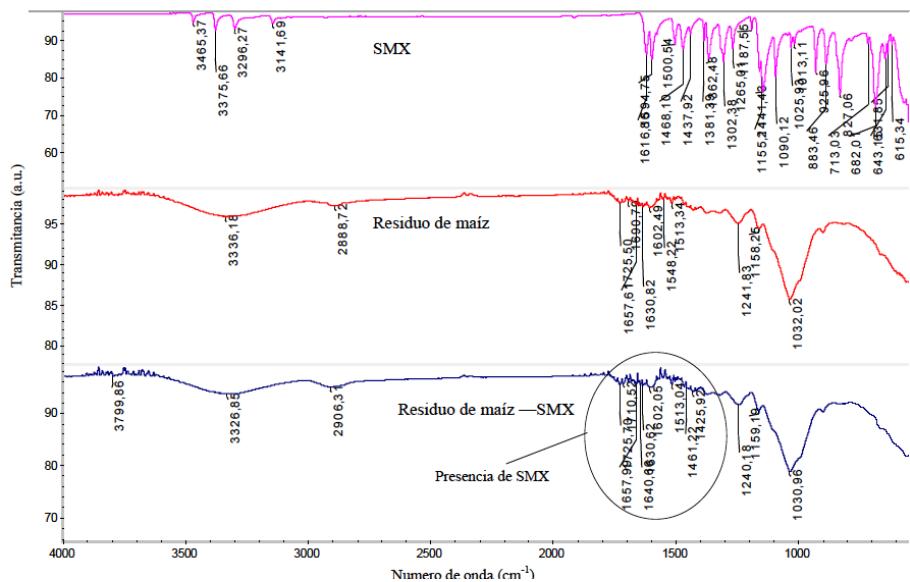


Figura 4.14 Espectro FTIR del zuro antes y después del proceso de adsorción

Después de la adsorción se observa el desplazamiento de algunos de los picos, otros desaparecen y se detectan nuevos picos. En el rango de 1425 y 1620 cm^{-1} parecen picos que correspondientes a la unión de SMX en las bandas -N-H. Este último confirma la presencia de SMX y demuestra la participación de grupos funcionales en la adsorción. La unión de SMX a las biomasas puede ser el resultado de las fuerzas de Van der Waals sugeridas por Tomczak y Blus (2016) en la adsorción de colorantes sobre zuro de maíz, sugiriendo la posible formación de enlaces de hidrógeno entre el grupo HN de SMX y los grupos OH del zuro y del bagazo.

4.10 Determinación de celulosa, hemicelulosa y lignina.

La composición en celulosa, hemicelulosa y lignina del bagazo y del zuro ha sido estudiada por varios investigadores. La Tabla 4.8 muestra los resultados de la determinación del porcentaje de celulosa, hemicelulosa y lignina de las biomasas de este estudio, según la metodología descrita en el apartado 3.1.2.12. También se incluyen valores de contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina del bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz de otros estudios encontradas en la literatura.

En las dos biomasas el porcentaje en lignina es más bajo que el contenido de celulosa y hemicelulosa, semejante a la mayoría de los vegetales. El zuro de maíz presenta un contenido de lignina y celulosa más bajo que el bagazo de caña de azúcar, siendo mayor su contenido de hemicelulosa. Cabe destacar, además, que el zuro de maíz presenta un contenido de lignina ligeramente más bajo en relación con otros estudios.

Carrott y Carrott. (2007) indican que varios materiales lignocelulósicos han sido estudiados como adsorbentes, estos estudios sugieren que la lignina es el principal responsable de la adsorción, sin embargo, no existen evidencias de relación entre la cantidad de lignina y las propiedades adsorbentes. El contenido de celulosa del bagazo y el zuro de este trabajo está en el rango a los porcentajes encontrados en otras investigaciones.

Tabla 4.8. Composición lignocelulósica de los residuos estudiados

Adsorbente	Celulosa %	Hemicelulosa %	Lignina %	Extraíbles %	Referencia
Bagazo de caña	44.5	32.9	19.2	8.4	Presente estudio
Bagazo de caña	47.6	39.0	11.2	2.2	(Varma y Mondal 2017)
Bagazo de caña	50.0	25.0	25.0	--	(Moubarik y Grimi 2015)
Bagazo de caña	44.2	23.8	22.4	9.7	(Carrier et al. 2013)
Bagazo de caña	40.0	24.0	25.0		(Ullah et al. 2013)
Zuro de maíz	38.2	40.2	10.8	10.6	Presente estudio
Zuro de maíz	45.0	40.0	15.0		(Tomczak y Blus 2016)
Zuro de maíz	35.9	38.1	16.7	9.5	(Carrier et al. 2013)

Los materiales lignocelulósicos han sido probados con éxito para la remoción de metales pesados y algunos fármacos (Acheampong et al. 2013; Antunes et al. 2012; Khitous et al. 2016; Tenorio 2006) y han sido ampliamente utilizados para la preparación de carbones activos (Larous y Meniai 2016; Mussatto et al. 2010; Wang et al. 2015).

4.11 Referencias

- Acheampong, M. A., Pakshirajan, K., Annachhatre, A. P., & Lens, P. N. (2013). Removal of Cu (II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(3), 841-848.
- Antunes, M., Esteves, V. I., Guégan, R., Crespo, J. S., Fernandes, A. N., & Giovaneli, M. (2012). Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chemical engineering journal*, 192, 114-121.
- Bhadra, B. N., Seo, P. W., & Jhung, S. H. (2016). Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 301, 27-34.
- Bilba, K., & Ouensanga, A. (1996). Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 38(1-2), 61-73.
- Bosinco, S., Roussy, J., Guibal, E., & Cloirec, P. L. (1996). Interaction mechanisms between hexavalent chromium and corncob. *Environmental technology*, 17(1), 55-62.
- Carrier, M., Joubert, J. E., Danje, S., Hugo, T., Görgens, J., & Knoetze, J. H. (2013). Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality. *Bioresource technology*, 150, 129-138.
- Carrott, P. J. M., & Carrott, M. R. (2007). Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource technology*, 98(12), 2301-2312.
- Chen, H., Gao, B., & Li, H. (2015). Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide. *Journal of hazardous materials*, 282, 201-207.

En-Oon, P., Sansunon, P., & Piyamongkala, K. (2016). Adsorption of Direct Red 80 Dye from Solution by Sugarcane Bagasse and Modified Sugarcane Bagasse as Adsorbents. In *Materials Science Forum* (Vol. 872, pp. 175-180). Trans Tech Publications Ltd.

Khalil, H. P. S., Jawaid, M., Firoozian, P., Rashid, U., Islam, A., & Akil, H. M. (2013). Activated carbon from various agricultural wastes by chemical activation with KOH: preparation and characterization. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 7(6), 708-714.

Khitous, M., Moussous, S., Selatnia, A., & Kherat, M. (2016). Biosorption of Cd (II) by Pleurotus mutilus biomass in fixed-bed column: experimental and breakthrough curves analysis. *Desalination and Water Treatment*, 57(35), 16559-16570.

Kyzas, G. Z., Lazaridis, N. K., & Mitropoulos, A. C. (2012). Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chemical engineering journal*, 189, 148-159.

Larous, S., & Meniai, A. H. (2016). Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(24), 10380-10390.

Lin, H., Xu, J., Dong, Y., Wang, L., Xu, W., & Zhou, Y. (2016). Adsorption of heavy metal cadmium (II) ions using chemically modified corncob: mechanism, kinetics, and thermodynamics. *Desalination and Water Treatment*, 57(39), 18537-18550.

Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M. V., & Carrasco-Marín, F. (2000). Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, 38(14), 1995-2001.

Moubarik, A., & Grimi, N. (2015). Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Research International*, 73, 169-175.

Mussatto, S. I., Fernandes, M., Rocha, G. J., Órfão, J. J., Teixeira, J. A., & Roberto, I. C. (2010). Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin. *Bioresource technology*, 101(7), 2450-2457.

Ozdemir, I., Şahin, M., Orhan, R., & Erdem, M. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel processing technology*, 125, 200-206.

Paşka, O. M., Păcurariu, C., & Muntean, S. G. (2014). Kinetic and thermodynamic studies on methylene blue biosorption using corn-husk. *Rsc Advances*, 4(107), 62621-62630.

Pathak, P. D., Mandavgane, S. A., & Kulkarni, B. D. (2016). Characterizing fruit and vegetable peels as bioadsorbents. *Current Science*, 2114-2123.

Shen, D. K., Gu, S., Luo, K. H., Bridgwater, A. V., & Fang, M. X. (2009). Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel*, 88(6), 1024-1030.

Sing, K. S., & Williams, R. T. (2004). Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. *Adsorption Science & Technology*, 22(10), 773-782.

Tomczak, E., & Blus, M. (2016). Sorption dynamics of Direct Orange 26 dye onto a corncob plant sorbent. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 23(1), 175-185.

Tenorio Rivas, G. (2006). Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna.

Ullah, I., Nadeem, R., Iqbal, M., & Manzoor, Q. (2013). Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass. *Ecological engineering*, 60, 99-107.

Varma, A. K., & Mondal, P. (2016). Physicochemical characterization and pyrolysis kinetic study of sugarcane bagasse using thermogravimetric analysis. *Journal of Energy Resources Technology*, 138(5).

Wang, Y. X., Ngo, H. H., & Guo, W. S. (2015). Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal. *Science of the Total Environment*, 533, 32-39.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.

5. ADSORCIÓN EN DISCONTINUO: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este Capítulo se analiza y discute los resultados del proceso de adsorción en discontinuo de los fármacos sulfametoxazol, ciprofloxacina, diclofenaco y paracetamol sobre los residuos de bagazo de caña de azúcar y de zuro de maíz, además, se comparan estos resultados con los obtenidos sobre un carbón activo comercial (V-plus). Los ensayos se realizan siguiendo la metodología descrita en el apartado 3.3.1. En concreto se estudia:

- La influencia de distintas variables en el proceso de adsorción: cantidad de adsorbente, tiempo de contacto, grado de agitación, tamaño de partícula, pH, temperatura y concentración de adsorbato.
- El ajuste de estos datos experimentales a distintos modelos cinéticos y de equilibrio.
- A través de un análisis factorial, la importancia que ejercen algunas de las variables estudiadas en la adsorción de los fármacos sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz.
- La capacidad de adsorción sobre aguas reales.

5.1 Estudio de variables influyentes

5.1.1 Análisis de las variables individuales

5.1.1.1. Dosis de adsorbente

Se evalúa la influencia de la dosis de adsorbente, buscando para cada uno la dosis a la cual se logra maximizar el porcentaje de fármaco adsorbido. Para ello, se realizan experimentos variando la cantidad de adsorbente utilizando una concentración inicial constante de cada fármaco de 5 y 20 mg/L, a pH 6, 180 min de tiempo de contacto y 30 °C. En estos ensayos se usa la fracción de los residuos que tiene un tamaño de partícula menor a 0.4 mm (ver Tabla 4.1). Los resultados se muestran en la Figuras 5.1, 5.2 y 5.3.

En todos los casos se observa que, al aumentar la cantidad de adsorbente se eleva el porcentaje de fármaco eliminado hasta alcanzar un máximo de adsorción que permanece prácticamente constante con el aumento de la dosis de adsorbente. Estos resultados están en concordancia con los expuestos en otros estudios (Ahmed 2017), (Worch 2012) que muestran que una mayor dosis de adsorbente produce un aumento del porcentaje de fármaco que se puede eliminar, debido al

aumento del área de contacto, y por lo tanto, al aumento de los sitios activos disponibles.

El máximo porcentaje adsorbido para cada fármaco es diferente sobre cada adsorbente estudiado y se logra a dosis diferentes (ver Figuras 5.1 - 5.3).

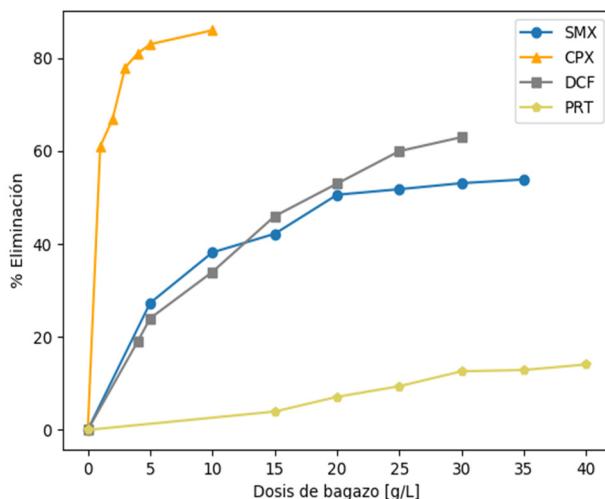


Figura 5.1 Porcentaje de fármaco eliminado con diferentes dosis de bagazo ($C_0 = 20\text{mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $\text{pH} = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm, Tiempo de contacto=180 min)

- Como se observa en la Figura 5.1, con el bagazo de caña de azúcar se alcanza un máximo porcentaje de eliminación de aproximadamente el 50 % para el SMX y el DCF con una dosis de 20 g/L, de 78% para el CPX con una dosis de 3 g/L y de 12% para el PRT con dosis de 30 g/L.

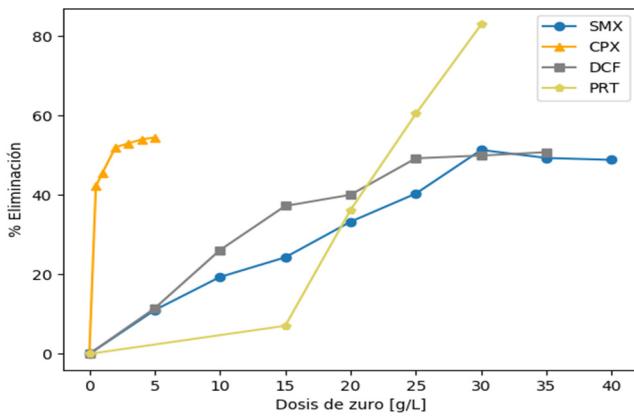


Figura 5.1 Porcentaje de fármaco eliminado con diferentes dosis de zuro
($C_0 = 20\text{mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $\text{pH} = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm,
Tiempo de contacto=180 min)

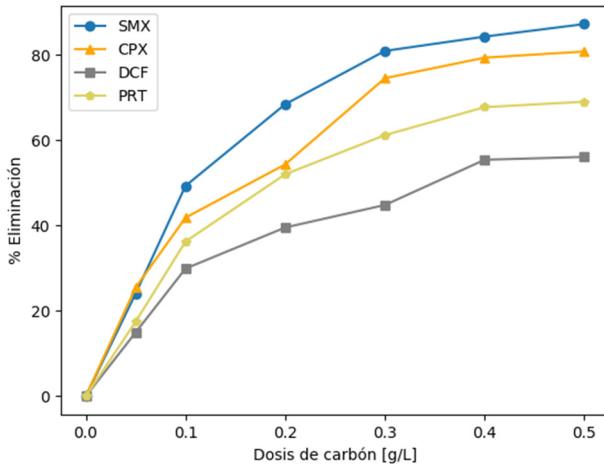


Figura 5.3 Porcentaje de fármaco eliminado con diferentes dosis de carbón activo
($C_0 = 20\text{mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $\text{pH} = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm,
Tiempo de contacto=180 min)

- Con el zuro de maíz (Figura 5.2), el porcentaje de eliminación obtenido para el SMX y DCF (aproximadamente del 50%) es similar al conseguido con el bagazo, aunque usando una dosis de 30g /L. El porcentaje alcanzado para la CPX es del 56% con una dosis de 2g/L de zuro (una dosis mayor no aumenta el porcentaje de adsorción). La adsorción del paracetamol muestra un aumento importante a dosis alta de zuro.
- Con el carbón activo, los porcentajes de eliminación alcanzados y que se muestran en la Figura 5.3, son de 64% para el SMX, 60 % para el PRT, 78% para la CPX y 50 % para el DCF, todos con una dosis de 0.3 g/L.

La Tabla 5.1 muestra la dosis de cada adsorbente necesaria para obtener la máxima adsorción de cada fármaco, el porcentaje máximo de eliminación logrado y la capacidad de adsorción alcanzada. Estas dosis óptimas obtenidas en las condiciones de estudio son tomadas como referencia para la realización de los demás estudios de adsorción complementarios. Excepto para el paracetamol, los porcentajes de eliminación alcanzados con los residuos y el carbón activo son similares, aunque las cantidades de residuos necesarias sean mucho mayores.

Por otro lado, dado que la adsorción es un proceso de superficie, se puede expresar la capacidad de adsorción como la relación entre la cantidad adsorbida y el área de superficie específica del adsorbente (mg/m^2) (Essandoh et al. 2015). Los valores obtenidos (ver Tabla 5.1.) son más altos para los residuos que para el carbón activo, lo que podría indicar que la superficie específica no es la única responsable en este proceso. La adsorción estaría relacionada también con otras variables

como la accesibilidad a sitios activos y la afinidad física y química del fármaco.

Tabla 5.1 Porcentajes de eliminación y capacidad de adsorción alcanzados con las dosis seleccionadas para el estudio a 20 mg/L

Adsorbente	Fármaco	Dosis óptima (g/L)	% Eliminación	Capacidad adsorción (mg/g)	Capacidad por área (mg/m ²)
Bagazo	,SMX	20	51	0.52	0.20
	CPX	3	78	5.75	2.24
	DCF	20	57	0.57	0.16
	PRT	30	12	0.11	0.04
Zuro	SMX	30	50	0.35	0.41
	CPX	2	56	5.30	4.34
	DCF	25	49	0.41	0.32
	PRT	30	80	0.53	0.59
Carbón activo	SMX	0.3	65	43.3	0.06
	CPX	0.3	78	51.1	0.07
	DCF	0.4	50	24.0	0.03
	PRT	0.3	68	54.1	0.08

Aunque el porcentaje de adsorción aumenta con el aumento de la dosis de adsorbentes, la cantidad de fármaco retenido por unidad de masa de adsorbente disminuye, debido principalmente a la mayor relación adsorbato/adsorbente presente (Mondal et al. 2016; Nunes et al. 2009).

Varios materiales adsorbentes han sido probados para la eliminación de los fármacos estudiados usando dosis similares a las obtenidas en este trabajo; también las dosis de bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz para eliminar otros contaminantes son similares a las necesarias para los

fármacos de este estudio. En el caso en concreto de la adsorción de la ciprofloxacina, la dosis necesaria de bagazo y zuro coincide con dosis con otros materiales como el óxido de grafeno usadas para su eliminación del agua. Un resumen de las condiciones de operación utilizadas y los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla 5.2. Las altas dosis se justifican por su baja superficie específica y su macroporosidad.

5.1.1.2 Tiempo de contacto. Cinética de Adsorción

La influencia del tiempo de contacto se analiza con el objeto de encontrar el tiempo necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio, que se asume cuando la cantidad de fármaco adsorbido permanece constante en el tiempo. Para este estudio se realizan experimentos variando el tiempo de contacto desde 2 a 180 min, utilizando una solución de cada fármaco de concentración inicial de 20 mg/L, a pH 6 y 30 °C, y usando las dosis óptimas para cada adsorbente mostradas en la Tabla 5.1.

En las curvas de las Figuras 5.4 y 5.5 se representa la evolución de la cantidad de fármaco adsorbida sobre bagazo con el tiempo. Se observa una adsorción significativa en los primeros minutos.

Se considera que el proceso llega al equilibrio cuando no hay un aumento significativo del porcentaje de eliminación con el tiempo. Aunque, la mayor parte de los fármacos se adsorben en los primeros minutos del proceso, el tiempo estimado para alcanzar el equilibrio de los 4 fármacos sobre el bagazo de caña de azúcar se considera de 60 min, ya que el porcentaje de eliminación entre 60 y 180 min es muy bajo, menor al 1.5%, datos que se pueden ver en la Tabla 5.3.

Tabla 5.1 Condiciones de operación, porcentajes de eliminación y capacidades de adsorción de varios adsorbentes.

Fármaco	Adsorbente	Dosis (g/L)	C ₀ (mg/L)	Temperatura (°C)	q _e (mg/g)	% Eliminación	Referencia
CPX	Óxido de grafeno/ alginato de calcio	2	9.8	20	11	50	(Wu et al. 2013)
	Schorl (turmalina negra)	2	30	30	6.68	-	(Yin et al. 2018)
	Ceniza de carbón modificada	40	30	30	0.6	-	(Zhang et al. 2011)
SMX	Carbón activo	0.08	20	20	140	-	(Çalışkan y Göktürk 2010)
	Cáscara de nuez	10	0.5	-	-	50	(Teixeira et al. 2012)
DCF	Carbón activo	0.2	100	25	60	-	(Bhadra et al. 2016)
	Bagazo de uva	20	20	22	16	-	(Antunes et al. 2012)
PRT	Tallo de uva	6.7	20	20	1.5		(Villaescusa et al. 2011)
Adsorbente	Adsorbato	Dosis (g/L)	C ₀ (mg/L)	Temperatura (°C)	q _e (mg/g)	% Eliminación	Referencia
Bagazo de caña	Colorante	20	100	30	4.5	45	(Pathrbe et al. 2017)
	Cromo (III)	1	100	25	26	-	(Ullah et al. 2013)
Zuro de maíz	Cadmio (II)	20	100	30	5	50	(Lin et al. 2016)

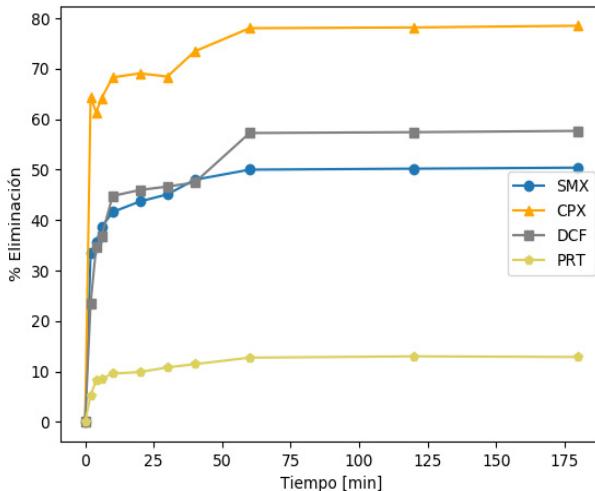


Figura 5.4 Tiempo de equilibrio en la adsorción de fármacos sobre bagazo a $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $pH = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm)

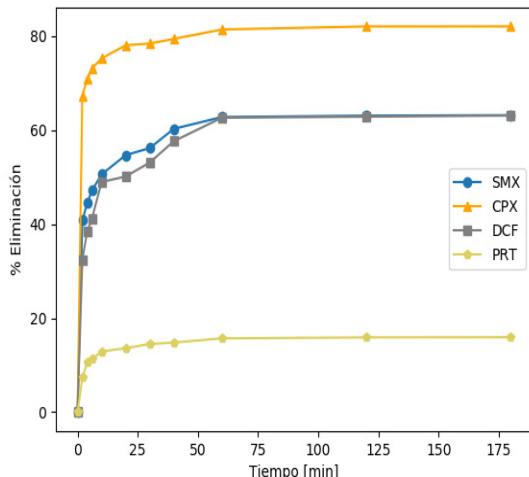


Figura 5.5 Tiempo de equilibrio en la adsorción de fármacos sobre bagazo a $C_0 = 5 \text{ mg/L}$ ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $pH = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm)

Tabla 5.2 Datos de porcentajes de eliminación en función del tiempo sobre bagazo

Tiempo	SMX % Eliminación		CPX % Eliminación		DCF % Eliminación		PRT % Eliminación	
	20 mg/L	5 mg/L	20 mg/L	5 mg/L	20 mg/L	5 mg/L	20 mg/L	5 mg/L
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	33.4	40.8	64.40	67.40	23.45	32.45	5.31	7.34
4	35.6	44.5	61.35	70.85	34.65	38.45	8.20	10.50
6	38.6	47.2	64.17	73.17	36.78	41.23	8.60	11.30
10	41.6	50.6	68.29	75.29	44.78	48.98	9.56	12.90
20	43.7	54.7	69.09	78.09	45.98	50.15	9.89	13.60
30	45.1	56.2	68.45	78.45	46.65	53.12	10.80	14.50
40	48.0	60.3	73.45	79.45	47.45	57.67	11.45	14.80
60	50.0	62.8	77.04	81.44	57.26	62.67	12.74	15.70
120	50.2	63.1	77.19	82.09	57.43	62.88	13.00	15.90
180	50.4	63.2	77.53	82.10	57.69	63.13	12.87	15.94
Porcentaje de diferencia entre la adsorción a 60 y 180 min								
	0.8	0.6	0.6	0.8	0.7	0.7	1.0	1.5

La Figura 5.6 muestra el efecto del tiempo de contacto para la adsorción de fármacos sobre el zuro, los resultados son similares a los del bagazo,

y de igual manera se considera el tiempo para el equilibrio 60 min para todos los fármacos. Los datos del estudio de la influencia del tiempo de contacto sobre zuro de maíz se muestran en la Tabla 5.4.

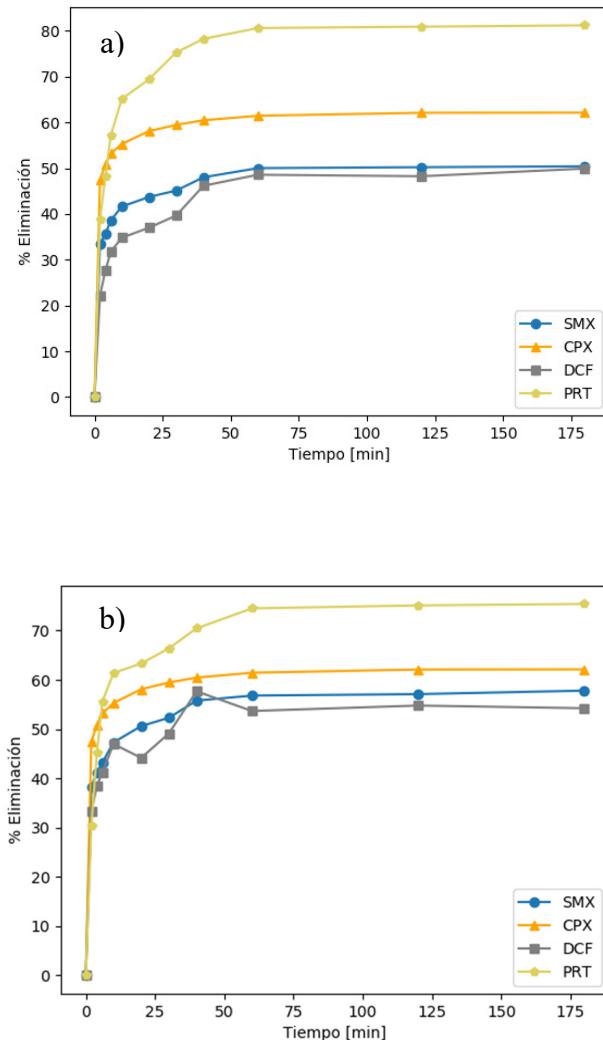


Figura 5.6 Tiempo de equilibrio en la adsorción de fármacos sobre zuro a) $C_0=20\text{ mg/L}$, b) $C_0=5\text{ mg/L}$ ($T=30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4\text{ mm}$, $\text{pH}=6$, Velocidad de agitación =150 rpm)

Adsorción en discontinuo

La variación del porcentaje de eliminación en función del tiempo usando carbón activo V-plus, se presenta en la Figura 5.7. Se observa una adsorción más lenta que lo residuos durante los primeros minutos.

Tabla 5.3 Datos de porcentajes de eliminación en función del tiempo sobre zuro

Tiempo	SMX % Eliminación		CPX % Eliminación		DCF % Eliminación		PRT % Eliminación	
	20 mg/L	5 mg/L	20 mg/L	5 mg/L	20 mg/L	5 mg/L	20 mg/L	5 mg/L
0	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	23.70	38.2	42.68	47.40	22.15	33.25	38.78	30.34
4	27.58	41.2	41.09	50.85	27.65	38.51	48.30	45.20
6	33.67	43.2	42.26	53.17	31.78	41.23	57.20	55.60
10	37.66	47.3	43.15	55.29	34.78	46.98	65.10	61.40
20	41.65	50.6	45.73	58.09	36.98	44.15	69.40	63.30
40	48.69	52.3	50.14	59.45	39.65	49.12	75.30	66.40
50	49.21	55.78	50.83	60.45	46.15	57.67	78.23	70.45
60	50.76	56.8	52.14	61.44	48.56	53.67	80.60	74.50
120	51.19	57.1	52.91	62.09	48.23	54.78	80.90	75.10
180	52.05	57.8	53.10	62.12	49.9	54.23	81.20	75.40
Porcentaje de diferencia entre la adsorción a 60 y 180 min								
	2.4	1.7	1.8	1.0	1.8	1.0	0.7	1.1

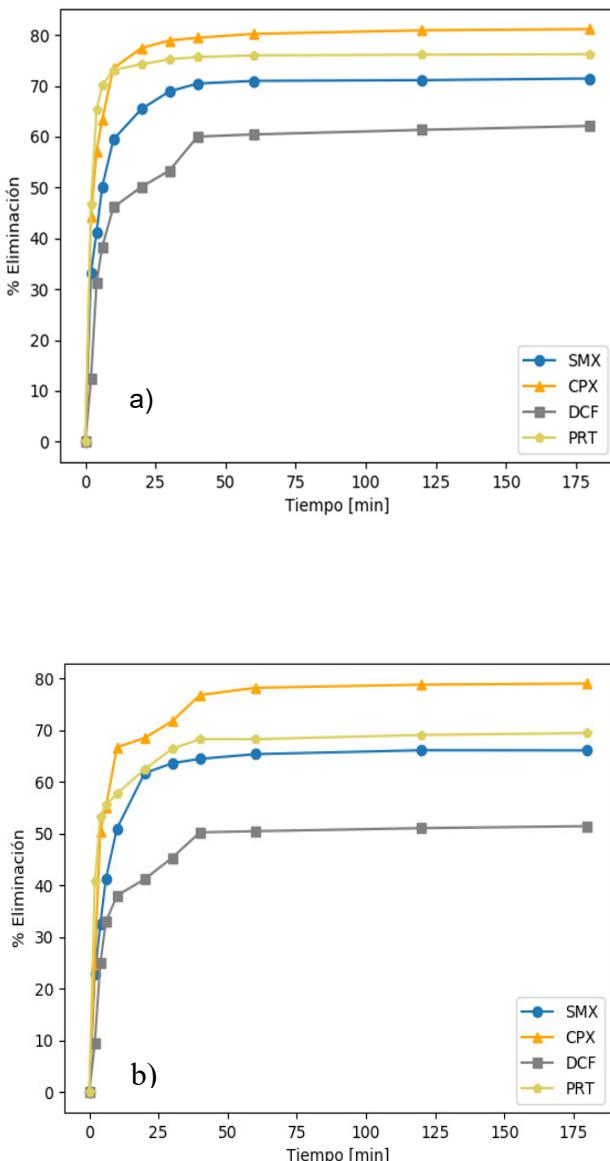


Figura 5.7 Tiempo de equilibrio en la adsorción de sobre carbón activo a) $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, b) $C_0 = 5 \text{ mg/L}$ ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $pH = 6$, Velocidad = 150 rpm)

El tiempo para alcanzar el equilibrio con el carbón activo es un poco mayor al necesario para los residuos, en este caso, se considera que se llega al equilibrio alrededor de los 100 min, semejante a lo encontrado por Ferreira et al. (2015) usando carbón activo preparado en base a mesocarpio de coco para adsorber paracetamol.

Los datos del estudio del tiempo de equilibrio para el carbón se presentan en la Tabla 5.5.

Para evaluar las diferencias en el proceso de adsorción con el tiempo entre los residuos y el carbón activo, se calcula el porcentaje del total de fármaco adsorbido en los primeros 5 min del proceso, para ello se usa la siguiente ecuación:

$$\% \text{ eliminado en } 5 \text{ min} = \frac{(C_o - C_{5\text{min}})}{(C_o - C_f)} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Donde

C_o es la concentración inicial

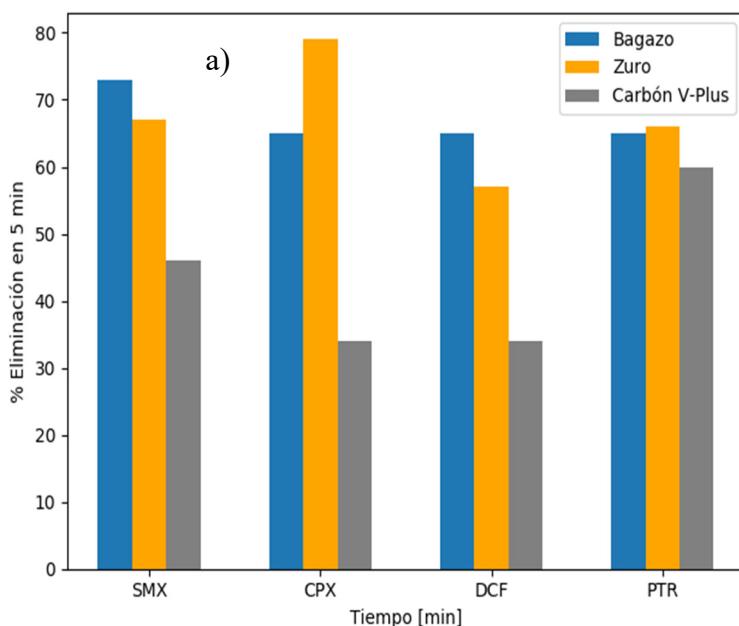
$C_{5\text{min}}$ la concentración de la solución a los 5 min

C_f la concentración al tiempo más largo del proceso la adsorción (tiempo de equilibrio).

Tabla 5.5 Datos de porcentajes de eliminación en función del tiempo sobre carbón activo

Tiempo	SMX % Eliminación		CPX % Eliminación		DCF % Eliminación		PRT % Eliminación	
	20 mg/L	5 mg/L						
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	22.82	33.23	24.85	44.24	9.50	12.34	40.67	46.78
6	32.52	41.23	50.51	57.2	24.96	31.23	53.23	65.23
10	41.26	50.12	55.05	63.34	32.94	38.34	55.47	70.12
30	50.97	59.45	66.67	73.45	38.01	46.12	57.71	73.12
50	61.65	65.45	68.45	77.45	41.18	50.12	62.40	74.23
60	63.59	68.91	71.72	78.91	45.34	53.34	66.40	75.23
90	64.43	70.45	76.75	79.45	50.23	60.01	68.23	75.67
100	65.33	70.98	78.15	80.23	50.45	60.45	68.23	75.99
120	66.09	71.12	78.76	80.92	51.04	61.34	69.04	76.12
180	66.06	71.45	78.98	81.15	51.42	62.12	69.42	76.23
Porcentaje de diferencia entre la adsorción a 100 y 180 min								
	1.1	0.6	1.0	1.1	1.8	2.6	1.7	0.3

En los residuos se observa una rápida adsorción durante los primeros 5 min, en los cuales, para el bagazo de caña de azúcar se alcanza entre el 60 y 75% de la adsorción total. Al igual que el bagazo, en el zuro de maíz, alrededor del 65 y 80 % de la cantidad total eliminada es adsorbida en los primeros 5 min. Con el carbón activo, entre el 30 y 40 % de la cantidad total adsorbida se alcanza en los primeros 5 min, diferencia que se puede apreciar mejor en la Figura 5.8. Se observa una pequeña disminución de la cantidad adsorbida en el tiempo con el aumento de la concentración.



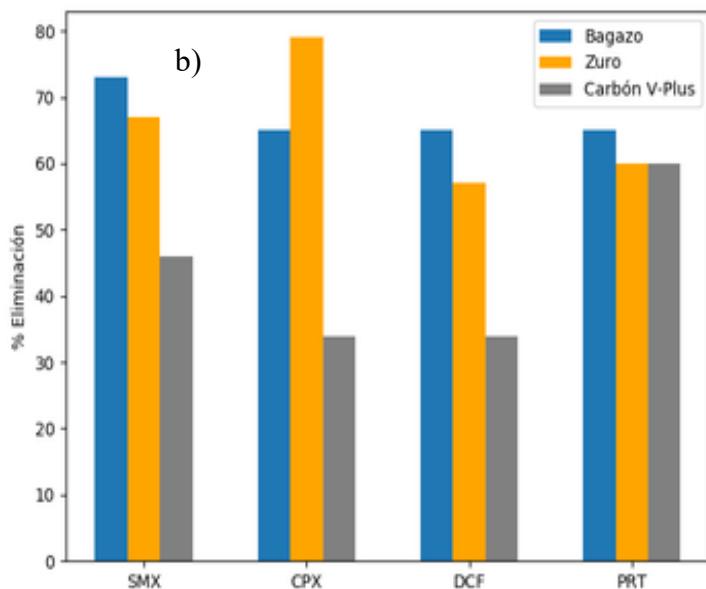


Figura 5.8 Porcentaje de la cantidad total adsorbida en los primeros 5 min a) $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, b) $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $pH = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm)

En comparación con otros materiales utilizados para adsorber los fármacos en estudio, el bagazo y el zuro probados en este trabajo necesitan tiempos menores para alcanzar el equilibrio, lo que se puede observar en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6 Tiempo de equilibrio de varios adsorbentes utilizados para eliminar SMX, CPX, DCF y PRT

Adsorbente	Fármaco	Tiempo de equilibrio (horas)	Referencia
Óxido de grafeno	CPX	48	(Chen et al. 2015)
Alginato de sodio / óxido de grafeno	CPX	48	(Fei et al. 2016)
Nanofibras de carbono	CPX	8	(Li et al. 2015)
Óxido de grafeno	SMX	24	(Chen et al. 2015)
Óxido de grafeno	SMX	24	(Nam et al. 2015)
Carbón activo	SMX	5	(Çalışkan y Göktürk 2010)
Oxido de grafeno	DCF	24	(Nam et al. 2015)
Estructuras metálicas orgánicas a base de Zr	DCF	24	(Hasan et al. 2016)
Carbón activo oxidado	DCF	6	(Bhadra et al. 2016)
Carbones activos	PRT	24	(Lladó et al. 2015)
Carbón activo de mesocarpo de coco	PRT	2	(Ferreira et al. 2015)

Como consecuencia de este estudio, se determina:

- En el rango de concentraciones estudiadas, el tiempo de equilibrio no parece depender significativamente de la concentración inicial del fármaco.
- La adsorción de los fármacos sobre los residuos es rápida y se da mayoritariamente durante los primeros 5 min del proceso, en concordancia con trabajos realizados con otras biomasa (Kumari 2017; Moubarik y Grimi 2015; Shanker y Chinniagounder 2012; Theivarasu y Mylsamy 2011). Los mesoporos de los residuos facilitan el acceso de los fármacos a la superficie del adsorbente disminuyendo las limitaciones por los efectos estéricos.
- Se consideran un tiempo de contacto de 60 min para los residuos y de 100 min para el carbón activo para garantizar el equilibrio del proceso, lo que demuestra que el proceso de adsorción sobre el bagazo y zuro es más rápido que sobre el carbón activo.

5.1.1.3 Tamaño de la partícula del adsorbente.

El tamaño de las partículas se relaciona con el área de la superficie que está en contacto con la solución para el proceso de transferencia de masa. Para analizar la influencia del tamaño de partícula en la adsorción de los fármacos, se realizan experimentos con los tres tamaños de partículas obtenidas para el bagazo y el zuro que están especificadas en

la Tabla 4.1. Los ensayos se realizan con una concentración inicial de fármaco de 20 mg/L, 100 min de tiempo de contacto, 30 °C, y un pH 6 (pH que tienen las soluciones de fármacos sin ajustes adicionales), y con las dosis establecidas como óptimas en la Tabla 5.1. En las Figura 5.9 y 5.10, se representa el porcentaje de fármacos eliminado para cada una de las fracciones de los residuos del bagazo y zuro respectivamente.

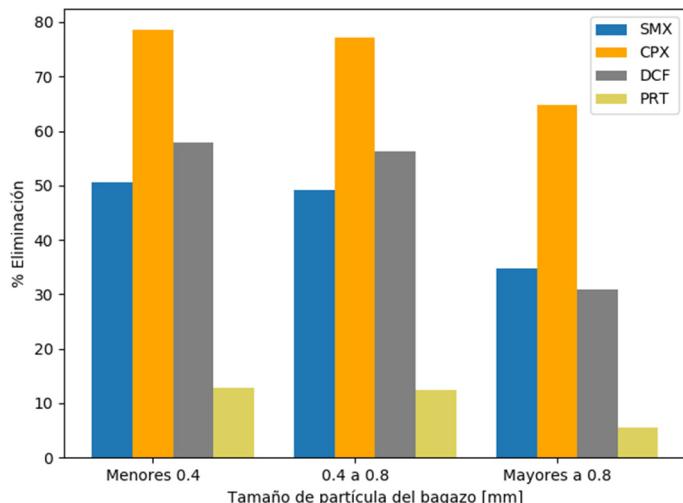


Figura 5.9 Variación del porcentaje de eliminación de fármacos en función del tamaño de partícula del bagazo ($C_0 = 20\text{mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$, Velocidad de agitación =150 rpm, Tiempo de contacto=120 min)

La adsorción de los fármacos se ve afectada por el tamaño de partícula, la cantidad de fármaco retenida aumenta cuando disminuye el tamaño de partícula del adsorbente. En el bagazo, la disminución del porcentaje de adsorción al aumentar el tamaño de partículas < 0.4 mm a partículas de entre 0.4 y 0.8 mm es apenas en promedio el 2%, mientras que para el zuro es del 6.7%.

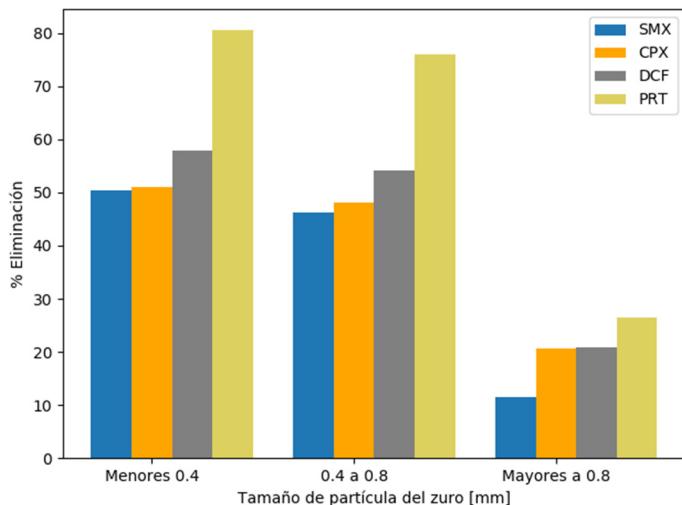


Figura 5.10 Variación del porcentaje de eliminación de fármacos en función del tamaño de partícula del zuro ($C_0 = 20\text{mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$, Velocidad de agitación =150 rpm, Tiempo de contacto=120 min)

Sin embargo, como se aprecia en las Figuras 5.9 y 5.10, hay una gran diferencia en la capacidad de adsorción de fármaco cuando el tamaño de partícula usado es mayor a 0.8 mm; para el bagazo la disminución media en el porcentaje de eliminación alcanzado es del 37% y para el zuro aproximadamente el 65%. La diferencia en la adsorción con las partículas más grandes en el zuro se puede deber principalmente a la diferencia en las características físicas de las fracciones de zuro. El zuro tiene una estructura formada por 2 zonas: el centro, constituido por un material blando y esponjoso y una parte exterior más dura que sirve de base para el grano, tal como se puede apreciar en la Figura 5.11. La fracción de mayor tamaño se muestra como partículas casi esféricas, lisas y duras, mientras que las partículas de tamaño intermedio tienen la forma de

hojuelas y la fracción más pequeña es polvo. Las tres fracciones se observan en la Figura 5.12; la diferencia en las fracciones se debe posiblemente a que cada una de ellas proviene de partes distintas del cuerpo del zuro.

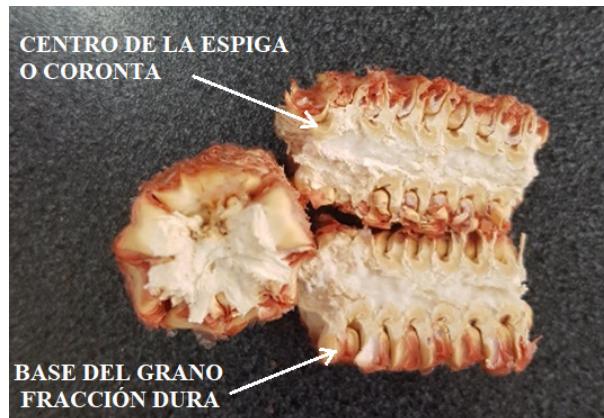


Figura 5.11 Partes del zuro de maíz



Figura 5.12 Fracciones obtenidas con el zuro de maíz

Las fracciones obtenidas tras la molienda y tamizado del bagazo de caña de azúcar se muestra en la Figura 5.13.



Figura 5.13 Fracciones obtenidas con el bagazo de caña de azúcar

De acuerdo con los resultados obtenidos, tanto para el bagazo de caña de azúcar como para el zuro de maíz:

- Los mayores porcentajes de eliminación se obtienen con las partículas de menor tamaño (< 0.4 mm), sin embargo, la poca diferencia entre la adsorción obtenida con las partículas menores a 0.4 mm y las de entre 0.4 y 0.8 mm, indica que las dos fracciones pueden ser validas, lo cual aumenta el porcentaje de residuo utilizable (Capítulo 4, apartado 4.1). Además, no hay que olvidar que granulometrías muy finas dificultan la aplicación en proceso de adsorción el lecho fijo.

Para continuar con los estudios en discontinuo se emplea las partículas de menor tamaño, es decir las menor a 0.4 mm.

5.1.1.4 Velocidad de agitación

Para estudiar la influencia de la velocidad de agitación en el porcentaje de adsorción, se seleccionan cuatro velocidades similares a las reportadas en la literatura 50, 100, 150 y 200 rpm (Lin et al. 2016; Saucier et al. 2015; Soldatkina 2019) y se realizan experimentos con una concentración inicial de cada fármaco de 20 mg/L, 100 min de tiempo de contacto, 30 °C y un pH 6 y la dosis óptima para cada adsorbente.

El porcentaje de eliminación, en casi todos los casos, aumenta al aumentar la velocidad de agitación, una mayor agitación asegura la distribución uniforme de las partículas sólidas en el líquido. Estos resultados se muestran en las Figuras 5.14, 5.15 y 5.16 para el bagazo, zuro y carbón activo, respectivamente.

El porcentaje de eliminación en todos los casos no aumenta significativamente al pasar de 150 rpm a 200 rpm. Los pequeños porcentajes de eliminación que se obtienen con los residuos a velocidades bajas, se debe a que las altas dosis de adsorbente utilizado no permite una adecuada distribución del sólido. El aumento de la adsorción a mayor velocidad de agitación es observada también en otros estudios (Genç et al. 2013).

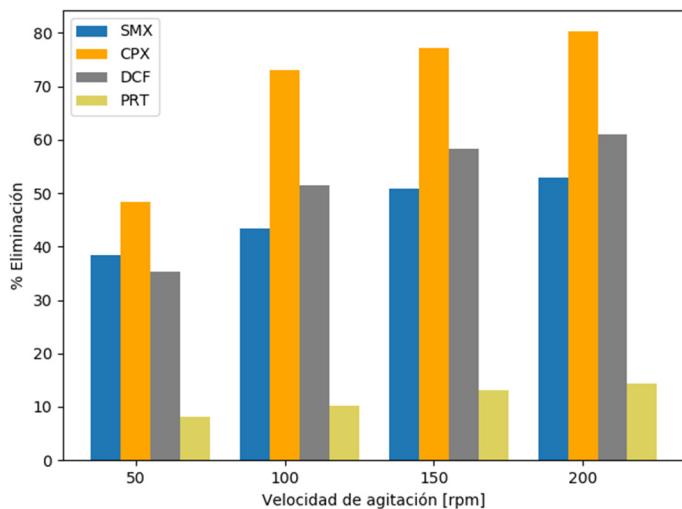


Figura 5.14 Variación del porcentaje de adsorción de fármacos sobre bagazo de caña con la velocidad de agitación ($C_o = 20\text{mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $pH = 6$, Tiempo de contacto=100 min).

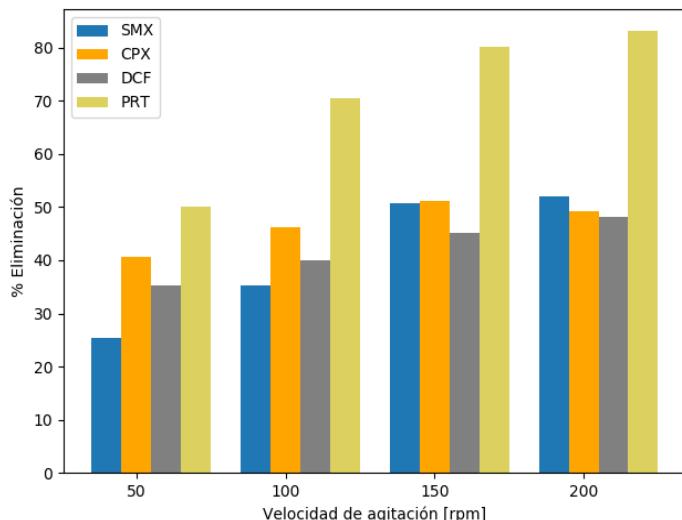


Figura 5.15 Variación del porcentaje de adsorción de fármacos sobre zuro de maíz con la velocidad de agitación ($C_o = 20\text{mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $pH = 6$, Tiempo de contacto=100 min)

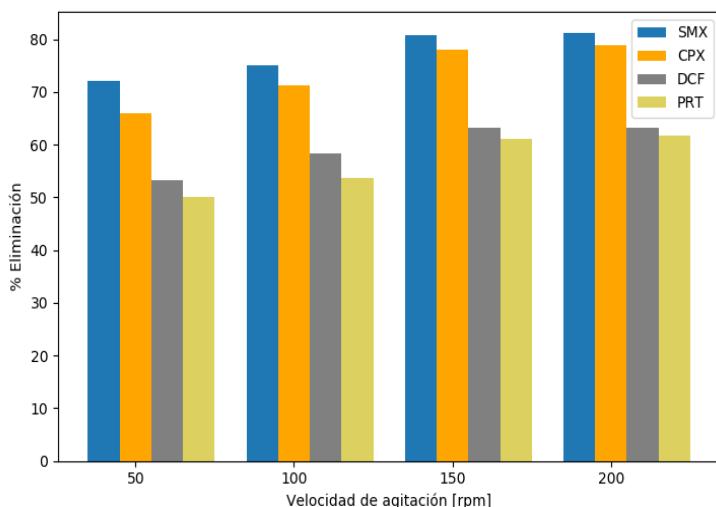


Figura 5.16 Variación del porcentaje de adsorción de fármacos sobre carbón activo con la velocidad de agitación ($C_o = 20\text{mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $\text{pH} = 6$, Tiempo de contacto=100 min)

Para continuar con el estudio de los parámetros de adsorción se elige la velocidad de 150 pm, debido a que no existen diferencias significativas con velocidades mayores; además, se conoce que a velocidades mayores se corre el riesgo de disgregar la muestra modificando su granulometría.

5.1.1.5 pH de la solución.

La química de la superficie del adsorbente puede influir en la interacción adsorbato - adsorbente. Por una parte, la superficie el adsorbente puede tener carga positiva o negativa dependiendo del pH de la solución y de su pH_{PCC} (punto de carga cero); por otra parte, cada fármaco tiene valores pK_a diferentes (fuerza que tienen

las moléculas al disociarse) por lo que interactúa de forma diferente con los adsorbentes.

Para evaluar la influencia del pH se llevan a cabo experimentos a valores de pH de 2, 4, 6, 7, 8 y 10, con solución de cada fármaco de 20 mg/L, durante 100 min a 30 °C, usando las dosis óptimas de cada adsorbente según Tabla 5.1. Además, se llevan a cabo pruebas de control, agitando soluciones de fármacos a distintos valores de pH en ausencia de adsorbentes. Los resultados de estas pruebas muestran que no existe precipitación ni cambio de concentración inicial en ninguno de los fármacos por variación del pH.

Para analizar el efecto del pH en la adsorción se usan los diagramas de especiación de cada fármaco.

En la adsorción del sulfametoxazol, el mayor porcentaje de eliminación en los tres adsorbentes se alcanza a pH 2 y a pH 6 tal y como se observa en la Figura 5.17 estos valores de pH coinciden con los valores del pKa del sulfametoxazol de 1.8 y 5.7:

- A pH 2, la carga del sulfametoxazol es ligeramente negativa (casi neutra) mientras que la superficie de los tres adsorbentes es positiva, ya que el pH es menor a su pH_{PCC} (5.9 del bagazo, 5.5 del zuro y 7.6 del carbón). Esto indica la posibilidad de una ligera atracción electrostática pero, sin embargo, el alto porcentaje de adsorción a pH 2 parece corresponder a la formación de enlaces de hidrógeno e interacciones dipolo – dipolo entre el oxígeno del grupo funcional SO₂NH del sulfametoxazol, con carga parcial negativa y la superficie de los adsorbentes, con cargas positivas

(Teixeira et al. 2012); la protonación del grupo funcional también promueve los enlaces $\pi - \pi$ (Chen et al. 2015).

- A pH 4 disminuye la adsorción del sulfametoxazol, probablemente debido a una disminución de las atracciones dipolo - dipolo por el aumento del pH. A pH 6 el fármaco está disociado en un 50 %, lo que provoca una interacción electrostática con los iones positivos y negativos de los adsorbentes, lo que favorece los enlaces de hidrógeno.
- A pH mayores a 6 el SMX se disocia en su forma aniónica, al igual que adsorbentes, favoreciendo la repulsión electrostática. Los resultados son consistentes con lo descrito por Chen et al. (2015).

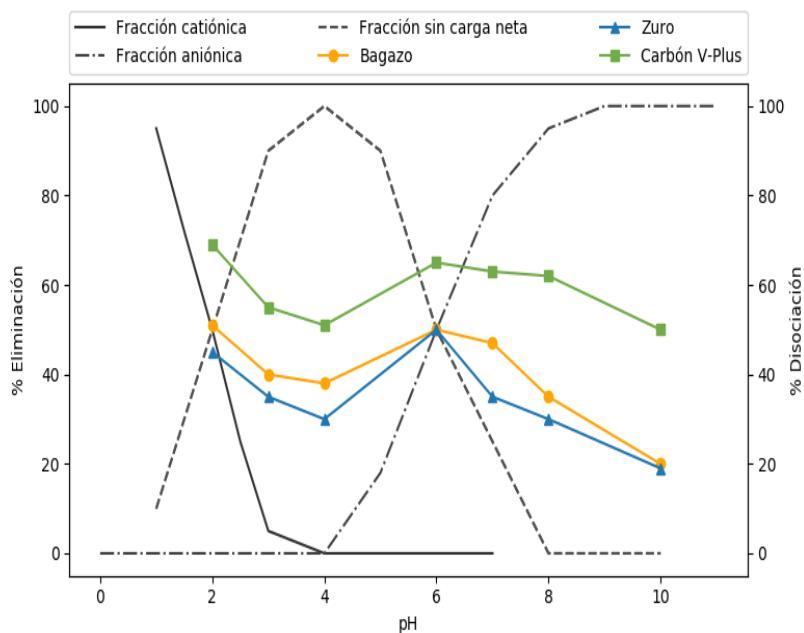


Figura 5.17 Influencia del pH de la solución en la adsorción de SMX sobre Bagazo, Zuro y Carbón activo ($C_0 = 20\text{mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4\text{ mm}$, Velocidad de agitación = 150 rpm, Tiempo de contacto=100 min)

En la adsorción de la ciprofloxacina, la especiación del fármaco juega un papel importante en el proceso. La ciprofloxacina es un fármaco zwitteriónico, es decir, tiene una región con carga positiva y otra con carga negativa entre sus valores de pKa de 5.9 y 8.8 (Peng et al. 2016).

- Para valores de pH inferiores a 5.9 tiene una carga positiva y posee carga negativa para valores de pH superiores a 8.8. En todos los adsorbentes, la ciprofloxacina alcanza el óptimo porcentaje de adsorción a pH entre 6 y 8 tal y como se observa en la Figura 5.18 justo en la zona zwitteriónica donde se favorece las atracciones electrostáticas entre los grupos positivos y negativos del fármaco y los de los adsorbentes, estos valores de pH también favorecen los puentes de hidrógeno.

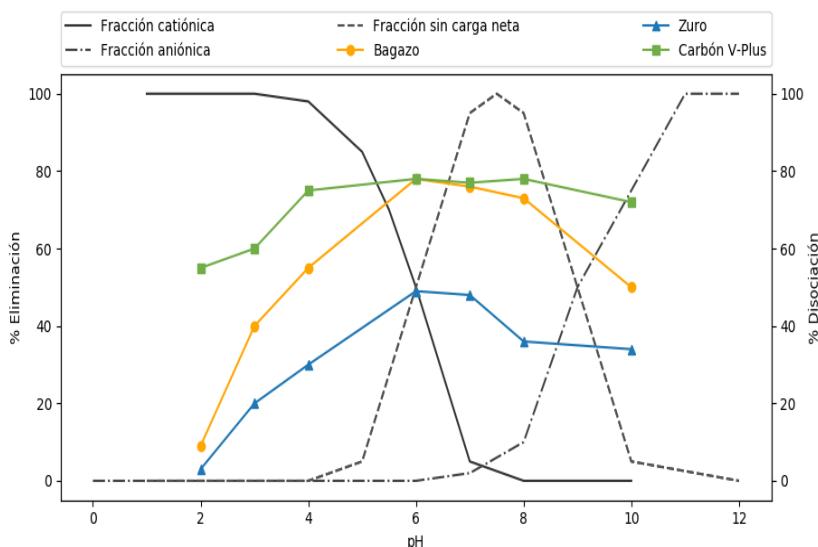


Figura 5.18 Influencia del pH de la solución en la adsorción de CPX sobre Bagazo, Zuro y Carbón activo ($C_0 = 20\text{mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4\text{ mm}$, Velocidad de agitación = 150 rpm, Tiempo de contacto=100 min)

- A pH por debajo de 6, se observa una disminución significativa en la eficiencia de adsorción, ya que la ciprofloxacina tiene carga positiva, lo que favorece la repulsión electrostática. Además, la ciprofloxacina presenta su mayor solubilidad a pH ácido, (diminución del efecto hidrofóbico) lo que dificulta la adsorción.
- Aumentar el pH por encima de 8 reduce la adsorción del fármaco. Cuando el pH > 8.8 los adsorbentes y el fármaco son aniónicos, por lo que no existe atracción electrostática. Este comportamiento en función del pH en la adsorción de la ciprofloxacina ha sido observado en varios trabajos (Chen et al. 2015), (Afzal et al. 2017), (Peng et al. 2016), (Li et al. 2015). La formación de enlaces de hidrógeno y atracciones dipolo debido a la mayor electronegatividad del flúor (Yu et al. 2016), serían las responsables de la mayor a la adsorción de la ciprofloxacina en comparación a los otros fármacos estudiados.

El comportamiento de la adsorción de diclofenaco en función del pH se puede observar en la Figura 5.19.

El diclofenaco, presenta carga neutra a valores de pH por debajo de su punto de disociación ($pK_a = 4.2$), y adquiere carga negativa a pH superiores debido a la disociación de la molécula en aniones carboxilato.

- Al igual que para los otros fármacos, la mayor adsorción se obtiene a pH 4 cuando el diclofenaco sódico está disociado en un 50%. En estas condiciones, la adsorción estaría condicionada por

la formación de puentes de hidrógeno y de fuerzas de Van der Waals.

- A pH 2 el fármaco es neutro y no habría atracción electrostática, la adsorción que se alcanza a este pH se debe a la disminución la solubilidad del fármaco (Antunes et al. 2012). A valores entre pH 5 y 7 los adsorbentes tienen carga positiva y el diclofenaco está cargado negativamente, favoreciendo la atracción electrostática.
- A pH mayores a 7, los adsorbentes y el adsorbato tienen carga negativa, por lo que se aprecia una disminución del porcentaje de adsorción (Beltrán et al. 2009; Suriyanon et al. 2013). Se observa que la interacción electrostática juega un papel importante en la adsorción de este fármaco.

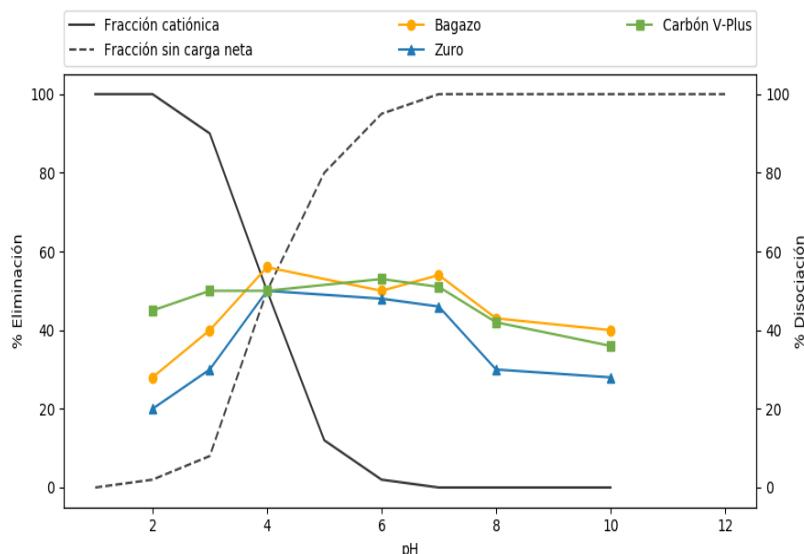


Figura 5.19 Influencia del pH de la solución en la adsorción de DCF sobre Bagazo, Zuro y Carbón activo ($C_0 = 20\text{mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4\text{ mm}$, Velocidad de agitación = 150 rpm, Tiempo de contacto=100 min)

Los grupos aceptadores de electrones que posee el diclofenaco (cloro y grupo carbonilo) serían los principales responsables de la adsorción, ya que genera interacciones π - π y la formación de puentes de hidrógeno (Álvarez 2014).

El efecto de la variación del pH en la adsorción del paracetamol se muestra en la Figura 5.20. El paracetamol tiene un pK_a de 9.4, por lo que debajo de este valor de pH se encuentra en forma neutra y sus partículas son adsorbidas por los adsorbentes sin interacción electrostática. De estos resultados se puede afirmar que la adsorción de paracetamol sobre todos los adsorbentes no depende del pH en el rango de estudio, comportamiento también evidenciado en otros estudios (Villaescusa et al. 2011), (Ferreira et al. 2015), (Lladó et al. 2015). En la adsorción de paracetamol, no hay interacciones electrostáticas fuertes, posee un menor número de anillos aromáticos que los otros fármacos, y no posee átomos con alta electronegatividad.

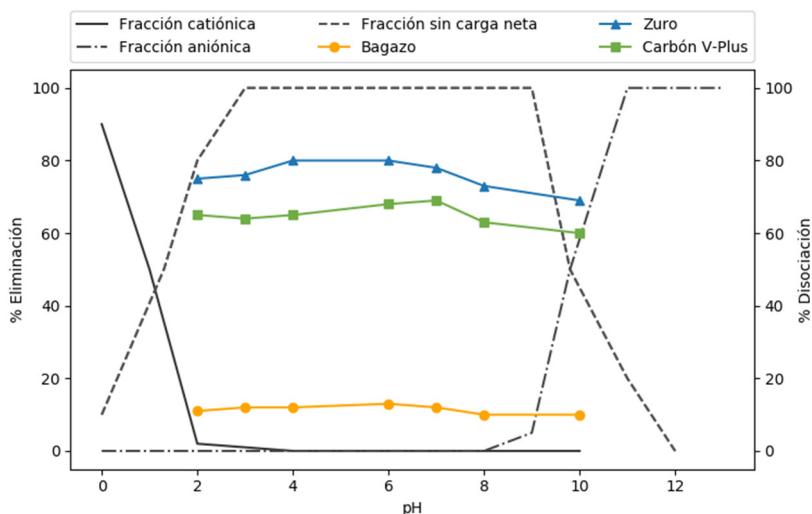


Figura 5.20 Influencia del pH de la solución en la adsorción de PRT sobre Bagazo, Zuro y Carbón activo ($C_0 = 20\text{mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4\text{ mm}$, Velocidad de agitación = 150 rpm, Tiempo de contacto=100 min)

Además de la interacción electrostática, en el procesos de adsorción de los fármacos sobre los residuos interviene la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos polares presentes en los fármacos como son el F, Cl, N y O y los presentes en los adsorbentes (Bhadra et al. 2016). Los grupos funcionales NH y OH también presentes en los fármacos se comportan como donantes, mientras que los anillos bencénicos se comportan como receptores para la formación de enlaces de hidrógeno. (Afzal et al. 2017), enlaces $\pi - \pi$ (Li et al. 2015) y atracciones dipolo (Rosales et al. 2017; Ngo et al. 2015; Tonucci et al. 2015). La formación de estos enlaces o puentes de hidrógeno se evidenciaron en los espectros FTIR después del proceso de adsorción, tal y como se muestra en el capítulo 4, apartado 4.9.

5.1.1.6 Concentración de la solución y temperatura. Equilibrio de adsorción

Se estudia el efecto de la concentración inicial de fármaco con variaciones de concentración desde 5 a 70 mg/L a diferentes temperaturas de operación 20, 30 y 40 °C. Los experimentos se realizan con las dosis óptimas para cada adsorbente a pH 7 y durante 60 min para los residuos y 100 min para el carbón.

Para el sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco la capacidad de adsorción aumenta con el aumento de la concentración inicial, mientras que el porcentaje de fármaco eliminado disminuye. Este comportamiento es consistente con otras investigaciones (Afzal et al. 2017; Guo et al.

2015; Khodaie et al. 2013; Paska et al. 2014), e indica que la fuerza impulsora es la concentración, sin embargo, a concentraciones altas la porcentaje de fármaco adsorbido es menor debido a la saturación de los sitios activos del adsorbente

El comportamiento del paracetamol sobre los tres adsorbentes es diferente a lo descrito anteriormente; en este caso el porcentaje de eliminación aumenta con el aumento de la concentración inicial, lo que puede significar que la adsorción no es favorable a concentraciones bajas.

Con objeto de poner de manifiesto con mayor claridad la influencia de la concentración y la temperatura en el proceso y a modo de ejemplo, en la Figura 5.21 se representan los resultados de adsorción del sulfametoxazol sobre los tres adsorbentes estudiados.

Se deduce que el aumento de la temperatura disminuye el porcentaje de sulfametoxazol eliminado por el bagazo y el zuro; en el intervalo de 20 y 30 °C la disminución de la cantidad eliminada es poco significativa, pero al aumentar la temperatura de 30 a 40 °C, la disminución en la cantidad de fármaco adsorbido se vuelve más significativa, pudiéndose relacionar con la mayor solubilidad del fármaco.

Los fármacos ciprofloxacina, diclofenaco y paracetamol presentan el mismo comportamiento del sulfametoxazol con la temperatura.

La disminución de la capacidad de adsorción con el aumento de la temperatura ha sido informada en otros trabajos que usan residuos vegetales para la adsorción fármacos, metales y colorantes (Antunes et al. 2012; Moubarik y Grimi 2015; Paska et al. 2014).

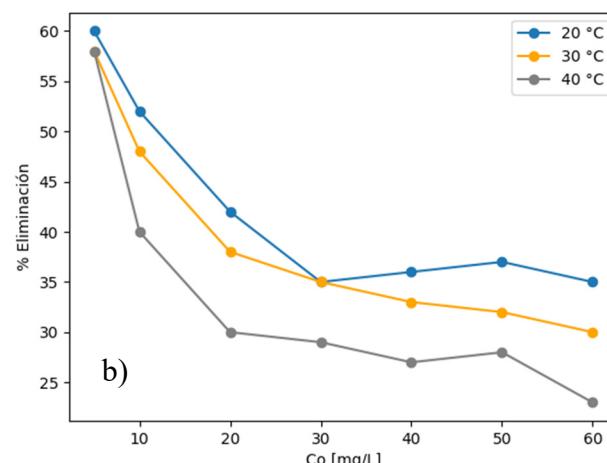
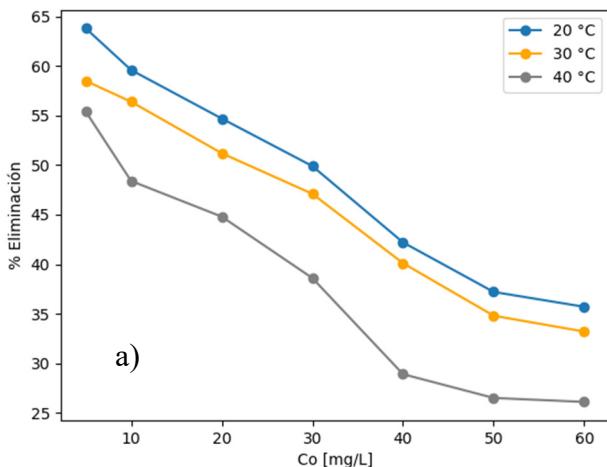


Figura 5.21 Variación del porcentaje de eliminación del SMX sobre a) bagazo, b) zuro, en función de la concentración y temperatura ($\phi < 0.4 \text{ mm}$, $\text{pH} = 7$, Velocidad de agitación = 150 rpm, Tiempo de contacto=60 min)

En la adsorción sobre carbón activo el porcentaje de adsorción del sulfametoxazol aumenta con la temperatura, tal y como se aprecia en Figura 5.22.

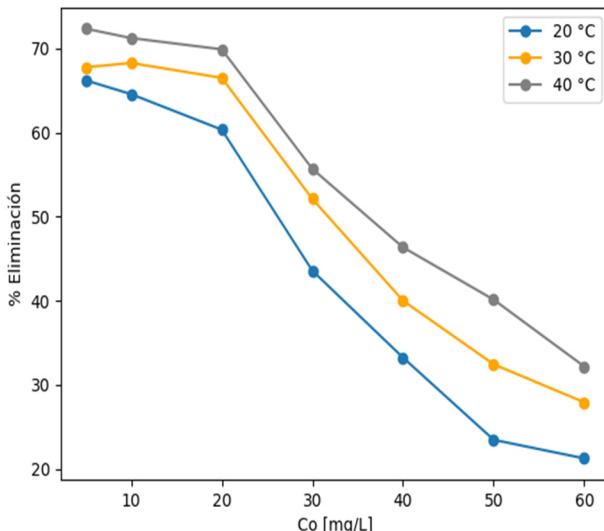


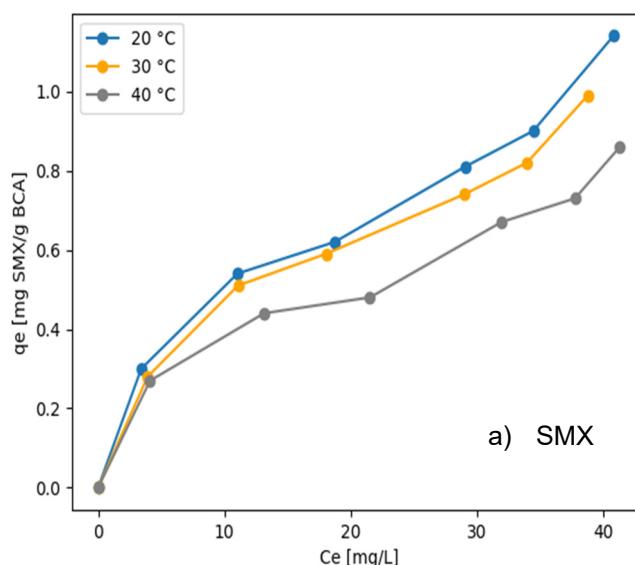
Figura 5.22 Variación del porcentaje de eliminación del SMX sobre carbón V-Plus en función de la temperatura ($\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $pH = 7$, Velocidad de agitación = 150 rpm, Tiempo de contacto=120 min)

Los otros fármacos objeto de estudio (ciprofloxacina, diclofenaco y paracetamol) adsorbidos sobre el carbón activo muestran el mismo comportamiento con la temperatura que el sulfametoxazol. Zhang et al. (2017) informan este misma conducta en la eliminación de ciprofloxacina sobre un carbón activo derivado de la cascara de arroz y Yin et al. (2018) sobre schorl (turmalina negra). Ferreira et al. (2015) también muestran este comportamiento en la adsorción de paracetamol sobre carbón activo.

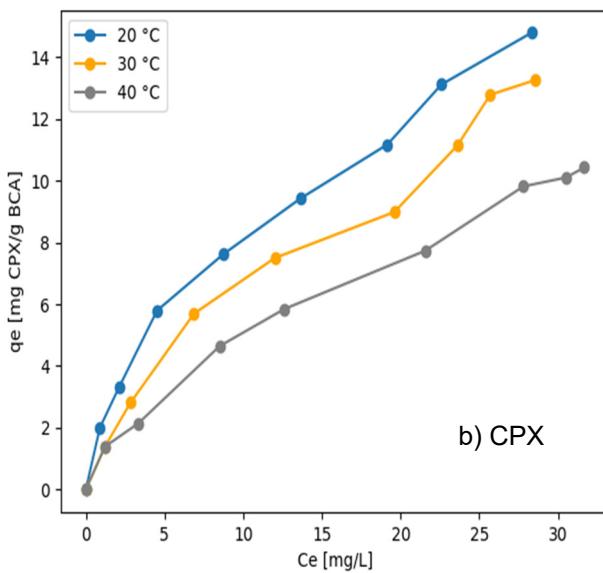
Estos resultados indican un proceso endotérmico en la adsorción de fármacos sobre el carbón activo V-Plus, que indicaría mayor reactividad entre ellos a mayor temperatura, pudiendo significar un proceso de adsorción química.

Los estudios de equilibrio (cuando ya no existe una transferencia de masa entre las fases) se utilizan para determinar la distribución del adsorbato entre la fase líquida y la superficie del sólido adsorbente. Este equilibrio es generalmente medido a temperatura constante y se conoce como isotermas de equilibrio, tal como se describe en el apartado 2.4.2.

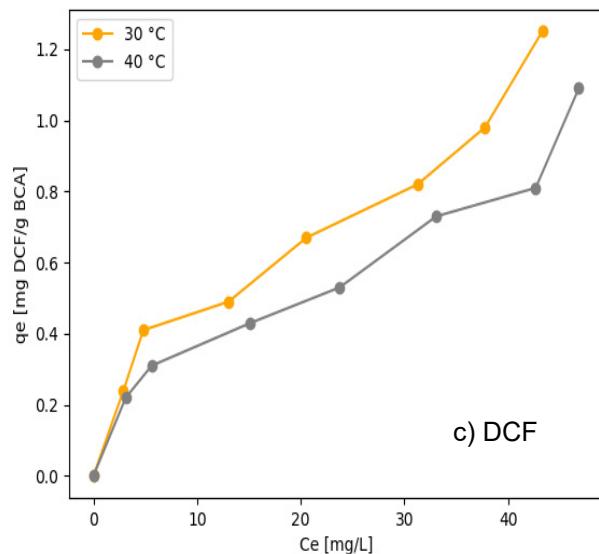
Las Figuras 5.23 y 5.24 muestran las isotermas obtenidas para la adsorción de los fármacos sobre bagazo y zuro.



a) SMX



b) CPX



c) DCF

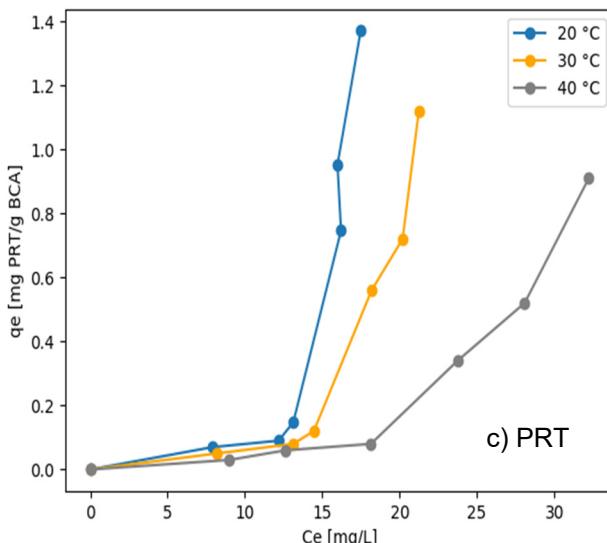


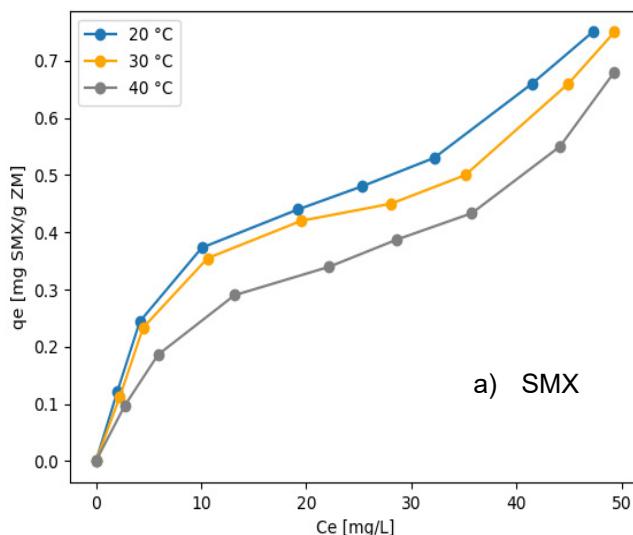
Figura 5.23 Isoterma de adsorción de a) SMX, b) CPX, c) DCF y d) PRT sobre bagazo ($\Phi < 0.4$ mm, Velocidad de agitación =150 rpm, Tiempo de contacto=120 min, pH 7)

De acuerdo con Brunauer et al. (1940), las isotermas de adsorción de los fármacos sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre los dos residuos estudiados son del tipo II, por lo que en estos procesos existiría una adsorción en capas múltiples de moléculas de adsorbato sobre la superficie sólida. Las isotermas tipo II, como se han descrito en el capítulo 2, se conocen como isotermas BET y se presentan en sólidos macroporosos o no porosos.

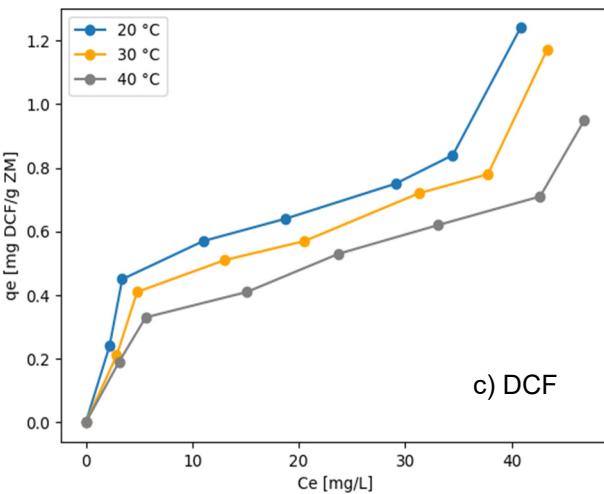
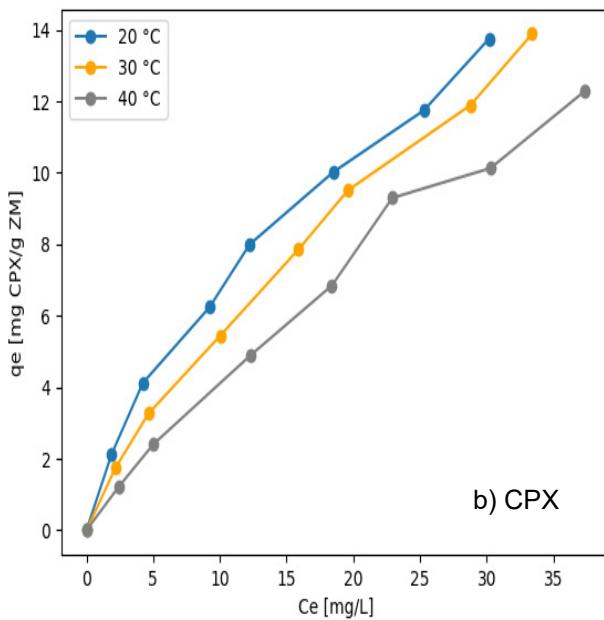
Según la clasificación de Giles (1974), las isotermas de los 3 fármacos sobre los residuos son del tipo L subtipo 3, que sugieren también una adsorción en multicapas que se presenta además en sistemas de adsorción de soluciones diluidas y adsorción física. La afinidad entre los

fármacos y los residuos se evidencia por la elevada pendiente de la parte inicial de la isoterma. La disminución en la pendiente inicial se debe a la dificultad que tiene el soluto en encontrar sitios activos sobre la superficie del adsorbente cuando aumenta su concentración; el aumento posterior de la pendiente indica entonces la formación de multicapa.

La forma de la isoterma que presenta la adsorción del paracetamol sobre los 3 adsorbentes es del tipo III, y que se designa como “desfavorable”, aunque son poco habituales, su forma general sugiere la formación de multicapas.



a) SMX



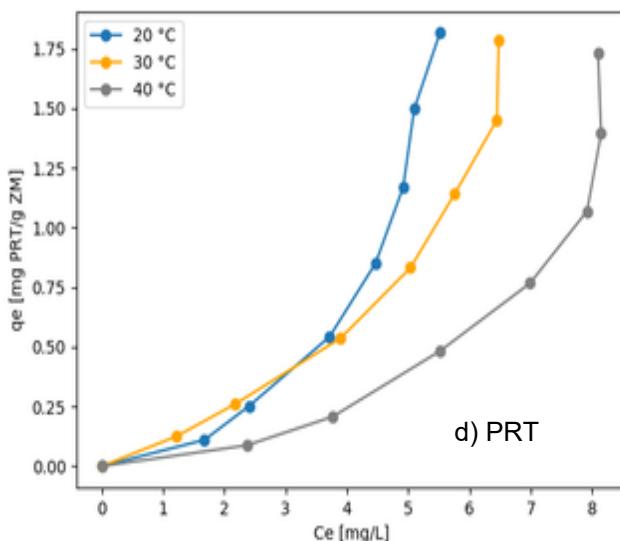
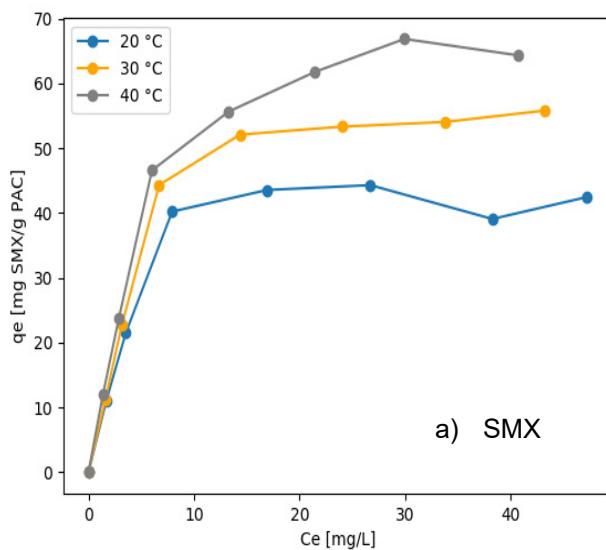


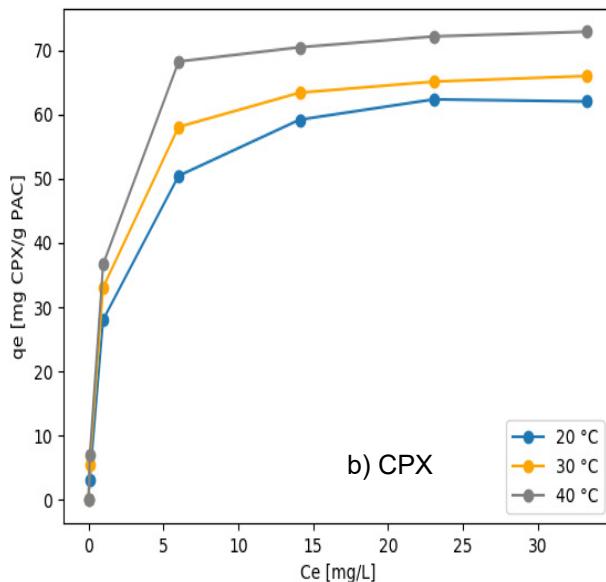
Figura 5.24 Isoterma de adsorción de a) SMX, b) CPX, c) DCF y d) PRT sobre zuro ($\phi < 0.4$ mm, Velocidad de agitación =150 rpm, pH = 7, Tiempo de contacto=120 min, pH 7)

La forma de las isothermas no presenta grandes modificaciones con el aumento de la temperatura, sin embargo, como se ha indicado anteriormente en este apartado, en la adsorción de los fármacos sobre los residuos, la capacidad de adsorción disminuye con el aumento de la temperatura.

La Figura 5.25 muestra las isothermas obtenidas para la adsorción de los fármacos sobre carbón V-plus, que son del tipo I, según la clasificación BET y tipo L2 según Giles.



a) SMX



b) CPX

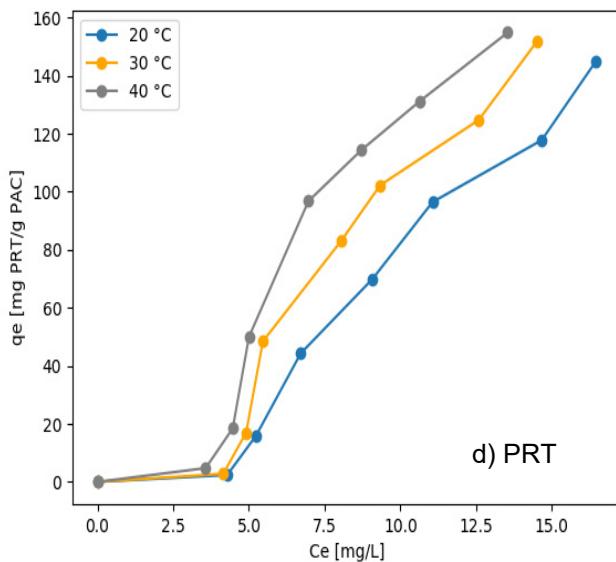
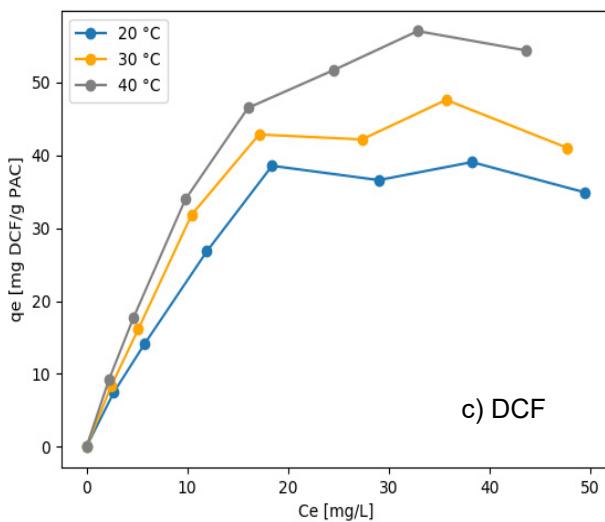


Figura 5.25 Isoterma de adsorción de a) SMX, b) CPX, c) DCF y d) PRT sobre carbón activo V-Plus (Velocidad de agitación =150 rpm, Tiempo de contacto=120 min, pH 7)

Las isotermas tipo I son llamadas “favorables” y se caracterizan un fuerte incremento de la capacidad de adsorción a bajas concentraciones con una adsorción uniforme hasta una capacidad de adsorción límite que corresponde a la formación de una monocapa. Este tipo de isoterma se observa habitualmente en materiales microporosoos, lo que coincide con varios trabajos donde se usan carbones activos para adsorber fármacos (Cimirro et al. 2020; Song et al. 2017; Tonucci et al. 2015).

La pendiente inicial de las isotermas L muestra la facilidad con la que el adsorbato puede encontrar centros activos libres en la superficie adsorbente (Giles et al. 1974). La disminución de la pendiente en la parte final de las isotermas tipo L muestra la dificultad que tiene el soluto en encontrar vacantes superficiales cuando aumenta su concentración en el adsorbente. A diferencia de las isotermas L2, el aumento de la pendiente con la concentración para la isotermas L3 en la parte final indica que hay crecimiento en el número de centros activos de adsorción que se produce por asociación entre moléculas adsorbidas, formando multicapas.

La isotermia tipo III que se presenta en la adsorción del paracetamol demuestra la dificultad para encontrar sitios activos al inicio del proceso, lo que indica la baja interacción del fármaco con la superficie de los adsorbentes, que como se explica en el apartado 5.2, se debe a que su elevado pKa no permite interacciones electrostáticas, y a su estructura que no aporta posibilidades de interacciones con la superficie de los adsorbentes. El aumento de la pendiente al final del proceso se debe a la formación de multicapas, donde las moléculas adsorbidas de paracetamol actúan como sitios activos. Lladó et al. (2015) y García-Mateos et al. (2015) logran adsorber paracetamol sobre carbones activos mesoporosos de alta superficie específica.

5.1.2 Estudio conjunto de las variables del proceso

Con objeto de evaluar cuál de las variables estudiadas son las de mayor influencia en el proceso de eliminación de los fármacos del agua por los residuos estudiados, se realiza un diseño factorial que involucra el estudio de 3 variables: concentración inicial, temperatura y tiempo. En este apartado se analizan y discuten los resultados obtenidos en el diseño factorial para el bagazo y el zuro.

Los experimentos indicados por cada diseño experimental se realizaron bajo las mismas condiciones aplicadas en el proceso en el estudio de las variables de forma independiente:

- Velocidad de agitación de 150 rpm.
- pH 7.
- Dosis de adsorbente óptimas para cada fármaco.
- Tamaño de partícula menor a 0.4 mm.

5.1.2.1 Análisis factorial de la adsorción de fármacos sobre bagazo

En la Tabla 5.7 se observa los valores de las variables reales para cada experimento, así como el valor de la variable codificada y el valor de las

dos respuestas estudiadas para el sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco.

Los resultados con el diseño experimental se analizan mediante el diagrama de Pareto, diagrama de efectos especiales y el modelo matemático obtenido.

Diagrama de Pareto para la adsorción sobre bagazo

Este diagrama representa ordenadamente de mayor a menor los efectos de cada factor y la interacción entre ellos. Los diagramas de Pareto obtenidos para cada fármaco se representan en las Figuras 5.26, 5.27 y 5.28.

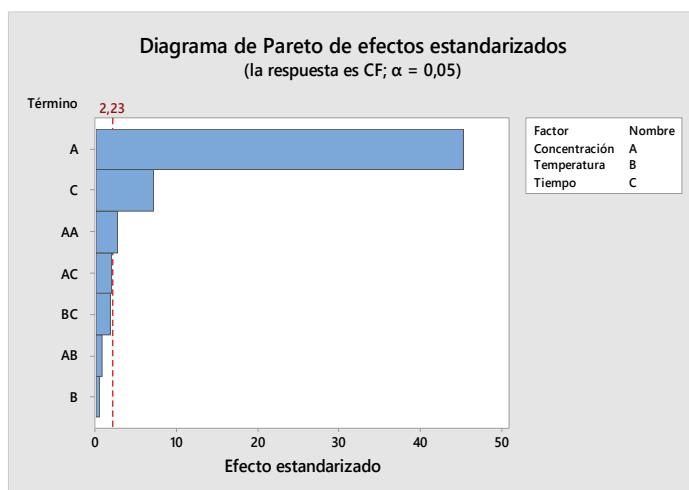


Figura 5.26 Diagrama de Pareto de los efectos del sulfametoxazol sobre bagazo

Tabla 5.7 Respuestas observadas en diseño factorial para la adsorción de fármacos sobre bagazo

Número de prueba	Variables reales			Variables Codificadas			SMX		CPX		DCF	
	Co (mg/L)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	A	B	C	CF ₁	CF ₂	CF ₁	CF ₂	CF ₁	CF ₂
1	20	20	2	-1	-1	-1	15.0	15.0	5.7	5.9	11.0	12.0
2	20	40	2	-1	+1	-1	17.4	17.5	6.1	6.4	1.0	1.7
3	20	20	100	-1	-1	+1	14.7	14.6	4.5	4.3	6.6	9.3
4	20	40	100	-1	+1	+1	10.2	10.3	5.8	5.1	10.2	14.4
5	60	20	2	+1	-1	-1	30.4	31.3	37.6	36.0	51.3	53.0
6	60	40	2	+1	+1	-1	49.5	51.1	38.9	39.3	31.9	33.0
7	60	20	100	+1	-1	+1	43.5	43.4	31.5	32.0	32.6	34.6
8	60	40	100	+1	+1	+1	45.2	43.6	35.0	35.8	27.2	29.7
9	50	30	40	0	0	0	33.3	34.2	20.7	20.5	19.2	20.2

Condiciones experimentales ($\phi < 0.4 \text{ mm}$, $pH = 7$, Velocidad de agitación = 150 rpm, Tiempo de contacto=120 min).

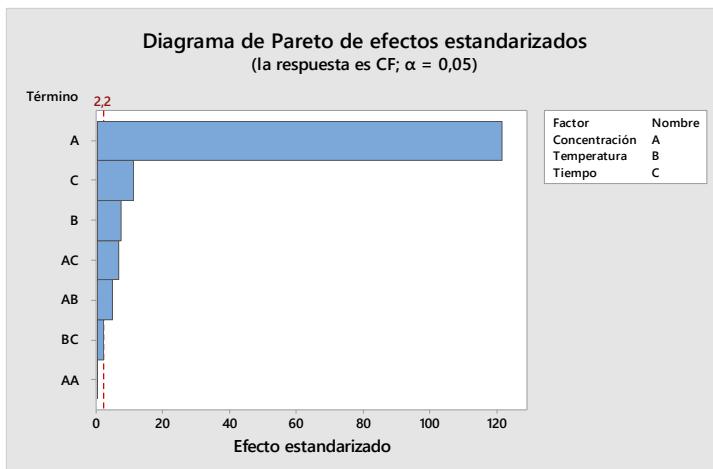


Figura 5.27 Diagrama de Pareto de los efectos de la ciprofloxacina sobre bagazo

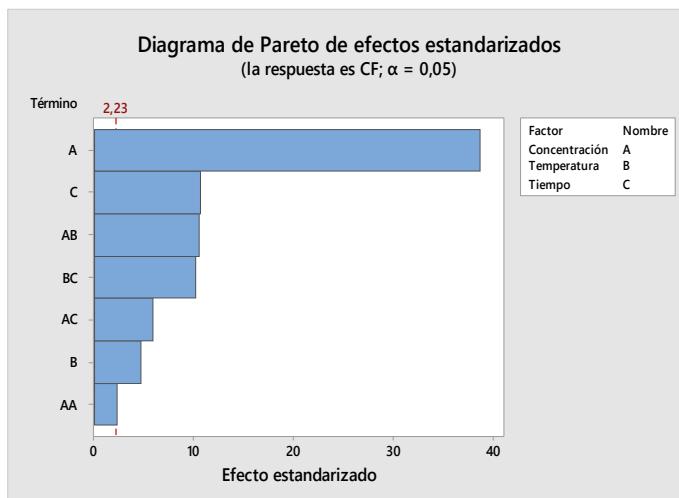


Figura 5.28 Diagrama de Pareto de los efectos del diclofenaco sobre bagazo

Los diagramas de Pareto muestran las variables estadísticamente significativas. Para el sulfametoxazol, las barras que cruzan la línea de referencia a 2.31 son las que representan los factores A, C y AA; para la ciprofloxacina lo hacen las barras de los factores A, C, B, AC y AB, mientras que para el diclofenaco cruzan las líneas las barras A, C, AB, BC, AC, B y AA B y BC. Estos factores son estadísticamente significativos en el nivel de confianza de 0.05. De estos resultados se deduce:

- Para los tres fármacos se destaca la gran influencia de concentración inicial (factor A) en la respuesta concentración final (CF), por lo tanto, en la capacidad de adsorción y el porcentaje de eliminación.
- El segundo factor de influencia es el tiempo de contacto (Factor C), mientras que la temperatura (Factor B) tiene menos influencia en la respuesta.
- Las interacciones entre los factores tienen baja influencia en el proceso para el sulfametoxazol y la ciprofloxacina y una mayor influencia para el diclofenaco.

Diagrama de efectos principales de la adsorción sobre bagazo

Este diagrama permite conocer los cambios en la respuesta al mover una de las variables mientras los otros factores permanecen constantes. Las Figuras 5.29, 5.30 y 5.31 muestran los principales efectos de cada fármaco sobre el bagazo.

Al igual que lo observado en el diagrama de Pareto, el factor A (concentración inicial) es el que mayor influye en la capacidad de adsorción de los tres fármacos. Las líneas que conectan la media para este factor en los tres fármacos no son horizontales, por lo tanto, su efecto está presente en la respuesta y esta no es igual en todos los niveles de los factores. Las líneas de influencia del tiempo y la temperatura (factor B y C, respectivamente) son casi horizontales, lo que indica la poca influencia que tienen en el proceso.

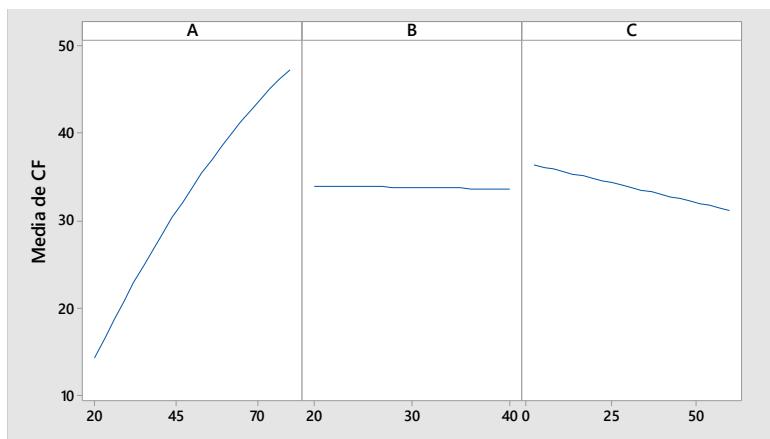


Figura 5.29 Grafico de efectos principales para el SMX sobre bagazo
(A=concentración inicial, B=temperatura, C=tiempo)

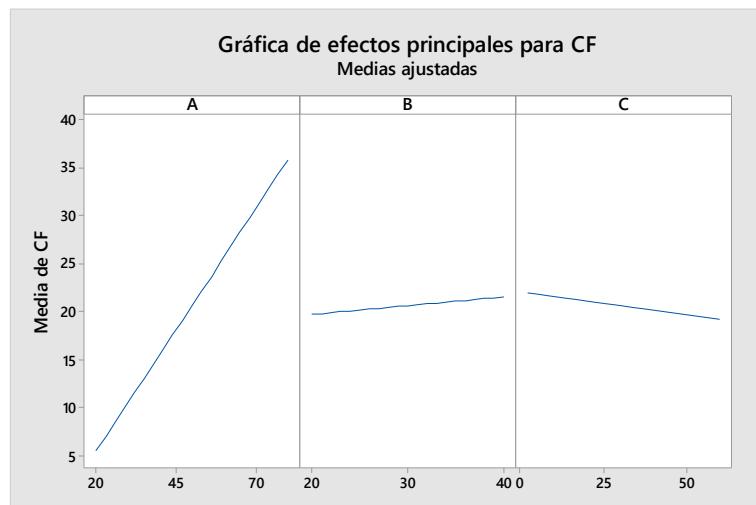


Figura 5.30 Grafico de efectos principales para el CPX sobre bagazo
(A=concentración inicial, B=temperatura, C=tiempo)

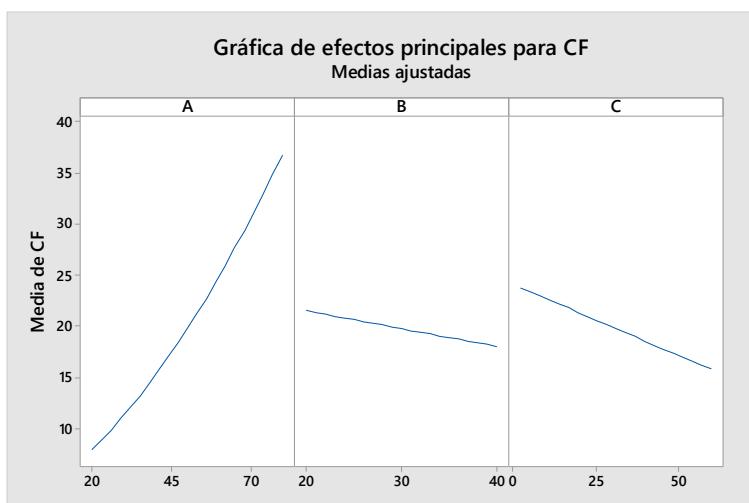


Figura 5.31 Grafico de efectos principales para el DCF sobre bagazo
(A=concentración inicial, B=temperatura, C=tiempo).

Obtención del modelo matemático para la adsorción sobre bagazo

El modelo de matemático que indica la relación que existe entre la variable respuesta y los principales factores identificados anteriormente, se obtiene según lo indicado en el apartado 3.3.1.4 del capítulo 3. Los modelos matemáticos encontrados se analizan mediante el coeficiente de correlación (r) y la desviación estándar porcentual de Marquardt (MPSD).

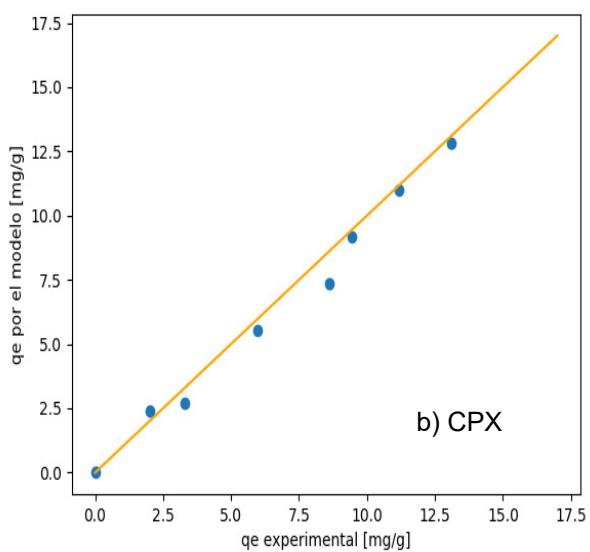
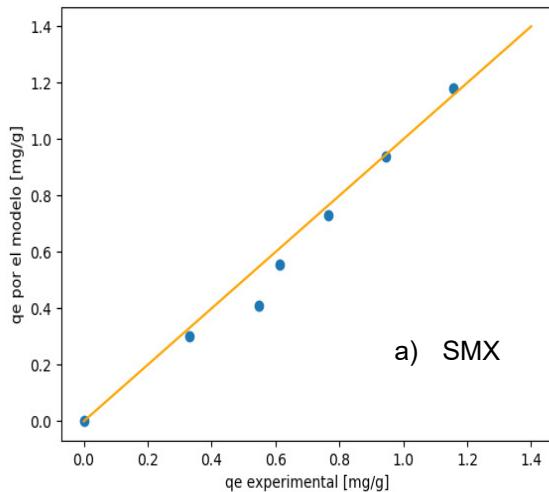
Las ecuaciones de los modelos ajustados para calcular la concentración final (CF) de la solución después del proceso de adsorción de sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre bagazo de caña de azúcar se muestran en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8 Ecuaciones del modelo para la adsorción de SMX, CPX y DCF sobre bagazo

Fármaco	Ecuación	r	MPSD
SMX	$CF_{SMX} = 0.94 + 0.877A - 0.0898C - 0.00837A \cdot A$	0.97	1.28
CPX	$CF_{CPX} = 3.7 + 0.04746A - 0.0269B - 0.0253C$ + 0.001872A \cdot B - 0.000941A \cdot C + 0.000837B \cdot C	0.97	2.73
DCF	$CF_{DCF} = 1,13 + 0,662 A + 0,0750 B - 0,4050 C$ + 0,00288 A \cdot A - 0,01310 A \cdot B - 0,002502 A \cdot C + 0,01308 B \cdot C	0.93	3.56

Para poder comparar mejor el ajuste de los modelos, así como la dispersión entre los datos experimentales, se ha representado en la

Figura 5.32 los valores predichos por el modelo respecto a los experimentales.



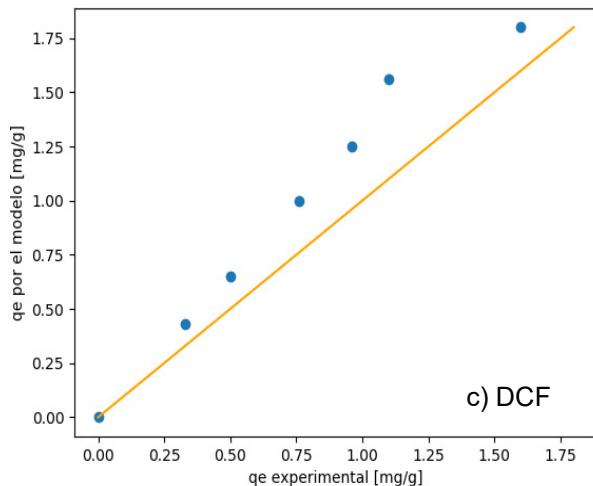


Figura 5.32 Representación de los valores de la capacidad de adsorción predichos por los modelos obtenidos frente a los valores experimentales para el porcentaje concentración final a) SMX, b) CPX c) DCF sobre bagazo (20 °C y 60 min).

Analizando la Figura 5.32, los índices estadísticos, el coeficiente de correlación y la desviación estándar porcentual de Marquardt (MPSD), (cuyos valores para esta última son de 1.28, 2.73 y 3.56 para el sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco, respectivamente), se puede concluir que para los tres fármacos los modelos se pueden considerar aceptables. El obtenido para el sulfametoxazol se ajusta bastante bien a los datos experimentales. Tal y como se observa en la ecuación no se incluye la temperatura, como consecuencia de la poca influencia de esta en el proceso. Para la ciprofloxacina, el modelo se ajusta bastante bien a las 3 temperaturas con $r = 0.98$ para 20, 30 y 40°C. Los datos calculados con el modelo obtenido para el diclofenaco muestran una dispersión mayor con relación a los datos experimentales, un coeficiente de correlación más bajo y un valor MPSD más alto, los valores de la

capacidad de adsorción obtenidos con el modelo son mayores que los datos experimentales.

5.1.2.2 Análisis factorial de la adsorción de fármacos sobre zuro

En la Tabla 5.9 se observan los valores de las variables reales para cada experimento, así como el valor de la variable codificada y el valor de las dos respuestas estudiadas para el sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco.

Diagrama de Pareto para la adsorción sobre zuro

Los diagramas de Pareto obtenidos en la adsorción sobre zuro de maíz de los fármacos sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco se representan en las Figuras 5.33, 5.34 y 5.35, respectivamente.

Al igual que para el bagazo, en la adsorción sobre zuro para los 3 fármacos se deduce

- La concentración inicial (Factor A) es el factor que más influye en la respuesta de la concentración final, por lo tanto, en la capacidad de adsorción y el porcentaje de eliminación.

Tabla 5.9 Respuestas observadas en diseño factorial para la adsorción de fármacos sobre zuro

Número de experimento	Variables reales			Variables Codificadas			SMX		CPX		DCF	
	Co (mg/L)	Tempera (°C)	Tiempo (min)	A	B	C	CF ₁	CF ₂	CF ₁	CF ₂	CF ₁	CF ₂
1	20	20	2	-1	-1	-1	16.52	16.06	3.67	3.45	17.60	18.96
2	20	40	2	-1	+1	-1	16.24	14.56	0.47	0.36	14.19	16.44
3	20	20	60	-1	-1	+1	15.35	14.82	4.13	3.53	14.32	14.79
4	20	40	60	-1	+1	+1	15.47	14.00	2.10	2.18	8.36	8.41
5	80	20	2	+1	-1	-1	69.19	69.95	26.75	26.81	64.01	65.86
6	80	40	2	+1	+1	-1	66.24	67.07	26.81	25.83	54.62	54.00
7	80	20	60	+1	-1	+1	64.52	66.17	26.59	25.83	56.75	54.54
8	80	40	60	+1	+1	+1	62.64	60.55	24.43	24.72	12.15	16.79
9	50	30	31	0	0	0	37.07	36.31	11.75	10.80	1.65	1.66

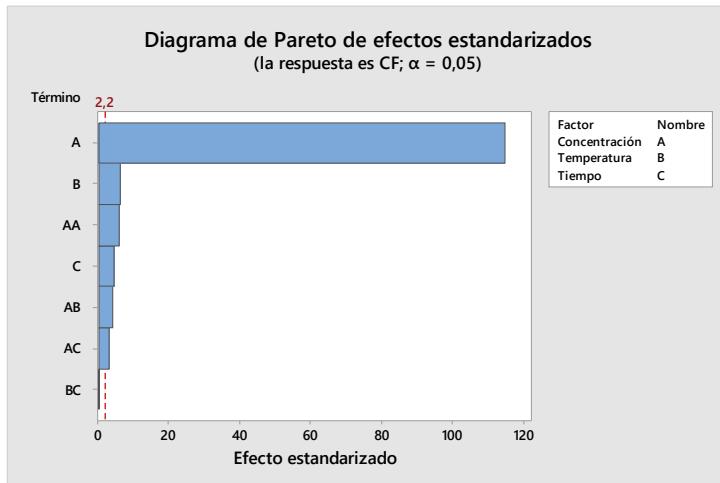


Figura 5.33 Diagrama de Pareto de los efectos del sulfametoxazol sobre zuro

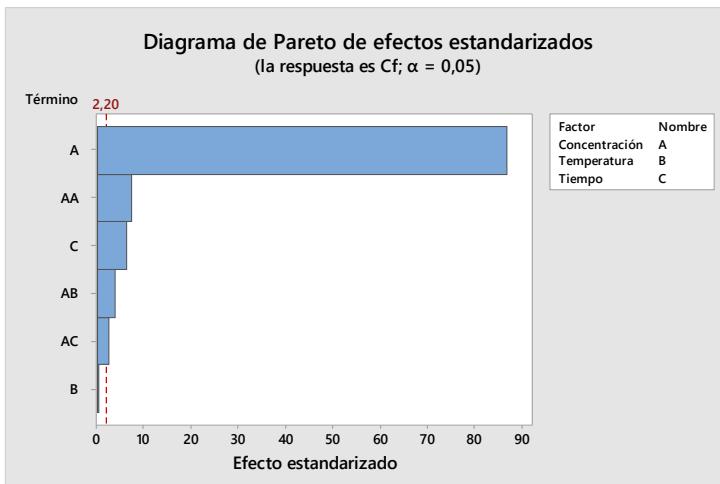


Figura 5.34 Diagrama de Pareto de los efectos de la ciprofloxacina sobre zuro

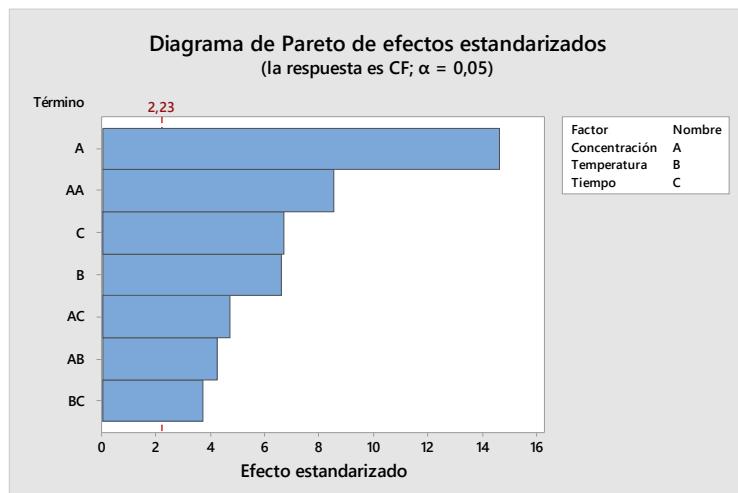


Figura 5.35 Diagrama de Pareto de los efectos del diclofenaco sobre zuro

- El tiempo y la temperatura son factores menos relevantes en el proceso.
- Para el diclofenaco las interacciones son mucho más significativas que para los otros dos fármacos, comportamiento también observado sobre el bagazo.

Diagrama de efectos principales de la adsorción sobre zuro

Las Figuras 5.36 5.37 y 5.38 muestran los principales efectos de cada una de las variables en la adsorción de los fármacos sobre el zuro.

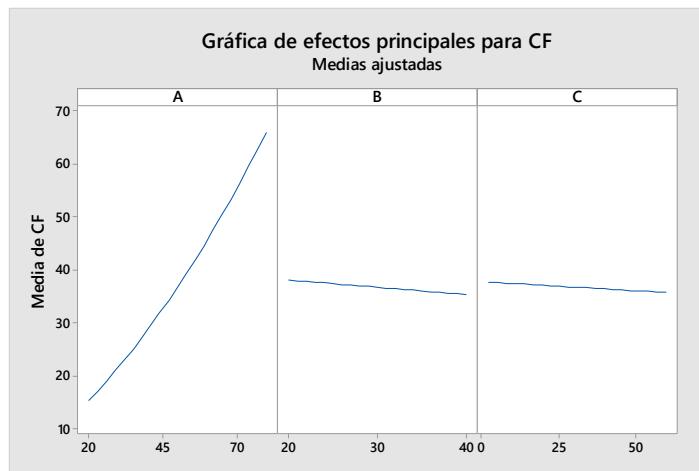


Figura 5.36 Grafico de efectos principales para el SMX sobre zuro
(A=concentración inicial, B=temperatura, C=tiempo)

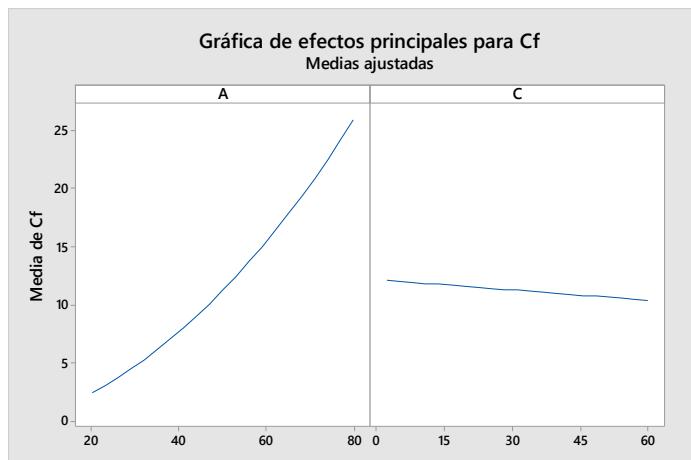


Figura 5.37 Grafico de efectos principales para la CPX sobre zuro
(A=concentración inicial, B=temperatura, C=tiempo).

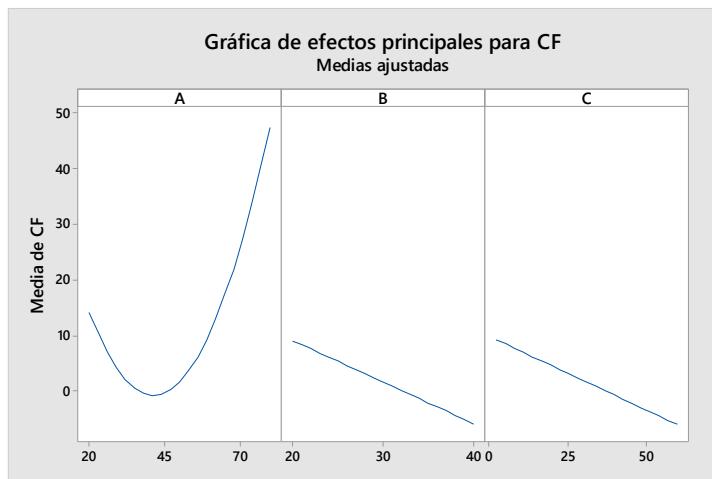


Figura 5.38 Grafico de efectos principales para el DCF sobre zuro (A=concentración inicial, B=temperatura, C=tiempo).

La mayor influencia del factor A en la adsorción de los fármacos sobre el zuro es evidente, tal como lo fue para el bagazo. La temperatura no muestra influencia como variable independiente en el proceso de adsorción de la ciprofloxacina; sin embargo, la interacción de la temperatura (Factor B) con la concentración inicial (factor A), si tiene influencia en el proceso, tal como se observa en el diagrama de Pareto para este fármaco. Para el sulfametoxazol y la ciprofloxacina, las líneas de influencia del tiempo son casi horizontales, demostrando su poca importancia. Para el diclofenaco, no se obtiene una línea recta para el factor A, debido posiblemente a una dispersión de los datos a bajas concentraciones. A pesar de ello, presentan una tendencia clara de cómo afecta este factor sobre la respuesta estudiada. Para este fármaco también se observa una mayor influencia del tiempo y la temperatura.

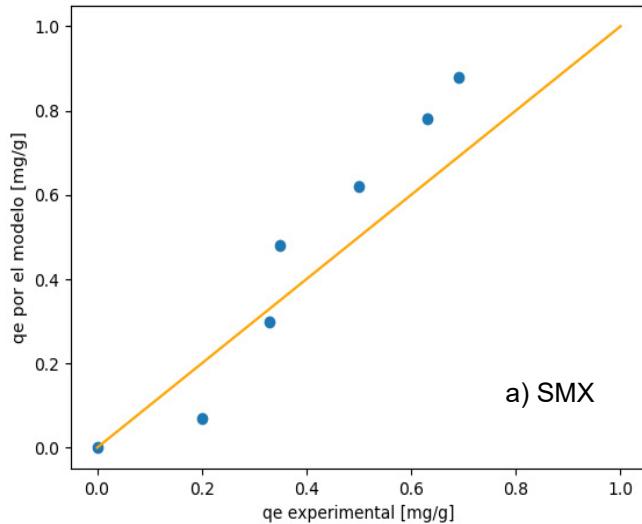
Obtención del modelo matemático para la adsorción sobre zuro

Las ecuaciones de los modelos ajustados para calcular la concentración final (CF) de la solución después del proceso de adsorción de sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre zuro de maíz se muestran en la Tabla 5.10.

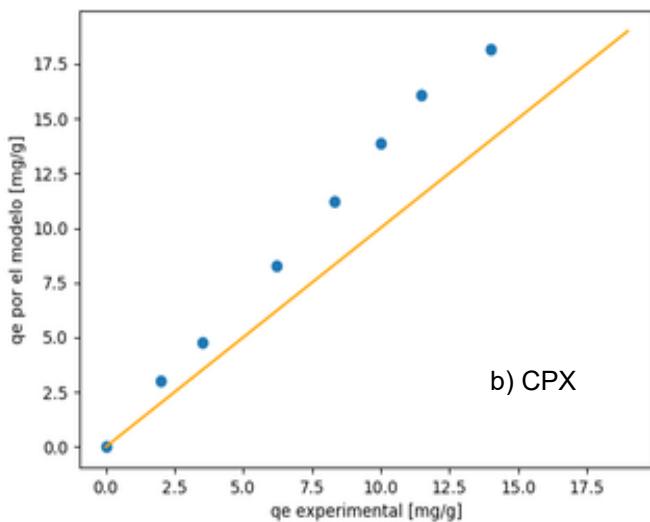
Tabla 5.10 Ecuaciones del modelo para la adsorción de SMX, CPX y DCF en zuro

Fármaco	Ecuación	r	MPSD
SMX	$CF_{SMX} = 4.90 + 0.4244 A + 0.0150 B + 0.0049 + 0.004326 A.A - 0.003087 A. - 0.000780 A.C$	0.95	4.35
CPX	$CF_{CPX} = -1.12 + 0.246 A + 0.0859 B - 0.04958 + 0.003284 A.A - 0.001793 A. + 0.000396 A.C$	0.95	6.63
DCF	$CF_{DCF} = 38.3 - 2.007 A + 0.505 B + 0.480 C + 0.03231 A. - 0.01603 A.B - 0.00613 A. - 0.01455 B.C$	0.81	51.23

En la Figura 5.39 se muestra la dispersión entre los datos experimentales y los valores predichos por el modelo respecto a los experimentales.



a) SMX



b) CPX

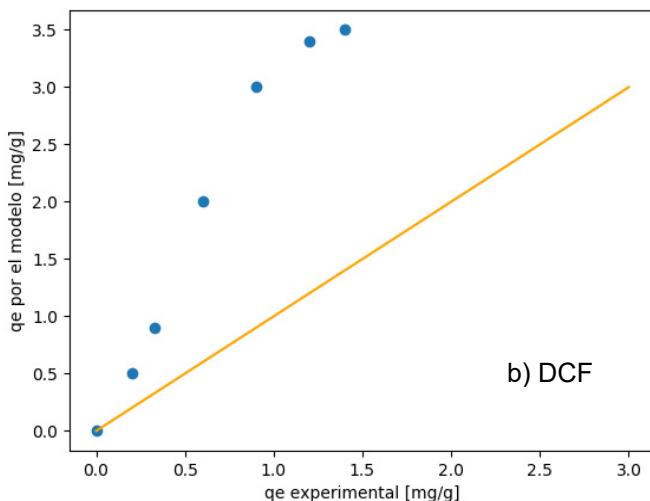


Figura 5.39 Representación de los valores de la capacidad de adsorción predichos por los modelos obtenidos frente a los valores experimentales para el porcentaje concentración final a) SMX, b) CPX c) DCF sobre zuro (20 °C y 60 min).

Los valores de los coeficientes de correlación, para los modelos de la adsorción de los fármacos sobre zuro de maíz, son menores a los obtenidos para el bagazo y mayores que los valores de la desviación estándar porcentual de Marquardt (MPSD), sobre todo en el caso del diclofenaco. Los modelos obtenidos para el sulfametoxazol y ciprofloxacina se ajustan mejor a los datos experimentales, sin embargo, muestran una alta dispersión. Los datos calculados con el modelo obtenido para el diclofenaco muestran una dispersión mucho más alta con relación a los datos experimentales; se asume, por lo tanto, que el modelo obtenido para este fármaco no representa adecuadamente al proceso, debido probablemente a la alta dependencia del modelo a los

tres factores y a las interacciones entre ellos, así como la dispersión de los datos obtenidos en los experimentos. Los datos experimentales obtenidos en general en los todos procesos de adsorción de los fármacos sobre el zuro son menos reproducibles y con MPSD más altas que para el bagazo. Esto podría deberse por un lado a la mayor cantidad de zuro utilizado para el proceso, que a veces impide una adecuada dispersión del sólido en el líquido, y a su menor capacidad de adsorción, evidenciada en el estudio del proceso en discontinuo con variables independientes.

5.2 Modelado matemático en discontinuo

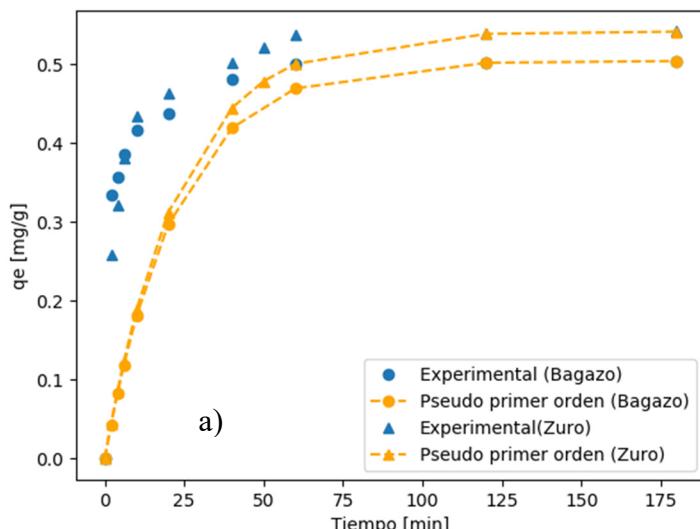
5.2.1 Modelado cinético

El estudio cinético permite conocer la velocidad a la cual los contaminantes son adsorbidos y los mecanismos que controlan el proceso de adsorción. La cinética se define por la masa de soluto transferida desde la solución a la superficie del adsorbente.

Los datos experimentales obtenidos en el estudio de influencia del tiempo de contacto se han ajustado a los tres modelos cinéticos considerados pseudo primer orden, pseudo segundo orden y el modelo de difusión intraparticular de Weber y Morris descritos en el apartado 3.3.1.3 del capítulo de Materiales y Métodos.

5.2.1.1 Ajuste al modelo de pseudo primer orden

Los valores de los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo de primer orden se presentan en las Tabla 5.11. Como se aprecia en la Figura 5.40, los datos experimentales del sulfametoxazol no se ajustan bien al modelo de pseudo primer orden; este mismo comportamiento se observa para los demás fármacos. Este hecho es corroborado por los bajos valores del coeficiente de correlación obtenidos (r).



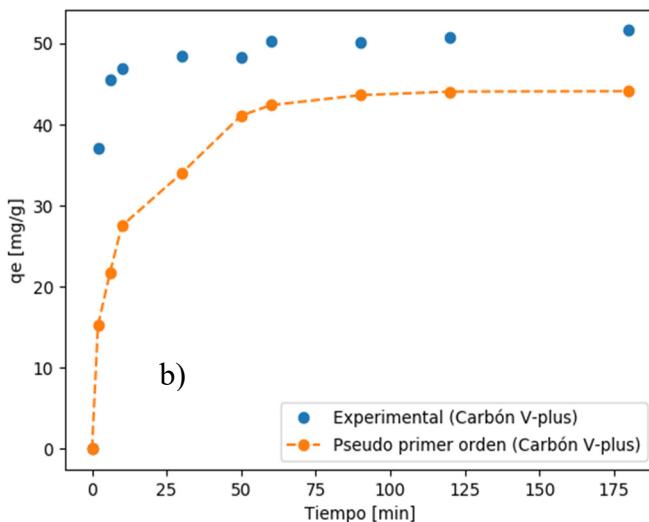


Figura 5.40 Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo primer orden en la adsorción de SMX, a) sobre Bagazo y Zuro, b) sobre carbón V-plus ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $\text{pH} = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm

5.2.1.2 Ajuste al modelo de pseudo segundo orden

En la Tabla 5.12 y en la Figura 5.41 se presentan los parámetros, los datos experimentales y las curvas correspondientes el modelo de pseudo segundo orden.

Tabla 5.11 Parámetros de los modelos cinéticos del modelo de pseudo primer orden

	Bagazo				Zuro				Carbón V-plus			
	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg/g)	r	MPSD	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg/g)	r	MPSD	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg/g)	r	MPSD
SMX	0.045	0.50	0.77	1.8	0.014	0.35	0.95	7.5	0.056	44.10	0.97	2.9
DCF	0.026	0.57	0.75	2.3	0.023	0.39	0.90	4.5	0.035	34.94	0.95	2.3
PRT	0.036	0.12	0.78	3.0	0.043	0.54	0.90	10.7	0.019	51.61	0.81	4.7
CPX	0.048	5.73	0.76	2.5	0.043	5.34	0.88	3.5	0.043	50.00	0.96	3.0

Tabla 5.12 Parámetros de los modelos cinéticos del modelo de pseudo segundo orden

	Bagazo				Zuro				Carbón V-plus			
	K ₂ (g/mg·min)	q _e (mg/g)	r	MPSD	K ₂ (g/mg·min)	q _e (mg/g)	r	MPSD	K ₂ (g/mg·min)	q _e (mg/g)	r	MPSD
SMX	1.17	0.51	0.99	0.8	0.53	0.37	0.99	6.3	0.004	45.45	0.99	2.3
DCF	0.40	0.58	0.99	1.89	0.51	0.40	0.99	0.9	0.004	37.23	0.99	2.1
PRT	3.01	0.12	0.99	3.2	0.23	0.75	0.99	3.8	0.004	51.54	0.99	2.5
CPX	0.09	5.81	0.99	1.00	0.14	5.58	0.99	1.9	0.004	51.98	0.99	1.86

Las gráficas muestran que para todos los fármacos y los adsorbentes estudiados, la cinética de pseudo segundo orden es la que mejor se ajusta a los valores experimentales obtenidos, esto se corrobora por los valores de los coeficientes de correlación (r) que son mayores a los obtenidos para el modelo de pseudo primer orden, y de la desviación estándar porcentual de Marquardt (MPSD) cuyos valores son menores.

Las constantes cinéticas K_2 obtenidas para los residuos son mucho mayores que las obtenidas para la adsorción con carbón activo, indicando una adsorción rápida sobre los residuos. Por lo tanto, la cinética más rápida se da sobre materiales de estructura mesoporosa. Los valores de las constantes cinéticas para la adsorción sobre los residuos decrecen con el tamaño de las moléculas adsorbidas, para el bagazo:

Fármaco	SMX > DCF > CPX
---------	-----------------

Constante K_2	1.17 > 0.40 > 0.09
-----------------	--------------------

Tamaño de partícula (nm)	1.03 > 0.97 > 0.85
--------------------------	--------------------

Esto indica que las partículas de mayor tamaño se adsorben más rápido. Este mismo comportamiento se observa en el zuro, sin embargo, en el carbón no se aprecia esta diferencia, seguramente por el valor más bajo de las constantes.

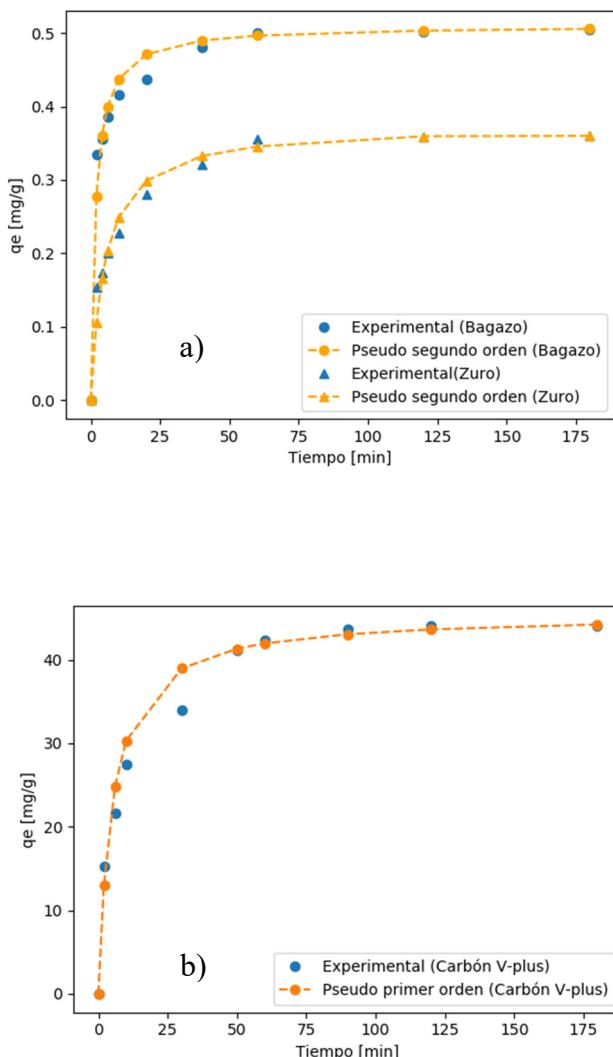


Figura 5.41 Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden en la adsorción de SMX a) sobre bagazo y zuro, b) sobre carbón V-plus ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $\text{pH} = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm)

Los valores de las constantes cinéticas del modelo de pseudo segundo orden obtenidas son mayores al disminuir la concentración del fármaco en la solución. Para el sulfametoxazol la constante aumenta de 1.17 a

2.34 g/mg min al disminuir de 20 a 5 mg/L la concentración inicial del fármaco. Los demás fármacos presentan el mismo comportamiento. Esto indicaría una menor velocidad de adsorción a mayores concentraciones, sin embargo, como se indica en el apartado 5.1.1.2 el tiempo necesario para llegar al equilibrio no aumenta significativamente al aumentar la concentración.

El comportamiento del paracetamol es diferente; a pesar de su menor tamaño molecular presenta constantes cinéticas mayores y estas aumentan al hacerlo su concentración. Estos resultados se deben a que la adsorción del paracetamol es más favorable a concentraciones altas debido a la formación de multicapas, tal y como se discute en el apartado 5.1.1.6.

El modelo de pseudo segundo orden describe interacciones física y químicas entre el adsorbato y el adsorbente (Antunes et al. 2012; Chen et al. 2015). El ajuste a este modelo se ha evidenciado por otros investigadores usando biommasas, por ejemplo, Witek-Krowiak et al. (2011) usaron cáscara de maní para eliminar metales pesados y Khokhar et al. (2018) salvado de trigo para eliminar ciprofloxacina. También Antunes et al. (2012) lo evidencian usando bagazo de uva para eliminar diclofenaco y Parus (2020) usando cascara de castaña de la India para remover paracetamol. Resultados similares se encontraron para la adsorción de ciprofloxacina y sulfametoxazol sobre carbones activos y otros materiales (Chen et al. 2015; Yin et al. 2018; Zhang et al. 2017).

El gráfico de la ecuación linealizada de pseudo segundo orden se muestra en las Figuras 5.42 y 5.43, donde se puede apreciar mejor que los residuos estudiados adsorben preferentemente la ciprofloxacina, y que el paracetamol es el fármaco que menos se adsorbe sobre el bagazo,

mientras en el carbón activo se adsorben casi por igual todos los fármacos.

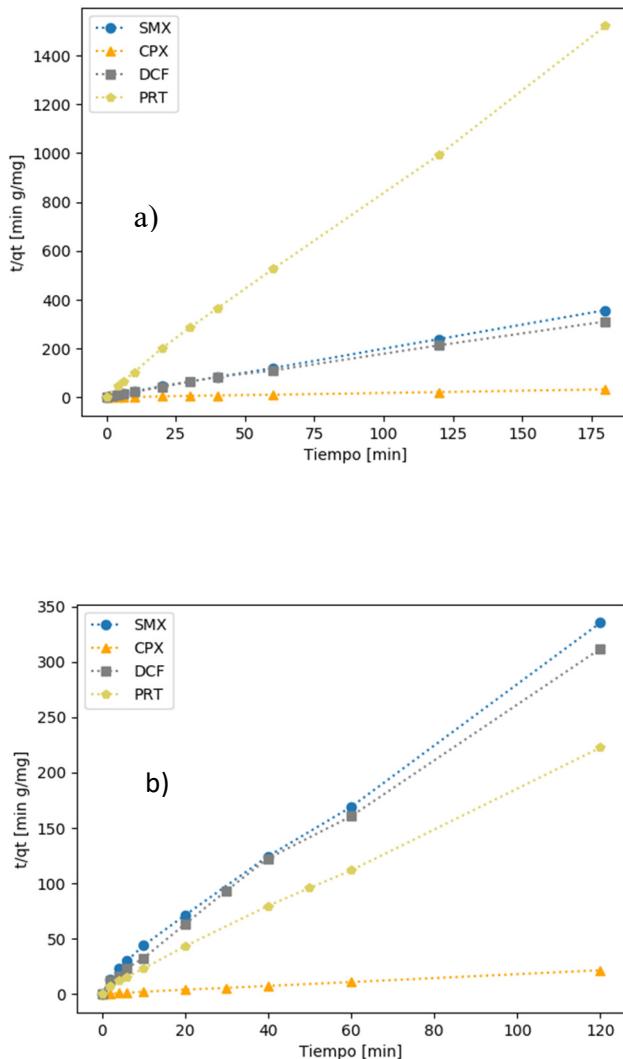


Figura 5.42 Gráficos cinéticos de pseudo segundo orden para la adsorción de fármacos en a) bagazo, b) zuro ($C_0 = 20\text{mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4\text{ mm}$, $pH = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm)

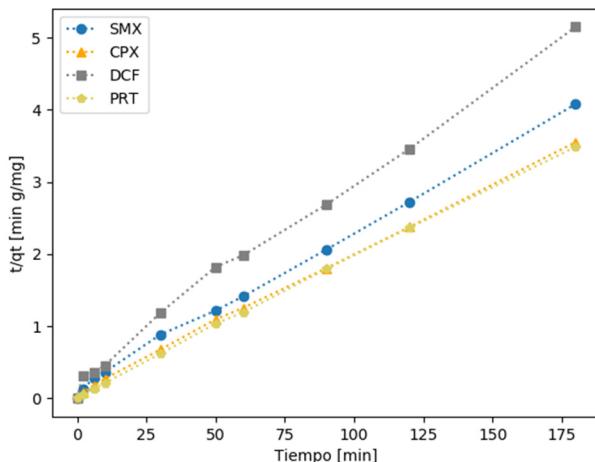


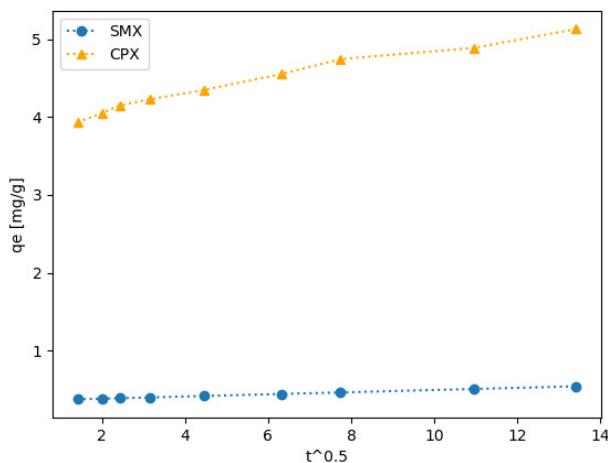
Figura 5.43 Gráficos cinéticos de pseudo segundo orden para la adsorción de fármacos en V-Plus ($C_0 = 20\text{mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\phi < 0.4\text{ mm}$, $pH = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm)

5.2.1.3 Ajuste al modelo de Weber y Morris

Como se ha indicado en la sección 2.4, en un proceso de adsorción el soluto se difunde entre la fase del fluido en movimiento y una fase de fluido estacionaria dentro de los poros del adsorbente, esta difusión es limitada por los procesos de transferencia de masa consecutivos (Seader 1998):

- Transporte externo (Difusión externa)
- Transporte interno (Difusión intra-particular)
- Adsorción interna

El modelo de difusión intra-particular de Weber y Morris permite diferenciar los 3 pasos de la adsorción y determinar el paso que controla la velocidad del proceso de adsorción. Según este modelo, si un proceso de adsorción presenta una distribución lineal de los puntos obtenidos al graficar $t^{1/2}$ contra los valores capacidad en el equilibrio q_e y esta pasa por el origen, el proceso de adsorción es controlado únicamente por la difusión intraparticular (Martins et al. 2015, 2015; Tan et al. 2009), pero si presenta un carácter de multilinealidad indica que ocurren dos o más pasos en el proceso de adsorción. Las Figuras 5.44, 5.45 y 5.46 muestran las gráficas del modelo de Weber y Morris para el bagazo, el zuro y el carbón respectivamente. En ningún caso estudiado, la recta pasa por el origen, lo que significa que los procesos de adsorción no son controlados únicamente por la adsorción intraparticular.



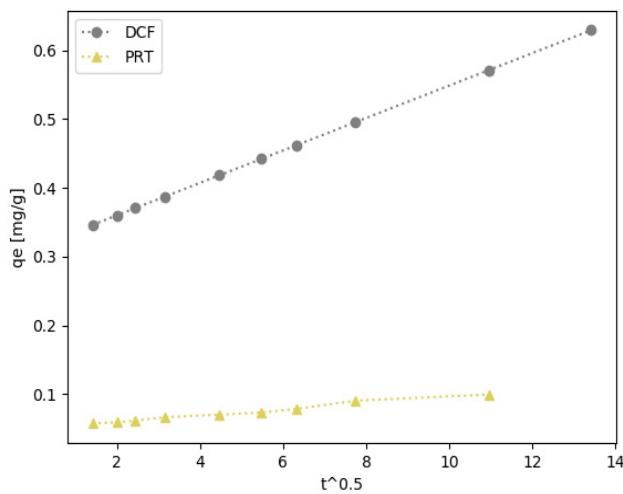
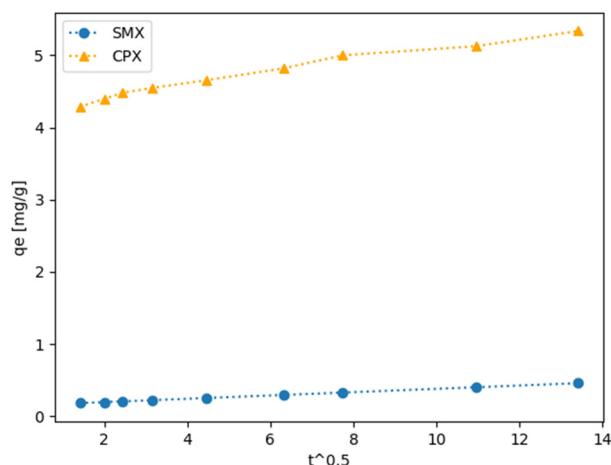


Figura 5.44 Gráficos cinéticos de Weber y Morris para la adsorción de fármacos en bagazo ($C_0 = 20\text{mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\phi < 0.4 \text{ mm}$, $pH = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm)



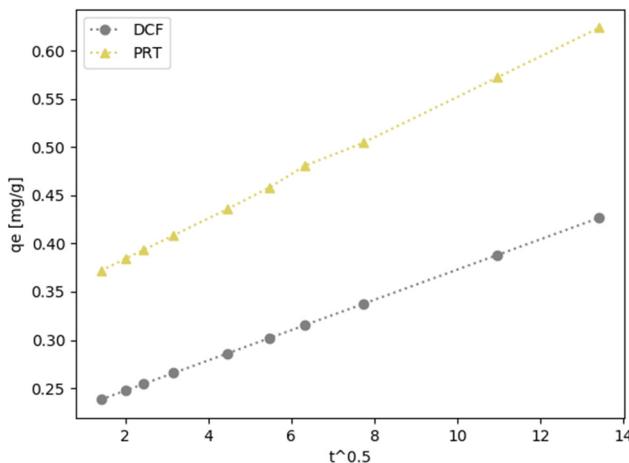


Figura 5.45 Gráficos cinéticos de Weber y Morris para la adsorción de fármacos en zuro ($C_0 = 20\text{mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $\text{pH} = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm)

Como se observa en las figuras del modelo de Weber y Morris, los procesos de adsorción de todos los fármacos sobre los residuos, exhiben una sola porción lineal, lo que indica un solo proceso de adsorción, que debido a la naturaleza de los residuos puede ser la difusión externa o macroporosa, en concordancia con los resultados obtenidos al usar zuro de maíz para adsorber colorante del agua (Tomczak y Blus 2016). Li et al. (2016) también muestran una sola porción lineal del modelo de Weber y Morris en la adsorción pireno sobre zuro de maíz.

La adsorción de los fármacos sobre el carbón activo V-plus presentan tres porciones lineales que se observan en la Figura 5.31, lo que sugiere la presencia de las tres etapas sucesivas de la adsorción, comportamiento evidenciado en otros trabajos usando carbones (Martins et al. 2015). Esta no linealidad observada indica que existen una difusión en el interior de

los poros con un etapa previa de transporte del adsorbato a través de la capa límite (adsorción externa). La tercera etapa (la etapa de adsorción) fue rápida, lo que indica que la transferencia de masa sería controlada por la difusión externa y la difusión interna (etapas 1 y 2)

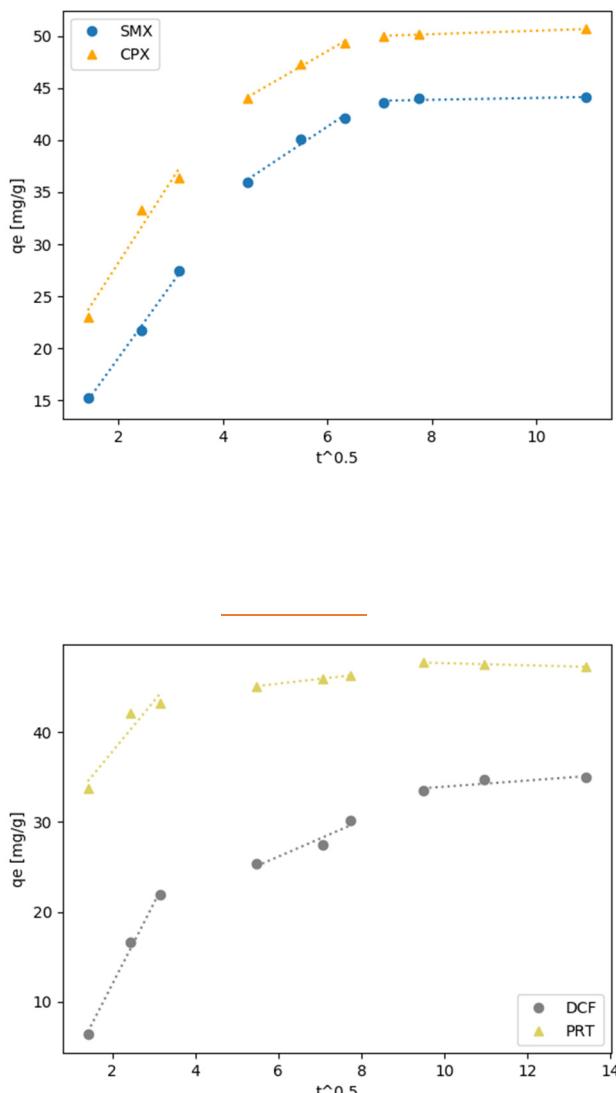


Figura 5.46 Gráficos cinéticos de Weber y Morris para la adsorción de fármacos en carbón V-plus ($C_0 = 20\text{mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $\text{pH} = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm)

Como se muestra en la Tabla 5.13, los valores de la constante C son positivos en todos los casos indicando que la adsorción inicial ocurre en un corto periodo de tiempo (Wu et al. 2009). La constante C da una idea del grosor de la capa límite, cuando mayor es el valor de C, mayor es el efecto de la capa límite en el proceso de adsorción (Tan et al. 2009). El valor de C para el carbón usado en este estudio es mayor a los valores encontrados usando los residuos como adsorbente, es decir, el carbón tiene una capa inicial mas gruesa. Sin embargo, los valores de la constante C representan aproximadamente el 50% de la capacidad total adsorbida en casi todos los casos, tanto en carbón como en los residuos.

Wu et al. (2009) estudiaron la adsorción inicial aplicando el modelo de difusión intraparticular (Weber y Morris), definiendo el factor de adsorción inicial R_i .

$$R_i = 1 - \left(\frac{C}{q_{ref}} \right)$$

Ecuación 5.1

Siendo q_{ref} (mg/g) la capacidad de adsorción del sólido en el tiempo t_{ref} = al tiempo más largo del proceso de adsorción.

$$q_{ref} = K_d t_{ref}^{0.5} + C$$

Ecuación 5.2

Tabla 5.13 Parámetros de los modelos cinéticos del modelo de Weber y Morris

	Bagazo			
	K _d (mg/g.min ^{1/2})	C (mg/g)	r	MPSD
SMX	0.014	0.35	0.81	1.6
CPX	0.043	2.87	0.86	2.7
DCF	0.013	0.31	0.78	2.0
PRT	0.002	0.05	0.95	3.3
	Zuro			
	K _d (mg/ g.min ^{1/2})	C (mg/g)	r	MPSD
SMX	0.016	0.21	0.89	0.8
CPX	0.149	4.18	0.88	4.00
DCF	0.015	0.21	0.77	1.89
PRT	0.021	0.31	0.81	3.2
	Carbón activo V-plus			
	K _d (mg/ g.min ^{1/2})	C (mg/g)	r	MPSD
SMX	2.44	18.24	0.82	4.3
CPX	2.07	27.31	0.91	3.9
DCF	2.13	11.16	0.85	3.6
PRT	1.04	37.62	0.79	2.6

El valor de R_i se divide en 4 zonas que se muestran en la Tabla 5.14.

Tabla 5.14 Valores del factor de adsorción inicial (R_i) basado en el modelo difusión intraparticular

R_i	Comportamiento de la adsorción inicial	Zona
$R_i = 1$	Sin adsorción inicial	0
$1 > R_i > 0.9$	Débil adsorción inicial	1
$0.9 > R_i > 0.5$	Adsorción inicial intermedia	2
$0.5 > R_i > 0.1$	Fuerte adsorción inicial	3
$R_i < 1$	Cerca de la adsorción inicial completa	4

Como se observa en los resultados de la Tabla 5.15 la adsorción de los fármacos sobre el bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz presenta una fuerte adsorción inicial, mientras que sobre el carbón la adsorción inicial es intermedia. Este resultado es importante para los residuos, ya que según Wu et al. (2009) solo 1 de cada 3 adsorbentes tiene valores de R_i similares, algunos carbonos activados a base de residuos presentan este comportamiento, dependiendo del tipo de activación. Estos resultados están en concordancia con los estudios cinéticos, es decir, una mayor adsorción relativa en los primeros 5 min en los residuos frente al carbón activo

Tabla 5.15 Factor de adsorción inicial (R_i) para la adsorción de fármacos sobre los tres adsorbentes.

Fármaco	Bagazo		Zuro		Carbón V-plus	
	R_i	Zona	R_i	Zona	R_i	Zona
SMX	0.31	3	0.48	3	0.63	2
CPX	0.18	3	0.32	3	0.51	2
DCF	0.33	3	0.50	3	0.76	2
PRT	0.28	3	0.43	3	0.29	2

5.2.2 Modelado del equilibrio

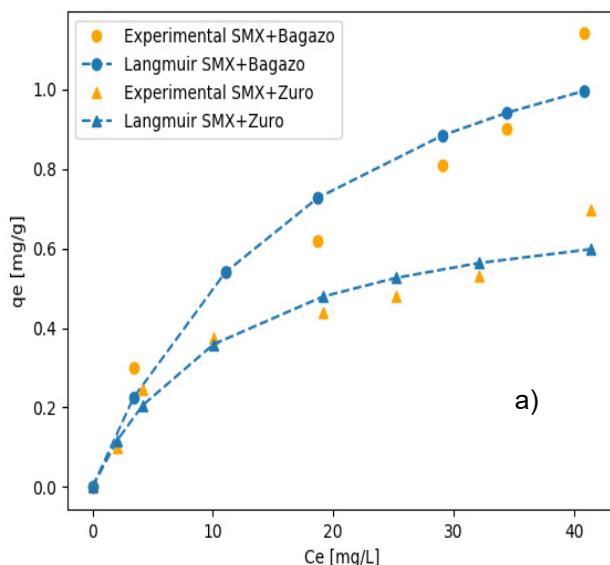
El conocimiento de los datos de equilibrio proporciona la base para evaluar el proceso de adsorción y la afinidad del adsorbato por el adsorbente; esta información es necesaria para seleccionar un adsorbente y para diseñar un proceso por lotes o de lecho fijo (Worch 2012).

Los resultados experimentales obtenidos se han ajustado, mediante regresión lineal a los modelos de Langmuir, Freundlich, BET y D-R. Las curvas de ajustes y los parámetros obtenidos para cada modelo se muestran a continuación.

5.2.2.1 Ajuste a modelo de Langmuir

A modo de ejemplo, las isotermas ajustadas al modelo de Langmuir a 20 °C de los tres fármacos sobre los distintos adsorbentes se presentan las Figura 5.47. La Tabla 5.16 muestra los parámetros del modelo para los tres fármacos en estudio.

Los datos experimentales obtenidos en la adsorción de fármacos sobre bagazo y zuro no presentan un buen ajuste al modelo de Langmuir, ya que este describe un proceso en monocapa y supone una homogeneidad energética la superficie del adsorbente, no compatible con una isoterma tipo II.



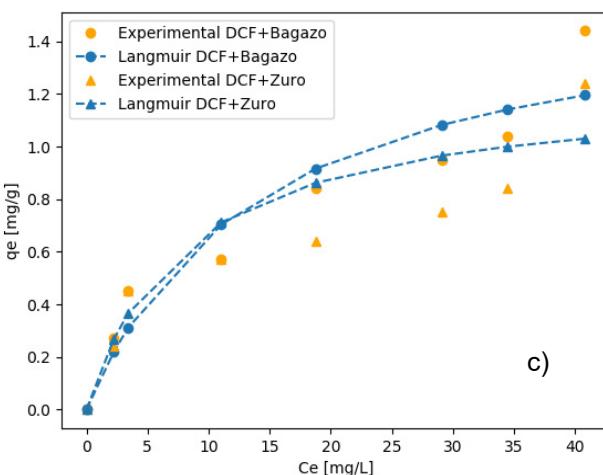
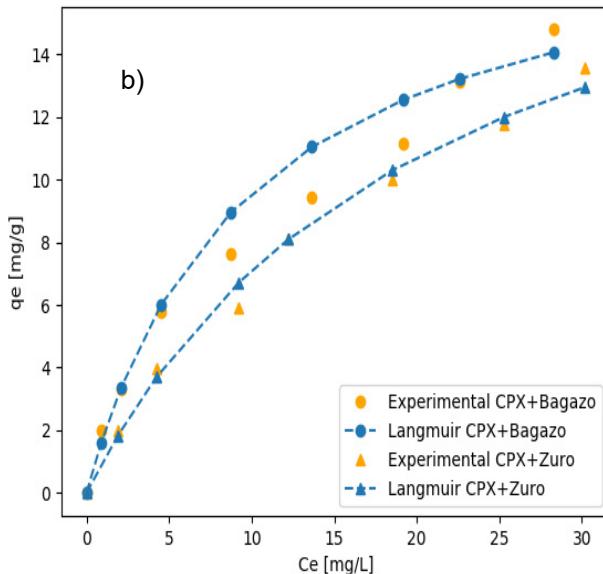


Figura 5.47 Ajuste de Isotermas de adsorción al modelo de Langmuir a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz a 20 °C ($\phi < 0.4$ mm, Velocidad de agitación =150 rpm, Tiempo de contacto=120 min, pH 7)

Tabla 5.16 Parámetros del modelo de Langmuir de la adsorción de los fármacos SMX, CPX y DCF usando bagazo y zuro como adsorbentes.

Parámetros		SMX			CPX			DCF		
		Temperatura (°C)			Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
		20	30	40	20	30	40	20	30	40
Bagazo	K_L (L/mg)	0.06	0.05	0.05	0.20	0.13	0.09	0.07	0.06	0.05
	q_m (mg/g)	1.45	1.28	1.12	16.61	13.69	10.4	1.61	1.21	1.09
	r	0.87	0.90	0.85	0.92	0.93	0.87	0.86	0.83	0.77
	MPSD	6.36	9.43	11.14	4.16	4.96	5.77	6.71	6.85	2.73
Zuro	Parámetros	SMX			CPX			DCF		
		Temperatura (°C)			Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
		20	30	40	20	30	40	20	30	40
	K_L (min ⁻¹)	0.063	0.055	0.045	0.29	0.36	0.25	0.12	0.059	0.052
	q_m (mg/g)	0.85	0.70	0.62	26.31	19.60	18.80	1.23	1.26	1.05
	r	0.91	0.91	0.91	0.93	0.95	0.93	0.83	0.79	0.84
	MPSD	9.53	6.11	8.87	7.98	8.78	8.56	14.97	9.56	18.24

Según los parámetros del modelo, mostrados en la Tabla 5.16, las capacidades máximas de adsorción (valores q_m) del SMX, CPX y DCF a 20 °C son de 1.45, 16.61 y 1.61 mg/g, respectivamente. En el zuro de maíz, la máxima capacidad de adsorción es de 0.85 mg/g para el SMX, 26.31 mg/g para el CPX y del 1.23 mg/g para el DCF. El valor de R_L en todos los casos esta entre $0 < R_L < 1$, lo que indica un proceso de adsorción favorable.

El ajuste de los datos experimentales a 30 y 40 °C presentan la misma tendencia según se observa en los valores de sus coeficientes de correlación (r). Además, los parámetros obtenidos muestran la influencia de la temperatura en el proceso, ya que se observa una disminución en la cantidad máxima que se puede alcanzar (q_m).

Como se observa en la Figura 5.48 los datos experimentales de la adsorción de sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre el carbón activo V-plus se ajustan bien al modelo de Langmuir, lo que muestra una posible formación de monocapa. Los parámetros y los coeficientes de correlación son mostrados en la Tabla 5.17. Los altos valores de coeficiente de correlación verifican el ajuste de los datos experimentales de la adsorción sobre carbón activo a este modelo. Los valores de R_L son menores a 1 lo que indica que es una adsorción favorable. De igual manera, se evidencia la influencia de la temperatura, pero en este caso existe un aumento considerable de la capacidad de adsorción al aumentar la temperatura. El ajuste al modelo de Langmuir ha sido evidenciado en varios carbones activos en la adsorción de fármacos (Bhadra et al. 2016; Ferreira et al. 2015; Iovino et al. 2015; Song et al. 2017).

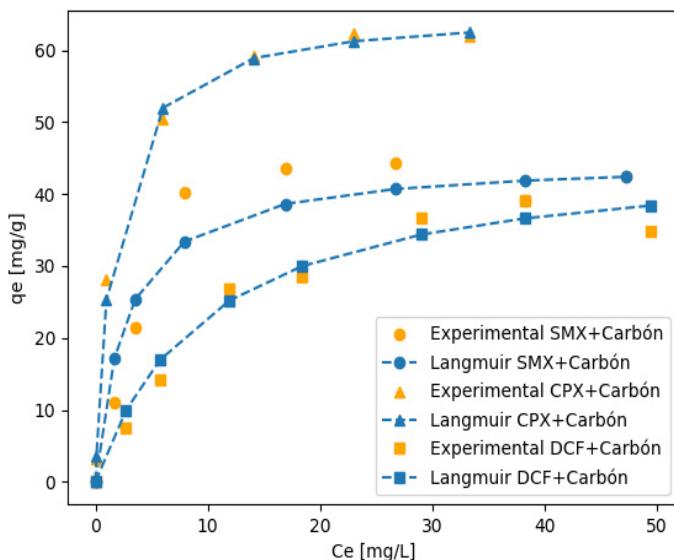


Figura 5.48 Ajuste de Isotermas de adsorción al modelo de Langmuir a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre carbón activo a 20 °C ($\Phi < 0.4 \text{ mm}$, Velocidad de agitación =150 rpm, Tiempo de contacto=120 min, pH 7).

En este modelo, K_L representa la constante de afinidad que indica la fuerza con la que una molécula de adsorbato es retenida sobre la superficie del sólido. Los valores obtenidos para esta constante son mayores para el carbón que para los residuos. Los valores K_L son mayores en la adsorción de la ciprofloxacina en comparación con los otros fármacos tanto en carbón activo como en el bagazo y el zuro.

Tabla 5.17 Parámetros del modelo de Langmuir de la adsorción de los fármacos SMX, CPX y DCF usando carbón V-plus como adsorbentes

Parámetros		SMX			CPX			DCF		
		Temperatura (°C)			Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
		20	30	40	20	30	40	20	30	40
Carbón activo V-plus	K_L (L/mg)	0.36	0.30	0.45	0.49	1.17	1.42	0.10	0.107	0.17
	q_m (mg/g)	44.8	52.8	71.8	64.9	71.9	78.1	46.0	54.0	65.7
	r	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99	0.99	0.04	0.94	0.96
	MPSD	4.5	4.3	3.2	1.42	2.24	2.87	4.10	4.32	3.08

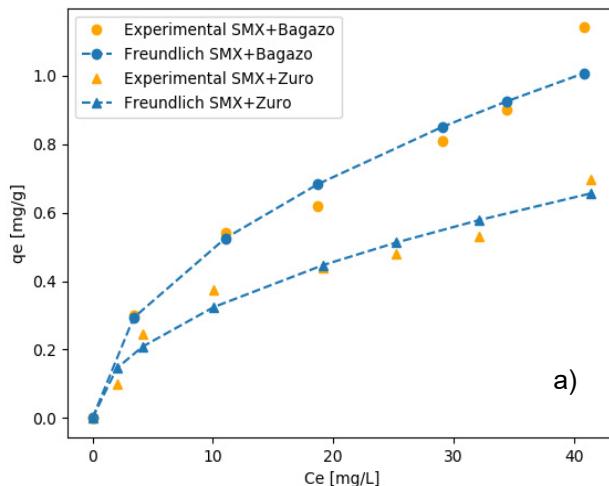
Además, en los valores obtenidos para los parámetros del modelo de Langmuir de ambos residuos, se aprecia que la constante de Langmuir, K_L , disminuye con la temperatura, tendencia que concuerda con la disminución en la capacidad de adsorción de los adsorbentes.

5.2.2.2 Ajuste a modelo de Freundlich

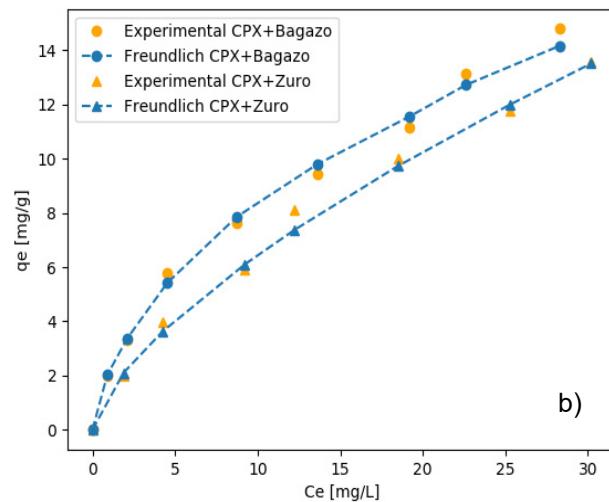
Las isotermas de los tres fármacos sobre bagazo y zuro ajustadas al modelo de Freundlich a 20 °C se presentan las Figura 5.49.

En la Tabla 5.18 se muestran los parámetros del modelo de Freundlich en la adsorción de los tres fármacos sobre bagazo y zuro. El modelo de Freundlich describe mejor que el de Langmuir el comportamiento de la

adsorción de los fármacos sobre los residuos, ya que su coeficiente de correlación es mayor y los valores del MPSD menores. Este ajuste es mejor a bajas concentraciones (Antunes et al. 2012; Teixeira et al. 2012).



a)



b)

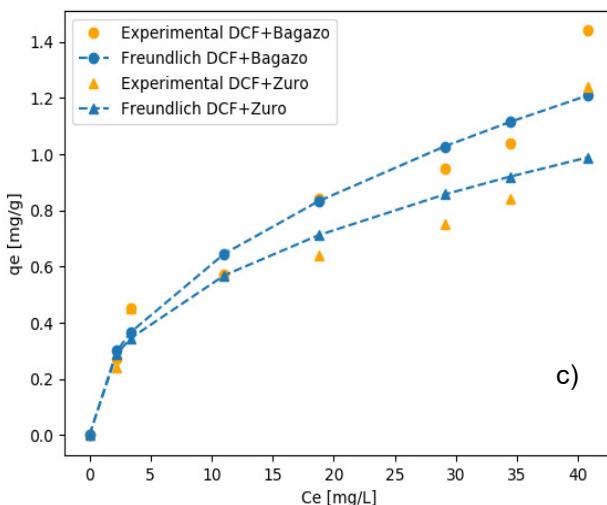


Figura 5.49 Ajuste de Isotermas de adsorción al modelo de Freundlich a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre bagazo y zuro a 20 °C ($\phi < 0.4$ mm, Velocidad de agitación =150 rpm, Tiempo de contacto=100 min, pH 7)

Un mejor ajuste al modelo de Freundlich era de esperar ya que este supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que los sitios de adsorción tienen distintas afinidades; en primer lugar, se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto. Este modelo propone una unión adsorbato - adsorbente de tipo físico.

En el modelo de Freundlich la constante K_F describe la fuerza de adsorción, cuanto mayor es su valor, mayor es la adsorción de soluto que se puede alcanzar (Anthony 1985). Los valores de K_F para la ciprofloxacina son mayores a los del sulfametoxazol y diclofenaco que son similares entre ellos. En todos los procesos de adsorción estudiados el valor de n es mayor a 1, lo que indica también que son procesos favorables (Anthony 1985).

Tabla 5.18 Parámetros del modelo de Freundlich de la adsorción de los fármacos SMX, CPX y DCF usando bagazo y zuro como adsorbentes

Adsorbente	Parámetros	SMX			CPX			DCF		
		Temperatura (°C)			Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
		20	30	40	20	30	40	20	30	40
Bagazo	K_F (mg/g) (mg/L) $^{-1/n}$	0.15	0.14	1.33	2.98	1.28	1.44	0.20	0.14	0.11
	n	2.08	1.96	2.02	1.78	1.56	1.44	2.08	1.92	1.92
	r	0.96	0.95	0.95	0.89	0.89	0.91	0.93	0.93	0.94
	MPSD	5.46	4.53	3.03	5.13	4.89	4.12	11.81	11.86	7.73
Zuro	Parámetros	SMX			CPX			DCF		
		Temperatura (°C)			Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
		20	30	40	20	30	40	20	30	40
	K_F (mg/g) (mg/L) $^{-1/n}$	0.080	0.088	0.044	1.05	0.95	0.62	0.206	0.146	0.116
Zuro	n	1.75	1.63	1.45	1.34	1.41	1.33	2.36	2.04	2.04
	r	0.96	0.93	0.95	0.98	0.98	0.98	0.88	0.89	0.93
	MPSD	8.94	7.12	6.56	4.6	7.4	5.34	11.98	11.13	11.40

La Figura 5.50 y los datos de la Tabla 5.19 muestran que el proceso de adsorción de los fármacos sobre carbón activo V-plus no se ajusta satisfactoriamente al modelo de Freundlich, no obstante, los valores K_F son más altos que para los residuos lo que indica una mayor fuerza de adsorción, y los valores n mayores a 1 indicarían procesos favorables; recordar que estas tendencias están condicionadas por un ajuste de valores de r inferiores a 0.9 en la mayoría de los casos.

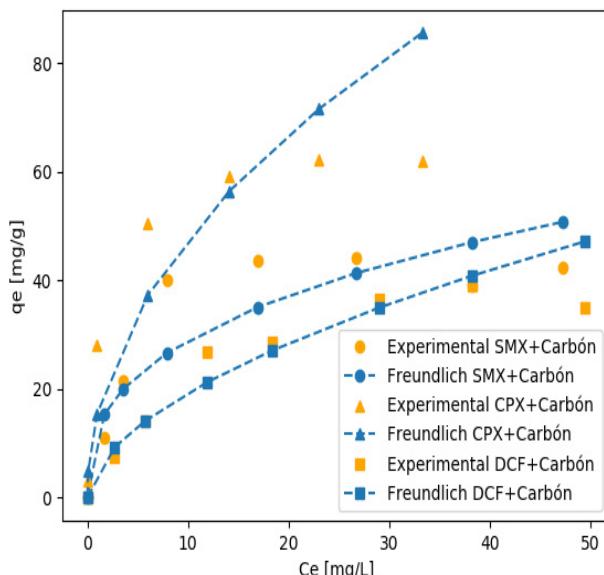


Figura 5.50 Ajuste de Isotermas de adsorción al modelo de Freundlich de SMX, CPX y DCF sobre carbón activo a 20 °C ($\phi < 0.4$ mm, Velocidad de agitación =150 rpm, Tiempo de contacto=120 min, pH 7)

Tabla 5.19 Parámetros del modelo de Freundlich de la adsorción de los fármacos SMX, CPX y DCF usando carbón V-plus como adsorbentes

	Parámetros	SMX			CPX			DCF		
		Temperatura (°C)			Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
		20	30	40	20	30	40	20	30	40
Carbón activo V-plus	K_F (mg/g) (mg/L) $^{-1/n}$	12.6	11.6	12.6	15.6	20.6	24.6	5.3	6.4	6.7
	n	2.7	2.0	1.8	2.0	2.4	2.5	1.7	1.7	1.6
	r	0.76	0.84	0.89	0.89	0.91	0.01	0.86	0.87	0.93
	MPSD	7.7	5.5	7.5	11.8	11.4	12.9	6.7	7.3	11.1

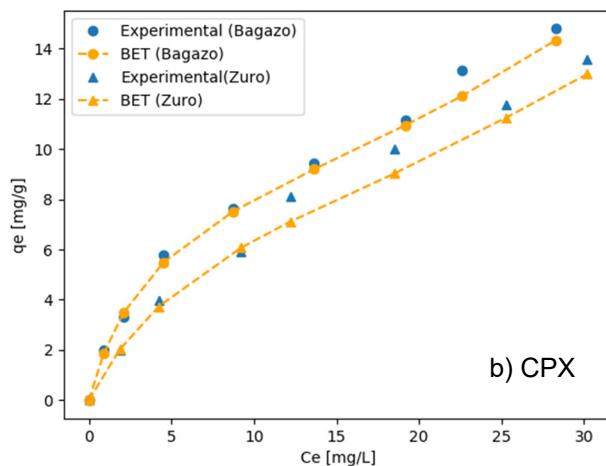
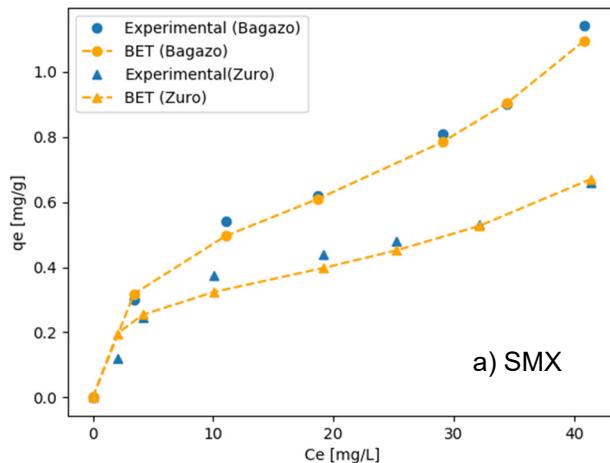
5.2.2.3 Ajuste al modelo BET

Para reproducir los datos experimentales del equilibrio de adsorción de los fármacos sobre los residuos estudiados y el carbón, se han empleado el modelo BET. Este modelo describe bien procesos físicos de adsorción en multicapas que presentan isoterma tipo II (llamada isoterma BET). Con la ecuación 3.18 se han obtenido los parámetros del modelo para cada uno de los fármacos a las tres temperaturas estudiadas.

En la Figura 5.51 se representa, a modo de ejemplo, los datos experimentales y el ajuste correspondiente al modelo a la temperatura de 20 °C, mientras que los parámetros del ajuste al modelo BET se recogen en la Tabla 5.20.

De los valores de r (coeficiente de correlación), se puede deducir que el modelo de BET reproduce satisfactoriamente los datos experimentales

para los tres fármacos sobre el bagazo y zuro, ajuste esperado debido a la forma de las isotermas, lo que además confirma la formación de multicapas en los procesos de adsorción.



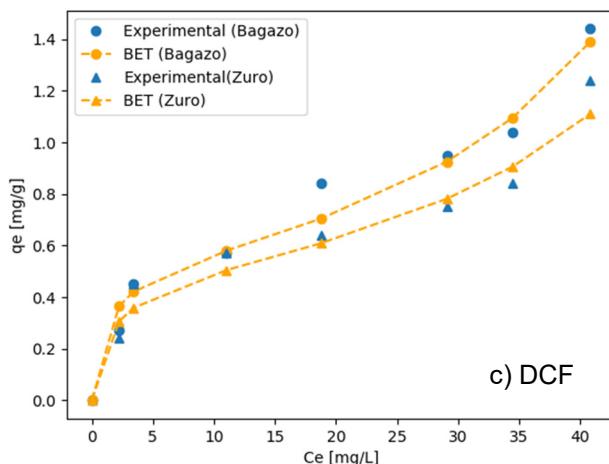


Figura 5.51 Ajuste de Isotermas de adsorción al modelo de BET a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz a 20 °C ($\Phi < 0.4$ mm, Velocidad de agitación =150 rpm, Tiempo de contacto=100 min, pH 7)

Según el modelo BET, en la formación multicapa, una vez que se adsorbe una molécula, actúa como un sitio activo en el que se pueden adsorber otras moléculas (las moléculas interactúan entre ellas) (Anthony 1985). El punto de inflexión indica la transición de la monocapa a la multicapa, que para los 3 fármacos esta alrededor de los 20 mg/L de concentración final, mientras que los valores de C_s (concentración inicial de la solución de la saturación de la monocapa) están entre 60 y 80mg/L.

Como se esperaba, el modelo BET no ajusta los datos experimentales de la adsorción sobre carbón, lo que refuerza la hipótesis de adsorción en monocapa de los fármacos sobre carbón, como lo demuestran valores de r .

Tabla 5.20 Parámetros del modelo BET de la adsorción de SMX, CPX y DCF sobre bagazo, zuro y carbón V-plus

	Parámetros	SMX			CPX			DCF		
		Temperatura (°C)			Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
		20	30	40	20	30	40	20	30	40
Bagazo	C_s (mg /L)	73	74	76	66.1	70.0	82.2	65	70	74
	C_{BET} (L/mg)	31.3	54.3	58.2	19.0	11.5	10.6	57.5	30.3	26.4
	q_s (mg/g)	0.50	0.46	0.38	9.47	8.99	7.23	0.53	0.47	0.38
	r	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99	0.99	0.98
	MPSD	2.7	1.75	0.98	0.19	0.42	0.46	0.61	0.36	0.52
Zuro	Parámetros	SMX			CPX			DCF		
		Temperatura (°C)			Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
		20	30	40	20	30	40	20	30	40
	C_s (mg /L)	77	82	84	72	72	73	70	71	74
	C_{BET} (L/mg)	55.8	43.6	22.66	11.0	7.7	6.2	51.0	40.8	75.5
Carbón V-Plus	q_s (mg/g)	0.32	0.30	0.27	9.0	8.7	7.2	0.47	0.42	0.33
	r	0.99	0.98	0.99	0.99	0.98	0.97	0.98	0.97	0.98
	MPSD	0.34	0.36	0.20	0.38	0.77	1.45	0.57	0.53	0.46
	Parámetros	SMX			CPX			DCF		
		Temperatura (°C)			Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
		20	30	40	20	30	40	20	30	40
	C_s (mg /L)	100	88	80	82	85	90	130	110	96
	C_{BET} (L/mg)	80.2	161	56	250	117.5	103.5	65.4	121	35.7
	q_s (mg/g)	24.93	31.05	44.62	40.00	42.55	48.30	25.47	27.54	35.9 7
	r	0.91	0.89	0.92	0.92	0.90	0.90	0.85	0.90	0.88
	MPSD	10.39	10.49	6.47	7.12	9.73	11.27	6.41	8.29	6.55

5.2.2.4 Ajuste al modelo Dubinin-Radushkevich (D-R)

Los datos experimentales de la adsorción de los fármacos sobre los residuos y el carbón se ajustaron al modelo D-R. Los parámetros resultantes de este ajuste están recogidos en la Tabla 5.21.

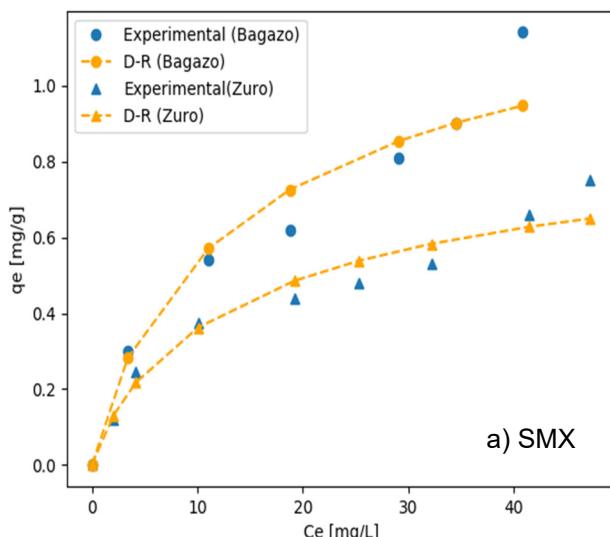
Los valores de la energía de adsorción media (E) del modelo de Dubinin–Radushkevich (D–R) permite diferenciar si la adsorción es química o física. Los valores de E para la adsorción de los fármacos sobre bagazo y zuro son menores a 8 KJ/mol indicando una adsorción física (Liao et al. 2013; Yu et al. 2016), lo que concuerda con la adsorción en múltiples capas, ya que la naturaleza de las fuerzas que componen una multicapa es física (Anthony 1985). Los valores de E sobre los residuos disminuyen con el aumento de la temperatura, lo que indica una disminución de la adsorción con el aumento de la temperatura.

La Figura 5.52 muestra los datos experimentales y el ajuste correspondiente al modelo de D-R a la temperatura de 20 °C para los tres fármacos sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz. La Figura 5.53 muestra el ajuste al modelo de los datos experimentales de la adsorción sobre carbón activo. Los valores de la capacidad máxima (q_d) calculadas por este modelo son similares a los que han calculado por el modelo de Langmuir.

Tabla 5.21 Parámetros del modelo de D-R de la adsorción de SMX, CPX y DCF usando bagazo, zuro y carbón V-plus

	Parámetros	SMX			CPX			DCF		
		Temperatura °C			Temperatura °C			Temperatura °C		
		20	30	40	20	30	40	20	30	40
Bagazo	q_d (mg/g)	1.30	1.10	0.89	18.8	16.4	10.40	1.57	1.41	1.15
	K_{ad} (mol ² /kJ ²)	0.0130	0.0126	0.0107	0.016	0.013	0.011	0.011	0.012	0.012
	E (kJ/mol)	6.82	6.29	6.13	6.56	6.36	6.28	6.56	6.45	6.36
	r	0.96	0.97	0.93	0.97	0.96	0.95	0.92	0.91	0.90
	MPSD	1.38	3.32	4.61	6.60	6.04	6.48	3.38	1.72	2.86
Zuro	Parámetros	SMX			CPX			DCF		
		Temperatura °C			Temperatura °C			Temperatura °C		
		20	30	40	20	30	40	20	30	40
	q_d (mg/g)	0.86	0.80	0.63	24.77	22.18	15.87	1.24	1.22	1.03
	K_{ad} (mol ² /kJ ²)	0.0136	0.130	0.132	0.153	0.164	0.177	0.0103	0.0118	0.0115
Carbón V-Plus	Parámetros	SMX			CPX			DCF		
		Temperatura °C			Temperatura °C			Temperatura °C		
		20	30	40	20	30	40	20	30	40
	q_d (mg/g)	0.010	0.011	0.013	0.005	0.064	0.081	0.013	0.014	0.015
	K_{ad} (mol ² /kJ ²)	60.1	81.0	96.7	81.65	97.11	98.12	63.61	76.15	96.91
	E (kJ/mol)	8.03	8.57	8.65	9.15	9.85	10.36	7.73	7.97	8.01
	r	0.88	0.01	0.96	0.96	0.96	0.97	0.93	0.94	0.98
	MPSD	6.14	6.47	4.42	7.28	7.21	7.10	5.07	5.75	4.35

Para la adsorción sobre carbón activo, los valores de E son cercanos a 8 (algunos mayores y otros menores) lo que indica que la adsorción no es solo física. Los valores de E aumentan con el incremento de la temperatura indicando que la adsorción de los fármacos aumenta con la temperatura. Los valores de capacidad de adsorción máxima calculados por el modelo D-R son mayores a los calculados por el modelo de Langmuir, debido a que los datos experimentales se ajustan mejor a Langmuir ya que los coeficientes de correlación (r) son mayores.



a) SMX

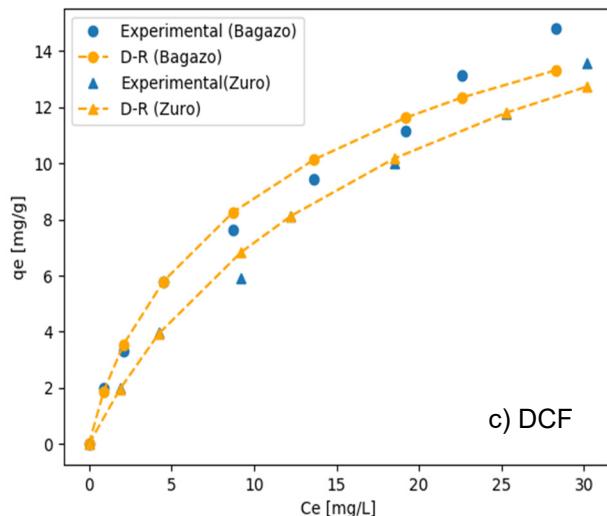
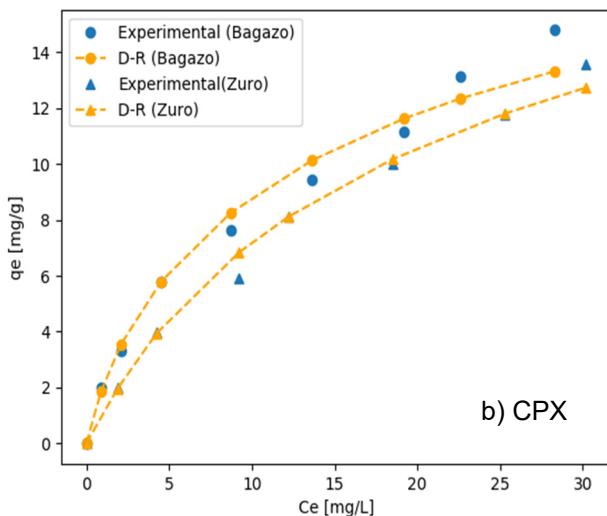


Figura 5.52 Ajuste de Isotermas de adsorción al modelo de D-R a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz a 20 °C ($\phi < 0.4$ mm, Velocidad de agitación =150 rpm, Tiempo de contacto=100 min, pH 7)

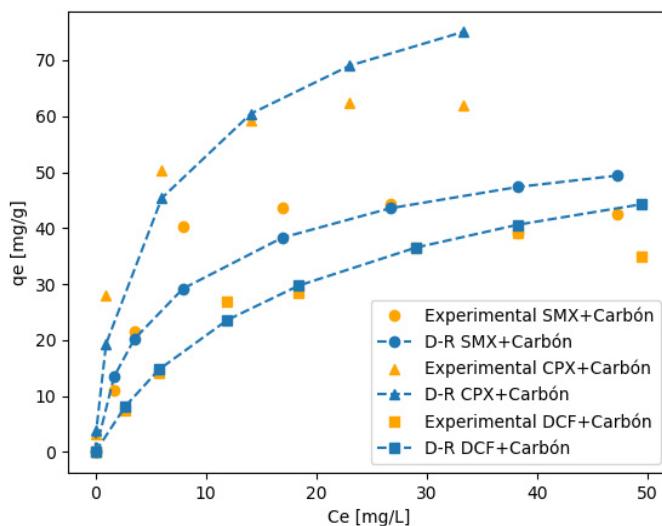


Figura 5.53 Ajuste de Isotermas de adsorción al modelo de D-R SMX, CPX y DCF sobre carbón activo a 20 °C ($\phi < 0.4$ mm, Velocidad de agitación =150 rpm, Tiempo de contacto=100 min, pH 7)

5.3 Estudio termodinámico

El estudio de los parámetros termodinámicos, como la energía libre de Gibbs (ΔG°), la entalpía de adsorción (ΔH°) y la variación de entropía (ΔS°), permitir precisar la naturaleza del proceso de adsorción y predecir la influencia de la temperatura. Los parámetros termodinámicos se muestran en la Tabla 5.22.

Tabla 5.22 Parámetros termodinámicos para bagazo, zuro y carbón V-plus

		Temperatura °C	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)
Bagazo	SMX	20	-24.29	-28.30	0.061
		30	-24.12		
		40	-24.00		
	CPX	20	-27.11	-28.35	0.010
		30	-26.83		
		40	-26.56		
	DCF	20	-24.87	-28.40	0.012
		30	-24.76		
		40	-24.22		
		Temperatura °C	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)
Zuro	SMX	20	-23.81	-21.60	0.014
		30	-23.49		
		40	-23.21		
	CPX	20	-24.12	-32.71	0.029
		30	-23.60		
		40	-23.32		
	DCF	20	-25.49	-29.25	0.013
		30	-25.28		
		40	-25.03		
		Temperatura °C	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)
Carbón V-plus	SMX	20	-24.81	38.39	0.21
		30	-27.80		
		40	-29.10		
	CPX	20	-29.14	41.31	0.21
		30	-32.84		
		40	-33.91		
	DCF	20	-23.97	-39.64	0.22
		30	-26.73		
		40	-28.31		

Los valores negativos de ΔG° indica que el proceso es favorable y espontáneo para los tres adsorbentes. Los valores absolutos de ΔG° en la adsorción de los fármacos sobre los dos residuos son semejantes, lo que indica la poca influencia de la temperatura, sin embargo, su tendencia a disminuir con el aumento de temperatura demuestra una mayor capacidad de adsorción de los fármacos sobre los residuos a bajas temperaturas (Lin et al.2016).

Este comportamiento del proceso termodinámico con biomasas ha sido evidenciado en otros trabajos (Antunes et al. 2012; Baccar et al. 2010; Imessaoudene et al. 2015; Martín 2008; Paska et al. 2014), y específicamente en el uso de bagazo de caña de azúcar para remover colorantes (Tahir et al. 2016).

Los valores de ΔG° en la adsorción sobre el carbón activo tienden a aumentar con la temperatura, evidenciando así un aumento de la capacidad de adsorción con la temperatura. Varios trabajos evidencian el mismo comportamiento para la adsorción de fármacos sobre carbonos activos (De Franco et al. 2018; Tonucci et al. 2015) y otros contaminantes.

Los valores ΔH° negativos que se obtiene para la adsorción de los fármacos sobre los residuos, sugieren un proceso exotérmico, mientras que los valores ΔH° positivo para el carbón activo indica que el proceso es endotérmico. Los límites entre la adsorción física y la química son variables. Algunos autores sugieren que la entalpía de adsorción para la fisisorción es inferior a 40 kJ/mol (Antunes et al. 2012; Tonucci et al. 2015), mientras que otros afirman que el valor de ΔH° sería menor a 50

kJ/mol (Worch 2012). En cualquier caso, la adsorción del sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre los residuos con valores de menores a 40 KJ/mol tiene una naturaleza física, siendo las principales interacciones sugeridas las interacciones electrostáticas, de enlace de hidrógeno e interacciones dipolo-dipolo. El valor de ΔH° para la adsorción de los tres fármacos sobre el carbón activo están cercano al límite de los 40 KJ/mol, lo que sugiere que el proceso puede ser simultáneamente fisisorción y quimisorción.

Los valores positivos de ΔS° sugieren la afinidad de los adsorbatos con los adsorbentes (Suresh et al. 2011).

5.4 Análisis comparativo de los tres adsorbentes

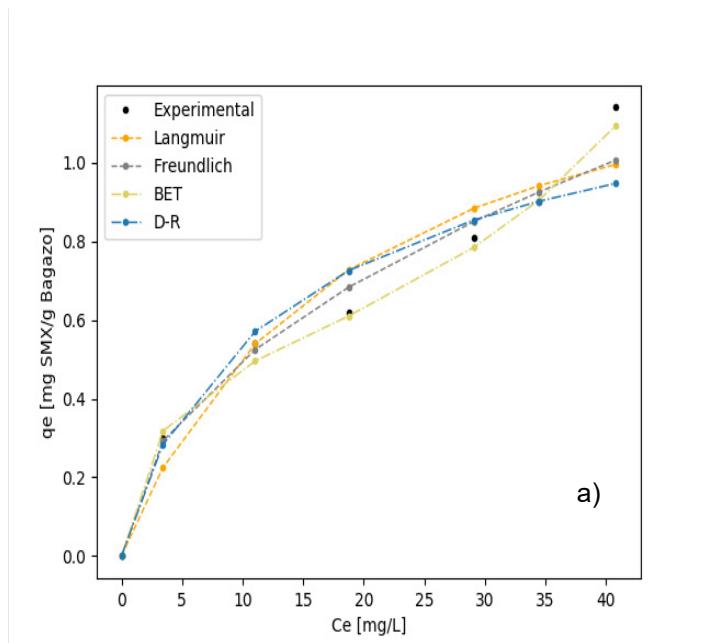
Como se indica en el capítulo 4 la mayor diferencia entre los residuos y el carbón activo son:

- La mayor superficie específica del carbón ($634 \text{ m}^2/\text{g}$) frente a las del bagazo ($2,55 \text{ m}^2/\text{g}$) y zuro ($1.22 \text{ m}^2/\text{g}$).
- La naturaleza microporosa del carbón y mesoporosa de los residuos.

El tipo de isoterma obtenida para los residuos son del tipo II y para el carbón tipo I, ambas isothermas favorables, sugiriendo el primer caso una adsorción en multicapas y para el carbón una monocapa; por lo tanto, los datos experimentales del equilibrio se ajustan mejor al modelo de BET

para los residuos y los del carbón al modelo de Langmuir. Las Figura 5.54, 5.55 y 5.56 muestran los ajustes a los modelos.

Es bien conocido que, en un proceso de adsorción, existe una relación entre la cantidad adsorbida, el área específica y la microporosidad, de forma que materiales con mayor área específica y número de microporosos alcanzan mayores capacidades de adsorción, por que lógicamente las capacidades de adsorción alcanzadas por el carbón son mayores que para los residuos.



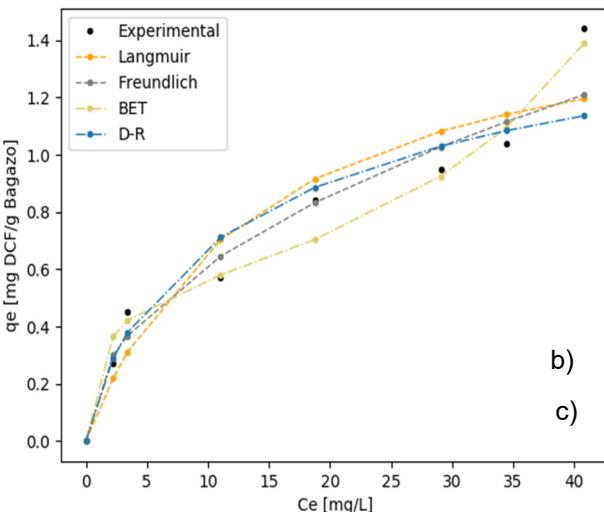
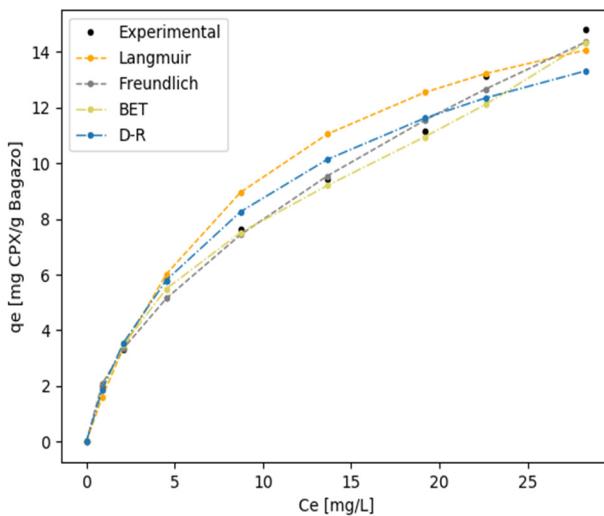
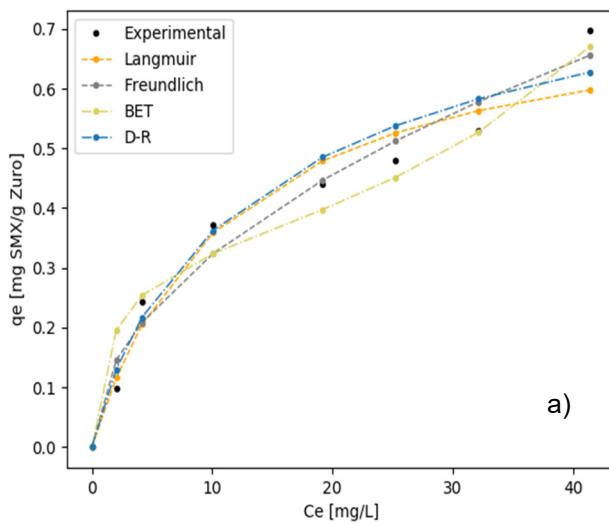
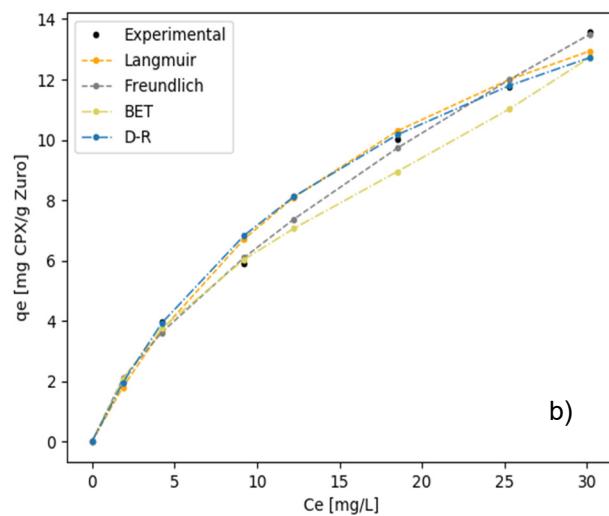


Figura 5.54 Ajuste de Isotermas de adsorción de los fármacos a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre bagazo de caña de azúcar a 20 °C ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $\text{pH} = 7$, Velocidad de agitación = 150 rpm)



a)



b)

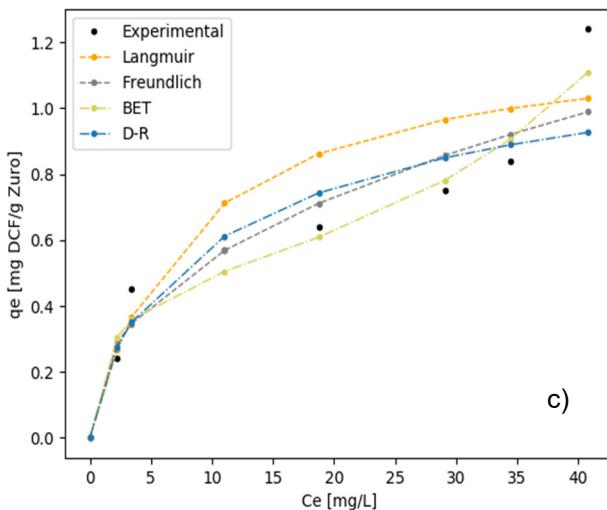
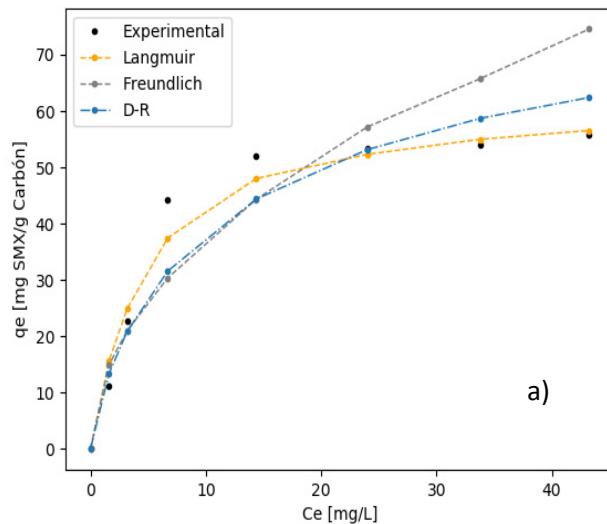
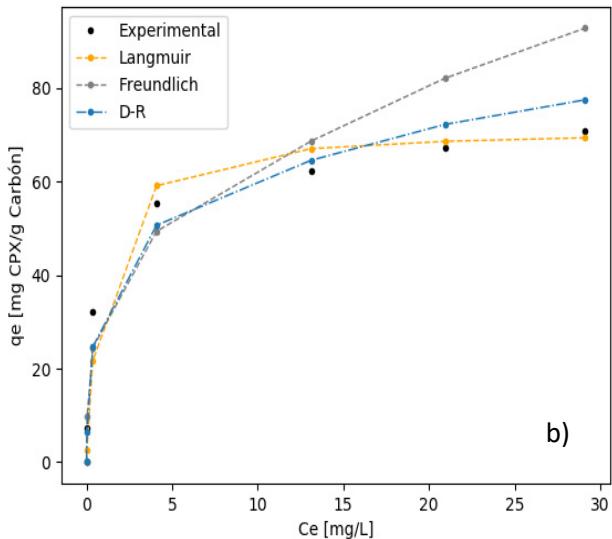
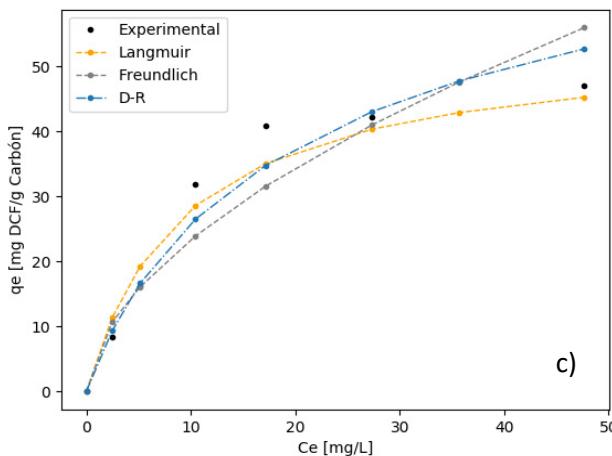


Figura 5.55 Ajuste de Isotermas de adsorción de los fármacos a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre zuro de maíz a 20 °C ($T = 30^\circ\text{C}$, $\phi < 0.4 \text{ mm}$, $\text{pH} = 7$, Velocidad de agitación = 150 rpm)





b)



c)

Figura 5.56 Ajuste de Isotermas de adsorción de los fármacos a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre Carbón V-plus a 20 °C ($T = 30^\circ\text{C}$, $\phi < 0.4 \text{ mm}$, $pH = 7$, Velocidad de agitación = 150 rpm)

La capacidad de adsorción del carbón activo V-plus usado en este trabajo, es menor de la que se alcanza con otros carbonos activos, por ejemplo, Carabineiro et al. (2011) alcanzan una capacidad de adsorción de 280 mg/g en un proceso en discontinuo con una solución de CPX de 20 mg/L a 25°C y pH 5, usando un carbón activo de $S_{BET} = 786 \text{ m}^2/\text{g}$ y $705 \text{ m}^2/\text{g}$ de superficie externa, que representa un 90 % de S_{BET} y un volumen de poros de $0.051 \text{ cm}^3/\text{g}$, lo que indica que es un carbón mesoporoso. El carbón V-plus usado en este trabajo es microporoso, tiene un $S_{BET} = 643.97 \text{ m}^2/\text{g}$, con volumen de microporos de 80% de su volumen total y una superficie externa del 6% de S_{BET} , y alcanza una capacidad de 71 mg/g. Por otra parte, también se sabe que en una isoterma de tipo I, el límite de adsorción se rige por los microporos accesibles al adsorbato (Thommes et al. 2015).

La literatura hace referencia a que el diámetro del poro debe ser entre 1.3 y 1.8 veces mayor al diámetro del adsorbato (Li et al. 2002). En este caso, el tamaño de las moléculas de SMX, CPX y DCF son de 1.03, 0.85 y 0.97 nm respectivamente, por lo que no pueden acceder a la mayoría de los poros del carbón V-plus cuyo tamaño promedio es de 0.6 nm. Esto confirma que la capacidad de adsorción depende en gran parte del tamaño y la accesibilidad de los poros (Varga et al. 2019). Los microporos de carbón, en este caso, pueden estar reduciendo la adsorción de los fármacos. La necesidad de materiales mesoporos con altos porcentajes de superficie externa para adsorber fármacos como la ciprofloxacina, sulfametoxazol y el diclofenaco es consistente con otras investigaciones (Álvarez et al. 2015; Çalışkan y Göktürk 2010; Peng et al. 2016; Sotelo et al. 2014; Sun et al. 2013; Tonucci et al. 2015).

Las cavidades y los poros grandes que presentan los residuos permiten un fácil acceso a las moléculas de fármacos, eso hace que puedan interactuar fácilmente con la superficie mediante fuerzas dispersivas (Carabineiro et al. 2012).

La Figura 5.57 muestra la capacidad de adsorción normalizada por la S_{BET} de los tres adsorbentes estudiados. Se puede ver que los residuos tienen un mejor desempeño, ya que adsorbe más fármaco por unidad de área.

Los porcentajes de eliminación alcanzados con los residuos y el carbón activo son similares, (aunque las dosis de adsorbente sean diferentes), lo que se puede apreciar en la Figura 5.58. El carbón tiene una S_{BET} 250 veces mayor que el bagazo y logra el mismo porcentaje de eliminación de CPX (78%) con una dosis de bagazo 10 veces menor. Para el sulfametoxazol y diclofenaco la dosis de bagazo necesaria para alcanzar un porcentaje de eliminación similar es 60 veces mayor. El zuro de maíz necesita dosis más altas.

La mayor adsorción de la ciprofloxacina sobre los residuos se debe a que el flúor presente en su molécula, al ser muy electronegativo, ayuda a la formación de enlaces de hidrógeno y las atracciones dipolo (Li et al. 2015).

Por otra parte, y como se observa en la Figura 5.59 los resultados demuestran que el bagazo tiene mayor capacidad de adsorción que el zuro, por ejemplo, el bagazo alcanza una capacidad de adsorción de sulfametoxazol de 0.5 mg/g y el zuro 0.35 mg/g con 20 g/L de cada residuo y una solución de fármaco de concentración inicial de 20 mg/L.

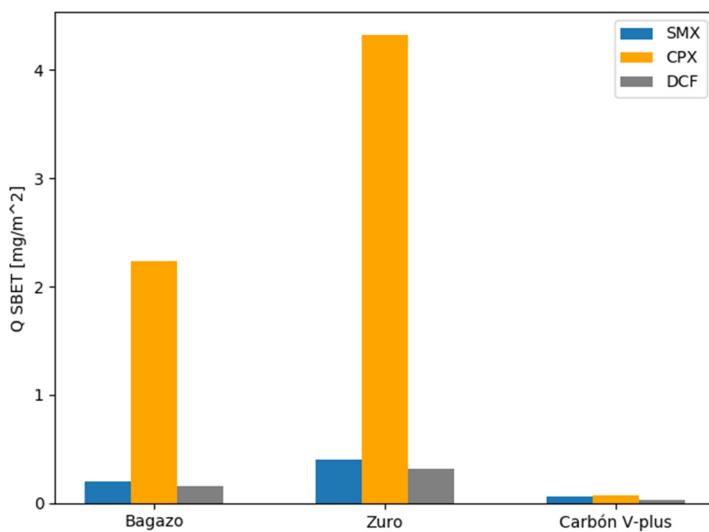
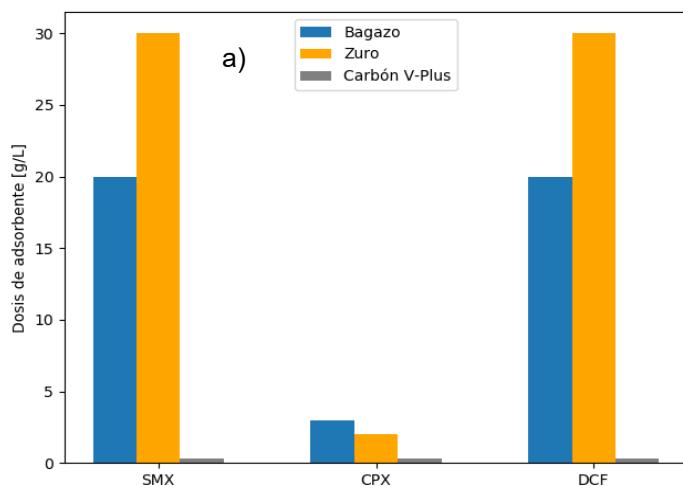


Figura 5.57 Capacidad de adsorción normalizada por S_{BET} (mg/m^2)



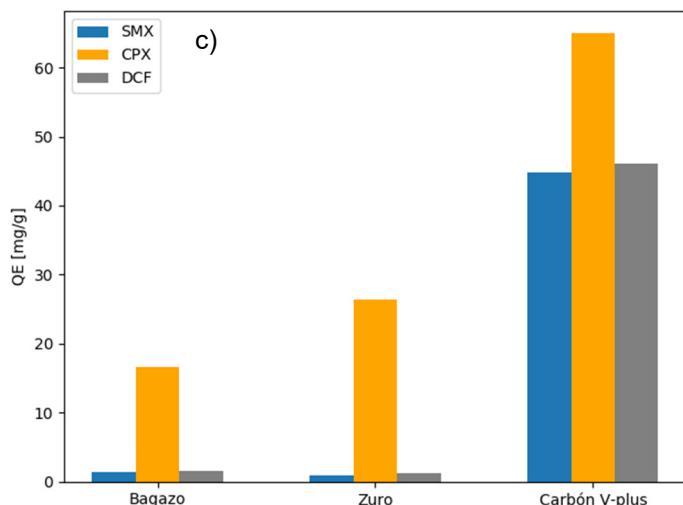
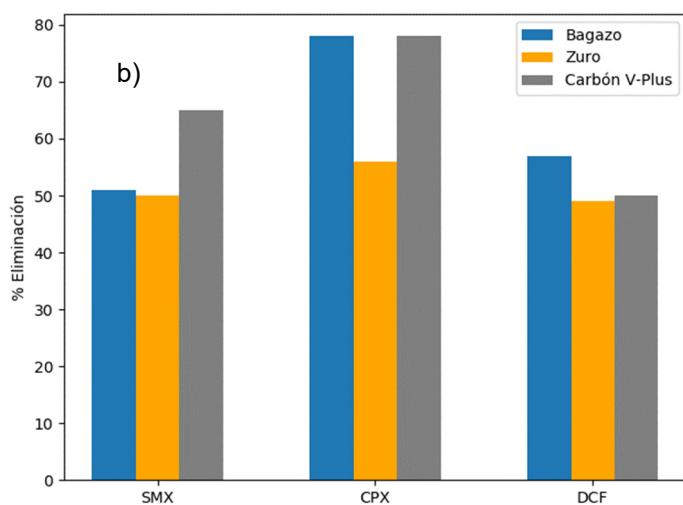


Figura 5.58 a) Dosis de adsorbente de cada fármaco para obtener el máximo porcentaje de eliminación. **b)** Porcentaje eliminado con cada adsorbente **c)** Capacidad máxima de adsorción

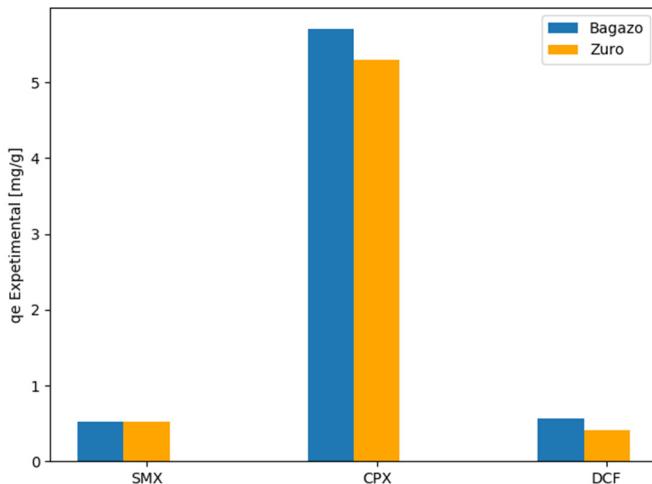


Figura 5.59 Capacidad de adsorción de los residuos: bagazo de caña y zuro. ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $\text{pH} = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm)

Esto puede deberse:

- A la mayor superficie específica S_{BET} que tiene el bagazo.
- El mayor contenido de lignina del bagazo, este contiene 19.2 % de lignina frente al 10.8 % del zuro. Según varios trabajos, la lignina presenta propiedades adsorbentes (Abdolali et al. 2014; Carrier et al. 2013; Suhas et al. 2007). Sin embargo, la relación de entre las propiedades adsorbentes y el contenido de lignina no se ha cuantificado.

En los últimos años varios materiales adsorbentes han sido propuestos para adsorber fármacos en agua. Los resultados obtenidos muestran que el zuro y especialmente el bagazo son capaces de alcanzar capacidad de adsorción parecidas a la obtenidas con otros materiales. Las capacidades de adsorción de algunos materiales se presentan en la Tabla 5.23. Esto permite concluir que bagazo y el zuro tienen una capacidad de adsorción igual o mayor que otros materiales adsorbentes preparados, como carbones o nanomateriales, sobre todo en la adsorción de la ciprofloxacina.

5.5 Efecto del cambio de matriz

Este estudio se realiza con el fin de evaluar si la capacidad de adsorción de los materiales utilizados es diferente en función del medio acuoso (matriz) en el que se encuentran disueltos los fármacos objeto de estudio.

En concreto se utiliza un efluente de depuradora urbana, en el que existe presencia de otros contaminantes orgánicos, que pudieran originar efectos de competencia. En la bibliografía consultada, muy pocos trabajos informan sobre los resultados de la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes estudiados sobre aguas reales (Silva et al. 2018).

Tabla 5.23 Capacidad de adsorción de CPX, SMX y DCF de varios materiales adsorbentes

Fármaco	Adsorbente	q_m (mg/g)	Referencia
CPX	Cenizas de carbón modificadas	1.43	(Zhang et al. 2011)
	Aerogel	4.23	(Fei et al. 2016)
	Schorl (turmalina negra)	8.54	(Yin et al. 2018)
	Hidrogel de alginato de sodio	8.66	(Fei et al. 2016)
	Alginato de calcio	15.57	(Wu et al. 2013)
	Bagazo de caña de azúcar	16.61	Este trabajo
	Enteromorpha prolifera	21.7	(Wu et al. 2015)
	Zuro de maíz	26.31	Este trabajo
	Alginato de calcio con óxido de gafeno	28.59	(Wu et al. 2013)
SMX	Cáscara de nuez	0.59	(Teixeira et al. 2012)
	Zuro de maíz	0.85	Este trabajo
	Bagazo de caña de azúcar	1.45	Este trabajo
DCF	Cáscara de cacao	0.47	(de Luna et al. 2017)
	Zuro de maíz	1.23	Este trabajo
	Bagazo de caña de azúcar	1.61	Este trabajo
	Bagazode uva	18.74	(Antunes et al. 2012)
	Zeolita	29.00	(Bhadra et al. 2016)
	Carbón activo	36.23	(De Franco et al. 2018)

5.5.1 Características del agua de la depuradora

Para este estudio se usa el efluente de la depuradora del Ucubamba de la ciudad de Cuenca, Ecuador. La Tabla 5.24 muestra los datos de la caracterización del agua utilizada en el estudio; algunos de los parámetros medidos son comparables con los hallados por Coimbra et al. (2016) en una planta de tratamiento de León en España.

5.5.2 Efecto en el porcentaje de eliminación y de la capacidad de adsorción

Se evalúa la variación en el comportamiento de la adsorción de los fármacos con el cambio de matriz. Para ello, se analiza la variación del porcentaje de eliminación y cantidad adsorbida (q_e) en agua residual bajo las mismas condiciones usadas en agua ultra pura sobre bagazo, zuro y carbón respectivamente ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $\text{pH} = 6$, Velocidad de agitación =150 rpm, Tiempo = 120 min) y cuyos resultados se muestran en el apartado 5.1.1.

En primer lugar, se evalúa la capacidad de adsorción usando la misma dosis de adsorbentes usadas en los experimentos realizados sobre agua ultra pura. La Tablas 5.25 presenta los datos obtenidos en la adsorción de los fármacos sobre bagazo de caña de azúcar.

Tabla 5.24 Resultados de caracterización del agua residual tratada utilizada y límites máximos permisibles de descarga en Ecuador

Parámetro	Unidades	Medida	Límite máximo permisible
Carbono orgánico disuelto	mg/L	17.6	-----
Conductividad	(μ Scm $^{-1}$)	465	-
DBO₅	mg/L	21	100
DBO₅ Soluble	mg/L	9	-
DQO	mg/L	118	200
DQO Soluble	mg/L	48	-----
Sólidos Sedimentables	mg/L	0.8	-----
Sólidos Susp. Totales	mg/L	33	130
Sólidos Susp. Volátiles	mg/L	31	-----
Sólidos Totales	mg/L	322	1600
Coliformes Totales	NMP/100ml	33,000.00	2000
Fosforo Total	mg/L	1.52	10
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	10.7	30
pH		6.77	6 – 9
Sulfatos	mg/L	19.13	1000
Sulfuros	mg/L	0.1	0.5
S. solubles al Hexano	mg/L	3.9	30
Al	μ g/L	122.6	5000
Fe	μ g/L	304.98	10000
Mn	μ g/L	74.98	2000
As	μ g/L	30	100
Ba	μ g/L	22	2000
B	μ g/L	51	2000
Cd	μ g/L	10	20
Cu	μ g/L	10	1000
Co	μ g/L	10	500
Sn	μ g/L	300	500
Ni	μ g/L	50	2000
Ag	μ g/L	5	100
Pb	μ g/L	50	200
Se	μ g/L	200	100

Tabla 5.25 Comparación de los porcentajes de eliminación y capacidad de adsorción de fármacos en función de la dosis de bagazo en agua residual y ultrapura

Matriz	Fármaco	Dosis de adsorbente (g/L)	q_e (mg/g)	% eliminación
Agua residual	SMX	20	0.33	32
		30	0.47	47
	CPX	3	3.33	50
		5	2.09	52
	DCF	20	0.35	35
		30	0.29	44
Agua ultrapura	SMX	20	0.52	51
	CPX	3	5.75	78
	DCF	20	0.57	57

Usando la misma dosis de bagazo, el porcentaje de remoción del sulfametoxazol disminuye de 51 al 32 %, aproximadamente un 38 %, disminuyendo en igual proporción la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente. La adsorción de ciprofloxacina disminuye 36 %, mientras que la adsorción del diclofenaco lo hace en 39 %; esto se puede apreciar en la Figura 5.60. Aumentando la dosis de bagazo en un 50 %, se logra aumentar el porcentaje de sulfametoxazol y diclofenaco eliminado, pero un aumento mayor en la dosis no logra mejorar el porcentaje de eliminación. Para la ciprofloxacina, un aumento de la dosis de 3 a 5 g/L no mejora significativamente el porcentaje de fármaco eliminado.

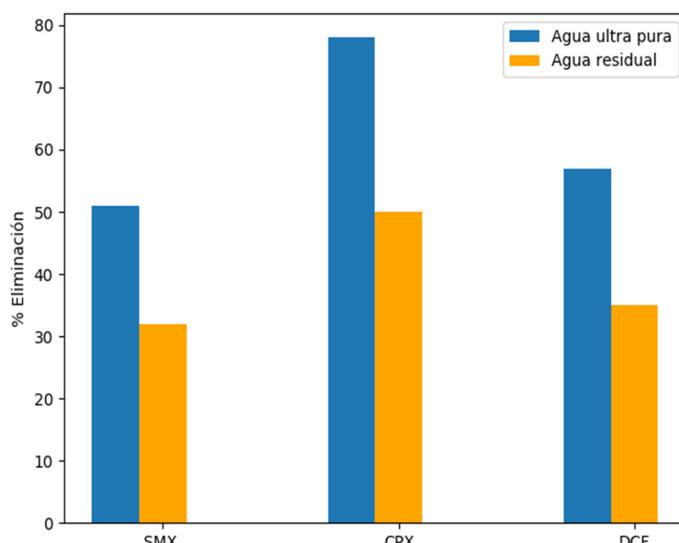


Figura 5.60 Variación de porcentaje de eliminación de la adsorción de fármacos en agua ultrapura y agua residual sobre bagazo

La Tabla 5.26 muestra los resultados obtenidos sobre zuro. En este caso, la cantidad de fármaco adsorbida de sulfametoxazol en el agua residual

es 50% menos que el valor alcanzado en agua ultra pura, 25 % menos para la ciprofloxacina y 42 % menos en el diclofenaco, esta disminución puede verse en la Figura 5.61. Al aumentar las dosis de zuro en un 50 %, al igual que sucede para el bagazo, se logra aumentar el porcentaje eliminado, sin embargo, un aumento mayor no mejora significativamente la eliminación. Además, a dosis mayores a 40 g/L, la alta cantidad de sólido necesaria no permiten la dispersión adecuada de este en el líquido

Tabla 5.26 Comparación de los porcentajes de eliminación y capacidad de adsorción de fármacos en función de la dosis de zuro agua residual y ultrapura

Matriz	Fármaco	Dosis de adsorbente (g/L)	q_e (mg/g)	% eliminación
Agua residual	SMX	30	0.17	25
		40	0.18	36
	CPX	2	4.09	38
		5	1.86	43
	DCF	25	0.23	28
		40	0.18	36
	SMX	30	0.35	45
	CPX	2	5.30	50
	DCF	25	0.41	49

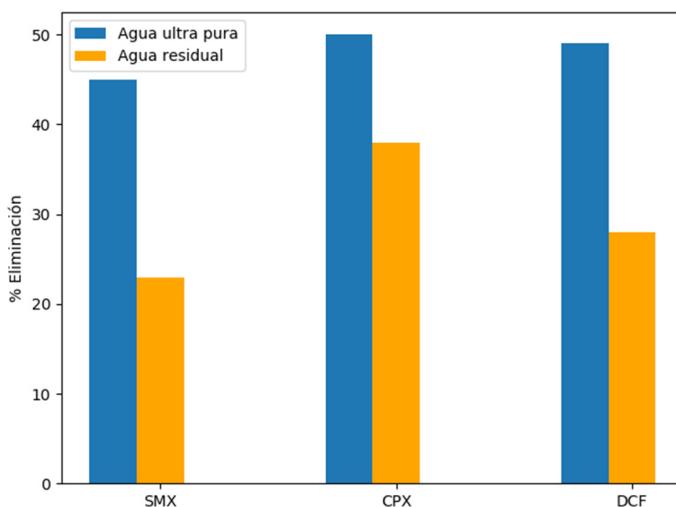


Figura 5.61 Variación de porcentaje de eliminación de la adsorción de fármacos en agua ultrapura y agua residual sobre zuro

La adsorción de los fármacos usando carbón activo también se ve afectada con el cambio de la matriz, tal y como se aprecia en la Tabla 5.27 y Figura 5.62. La disminución en el porcentaje de eliminación es de un 40% para el sulfametoxazol y diclofenaco y un 38 % para la ciprofloxacina. Un aumento alrededor del 100% en la dosis de carbón logra obtener el mismo porcentaje de adsorción lograda en agua ultra pura.

Los experimentos de adsorción realizados con agua residual dan como resultado, en todos los casos, una disminución de la cantidad de fármaco adsorbido, lo que concuerda con Shimabuku et al. (2016) quienes afirman que la cantidad de adsorbente requerido para eliminar sulfametoxazol de aguas residuales enriquecidas con el fármaco puede ser al menos cuatro veces lo necesario para el fármaco en agua ultra pura. Los mismos autores sugieren que la presencia de materia orgánica disminuye la

capacidad de adsorción, debido probablemente a que esta compite con los sitios activos del adsorbente y al ensuciamiento del adsorbente bloqueando los poros. Además, la presencia en el agua residual de compuestos inorgánicos puede influir que las mediciones analíticas de los fármacos (Poulin et al. 2013).

Tabla 5.27 Comparación de los porcentajes de eliminación y capacidad de adsorción de fármacos en función de la dosis de carbón V-plus en agua residual y ultra pura

Matriz	Fármaco	Dosis de adsorbente (g/L)	q_e (mg/g)	% eliminación
Agua residual	SMX	0.3	26.0	39
		0.65	19.7	64
	CPX	0.3	32.6	49
		0.7	21.4	75
	DCF	0.3	20.3	30
		0.65	14.3	47
Agua ultrapura	SMX	0.3	43.3	65
	CPX	0.3	51.1	78
	DCF	0.3	24.0	50

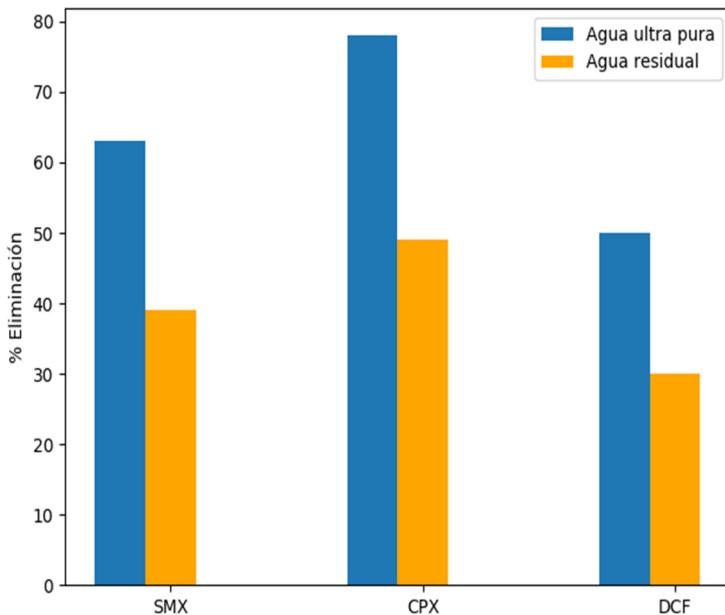


Figura 5.62 Variación de porcentaje de eliminación de la adsorción de fármacos en agua ultra pura y agua residual sobre carbón V-plus

La absorbancia a la longitud de onda de 254 nm (UV_{254}) es un indicativo de la presencia de compuestos aromáticos e insaturados en las aguas residuales, por lo que la disminución de este valor se ha utilizado para determinar la eliminación de material orgánica en el proceso de adsorción (Altmann et al. 2014; Gimeno et al. 2016). La Tabla 5.28 muestra los valores de UV_{254} inicial y luego de poner en contacto cada una de las dosis de adsorbente con el agua residual no dopada con fármacos bajo condiciones de: 30°C, pH=7, 150 rpm, 100 min.

Tabla 5.28 Variación de los valores de carbono medido mediante UVA₂₅₄

Adsorbente	Dosis de adsorbente (g/L)	UV ₂₅₄ inicial (absorbancia)	UV ₂₅₄ final (absorbancia)
Bagazo	3	0.215	0.201
	20	0.215	0.189
	30	0.215	0.177
Zuro	2	0.207	0.207
	20	0.207	0.226
	30	0.207	0.239
Carbón V-plus	0.3	0.215	0.124

El carbón activo disminuye en un 42 % el valor de carbón medido como UV₂₅₄, valor consistente con lo encontrado por Altmann et al. (2014), lo que indica que los compuestos aromáticos que influyen principalmente en el valor de UV₂₅₄ se adsorben favorablemente sobre el PAC. El bagazo disminuye entre 6 y 17 % el valor de UV₂₅₄ en función de la dosis utilizada, mientras el zuro lo aumenta. La nula disminución del valor de la materia orgánica medida como UV₂₅₄ para el zuro de maíz se debe al aporte de material orgánica soluble del residuo.

La Tabla 5.29 muestra los valores de adsorción de material orgánica UV₂₅₄ en presencia de los fármacos. Se observa la misma tendencia en la disminución del valor de UV₂₅₄ que la obtenida sin fármacos.

Tabla 5.29 La valores de UV₂₅₄ en aguas residuales en presencia de compuestos farmacéuticos a 20°C, pH = 7

Sistema	Dosis de adsorbente (g/L)	UV ₂₅₄ inicial (absorbancia)	UV ₂₅₄ final (absorbancia)	% de adsorción de materia orgánica
SMX - bagazo	20	0.212	0.176	17
CPX - bagazo	3	0.207	0.201	3
DCF - bagazo	20	0.215	0.192	10
SMX - zuro	30	0.210	0.239	-14
CPX - zuro	2	0.210	0.214	-2
DCF - zuro	25	0.208	0.228	-10
SMX - carbón	0.3	0.210	0.123	41
CPX - carbón	0.3	0.215	0.145	32
DCF - carbón	0.3	0.212	0.133	37

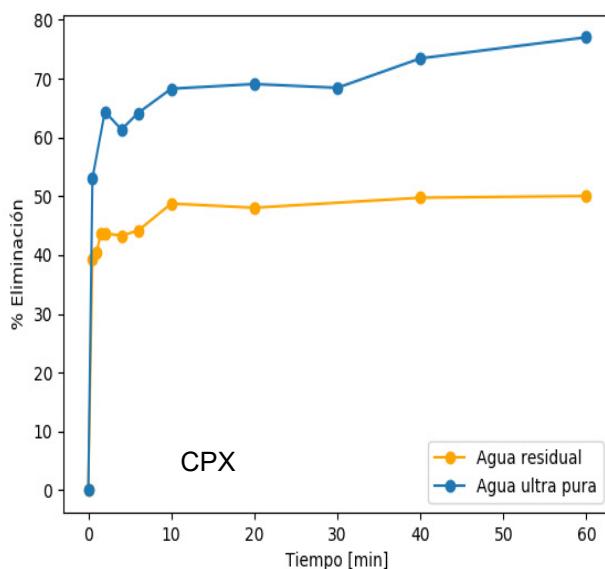
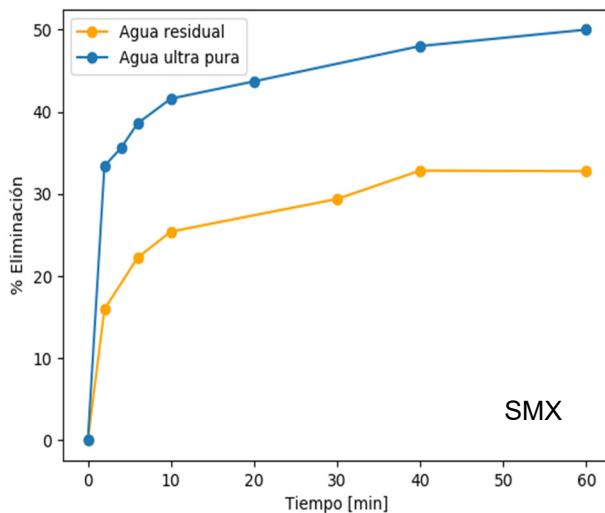
Por otra parte, recientes investigaciones explican que la presencia de metales no tiene influencia en la disminución de la cantidad de fármaco adsorbida. (Li et al. 2020) muestran que la adsorción del sulfametoxazol sobre un bio-carbón mejora en presencia de Cu (II), la capacidad de adsorción del sulfametoxazol aumenta y asegura que se debe a que el cobre actúa como sitio activo para la adsorción del fármaco. Tao et al. (2019) afirman también que la adsorción del sulfametoxazol se ve favorecida por la presencia de cadmio. Sun et al. (2013) muestran un aumento en la adsorción de ciprofloxacina en presencia de Ni (II) que se debe a la formación de complejos Ni-CPX que tienen mayor afinidad con el adsorbente.

5.5.3 Efecto en la cinética

El efecto del cambio de matriz en el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio y la velocidad de adsorción se evalúa con una solución dopada de 20 mg/L de cada fármaco, mientras se mantienen constantes el resto de las condiciones experimentales estudiadas en agua ultra pura. Las dosis de adsorbente utilizadas son también las mismas empleadas para el agua ultra pura.

Como se observa en las Figuras 5.63, 5.64 y 5.65, el porcentaje de eliminación disminuye tal como se ha indicado, sin embargo, el tiempo necesario para el equilibrio no sufre cambios para la adsorción sobre los residuos. El equilibrio en la adsorción de fármacos en agua ultra pura y

agua residual sobre el bagazo de caña y zuro es de 60 min. El equilibrio para el carbón se mantiene en 100 min.



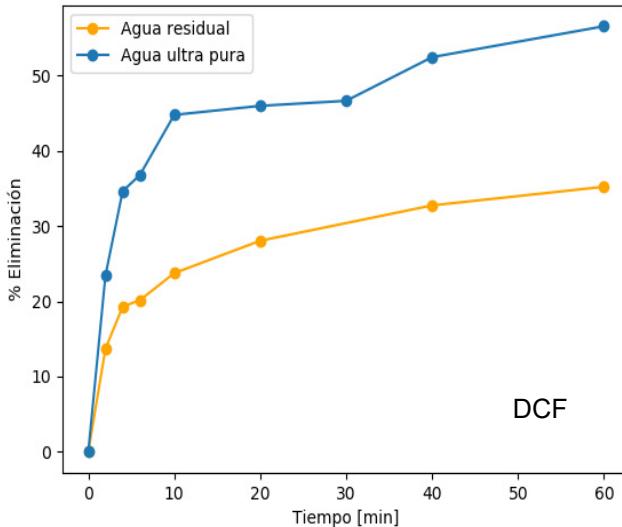
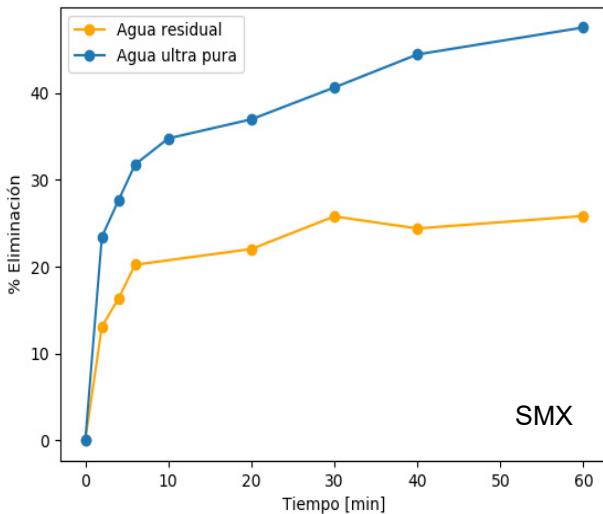


Figura 5.63 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de fármacos en agua residual sobre bagazo ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $pH = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm)



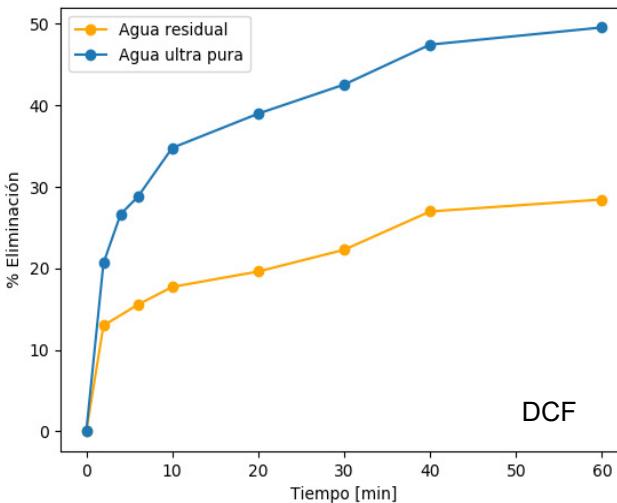
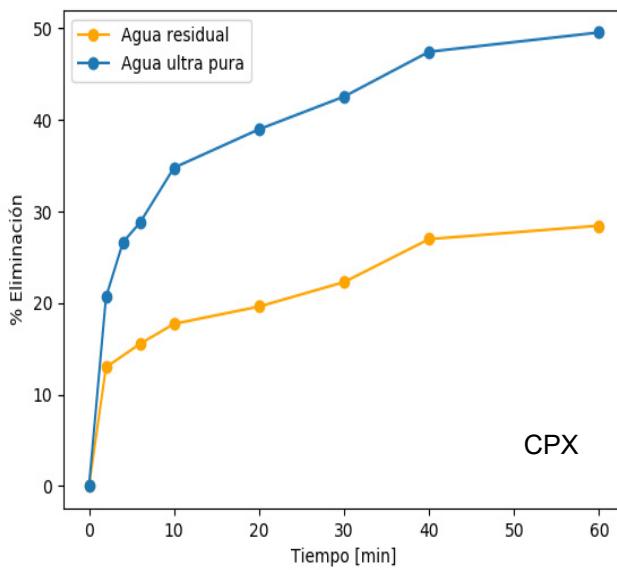
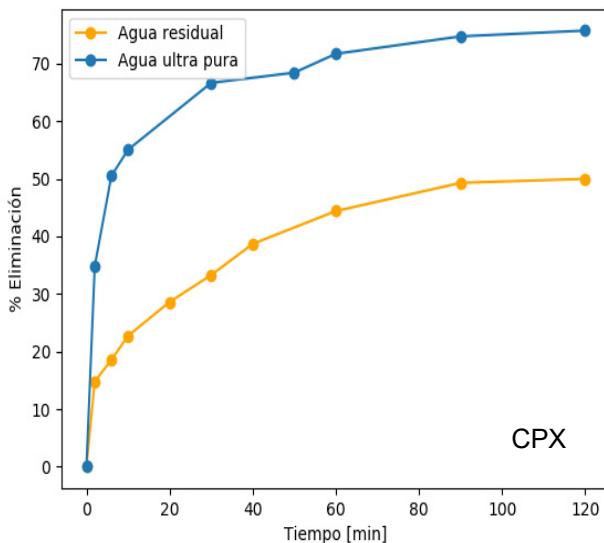
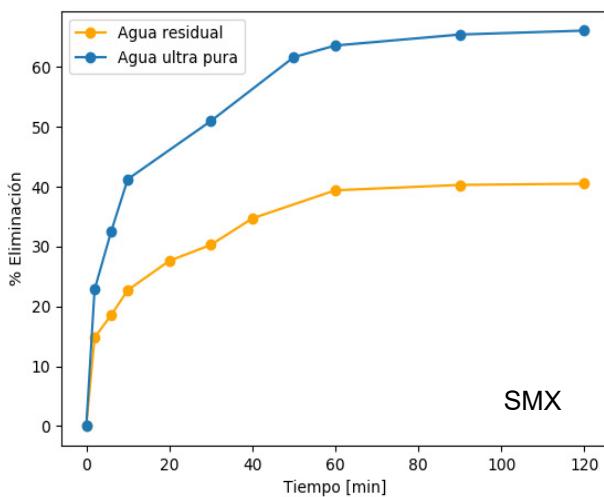


Figura 5.64 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de fármacos en agua residual sobre zuro ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $\text{pH} = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm).



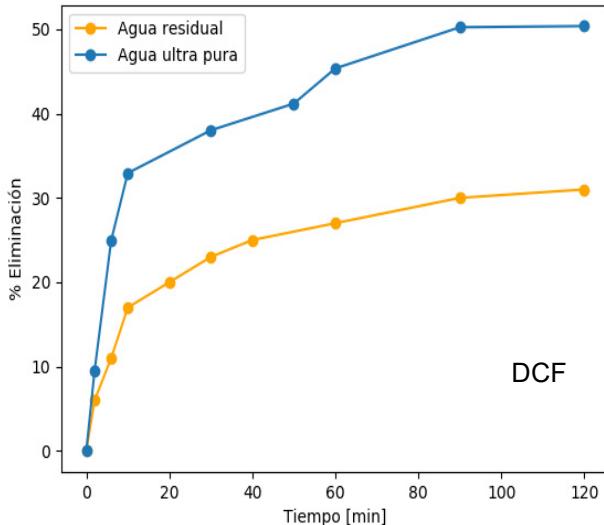
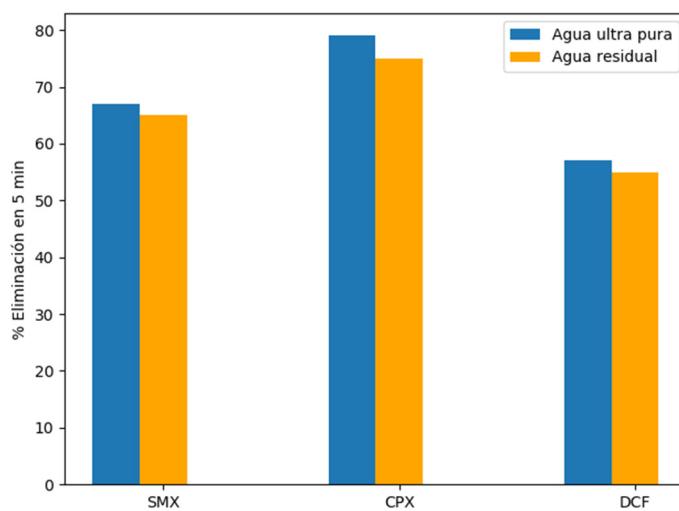
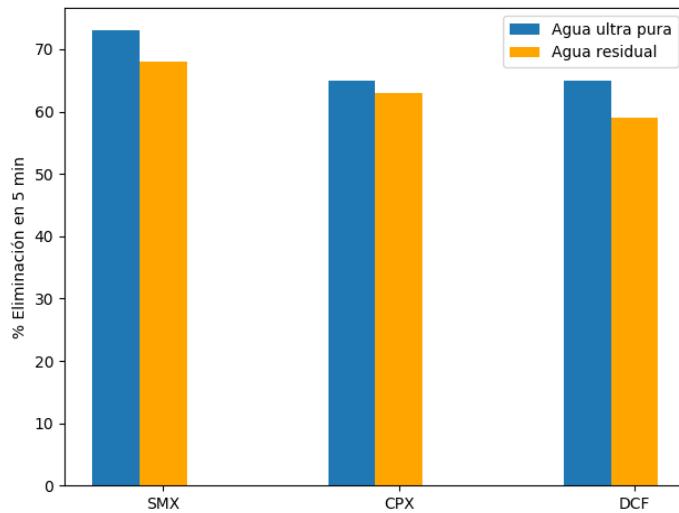


Figura 5.65 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de fármacos en agua residual sobre carbón V-plus ($T = 30^\circ\text{C}$, $\phi < 0.4 \text{ mm}$, $\text{pH} = 6$, Velocidad de agitación = 150 rpm)

La velocidad de adsorción y la cantidad de fármaco adsorbido en los primeros 5 min permanece casi constante, como se puede apreciar en la Figura 5.66. Esto concuerda con lo expuesto por Coimbra et al. (2016) usando carbonos activos para la adsorción de diclofenaco.



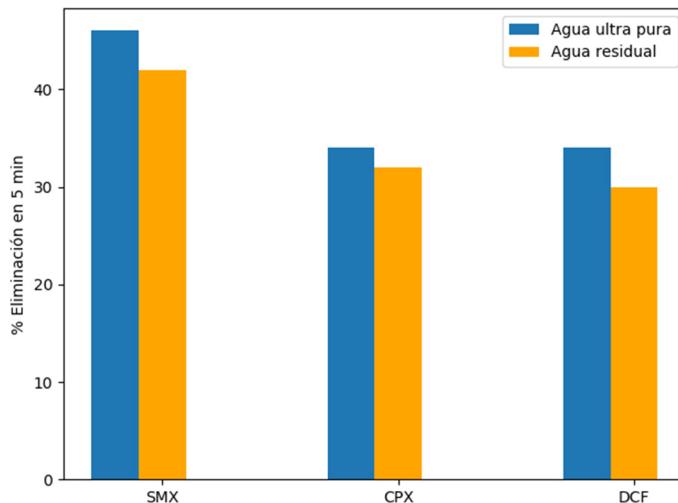
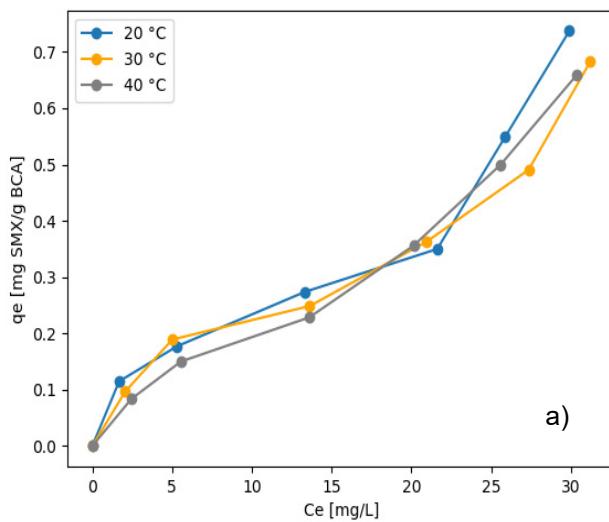


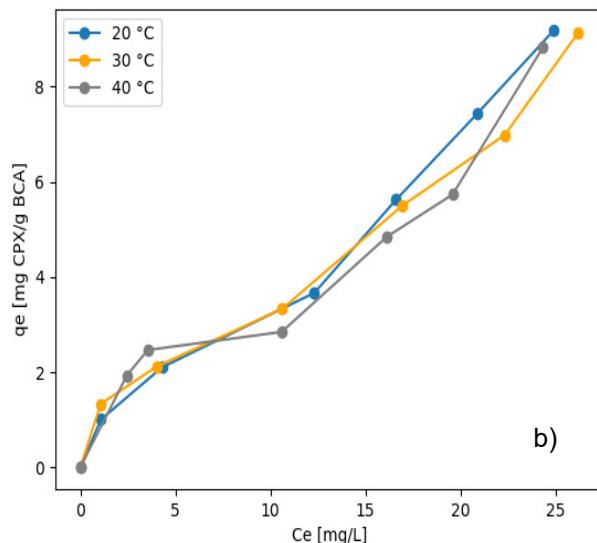
Figura 5.66 Variación de la velocidad de adsorción en agua residual y agua ultrapura a) bagazo, b) zuro, c) carbón V-plus

5.5.4 Efecto en el equilibrio

Las isotermas a diferentes temperaturas del proceso de adsorción de los fármacos de agua residual usando como adsorbente los residuos, se muestran en las Figures 5.67 y 5.68. Las condiciones utilizadas son las mismas que para agua ultra pura, incluyendo la dosis de adsorbente. ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Phi < 0.4 \text{ mm}$, $\text{pH} = 7$, Velocidad de agitación =150 rpm).



a)



b)

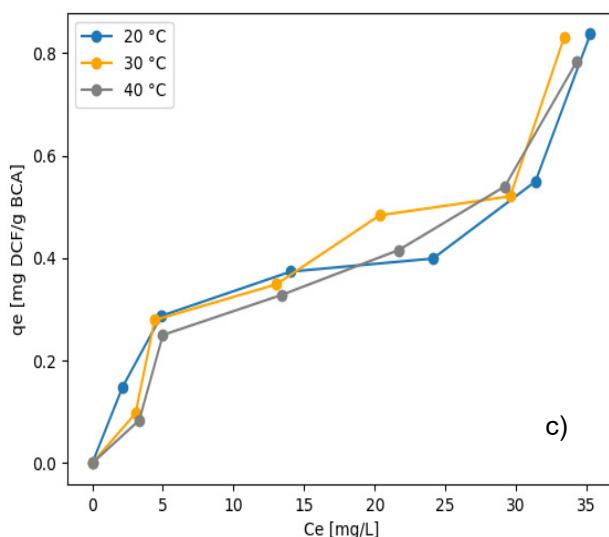
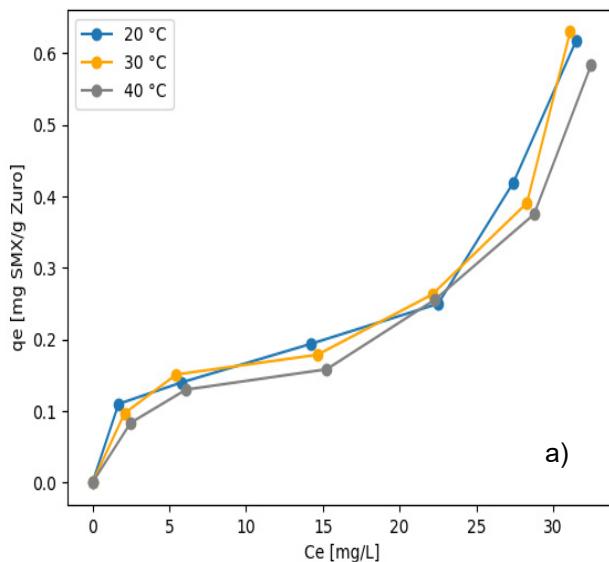


Figura 5.67 Isoterma de adsorción en agua residual de a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre bagazo ($\Phi < 0.4 \text{ mm}$, Velocidad de agitación = 150 rpm, Tiempo de contacto=120 min, pH 7)



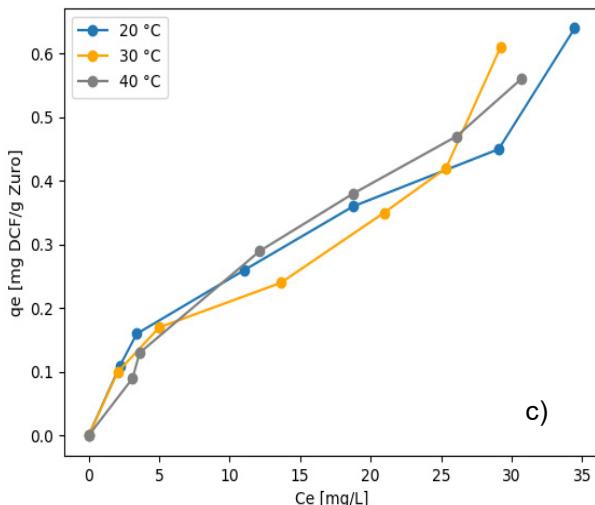
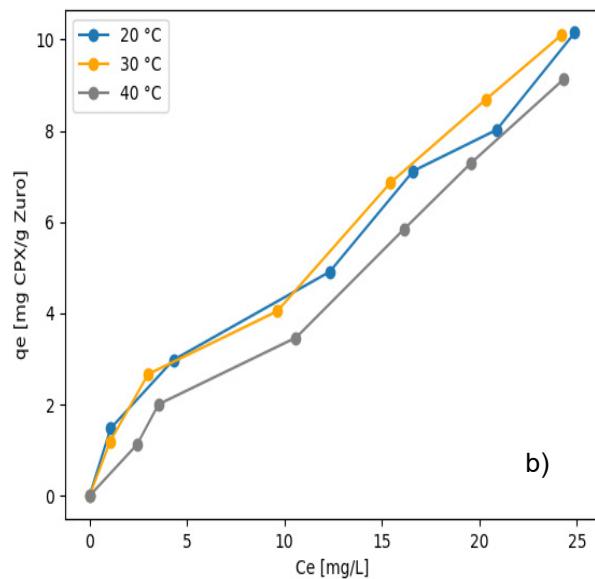
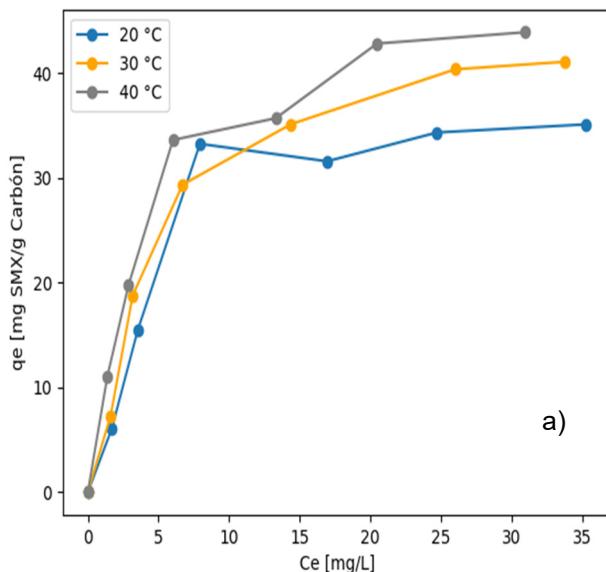


Figura 5.68 Isoterma de adsorción en agua residual de a) SMX, b) CPX y c) DCF sobre zuro ($\Phi < 0.4 \text{ mm}$, Velocidad de agitación = 150 rpm, Tiempo de contacto=120 min, pH 7)

Tanto para el bagazo y zuro, la forma de las isotermas obtenidas al adsorber los fármacos del agua residual tiene la misma forma que las obtenidas en agua ultra pura, es decir, pertenecen al tipo II que significa, como se ha explicado anteriormente, una formación de multicapa.

Las isotermas de adsorción sobre carbón que se muestran en la Figura 5.69, al igual que para los residuos, mantienen su forma, en este caso son del tipo I.



a)

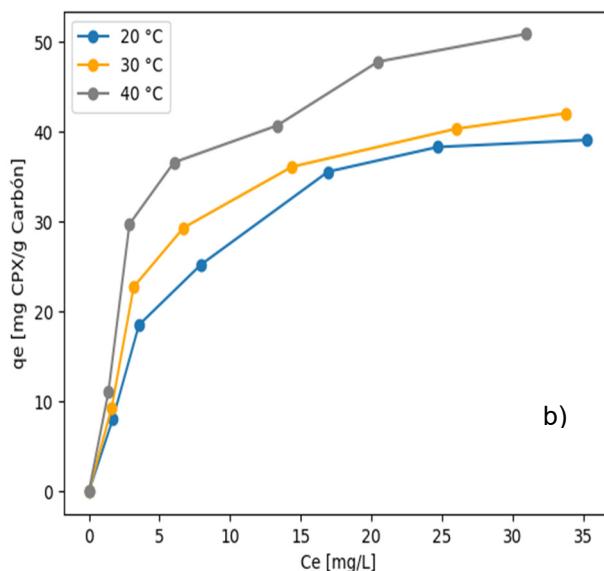


Figura 5.59 Isoterma de adsorción en agua residual a) SMX, b) CPX ($\phi < 0.4$ mm, Velocidad de agitación =150 rpm, Tiempo de contacto=120 min, pH 7)

Estos resultados muestran que la adsorción de los fármacos en aguas residuales sigue siendo posible y sus isothermas son favorables, aunque las capacidades de adsorción disminuyan debido, como ya se ha explicado, a una competición por los sitios activos por la materia orgánica presente.

5.6 Referencias

Abdolali, A., Guo, W. S., Ngo, H. H., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Tung, K. L. (2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review. *Bioresource technology*, 160, 57-66.

Afzal, M. Z., Sun, X. F., Liu, J., Song, C., Wang, S. G., & Javed, A. (2018). Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/biochar hydrogel beads. *Science of the Total Environment*, 639, 560-569.

Ahmed, M. J. (2017). Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons. *Environmental toxicology and pharmacology*, 50, 1-10.

Altmann, J., Ruhl, A. S., Zietzschmann, F., & Jekel, M. (2014). Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Research*, 55, 185-193.

Álvarez Torrellas, S. (2014). *Eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas mediante adsorción en lecho fijo* (Doctoral dissertation, Universidad Complutense de Madrid).

Álvarez, S., Ribeiro, R. S., Gomes, H. T., Sotelo, J. L., & García, J. (2015). Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. *Chemical Engineering Research and Design*, 95, 229-238.

Anthony L. Hines, & Maddox, R. N. (1985). *Mass transfer: fundamentals and applications* (p. 151). Englewood-Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

Antunes, M., Esteves, V. I., Guégan, R., Crespo, J. S., Fernandes, A. N., & Giovanela, M. (2012). Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chemical engineering journal*, 192, 114-121.

Baccar, R., Blánquez, P., Bouzid, J., Feki, M., & Sarrà, M. (2010). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes. *Chemical Engineering Journal*, 165(2), 457-464.

Beltrán, F. J., Pocostales, P., Alvarez, P., & Oropesa, A. (2009). Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 768-776.

Bhadra, B. N., Ahmed, I., Kim, S., & Jhung, S. H. (2017). Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon. *Chemical Engineering Journal*, 314, 50-58.

Bhadra, B. N., Seo, P. W., & Jhung, S. H. (2016). Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 301, 27-34.

Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical society*, 62(7), 1723-1732.

Çalışkan, E., & Göktürk, S. (2010). Adsorption characteristics of sulfamethoxazole and metronidazole on activated carbon. *Separation Science and Technology*, 45(2), 244-255.

Carabineiro, S. A. C., Thavorn-Amornsri, T., Pereira, M. F. R., & Figueiredo, J. L. (2011). Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. *Water research*, 45(15), 4583-4591.

Carabineiro, S. A. C., Thavorn-Amornsri, T., Pereira, M. F. R., Serp, P., & Figueiredo, J. L. (2012). Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin. *Catalysis Today*, 186(1), 29-34.

Carrier, M., Joubert, J. E., Danje, S., Hugo, T., Görgens, J., & Knoetze, J. H. (2013). Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality. *Bioresource technology*, 150, 129-138.

Carrott, P. J. M., & Carrott, M. R. (2007). Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource technology*, 98(12), 2301-2312.

Chen, H., Gao, B., & Li, H. (2015). Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide. *Journal of hazardous materials*, 282, 201-207.

Cimirro, N. F., Lima, E. C., Cunha, M. R., Dias, S. L., Thue, P. S., Mazzocato, A. C., ... & Pavan, F. A. (2020). Removal of pharmaceutical compounds from aqueous solution by novel activated carbon synthesized from lovegrass (Poaceae). *Environmental Science and Pollution Research*, 1-13.

Coimbra, R. N., Escapa, C., Paniagua, S., & Otero, M. (2016). Adsorptive removal of diclofenac from ultrapure and wastewater: a comparative assessment on the performance of a polymeric resin and activated carbons. *Desalination and Water Treatment*, 57(57), 27914-27923.

de Franco, M. A. E., de Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., de Pelegrini Soares, R., & Feris, L. A. (2018). Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Journal of Cleaner Production*, 181, 145-154.

de Luna, M. D. G., Budianta, W., Rivera, K. K. P., & Arazo, R. O. (2017). Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents derived from cocoa pod husks. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(2), 1465-1474.

Essandoh, M., Kunwar, B., Pittman Jr, C. U., Mohan, D., & Mlsna, T. (2015). Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. *Chemical Engineering Journal*, 265, 219-227.

Fei, Y., Li, Y., Han, S., & Ma, J. (2016). Adsorptive removal of ciprofloxacin by sodium alginate/graphene oxide composite beads from aqueous solution. *Journal of colloid and interface science*, 484, 196-204.

Ferreira, R. C., Couto Junior, O. M., Carvalho, K. Q., Arroyo, P. A., & Barros, M. A. S. D. (2015). Effect of solution pH on the removal of

paracetamol by activated carbon of dende coconut mesocarp. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 29(1), 47-53.

García-Mateos, F. J., Ruiz-Rosas, R., Marqués, M. D., Cotoruelo, L. M., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2015). Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. *Chemical engineering journal*, 279, 18-30.

Genç, N., Can Dogan, E., & Yurtsever, M. (2013). Bentonite for ciprofloxacin removal from aqueous solution. *Water science and technology*, 68(4), 848-855.

Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 755-765.

Gimeno, O., García-Araya, J. F., Beltrán, F. J., Rivas, F. J., & Espejo, A. (2016). Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 290, 12-20.

Guo, H., Zhang, S., Kou, Z., Zhai, S., Ma, W., & Yang, Y. (2015). Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by chemically modified maize straw. *Carbohydrate polymers*, 115, 177-185.

Haq, S., Rehman, W., Waseem, M., Rehman, M. U., & Shah, K. H. (2019). Modeling, thermodynamic study and sorption mechanism of cadmium ions onto isopropyl alcohol mediated tin dioxide nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-9.

Hasan, Z., Khan, N. A., & Jhung, S. H. (2016). Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal–organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1406-1413.

Imessaoudene, D., Hanini, S., Bouzidi, A., & Ararem, A. (2016). Kinetic and thermodynamic study of cobalt adsorption by spent coffee. *Desalination and Water Treatment*, 57(13), 6116-6123.

Iovino, P., Canzano, S., Capasso, S., Erto, A., & Musmarra, D. (2015). A modeling analysis for the assessment of ibuprofen adsorption mechanism onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, 277, 360-367.

Khodaie, M., Ghasemi, N., Moradi, B., & Rahimi, M. (2013). Removal of methylene blue from wastewater by adsorption onto ZnCl₂ activated corn husk carbon equilibrium studies. *Journal of Chemistry*, 2013.

Khokhar, T. S., Memon, F. N., Memon, A. A., Durmaz, F., Memon, S., Panhwar, Q. K., & Muneer, S. (2019). Removal of ciprofloxacin from aqueous solution using wheat bran as adsorbent. *Separation Science and Technology*, 54(8), 1278-1288.

Kumari, P. (2017). Application of sugarcane bagasse for the removal of chromium (vi) and zinc (ii) from aqueous solution. *Int Res J Eng Technol*, 4, 1670-1673.

Lara, M. D. L. Á. M. (2008). Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados (p. 1). Universidad de Granada.

Li, L., Quinlivan, P. A., & Knappe, D. R. (2002). Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 40(12), 2085-2100.

Li, X., Chen, S., Fan, X., Quan, X., Tan, F., Zhang, Y., & Gao, J. (2015). Adsorption of ciprofloxacin, bisphenol and 2-chlorophenol on electrospun carbon nanofibers: In comparison with powder activated carbon. *Journal of colloid and interface science*, 447, 120-127.

Li, X., Tong, D., Allinson, G., Jia, C., Gong, Z., & Liu, W. (2016). Adsorption of pyrene onto the agricultural by-product: corncob. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 96(1), 113-119.

Li, Z., Wang, Z., Wu, X., Li, M., & Liu, X. (2020). Competitive adsorption of tylosin, sulfamethoxazole and Cu (II) on nano-hydroxyapatitemodified biochar in water. *Chemosphere*, 240, 124884.

Liao, P., Zhan, Z., Dai, J., Wu, X., Zhang, W., Wang, K., & Yuan, S. (2013). Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: a batch and fixed-bed column study. *Chemical engineering journal*, 228, 496-505.

Lin, H., Xu, J., Dong, Y., Wang, L., Xu, W., & Zhou, Y. (2016). Adsorption of heavy metal cadmium (II) ions using chemically modified corncob: mechanism, kinetics, and thermodynamics. *Desalination and Water Treatment*, 57(39), 18537-18550.

Lladó, J., Lao-Luque, C., Ruiz, B., Fuente, E., Solé-Sardans, M., & Dorado, A. D. (2015). Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 51-59.

Martins, A. C., Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Yamazaki, D. A., Bandoch, G. F., ... & Almeida, V. C. (2015). Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 260, 291-299.

Mondal, S., Bobde, K., Aikat, K., & Halder, G. (2016). Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies. *Journal of environmental management*, 182, 581-594.

Moubarik, A., & Grimi, N. (2015). Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Research International*, 73, 169-175.

Nam, S. W., Jung, C., Li, H., Yu, M., Flora, J. R., Boateng, L. K., ... & Yoon, Y. (2015). Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution. *Chemosphere*, 136, 20-26.

Ngo, H. H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-That, C., & Zhang, X. (2015). Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresource technology*, 182, 353-363

Nunes, A. A., Franca, A. S., & Oliveira, L. S. (2009). Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues. *Bioresource technology*, 100(5), 1786-1792.

Parus, A., Gaj, M., Karbowska, B., & Zembrzuska, J. (2020). Investigation of acetaminophen adsorption with a biosorbent as a purification method of aqueous solution. *Chemistry and Ecology*, 1-21.

Paška, O. M., Păcurariu, C., & Muntean, S. G. (2014). Kinetic and thermodynamic studies on methylene blue biosorption using corn-husk. *Rsc Advances*, 4(107), 62621-62630.

Pathrbe, M. D., Dubey, R. S., & Lataye, D. H. (2017). Removal of direct red 28 dye from aqueous solutions by using sugarcane bagasse as an adsorbent.

Peng, X., Hu, F., Huang, J., Wang, Y., Dai, H., & Liu, Z. (2016). Preparation of a graphitic ordered mesoporous carbon and its application in sorption of ciprofloxacin: kinetics, isotherm, adsorption mechanisms studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 228, 196-206.

Poulin, Brett A.; Ryan, Joseph N.; Aiken, George R. Effects of iron on optical properties of dissolved organic matter. *Environmental science & technology*, 2014, vol. 48, no 17, p. 10098-10106.

Rosales, E., Meijide, J., Pazos, M., & Sanromán, M. A. (2017). Challenges and recent advances in biochar as low-cost biosorbent: from batch assays to continuous-flow systems. *Bioresource technology*, 246, 176-192.

Saucier, C., Adebayo, M. A., Lima, E. C., Cataluña, R., Thue, P. S., Prola, L. D., ... & Dotto, G. L. (2015). Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 289, 18-27.

Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (1998). *Separation process principles* (Vol. 25). New York: Wiley.

Shanker, M., & Chinniagounder, T. (2012). Adsorption of reactive dye using low cost adsorbent: Cocoa (*Theobroma Cacao*) Shell. *World Journal of Applied Environmental Chemistry*, 1(1), 22-29.

Shimabuku, K. K., Kearns, J. P., Martinez, J. E., Mahoney, R. B., Moreno-Vasquez, L., & Summers, R. S. (2016). Biochar sorbents for sulfamethoxazole removal from surface water, stormwater, and wastewater effluent. *Water research*, 96, 236-245.

Silva, C. P., Jaria, G., Otero, M., Esteves, V. I., & Calisto, V. (2018). Waste-based alternative adsorbents for the remediation of pharmaceutical contaminated waters: Has a step forward already been taken?. *Bioresource technology*, 250, 888-901.

Soldatkina, L., & Zavrichko, M. (2019). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of anionic dyes adsorption on corn stalks modified by cetylpyridinium bromide. *Colloids and Interfaces*, 3(1), 4.

Song, J. Y., Bhadra, B. N., & Jhung, S. H. (2017). Contribution of H-bond in adsorptive removal of pharmaceutical and personal care products from water using oxidized activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 221-228.

Sotelo, J. L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., Galán, J., & García, J. (2014). Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. *Chemical engineering journal*, 240, 443-453.

Sun, Y., Yue, Q., Gao, B., Gao, Y., Xu, X., Li, Q., & Wang, Y. (2014). Adsorption and cosorption of ciprofloxacin and Ni (II) on activated carbon-mechanism study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 681-688.

Suresh, S., Srivastava, V. C., & Mishra, I. M. (2011). Isotherm, thermodynamics, desorption, and disposal study for the adsorption of catechol and resorcinol onto granular activated carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(4), 811-818.

Suriyanon, N., Punyapalakul, P., & Ngamcharussrivichai, C. (2013). Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials. *Chemical Engineering Journal*, 214, 208-218.

Tahir, H., Sultan, M., Akhtar, N., Hameed, U., & Abid, T. (2016). Application of natural and modified sugar cane bagasse for the removal of dye from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20, S115-S121.

Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., & Hameed, B. H. (2009). Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 164(2-3), 473-482.

Tao, Q., Li, B., Li, Q., Han, X., Jiang, Y., Jupa, R., ... & Li, T. (2019). Simultaneous remediation of sediments contaminated with sulfamethoxazole and cadmium using magnesium-modified biochar derived from Thalia dealbata. *Science of The Total Environment*, 659, 1448-1456.

Teixeira, S., Delerue-Matos, C., & Santos, L. (2012). Removal of sulfamethoxazole from solution by raw and chemically treated walnut shells. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(8), 3096-3106.

Theivarasu, C., & Mylsamy, S. (2011, December). Adsorption of reactive blue 2 dye from aqueous solution by cocoa (*Theobroma*) cacao shell: An agro solid waste. In *International Conference on Green technology and environmental Conservation (GTEC-2011)* (pp. 325-331). IEEE.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases,

with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.

Tomczak, E., & Blus, M. (2016). Sorption dynamics of Direct Orange 26 dye onto a corncob plant sorbent. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 23(1), 175-185.

Tonucci, M. C., Gurgel, L. V. A., & de Aquino, S. F. (2015). Activated carbons from agricultural byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies. *Industrial crops and products*, 74, 111-121.

Ullah, I., Nadeem, R., Iqbal, M., & Manzoor, Q. (2013). Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass. *Ecological engineering*, 60, 99-107.

Varga, M., ELAbadsa, M., Tatár, E., & Mihucz, V. G. (2019). Removal of selected pharmaceuticals from aqueous matrices with activated carbon under batch conditions. *Microchemical Journal*, 148, 661-672.

Villaescusa, I., Fiol, N., Poch, J., Bianchi, A., & Bazzicalupi, C. (2011). Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of $\pi-\pi$ interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination*, 270(1-3), 135-142.

Witek-Krowiak, A., Szafran, R. G., & Modelska, S. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, 265(1-3), 126-134.

Worch, E. (2012). *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. Walter de Gruyter.

Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. (2009). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical engineering journal*, 153(1-3), 1-8.

Wu, S., Li, Y., Zhao, X., Du, Q., Wang, Z., Xia, Y., & Xia, L. (2015). Biosorption behavior of ciprofloxacin onto Enteromorpha prolifera: isotherm and kinetic studies. *International journal of phytoremediation*, 17(10), 957-961.

Wu, S., Zhao, X., Li, Y., Zhao, C., Du, Q., Sun, J., ... & Xia, L. (2013). Adsorption of ciprofloxacin onto biocomposite fibers of graphene oxide/calcium alginate. *Chemical Engineering Journal*, 230, 389-395.

Yin, D., Xu, Z., Shi, J., Shen, L., & He, Z. (2018). Adsorption characteristics of ciprofloxacin on the schorl: kinetics, thermodynamics, effect of metal ion and mechanisms. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 8(3), 350-359.

Yu, F., Sun, S., Han, S., Zheng, J., & Ma, J. (2016). Adsorption removal of ciprofloxacin by multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. *Chemical engineering journal*, 285, 588-595.

Zhang, B., Han, X., Gu, P., Fang, S., & Bai, J. (2017). Response surface methodology approach for optimization of ciprofloxacin adsorption using activated carbon derived from the residue of desilicated rice husk. *Journal of Molecular Liquids*, 238, 316-325.

Zhang, C. L., Qiao, G. L., Zhao, F., & Wang, Y. (2011). Thermodynamic and kinetic parameters of ciprofloxacin adsorption onto modified coal fly ash from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 163(1), 53-56.

6. ADSORCIÓN EN CONTINUO: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha explicado en el Capítulo 2, apartado 2.4.4.2, el lecho fijo es la forma de adsorción más utilizado en sistemas de tratamiento de aguas y su diseño y funcionamiento están influenciados por distintas variables, tales como factores:

- de equilibrio: isoterma y capacidad de adsorción
- cinéticos: coeficientes de difusión y convección
- hidráulicos: retención de líquidos, analogías geométricas y distribución.

Por otra parte, como se ha descrito en el apartado 2.6, una de las metodologías más utilizadas para escalado de lechos en laboratorio a tamaños mayores implica considerar al mismo tiempo la regla de las 3 similitudes:

- Similitud geométrica: refiriéndose a las dimensiones lineales
- Similitud cinemática: refiriéndose al movimiento
- Similitud dinámica refiriéndose a las fuerzas

Por lo tanto, un modelado predictivo de sistemas de lecho fijo requiere una amplia información experimental, tanto a nivel de laboratorio, como a mayores escalas (plantas piloto).

En este Capítulo se analiza y discute los resultados del proceso de adsorción sobre columnas de lecho fijo de los fármacos sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre el residuo de bagazo de caña de azúcar.

Para el estudio en continuo se escoge el bagazo de caña de azúcar, debido a que presenta mejores características de adsorción que el zuro, (como se ha evidenciado en los resultados del proceso en discontinuo mostrados en el capítulo 5), se necesitan menores dosis y el porcentaje de residuo útil tras la molienda es mayor (apartado 4.1).

En concreto se analiza:

- La influencia del caudal de entrada, la altura del lecho (masa de adsorbente) y la concentración inicial de influente sobre las curvas de ruptura, que como se ha dicho en el Capítulo 2, son las que describen el comportamiento dinámico de una columna.
- El ajuste de los datos experimentales a los diferentes modelos matemáticos descritos en el Capítulo 3, apartado 3.4.3.2.
- Finalmente, se realiza un escalado del proceso en lecho fijo, aumentando el tamaño de la columna, según la metodología de similitud geométrica descrita en al apartado 3.3.3.

Además, se calculan parámetros que facilitan la comprensión del proceso y son útiles en procesos de escalado (indicados en el capítulo 3 apartado 3.4.3.1). Estos parámetros son: capacidades de adsorción a tiempo de ruptura, (q_r , mg/g), a tiempo de saturación, (q_s , mg/g), longitud de la zona de transferencia de materia (ZTM, cm), fracción de lecho utilizado (FLU), volumen de influente tratado en el tiempo de ruptura (V_r mL) y volumen de influente tratado por volumen de lecho (BV) y por volumen de adsorbente (BV^*).

6.1 Estudio de variables influyentes

A continuación, se estudia la influencia de las variables:

- Caudal de entrada
- Longitud de lecho
- Concentración inicial

y se evalúa su influencia sobre: el tiempo de ruptura, la forma de las curvas y volumen de influente tratado.

Los experimentos se llevan a cabo utilizando el sistema descrito en el Capítulo 3, apartado 3.3.2, en una columna de 1.5 cm de diámetro. El pH y la temperatura se mantienen constante en los valores óptimos encontrados durante el proceso de adsorción en discontinuo: pH = 7, temperatura de 20°C (ver Capítulo 5, apartados 5.1.1.5 y 5.1.1.6. Se utiliza la fracción de bagazo de tamaño de partículas entre 0.4 y 0.8 mm

($0.4 < \Phi < 0.8$), ya que las partículas más pequeñas pueden producir efectos negativos en la fluidodinámica del proceso y, además, como se ha visto en el capítulo 5, apartado 5.1.1.3, no existe diferencia significativa entre la adsorción obtenida con las partículas más pequeña y las intermedias.

6.1.1 Caudal de entrada (velocidad lineal)

Para analizar la influencia del caudal de entrada se han seleccionado las condiciones de trabajo en función de los resultados obtenidos en discontinuo y datos consultados en bibliografía.

- Se estudian 3 caudales de alimentación: 2, 3 y 4 mL/min, que se corresponden a velocidades de 1.13, 1.70 y 2.27 cm/min (0.67, 1.02 y 1.36 $\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$); estos caudales han sido seleccionados en bibliografía (ver Tabla 6.1).
- La concentración de los fármacos de entrada se mantiene constante en 10 mg/L.
- La cantidad de adsorbente (altura del lecho) varía en función del fármaco estudiado, manteniendo constante la porosidad de lecho de $0.140+0.007 \text{ g/mL}$.

Las condiciones de operación de las columnas para la adsorción de los fármacos sulfametoxazol y diclofenaco se muestran en la Tabla 6.2, y las condiciones para la ciprofloxacina se resumen en la Tabla 6.3. La diferencia de condiciones relativas a las alturas de lecho estudiadas se

debe a que la ciprofloxacina requiere menor cantidad de adsorbente que los otros fármacos, tal como se muestra en el capítulo anterior (Capítulo 5, apartado 5.1.1).

Tabla 6.1.1 Caudales de entrada en columnas de lecho fijo para adsorción de contaminantes en diversos adsorbentes

Adsorbente	Adsorbato	Diámetro columna (cm)	Caudal entrada (mL/min)	Referencia
Carbón activo	Ciprofloxacina	1	0.5, 1.0 y 1.5	(Darweesh y Ahmed 2017)
Carbón Activo	Ciprofloxacina	1.3	1.5 y 3	(Gupta y Garg 2019)
Carbón a base de bambú	Tetraciclina	2	3.3 y 6.6	(Liao et al. 2013)
Carbón activo	Diclofenaco y cafeína	0.6	2 y 3	(Sotelo et al. 2012)
Nanotubos de carbono	Sulfametoxazol	2.5	1 y 2	(Tian et al. 2013)
Hueso de oliva recubierto de nanohierro	Cromo	1.5	2, 4 y 6	(Vilardi et al. 2018)
Bentonita modificada térmicamente	Cafeína	1.4	1, 3 y 5	(Oliveira et al. 2018)

Tabla 6.1.2 Condiciones experimentales para el estudio de la influencia del caudal en la adsorción de SMX y DCF sobre bagazo

Parámetro	Símbolo	Unidad	Valor
Caudal	Q	(mL/min)	2, 3 y 4
Masa del adsorbente	m	(g)	8 \pm 0.3
Altura del lecho	H	(cm)	33
Concentración inicial	C ₀	(mg/L)	10
Diámetro de columna	D	(cm)	1.5
Volumen del lecho	V _L	(mL)	58
Densidad del lecho	ρ	(g/mL)	0.140 \pm 0.007

Tabla 6.1.3 Condiciones experimentales para el estudio de la influencia del caudal en la adsorción de CPX sobre bagazo

Parámetro	Símbolo	Unidad	Valor
Caudal	Q	(mL/min)	2, 3 y 4
Masa del adsorbente	m	(g)	2 \pm 0.3
Altura del lecho	H	(cm)	8
Concentración inicial	C ₀	(mg/L)	10
Diámetro de columna	D	(cm)	1.5
Volumen del lecho	V _L	(mL)	14
Densidad del lecho	ρ	(g/mL)	0.140 \pm 0.007

Las curvas de ruptura obtenidas a diferentes caudales de los tres fármacos se muestran en las Figuras 6.1, 6.2 y 6.3. Al igual que lo observado por Darweesh y Ahmed (2017), las curvas obtenidas a mayor caudal se desplazan hacia la izquierda y alcanzan la saturación más rápido.

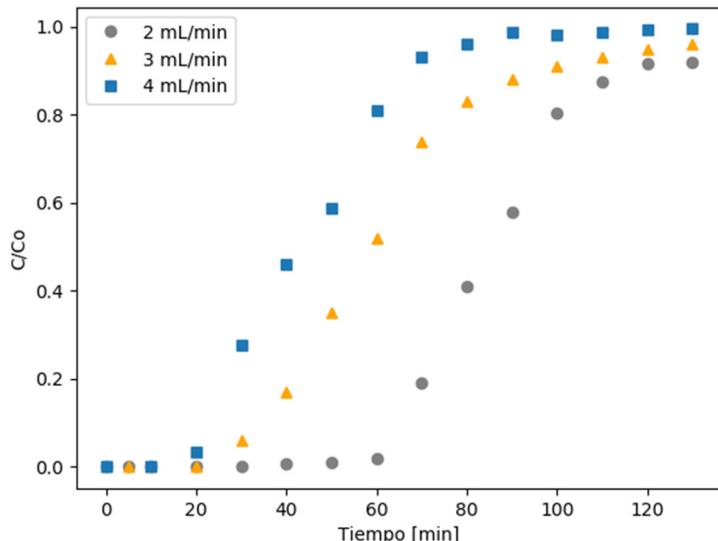


Figura 6.1.1 Curvas de ruptura del SMX sobre bagazo a diferentes caudales ($H=33\text{ cm}$, masa = 8g, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0.4 < \phi < 0.8\text{ mm}$, $pH=7$, $\rho=0.142\text{ g/mL}$)

La Tablas 6.4 muestra los valores de los parámetros calculados para la adsorción del sulfametoxazol al variar el caudal de entrada y manteniendo constante la altura del lecho en 33 cm formada con 8 g de bagazo.

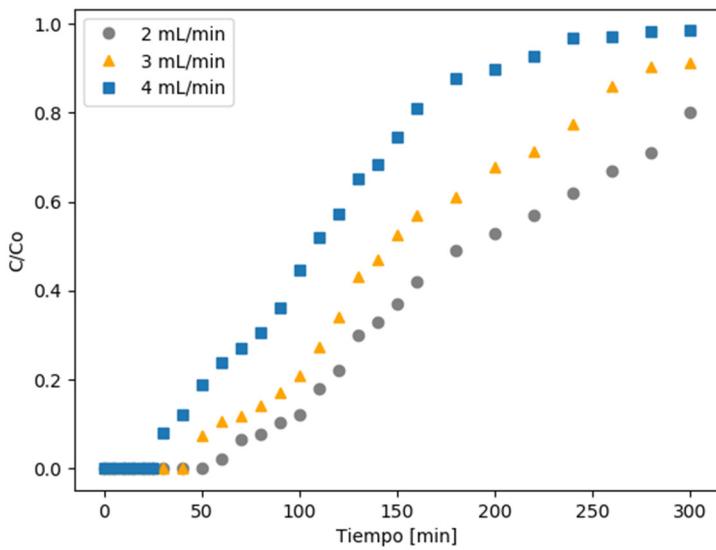


Figura 6.1.2 Curvas de ruptura de la CPX sobre bagazo a diferentes caudales ($H= 8 \text{ cm}$, masa = 2g, $T= 20^\circ\text{C}$, $0.4 < \Phi < 0.8 \text{ mm}$, $pH=7$, $\rho = 0.142 \text{ g/mL}$)

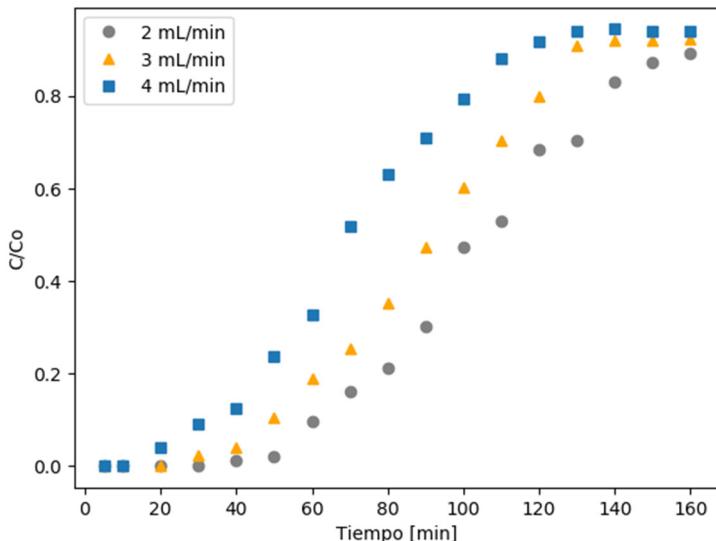


Figura 6.1.3 Curvas de ruptura del DCF sobre bagazo a diferentes caudales ($H= 33 \text{ cm}$, masa = 8g, $T= 20^\circ\text{C}$, $0.4 < \Phi < 0.8 \text{ mm}$, $pH=7$, $\rho = 0.142 \text{ g/mL}$)

Tabla 6.1.4 Parámetros de la influencia del caudal en la adsorción de SMX sobre bagazo con $H = 33$ cm

C/Co = 0.1						C/Co = 0.9				
Q (mL/ min)	t _r (min)	V _r (mL)	BV	BV*	q _r (mg/g)	t _s (min)	q _s (mg/g)	FLU %	ZTM (cm)	
2	65	130	2.2	4.6	0.24	115	0.42	52.3	15.7	
3	35	105	1.8	3.7	0.20	88	0.41	48.1	16.9	
4	24	96	1.7	3.5	0.18	80	0.40	47.5	17.3	

Se estiman tiempos de ruptura de 65 ± 2 , 35 ± 3 y 24 ± 3 min para los caudales de 2, 3 y 4 mL/min (correspondientes a 2.2, 1.8 y 1.7 BV) respectivamente. Esta disminución en los tiempos de servicio se debe a una disminución en el tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente provocada por la mayor velocidad de paso del líquido a través de la columna. Este comportamiento también fue observado por Tian et al. (2013) en la adsorción de sulfametoxazol sobre nanotubos de carbón. Además, se observa una disminución en la capacidad de adsorción de manera análoga a lo detectado por Jaria et al. (2019) usando carbón activo granular. La cantidad de influente tratado (BV) disminuye, mientras que la zona de transferencia aumenta. La capacidad de adsorción en el punto de ruptura disminuye de 0.24 ± 0.02 a 0.18 ± 0.02 mg/g.

En la Tabla 6.5 se exponen los resultados de la adsorción de la ciprofloxacina, variando el caudal entre 2, 3 y 4 mL/min con una altura de lecho constante de 8 cm correspondiente a 2 g de bagazo. En este caso también el aumento del caudal produce una disminución del tiempo de ruptura para $C/C_o = 0.1$, el tiempo disminuye de 85 ± 3 a 38 ± 3 min, lo que concuerda con los resultados de Gupta y Garg (2019) en la adsorción de ciprofloxacina sobre un carbón activo. La capacidad de adsorción de la columna disminuye un 20 % (de 1.62 ± 0.04 mg/g a 1.31 ± 0.03 mg/g) al aumentar el caudal de 2 a 4 mL/min.

El aumento del caudal en la adsorción de la ciprofloxacina muestra una ligera tendencia de disminución de la fracción de lecho utilizado (FLU) y un aumento de la zona de transferencia de masa (ZTM), con curvas de pendiente similar.

Tabla 6.1.5 Parámetros de la influencia del caudal en la adsorción de CPX sobre bagazo con $H = 8$ cm

C/Co = 0.1						C/Co = 0.9			
Q (mL/ min)	t _r (min)	V _r (mL)	BV	BV*	q _r (mg/g)	t _s (min)	q _s (mg/g)	FLU %	ZTM (cm)
2	85	170	12.1	23.7	1.62	318	5.58	29.2	5.6
3	59	177	12.5	26.1	1.63	280	5.87	27.2	5.8
4	38	152	10.8	23.7	1.31	250	5.11	25.7	6.0

En la Tabla 6.6 se observa los resultados obtenidos con el diclofenaco usando un lecho formado por 8 g de bagazo y 33 cm de altura. Para el

diclofenaco, al igual que con los otros fármacos, a medida que aumenta el caudal de alimentación el tiempo de ruptura disminuye. Las curvas de ruptura muestran que para un caudal de 2 mL/min el tiempo de servicio es de 63 ± 4 min, mientras para el caudal de 4 mL/min el tiempo de servicio es de 29 ± 2 min.

Tabla 6.1.6 Parámetros de la influencia del caudal en la adsorción de DCF sobre bagazo con $H = 33$ cm

Q (mL/ min)	t _r (min)	V _r (mL)	C/C ₀ = 0.1			C/C ₀ = 0.9			FLU %	ZTM (cm)
			BV	BV*	q _r (mg/g)	t _s (min)	q _s (mg/g)			
2	63	126	2.1	4.5	0.27	165	0.50	54.0	15.1	
3	42	126	2.1	4.5	0.24	140	0.46	42.2	19.0	
4	29	116	2.0	4.3	0.23	125	0.45	41.3	19.3	

La capacidad de adsorción del diclofenaco tiene una ligera disminución de 0.27 ± 0.03 mg/g con un caudal de 2 mL/min a 0.23 ± 0.01 mg/g para el caudal de 4 mL/min. Para este fármaco, el tiempo de ruptura no disminuye significativamente y del volumen tratado por volumen de lecho (BV y BV*) y las pendientes de las curvas permanecen casi constantes con la variación del caudal, lo que indica que no existiría una variación del perfil de velocidad en adsorción de este fármaco al variar caudal en las condiciones estudiadas.

En resumen, el aumento del caudal de entrada del influente produce un peor rendimiento del proceso, evidenciándose en cada una de las principales variables:

- La disminución del tiempo de servicio, que produce la disminución del volumen de influente tratado. En todos los casos los valores de BV y BV* disminuyen al pasar de 2 a 4 mL/min, para el sulfametoxazol de 2.24 hasta 1.72, una disminución aproximada del 30 %; para la ciprofloxacina la disminución de los valores de BV es del 12 % y la para el diclofenaco, menos del 1%. Esta disminución en el volumen tratado por el aumento del caudal implica por lo tanto, una menor capacidad de trabajo del lecho (Ahmad y Haydar 2015; Mazur et al. 2016).
- La disminución de la capacidad de adsorción, debido al menor tiempo de contacto entre las dos fases. A flujos altos, los menores tiempo de ruptura y de saturación provocan menor tiempo de contacto entre las fases, lo que produce una menor transferencia de masa. Este comportamiento fue evidenciado también por Acheampong et al. (2013) usando el residuo cáscara de coco en la adsorción de metales.
- Aumento de la zona de transferencia. Las altas velocidad del paso del fluido a través del lecho no proporciona el tiempo suficiente para la interacción entre el adsorbente y el adsorbato, disminuyendo así la eficiencia del lecho, es decir, una menor fracción de utilización del lecho (Singh, Srivastava, y Mall 2009).

En general, velocidades de flujo altas afectan la velocidad de adsorción y conduce a tiempos de servicios muy bajos que permiten

concluir finalmente, que el proceso se ve favorecido a caudales menores, con zonas de transferencia de masa menores, mayor cantidad de efluente tratado y mayor capacidad de adsorción. Un bajo caudal mejoraría, por lo tanto, el proceso de transferencia de masa externa (Ahmad y Haydar 2015). Aunque este comportamiento con el aumento del caudal ha sido evidenciado en varios trabajos de adsorción, se conoce que los adsorbentes y resinas débilmente ácidas (como lo son los residuos) contiene grupos carboxílicos son sensibles al caudal, lo que influiría también en este comportamiento provocando que se utilice una menor fracción le lecho. (Mazur et al. 2016).

6.1.2 Altura del lecho

Como se observa en el estudio en discontinuo, la adsorción de los fármacos sobre los residuos depende en gran medida de la cantidad de adsorbente utilizado (apartado 5.1.1.1), por lo tanto, el objetivo de este estudio es determinar el efecto de la altura del lecho (masa de adsorbente) en las curvas de ruptura, el rendimiento del lecho y en las capacidades de adsorción. Las alturas del lecho varían en función de la cantidad de adsorbente utilizado, además como se ha indicado, se mantiene constante la densidad del lecho en $0.140 \pm 0.007 \text{ g/cm}^3$ y su porosidad en 0.48.

La influencia de la altura del lecho se lleva a cabo manteniendo constante el caudal de entrada y la concentración inicial del fármaco, y se construyen las curvas de ruptura para cada altura estudiada.

Las condiciones experimentales para el estudio de la influencia de la altura del lecho en la adsorción del sulfametoxazol se pueden encontrar en la Tabla 6.7.

Tabla 6.1.7 Condiciones experimentales para el estudio de la influencia de la altura del lecho en la adsorción de SMX sobre bagazo

Parámetro	Símbolo	Unidad	Valor
Caudal	Q	(mL/min)	2
Masa del adsorbente	m	(g)	4, 6 y 8
Altura del lecho	H	(cm)	16.5 25 y 33
Concentración inicial	C_0	(mg/L)	10
Diámetro de columna	D	(cm)	1.5
Volumen del lecho	V_L	(mL)	29, 44 y 58
Densidad del lecho	ρ	(g/mL)	0.140 \pm 0.007

En la Figura 6.4 se muestran las curvas de ruptura obtenidas para el sulfametoxazol sobre bagazo a alturas de 16.5, 25 y 33 cm, y a un caudal de entrada de 2 mL/min y en la Tabla 6.8 se resumen los parámetros característicos de los ensayos. Se puede observar que:

- Los tiempos de ruptura correspondientes a $C/C_0 = 0.1$ toman valores de 25 ± 3 , 40 ± 3 y 65 ± 2 min para los lechos con masas de 4, 6 y 8 g, respectivamente. Los tiempos de saturación (para $C/C_0 = 0.90$) correspondientes son de: 68 ± 4 , 106 ± 2 y 115 ± 2 min.

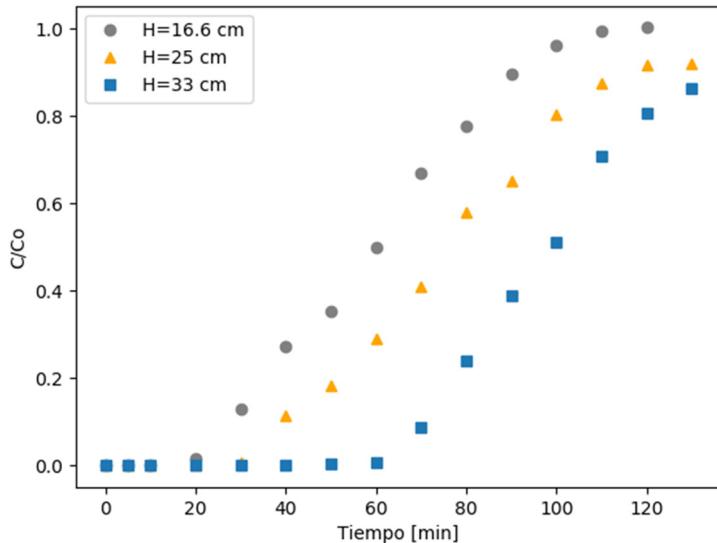


Figura 6.1.4 Curvas de ruptura del SMX sobre bagazo a diferentes alturas de lecho ($T = 20^\circ\text{C}$, $0.4 < \phi < 0.8\text{ mm}$, $\text{pH}=7$, $Q = 2\text{ mL/min}$, $\rho=0.142\text{ g/mL}$)

Tabla 6.1.8 Parámetros de la influencia de la altura del lecho en la adsorción de SMX sobre bagazo $Q = 2\text{ mL/min}$

m (g)	H (cm)	t_r (min)	V_r (mL)	$C/C_0 = 0.1$			$C/C_0 = 0.9$			FLU %	ZTM (cm)
				BV	BV*	q_r (mg/g)	t_s (min)	q_s (mg/g)			
4	16.5	25	50	1.7	3.6	0.17	68	0.46	39.5	9,97	
6	25	63	80	1.5	3.3	0.22	106	0.42	50.1	12.5	
8	33	65	130	2.2	4.6	0.24	115	0.42	52.3	15.7	

- Existe, un mayor volumen de influente tratado por volumen de lecho (BV y BV*) de 1.72 ± 0.05 a 2.24 ± 0.04 BV, al pasar de 4 a 8 g.
- Una mayor altura del lecho lleva a una mayor fracción de lecho utilizado y a un aumento del valor de ZTM. Aunque este aumento de la ZTM parezca contradictorio, se debe a que la relación entre la altura del lecho y la ZTM disminuye del 60 % al 47%, hecho que fue también observado por Mazur et al. (2016) y Darweesh y Ahmed (2017). Además, aunque la capacidad de adsorción en la saturación (q_s) disminuye, la cantidad total de sulfametoxazol adsorbida en el momento de la saturación aumenta de 1.72 a 3.36 mg de SMX con el aumento de cantidad de bagazo utilizada de 4 a 8 g.

La Tabla 6.9 contiene las condiciones experimentales para el estudio de la influencia de la altura del lecho en la adsorción de la ciprofloxacina. Debido a la menor cantidad necesaria de bagazo para la adsorción de la ciprofloxacina, se experimenta con un mayor número de alturas de lecho.

Las curvas de ruptura o avance obtenidas a diferentes profundidades del lecho se muestran en la Figura 6.5 y los resultados de los parámetros de estudio se resumen en la Tabla 6.10. Se puede observar que:

- En este caso, la capacidad de adsorción hasta el tiempo de ruptura (q_r) aumenta al aumentar la altura del lecho, pasando de 1.06 ± 0.06 a 1.96 ± 0.03 mg/g, en lechos de 4 y 14 cm respectivamente. Al igual que lo observado en el sulfametoxazol,

si bien, la capacidad de adsorción en la saturación disminuye, la cantidad total de ciprofloxacina adsorbida aumenta de 5.99 a 14.66 mg con el aumento de la masa de bagazo de 1 a 3.5 g.

Tabla 6.1.9 Condiciones experimentales para el estudio de la influencia de la altura del lecho en la adsorción de CPX sobre bagazo

Parámetro	Símbolo	Unidad	Valor
Caudal	Q	(mL/min)	3
Masa del adsorbente	m	(g)	1, 1.5, 2, 2.5, 3 y 3.5
Altura del lecho	H	(cm)	4, 6, 8, 10, 12 y 14
Concentración inicial	C_0	(mg/L)	10
Diámetro de columna	D	(cm)	1.5
Volumen del lecho	V_L	(mL)	7, 10.5, 14, 17.6 y 21
Densidad del lecho	ρ	(g/mL)	0.140 \pm 0.007

- El volumen de influente tratado BV aumenta de 9.4 \pm 0.6 4 a cm a 17.6 \pm 1.2 BV con 14 cm (de 19.5 a 36.8 para el BV*).
- El tiempo necesario para llegar a la saturación también se prolonga, tal y como se observa en la Tabla 6.10. Un comportamiento similar fue evidenciado por Khitous et al. (2016) en la adsorción de cadmio sobre una biomasa.

- El aumento de la altura del lecho provoca un aumento de la ZTM, pero debido a que la relación entre la altura del lecho y la zona de transferencia disminuye del 82% (4 cm) al 52% (14 cm), tanto la capacidad de adsorción como FLU aumentan con la altura (Mazur et al. 2016)

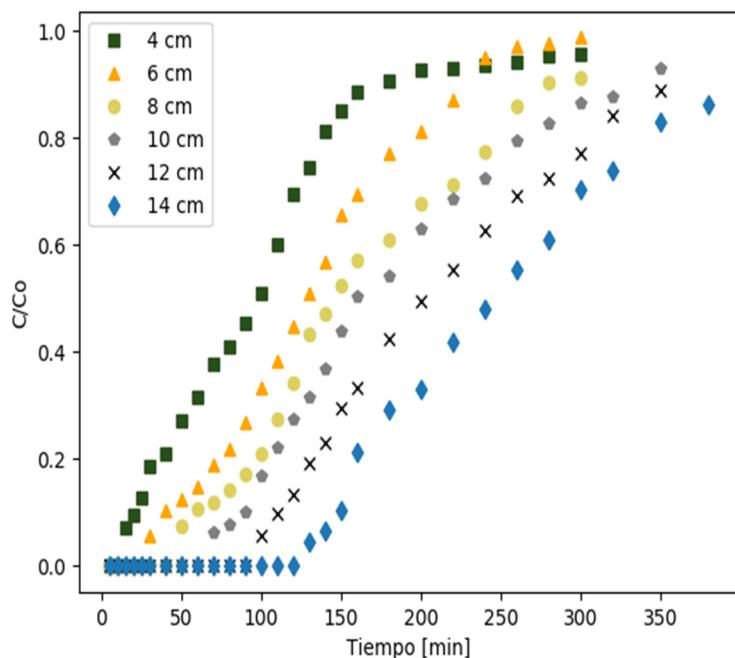


Figura 6.1.5 Curvas de ruptura de CPX sobre bagazo a diferentes alturas de lecho ($T = 20^\circ\text{C}$, $0.4 < \Phi < 0.8\text{ mm}$, $pH=7$, $\rho=0.142\text{ g/mL}$)

Tabla 6.1.10 Parámetros de la influencia de la altura del lecho en la adsorción de CPX sobre bagazo Q = 3 mL/min

C/Co = 0.1							C/Co = 0.9			
m (g)	H (cm)	t _r (min)	V _r (mL)	BV	BV*	q _r (mg/g)	t _s (min)	q _s (mg/g)	FLU %	ZTM (cm)
1.0	4	22	66	9.4	19.5	1.06	180	5.99	17.7	3.2
1.5	6	39	117	11.1	23.0	1.31	250	5.92	22.2	4.6
2.0	8	59	177	12.5	26.1	1.63	280	5.87	27.7	5.8
2.5	10	88	264	15.0	31.2	1.77	330	5.12	34.6	6.5
3.0	12	110	330	15.6	32.5	1.86	360	4.88	38.3	7.4
3.5	14	145	435	17.6	36.8	1.96	400	4.19	47.0	7.4

La capacidad de adsorción de la ciprofloxacina sobre bagazo son comparables con los encontrados por Gupta y Garg (2019) usando un carbón activo con S_{BET} de 332 m²/g en una columna de 1.3 cm, con altura de lecho de 8 cm y caudal de 3 mL/min, con una concentración del influente de 50 mg/L y que alcanza un q_r de 1.48 mg/g a 28°C.

Las condiciones experimentales para el estudio de la influencia de la altura del lecho en la adsorción del diclofenaco se pueden encontrar en la Tabla 6.11.

Tabla 6.1.11 Condiciones experimentales para el estudio de la influencia de la altura del lecho en la adsorción de DCF sobre bagazo

Parámetro	Símbolo	Unidad	Valor
Caudal	Q	(mL/min)	2
Masa del adsorbente	m	(g)	6, 8, 9
Altura del lecho	H	(cm)	25, 33, 37
Concentración inicial	C ₀	(mg/L)	10
Diámetro de columna	D	(cm)	1.5
Volumen del lecho	V _L	(mL)	42, 58 y 65
Densidad del lecho	ρ	(g/mL)	0.140±0.007

Como en los casos anteriores, en la Figura 6.6 y en la Tabla 6.12 se observa que:

- El tiempo de agotamiento, el volumen del efluente tratado y la capacidad de adsorción aumentan con el aumento de la altura del lecho, debido como ya se ha indicado, a la disponibilidad de más sitios activos. El volumen de influente tratado por volumen de lecho BV pase de 1.72±0.05 a 2.16±0.1. Al igual que lo observado para el sulfametoxazol, no existe un aumento considerable de la capacidad de adsorción al pasar de 6 a 8 g.
- Al igual que con otros fármacos, el aumento de la altura del lecho provoca un aumento de la ZTM, pero debido a que la relación

entre la altura del lecho y la zona de transferencia disminuye, tanto la capacidad de adsorción como FLU aumentan con la altura.

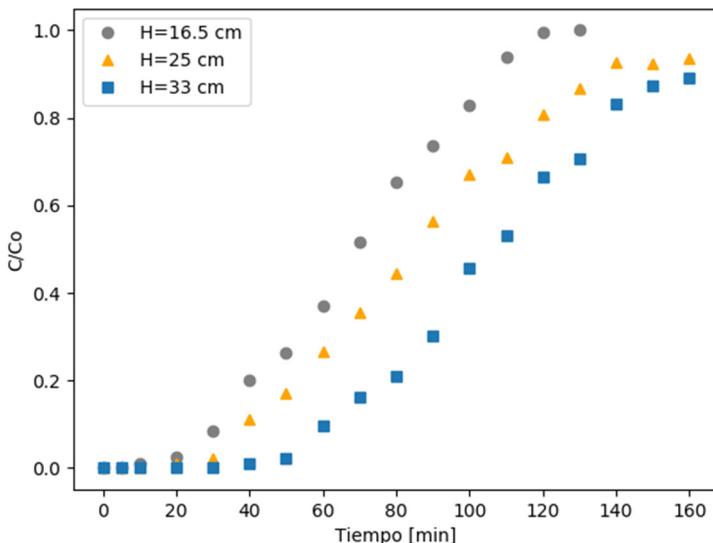


Figura 6.1.6 Curvas de ruptura de DCF sobre bagazo a diferentes alturas de lecho ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0.4 < \phi < 0.8\text{ mm}$, $pH=7$, $\rho=0.142\text{ g/mL}$)

Como conclusiones generales del estudio de influencia de la altura del lecho, se puede decir que al aumentar la longitud del lecho:

- La capacidad de adsorción del lecho hasta el punto de ruptura (q_r) aumenta. Para el sulfametoxazol y diclofenaco un aumento de la altura sobre 25 cm casi no produce un aumento de la capacidad de adsorción, a diferencia de que ocurre con la ciprofloxacina, esto debe a la mayor cantidad de bagazo utilizado en la adsorción de los dos primeros fármacos.

Tabla 6.1.12 Parámetros de la influencia de la altura del lecho en la adsorción de DCF sobre bagazo Q = 2 mL/min

m (g)	H (cm)	H/D	t _r (min)	V _r (mL)	C/C ₀ = 0.1		C/C ₀ = 0.9		t _s (min)	q _s (mg/g)	FLU %	ZTM (cm)
					BV	BV*	q _r (mg/g)					
4	16.5	11.0	25	50	1.72	3.5	0.20	110	0.48	41.6	9.6	
6	25	16.6	40	80	1.81	4.0	0.26	138	0.51	50.9	12.2	
8	33	22.0	63	126	2.16	4.5	0.27	165	0.50	54.0	15.1	

- En el punto de saturación ($C/C_0 = 0.9$) la capacidad de adsorción de los lechos disminuye debido a la mayor cantidad de adsorbente, aunque la cantidad total de fármaco adsorbido es mayor.
- El volumen de influente tratado es mayor debido al aumento en el tiempo de ruptura. En todos los casos, al usar una altura de lecho dos veces mayor, la cantidad de influente tratado aumenta en aproximadamente 2.5 veces.

La relación entre la profundidad del lecho y el tiempo de servicio a diferentes valores de C/C_0 del efluente se muestra en la Figura 6.7, 6.8 y 6.9 para el sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco, respectivamente.

En todos los casos, se observa una dependencia lineal entre la altura del lecho y el tiempo de servicio, esto es particularmente importante para el escalado del proceso, ya que permite predecir los tiempos que se alcanzarían a mayores alturas.

Este ajuste presenta pendientes similares hasta $C/C_0 = 0.5$, aumentando levemente para $C/C_0 = 0.9$, lo que indicaría:

- Un rendimiento del lecho similar en todos los lechos hasta $C/C_0 = 0.5$.
- Un rendimiento peor rendimiento para condiciones de saturación. Este hecho ya se ha evidenciado al ir disminuyendo q_s con el aumento de la altura del lecho.

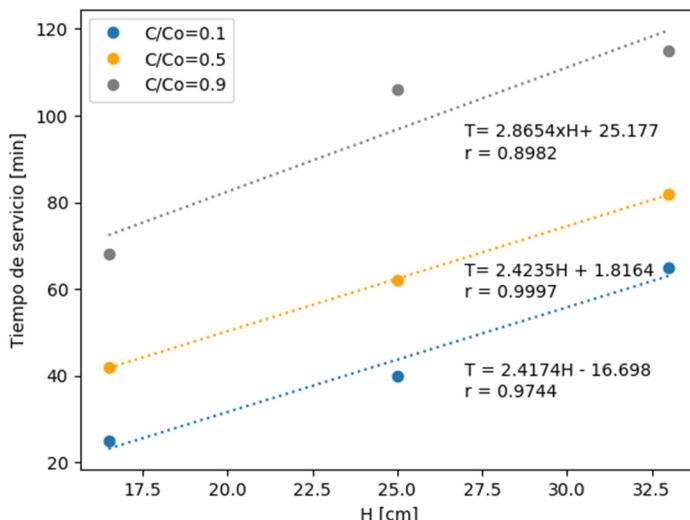


Figura 6.1.7 Relación entre altura del lecho y tiempo de servicio en la adsorción de SMX sobre bagazo

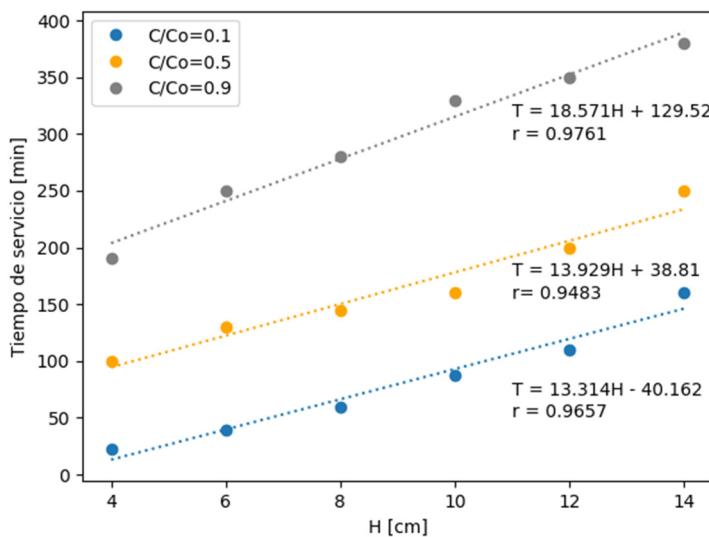


Figura 6.1.8 Relación entre altura del lecho y tiempo de servicio en la adsorción de CPX sobre bagazo

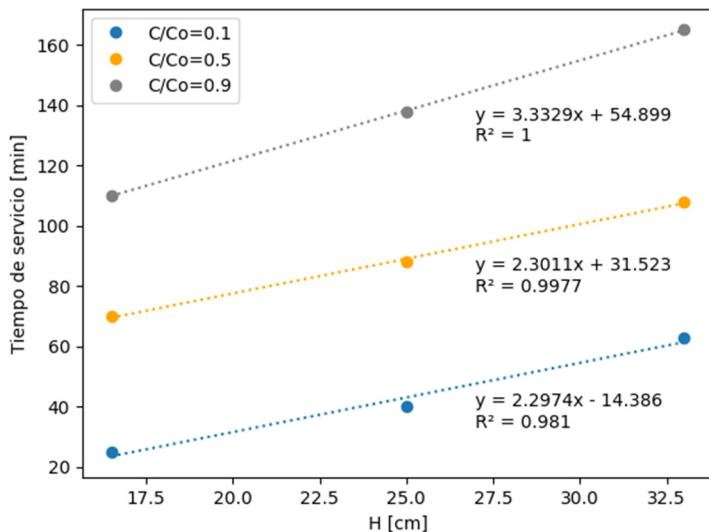


Figura 6.1.9 Relación entre altura del lecho y tiempo de servicio en la adsorción de DCF sobre bagazo

6.1.3 Concentración de inicial del fármaco

La influencia de la concentración inicial de los fármacos sobre el proceso de adsorción en columna de lecho fijo se estudia mediante ensayos a caudal y altura de columna constante y con concentraciones en el influente de 5, 10 y 20 mg/L.

Considerando los resultados obtenido anteriormente y presentados en los apartados 6.1.1 y 6.1.2, se elige los siguientes valores para los parámetros operativos que se muestran en la Tabla 6.13 y 6.14.

Para el sulfametoxazol y diclofenaco se selecciona la altura de columna de 33 cm y un caudal de 2 mL/min, ya que presentan los mejores resultados. Para la ciprofloxacina, se elige el caudal de 3 mL/min y la altura de 8 cm.

Tabla 6.1.13 Condiciones experimentales para el estudio de la influencia de la concentración de entrada la adsorción de SMX y DCF sobre bagazo

Parámetro	Símbolo	Unidad	Valor
Caudal	Q	(mL/min)	2
Masa del adsorbente	m	(g)	8
Altura del lecho	H	(cm)	33
Concentración inicial	C_0	(mg/L)	5, 10 y 20
Diámetro de columna	D	(cm)	1.5
Volumen del lecho	V_L	(mL)	58
Densidad del lecho	ρ	(g/mL)	0.140 \pm 0.007

Tabla 6.1.14 Condiciones experimentales para el estudio de la influencia de la concentración de entrada la adsorción de CPX sobre bagazo

Parámetro	Símbolo	Unidad	Valor
Caudal	Q	(mL/min)	3
Masa del adsorbente	m	(g)	2
Altura del lecho	H	(cm)	8
Concentración inicial	C_0	(mg/L)	5, 10 y 20
Diámetro de columna	D	(cm)	1.5
Volumen del lecho	V_L	(mL)	14
Densidad del lecho	ρ	(g/mL)	0.140±0.007

Las curvas de ruptura obtenidas al cambiar la concentración del sulfametoxazol a la entrada de 5 a 20 mg/L se presentan en la Figura 6.10. Los parámetros para este proceso se resumen en la Tabla 6.15.

En la adsorción del sulfametoxazol, el aumento de concentración inicial produce la disminución de tiempo necesario para alcanzar el punto de ruptura; el punto de ruptura se alcanza a los 80 ± 3 min con una solución de 5 mg/L y en 45 ± 4 min para una solución de 20 mg/L. Este mismo comportamiento en la adsorción de sulfametoxazol en nanotubos de carbón fue observado por Tian et al. (2013).

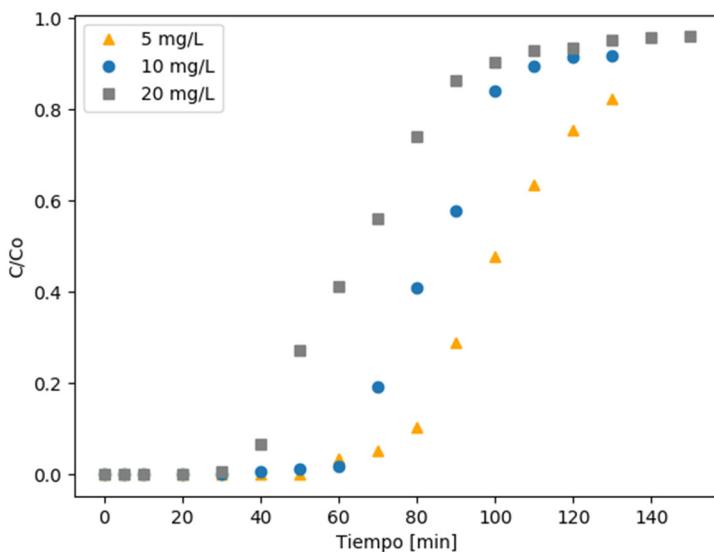


Figura 6.1.10 Curvas de ruptura de SMX sobre bagazo a diferentes concentraciones ($Q = 2 \text{ mL/min}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $0.4 < \Phi < 0.8 \text{ mm}$, $\text{pH}=7$, $\rho=0.142 \text{ g/mL}$)

Tabla 6.1.15 Parámetros de la influencia de la concentración en la adsorción de SMX sobre bagazo $Q = 2 \text{ mL/min}$

C/Co = 0.1						C/Co = 0.9				
Co (mg/L)	t _r (min)	V _r (mL)	BV	BV*	q _r (mg/g)	t _s (min)	q _s (mg/g)	FLU %	ZTM (cm)	
5	80	160	2.5	5.3	0.17	125	0.31	51.5	16.0	
10	65	130	2.2	4.6	0.24	115	0.42	52.3	15.7	
20	45	90	1.5	3.2	0.32	90	0.47	68.0	10.5	

Con el aumento de la concentración del sulfametoxazol en el influente de la columna, la capacidad de adsorción aumenta, pasando de $0.17 \pm 0.03 \text{ mg/g}$ a concentraciones de 5 mg/L a $0.32 \pm 0.05 \text{ mg/g}$ a 20 mg/L , mientras

el volumen de influente tratado por volumen de lecho disminuye de 2.5 ± 0.4 a 1.5 ± 0.4 BV provocado por la disminución en los tiempos de servicio.

Las curvas de ruptura y los parámetros del proceso en la adsorción la ciprofloxacina a diferentes concentraciones iniciales (5 a 20 mg/L) a flujo y altura constante de 3 mL/min y 8 cm respectivamente, se presentan en la Figura 6.11, y los parámetros que caracterizan el proceso muestran en la Tabla 6.16.

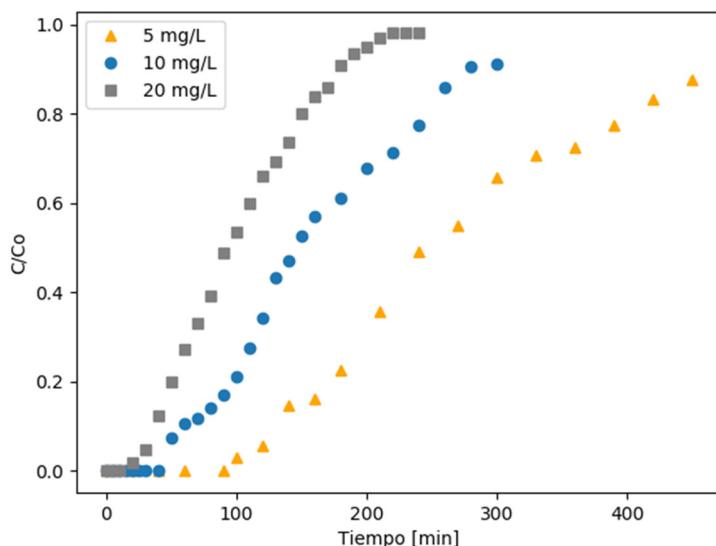


Figura 6.11 Curvas de ruptura de CPX sobre bagazo a diferentes concentraciones ($Q = 3 \text{ mL/min}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $0.4 < \phi < 0.8 \text{ mm}$, $\text{pH}=7$, $\rho=0.142 \text{ g/mL}$)

Para la adsorción de la ciprofloxacina, la disminución de la concentración de entrada de la solución produce curvas de rupturas más extensas y de menor pendiente. Las concentraciones más altas llevan a curvas con

mayor pendiente que se saturan más rápidamente, lo que implica menor volumen de influente tratado (Darweesh y Ahmed 2017; Gupta y Garg 2019).

Tabla 6.1.16 Parámetros de la influencia de la concentración en la adsorción de CPX sobre bagazo Q = 3 mL/min

Co (mg/L)	t _r (min)	V _r (mL)	C/Co = 0.1			C/Co = 0.9			FLU %	ZTM (cm)
			BV	BV*	q _r (mg/g)	t _s (min)	q _s (mg/g)			
5	130	390	27.8	57.3	0.86	500	3.61	23.8	6.1	
10	59	177	12.5	26.1	1.63	280	5.87	27.7	5.8	
20	40	120	8.5	17.8	1.68	270	6.53	37.1	5.03	

El caso de la ciprofloxacina, la capacidad de adsorción aumenta de 0.86±0.03 a 1.68±0.04 mg/g con el aumento de la concentración de 5 a 20 mg/L. A mayor concentración, la fracción de lecho utilizado aumenta y la zona de transferencia de masa disminuye, lo que se esperaba debido a menor pendiente de la curva de avance a baja concentración. El tiempo de servicio hasta el punto de ruptura y saturación aumenta significativamente a concentraciones bajas, aumentando la cantidad de influente tratado de 27.8±0.5 BV (57.1 BV*) a 5 mg/L a 8.5±0.7 BV (17.8 BV*) a 20 mg/L.

La Tabla 6.17 y la Figura 6.12 muestran la variación de los parámetros y el comportamiento de las curvas de ruptura con la variación de la concentración inicial en la adsorción del diclofenaco. Se observa, al igual que para los otros fármacos, que el aumento de la concentración del fármaco produce un aumento de la capacidad de adsorción; en este caso

en concreto de 0.19 ± 0.03 a 0.34 ± 0.04 mg/g, un aumento de la fracción de lecho utilizado, y una disminución de la zona de transferencia.

Tabla 6.1.17 Parámetros de la influencia de la concentración en la adsorción de DCF sobre bagazo Q = 2 mL/min

C/Co = 0.1						C/Co = 0.9				
Co (mg/L)	t _r (min)	V _r (mL)	BV	BV*	q _r (mg/g)	t _s (min)	q _s (mg/g)	FLU %	ZTM (cm)	
5	95	190	3.2	6.8	0.19	175	0.39	48.5	17.0	
10	63	126	2.1	4.5	0.27	165	0.50	54.0	15.1	
20	40	80	1.5	3.2	0.34	130	0.55	61.6	12.6	

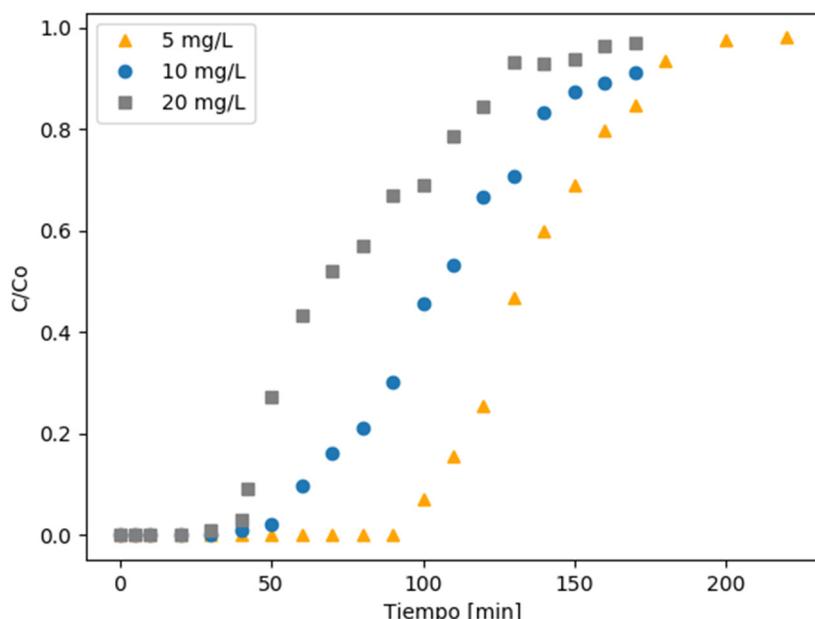


Figura 6.1.12 Curvas de ruptura de DCF sobre bagazo a diferentes concentraciones (Q = 3 mL/min), T= 20 °C, $0.4 < \phi < 0.8$ mm, pH=7, $\rho=0.142$ g/mL)

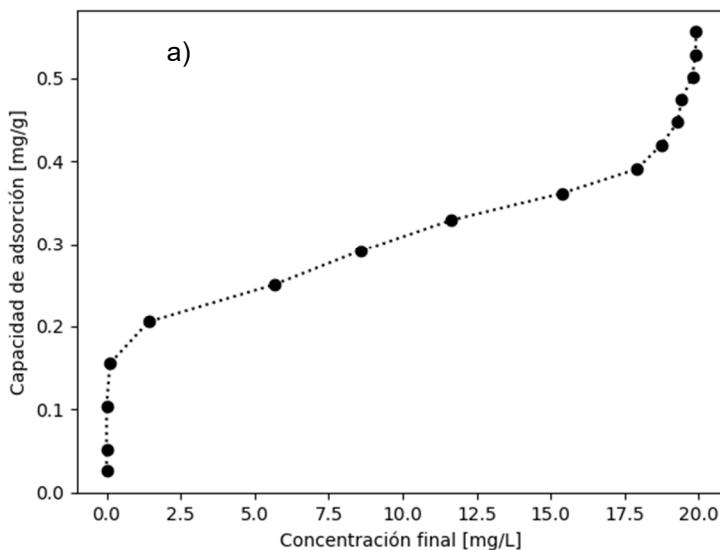
Tras el estudio de la influencia de la concentración se puede concluir que para los tres fármacos:

- La cantidad de los fármacos retenida en la columna aumenta al incrementar la concentración del influente. Este comportamiento se relaciona con el aumento de la fuerza impulsora, que permite una mayor transferencia de masa. Un gradiente de concentración más bajo conduce a curvas de ruptura más lentas (Aksu y Gönen 2004). Este mismo comportamiento fue evidenciado en la adsorción en discontinuo (apartado 5.1.1.6) donde se consigue mayor capacidad de adsorción a concentraciones más altas.
- La columna tiene mejor rendimiento a concentraciones más altas (zonas de transferencia menores), y a concentraciones más bajas se logra una mayor cantidad de influente tratado.

Los valores experimentales de la cantidad de cada fármaco retenido desde el inicio del proceso hasta la saturación de las columnas se pueden utilizar para obtener las isotermas de adsorción en condiciones de operación continua o isotermas dinámicas. Estas isotermas se muestran en la Figura 6.13, y en ellas se representa la cantidad total de cada fármaco retenido en cada columna frente a la concentración de este en la fase líquida (Izquierdo 2010). Las isotermas obtenidas tienen la forma tipo II, según la clasificación de la IUPAC, la misma que las obtenidas en el proceso de equilibrio en discontinuo (Figuras 5.23 Y 5.24).

De los resultados obtenidos en el estudio de la influencia que tienen el caudal de entrada, altura del lecho y concentración inicial del fármaco sobre el proceso de adsorción en columnas de lecho fijo, se puede decir:

- Las columnas que usan bagazo de caña de azúcar para la adsorción de los tres fármacos estudiados logran una mayor capacidad de adsorción a menor caudal, mayor altura del lecho (mayor cantidad de bagazo) y mayor concentración; esta última tendencia también ha sido evidenciado en el estudio en discontinuo.



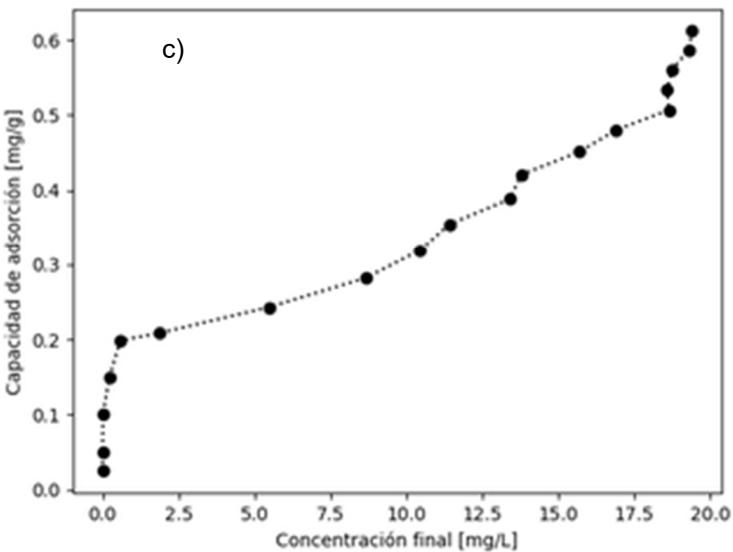
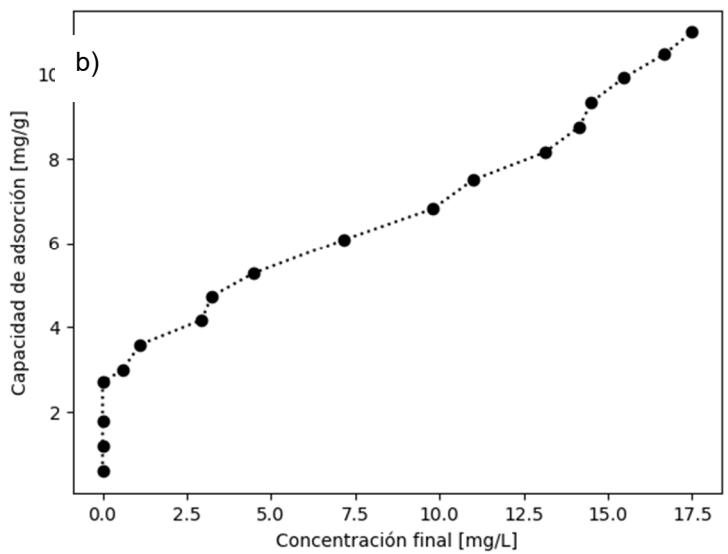


Figura 6.1.13 Isotermas dinámicas del proceso de adsorción sobre bagazo de a) SMX, b) CPX y c) DCF ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $0.4 < \phi < 0.8 \text{ mm}$, $\text{pH}=7$)

- Las curvas de ruptura obtenidas en la adsorción del sulfametoxazol y el diclofenaco presentan un perfil en forma de S más definido, mientras que las de la ciprofloxacina tiene más cola, no alcanzándose en algunos casos la saturación total del lecho, lo que indicaría una resistencia difusional a la transferencia de masa.
- Una mayor fracción utilizada del lecho se logra a caudales bajos, mayores altura y concentraciones altas.
- Para la adsorción del sulfametoxazol y del diclofenaco los lechos tienen mayor altura debido a que se requiere de dosis más altas del adsorbente y se alcanzan porcentajes de utilización del lecho hasta de aproximadamente 70%, indicando una alta saturación del lecho. Para la ciprofloxacina, debido a la menor cantidad de adsorbente necesaria, los lechos presentan menor altura y alcanzan porcentajes utilizados menores al 50% en los rangos de estudios, lo que indica que el lecho aún no está saturado.
- Los parámetros operaciones y variables de adsorción afectan a la operación del lecho y la relación C/Co para todos los fármacos, el orden de influencia sería: concentración de entrada > caudal volumétrico > altura del lecho, tal como se observa en la Figura 6.14. Estos resultados coinciden con lo expuesto por (Darweesh y Ahmed 2017) en la adsorción de ciprofloxacina sobre carbón activo.

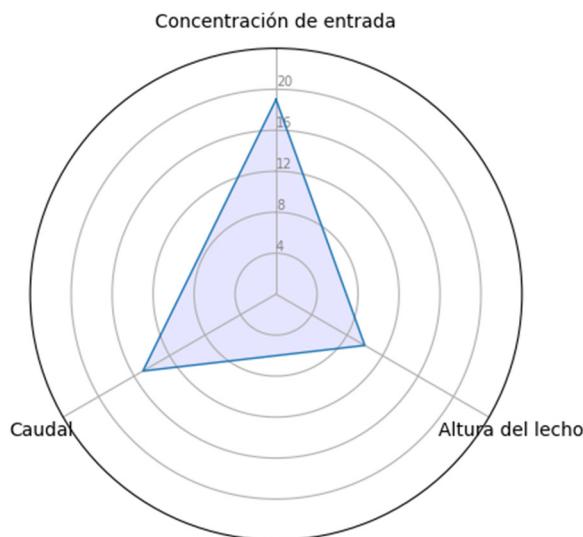


Figura 6.1.14 Orden de influencia en el proceso de adsorción de los parámetros estudiados

- Las tendencias reflejadas en las isotermas de adsorción obtenidas en discontinuo, en relación con la cantidad de fármacos retenidos en los diferentes adsorbentes, se mantienen en los ensayos de lecho fijo; es decir, la capacidad del bagazo de adsorber ciprofloxacina es mayor que de sulfametoxazol y diclofenaco, mientras que las cantidades adsorbidas de sulfametoxazol y diclofenaco son similares entre sí. Esto se puede apreciar es la Figura 6.15.
- La variación en la longitud de la zona de transferencia de materia a diferentes longitudes de lecho es indicativa de que el perfil de concentración no está totalmente desarrollado, caracterizado por

una velocidad de avance del frente de concentración variable (Wankat 1990).

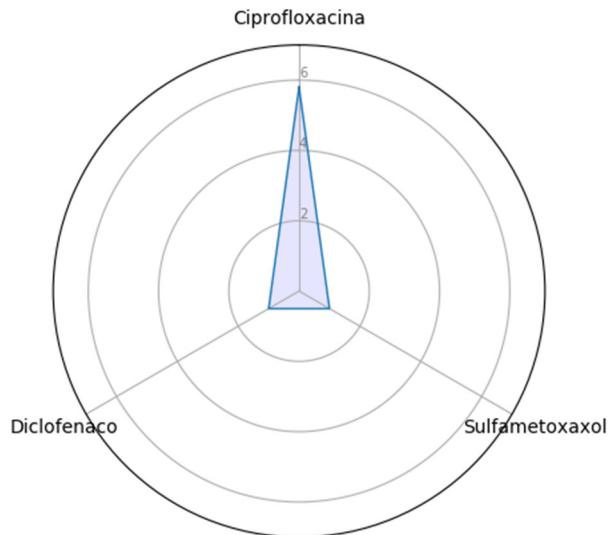


Figura 6.1.15 Capacidad de adsorción de los fármacos por el bagazo de caña de azúcar

6.2 Modelado matemático en continuo

Para la predicción del comportamiento dinámico del sistema se usan los modelos matemáticos de Thomas, Bohart - Adams y Yoon - Nelson. Las constantes de los modelos se calculan para las distintas condiciones experimentales empleadas, variando de: el caudal, la longitud de lecho y la concentración inicial. En cada caso se comparan los resultados experimentales con los predichos por los modelos.

6.2.1 Ajuste al modelo de Thomas

El modelo de Thomas se aplica en el intervalo de valores de C/C_0 de 0.08 a 0.95 (Aksu y Gönen 2004; Singh et al. 2009) usando la ecuación linealizada descrita en el apartado 3.3.2.2 del capítulo 3 de Materiales y Métodos. Los parámetros característicos del modelo, K_T (constante cinética) y q_T (capacidad de adsorción en el equilibrio), se muestran en la Tabla 6.18 en la adsorción sobre bagazo de los fármacos sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco.

Las Figuras 6.16, 6.17 y 6.18 muestran a modo de ejemplo el ajuste de los datos experimentales a los datos calculados por el modelo de Thomas, a una altura de 33 cm para el sulfametoxazol y diclofenaco y de 8 cm para la ciprofloxacina.

Las conclusiones generales de aplicar el modelo de Thomas a los datos experimentales en la adsorción de los 3 fármacos sobre bagazo de caña de azúcar son:

- El modelo de Thomas representa con bastante éxito los datos experimentales para la adsorción de la ciprofloxacina, sulfametoxazol y diclofenaco con coeficiente de correlación entre 0.94 y 0.99, y valores de MSPD menores al 5%. El ajuste a este modelo sugiere que la adsorción de los fármacos sobre el bagazo está controlada por la transferencia de masa en la interfase.

Tabla 6.2.18 Parámetros del modelo de Thomas para la adsorción sobre bagazo de los fármacos SMX, CPX y DCF

		Q (mL/ min)	H (cm)	C ₀ (mg/L)	K _T (mL/mi n mg)	q _T (mg/g)	q _s (exp) (mg/g)	r	MPSD
SMX	Q	2	33.0	10	4.13	1.19	0.42	0.94	4.3
		3	33.0	10	5.01	1.18	0.41	0.96	3.9
		4	33.0	10	6.27	1.13	0.40	0.96	3.2
	H	2	16.5	10	5.70	1.21	0.46	0.95	3.8
		2	25.0	10	4.73	1.19	0.42	0.97	3.9
		2	33.0	10	4.13	1.17	0.42	0.94	3.1
	Co	2	33.0	5	13.25	1.08	0.31	0.97	3.1
		2	33.0	10	9.13	1.09	0.42	0.96	3.9
		2	33.0	20	2.06	1.25	0.47	0.97	2.3
CPX	Q	2	8.0	10	1.75	12.4	5.58	0.89	4.0
		3	8.0	10	1.89	11.0	5.87	0.94	3.0
		4	8.0	10	2.52	9.91	5.11	0.95	3.8
	H	3	4.0	10	2.57	14.0	5.99	0.96	5.1
		3	6.0	10	2.26	12.1	5.92	0.95	3.9
		3	8.0	10	1.89	11.0	5.87	0.95	5.0
		3	10.0	10	1.81	9.81	5.12	0.95	4.6
		3	12.0	10	1.72	9.6	4.88	0.95	3.7
		3	14.0	10	1.58	9.3	4.19	0.95	3.8
	Co	3	8.0	5	2.57	10.1	3.21	0.94	4.1
		3	8.0	10	1.89	11.0	5.87	0.95	4.7
		3	8.0	20	1.19	14.8	6.53	0.96	4.6
DCF	Q	2	33.0	10	5.22	1.47	0.50	0.97	3.7
		3	33.0	10	6.02	1.43	0.46	0.97	2.5
		4	33.0	10	6.34	1.41	0.45	0.95	3.1
	H	2	16.5	10	6.12	1.46	0.48	0.94	3.6
		2	25.0	10	5.92	1.48	0.51	0.95	3.9
		2	33.0	10	5.22	1.55	0.50	0.97	3.1
	Co	2	33.0	5	11.21	1.37	0.39	0.96	2.3
		2	33.0	10	5.22	1.47	0.50	0.96	4.7
		2	33.0	20	3.44	1.55	0.55	0.97	3.9

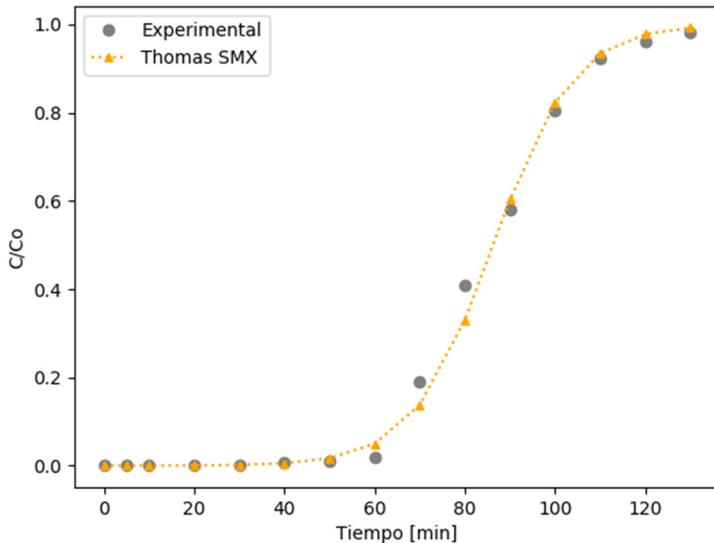


Figura 6.2.16 Ajuste de la curva de ruptura del SMX sobre bagazo al modelo de Thomas ($H = 33 \text{ cm}$, $Q = 2 \text{ mL/min}$. $C_0 = 10 \text{ mg/L}$)

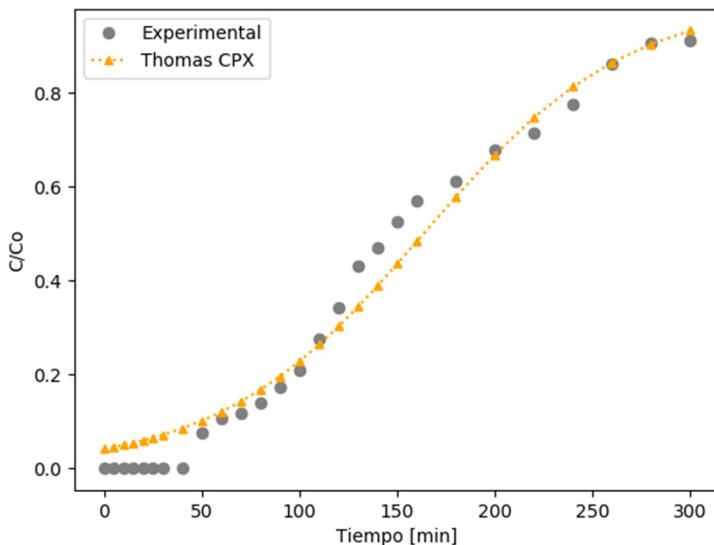


Figura 6.2.17 Ajuste de la curva de ruptura del CPX sobre bagazo al modelo de Thomas ($H = 8 \text{ cm}$, $Q = 3 \text{ mL/min}$. $C_0 = 10 \text{ mg/L}$)

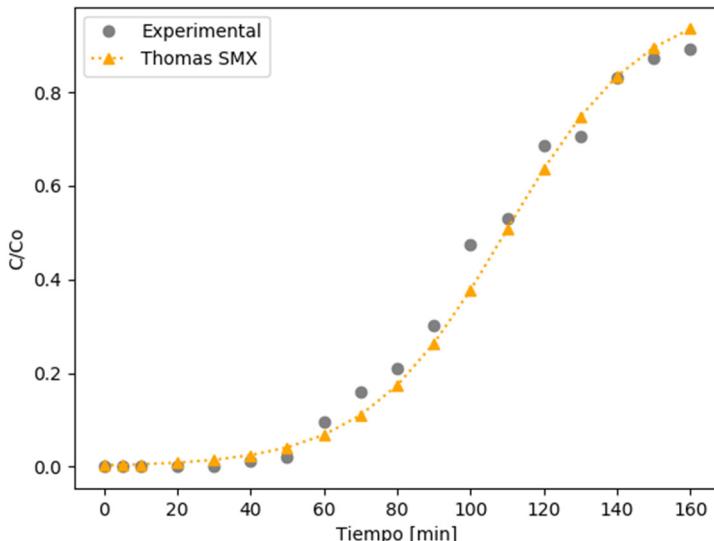


Figura 6.2.18 Ajuste de la curva de ruptura del DCF sobre bagazo al modelo de Thomas ($H = 33 \text{ cm}$, $Q = 2 \text{ mL/min}$. $C_0 = 10 \text{ mg/L}$)

- En todos los casos, la constante cinética del modelo (K_T), reproduce bastante bien el comportamiento cinético del proceso. El aumento del caudal aumenta el valor de la constante cinética del modelo de Thomas (K_T), lo que indica un proceso más rápido que da como resultado menores capacidades de adsorción. Por su parte, el incremento en la altura del lecho provoca una disminución del valor de la constante, ya que lechos más altos presentan cinéticas más lentas (Chern y Chien 2002). El aumento de la concentración de entrada del influente produce también una disminución en los valores de la constante cinética, este comportamiento se evidencia también en el proceso en discontinuo, como se indica en el apartado 5.2.1.2.

- El valor de la constante q_T disminuye con el aumento del caudal y con la altura del lecho, y aumenta con el aumento de la concentración, lo que indica que a mayores caudales y alturas la capacidad de adsorción disminuye y aumenta a altas concentraciones. Este comportamiento en la capacidad de adsorción se evidencia también en los resultados obtenidos en discontinuo. En proceso en discontinuo, se demostró que la capacidad de adsorción disminuye con el aumento de la cantidad de adsorbente utilizado y aumenta con la concentración.

6.2.2 Ajuste al modelo de Bohart Adams

El modelo de Bohart se aplica en la parte inicial de la curva hasta el valor $C/C_0 = 0.5$ (Bohart y Adams 1920). Los parámetros del modelo se calculan usando la ecuación linealizada descrita en el apartado 3.3.2.2. Los parámetros característicos del modelo son K_{BA} (constante cinética) y N_0 (la máxima capacidad de adsorción mg/L), y se muestran en la Tabla 6.19.

En la Figura 6.19, 6.20 y 6.21 se muestran, como ejemplo, algunas curvas de ruptura experimentales del sulfametoxazol y ciprofloxacina junto con las curvas predichas por el modelo. Debido a que este modelo se usa para reproducir la parte inicial de las curvas, se muestra únicamente esta parte del ajuste.

Tabla 6.2.19 Parámetros del modelo de Bohart – Adams para la adsorción sobre bagazo de los fármacos SMX, CPX y DCF

		Q (mL/ min)	H (cm)	C ₀ (mg/L)	K _{BA} (L/mg min)	N _o (mg/L)	r	MPSD
SMX	Q	2	33.0	10	0.0091	32.1	0.96	5.3
		3	33.0	10	0.0130	30.9	0.99	4.2
		4	33.0	10	0.0150	27.1	0.94	4.2
	H	2	16.5	10	0.0162	23.4	0.95	4.8
		2	25.0	10	0.0137	29.7	0.97	4.8
		2	33.0	10	0.0091	32.1	0.96	5.5
	Co	2	33.0	5	0.0162	17.5	0.96	4.8
		2	33.0	10	0.0091	32.1	0.96	3.5
		2	33.0	20	0.081	40.9	0.94	4.1
CPX	Q	2	8	10	0.0021	323.4	0.97	3.4
		3	8	10	0.0027	309.6	0.98	3.5
		4	8	10	0.0034	298.7	0.97	3.7
	H	3	4	10	0.0030	402.5	0.96	3.2
		3	6	10	0.0028	366.5	0.96	3.8
		3	8	10	0.0027	309.6	0.94	2.5
		3	10	10	0.0026	293.9	0.97	3.6
		3	12	10	0.0024	266.5	0.96	3.8
		3	14	10	0.0023	265.2	0.94	3.8
	Co	3	8	5	0.0065	288.6	0.98	4.1
		3	8	10	0.0027	309.6	0.98	4.4
		3	3	20	0.0028	333.2	0.96	2.8
DCF	Q	2	33	10	0.0121	28.3	0.92	5.1
		3	33	10	0.0130	30.4	0.93	3.5
		4	33	10	0.0165	33.1	0.94	4.8
	H	2	16.5	10	0.0184	19.9	0.92	4.2
		2	25	10	0.0144	24.7	0.95	4.3
		2	33	10	0.0121	28.3	0.96	5.7
	Co	2	33	5	0.0089	15.2	0.96	4.2
		2	33	10	0.0121	28.3	0.93	4.9
		2	33	20	0.0782	42.1	0.94	4.4

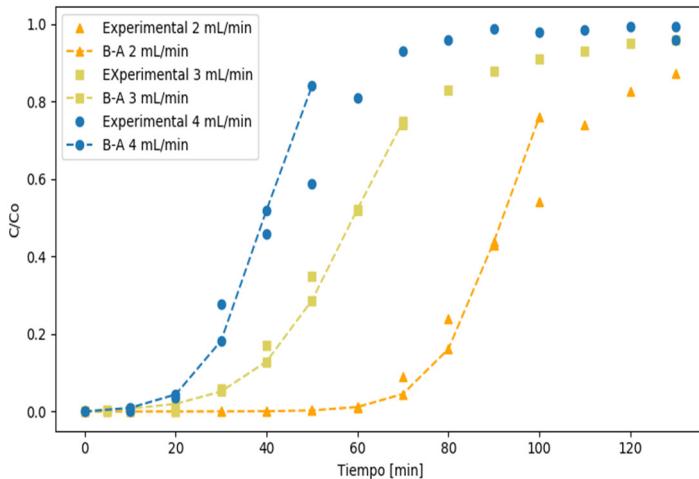


Figura 6.2.19 Ajuste de la curva de ruptura del SMX sobre bagazo al modelo de Bohart – Adams a diferentes caudales ($H = 33 \text{ cm}$, $C_0 = 10 \text{ mg/L}$)

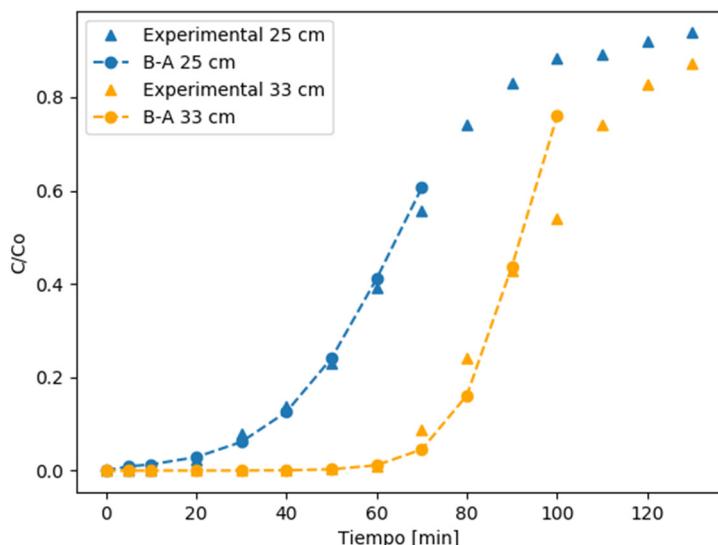


Figura 6.2.20 Ajuste de la curva de ruptura del SMX sobre bagazo al modelo de Bohart – Adams a diferentes alturas de lecho ($Q = 2 \text{ mL/min}$. $C_0 = 10 \text{ mg/L}$)

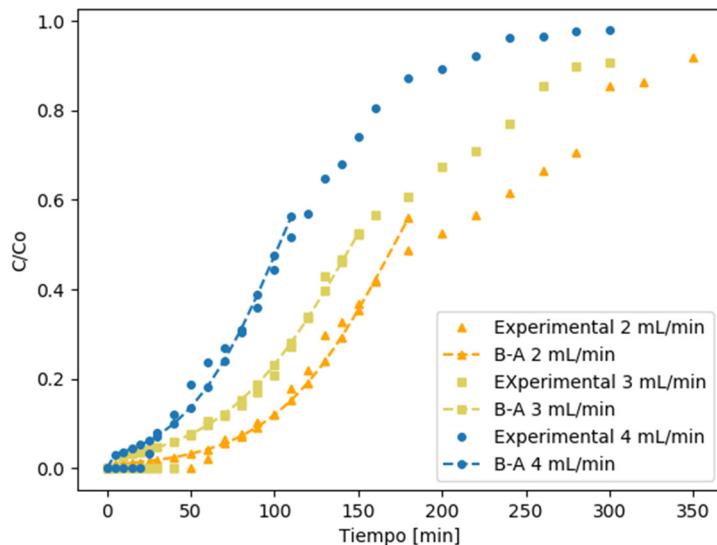


Figura 6.2.21 Ajuste de la curva de ruptura del CPX sobre bagazo al modelo de Bohart – Adams a diferentes caudales ($H = 8 \text{ cm}$, $C_0 = 10 \text{ mg/L}$)

Tras aplicar el modelo de Bohart Adams a los fármacos se puede concluir que:

- En todos los casos el modelo se ajusta a los datos experimentales con coeficientes de correlación mayores (r) 0.93 y la desviación estándar porcentual de Marquardt (MPSD) menores al 6 %, para la parte inicial de la curva.
- Los valores del coeficiente cinético del modelo de Bohart – Adams (K_{BA}) disminuyen con el aumento de la profundidad del lecho y aumentan con el incremento del caudal, indicando un proceso

más lento en lechos de mayor altura y más rápidos a mayores caudales. Este comportamiento es similar a lo observado por Nazari et al. (2016) en la adsorción de cefalexina utilizando carbón activado a base de cáscara de nuez. La disminución del coeficiente de K_{BA} con el aumento de la profundidad del lecho indica que el proceso está dominado por la transferencia de masa externa (Han et al. 2009).

- Los valores de la capacidad de adsorción del lecho por unidad de volumen (N_0) se reducen con el aumento del caudal y aumentan con el incremento de la altura de lecho y la concentración el influente. Los resultados obtenidos en otras investigación son concordantes con este comportamiento como los obtenidos por Chatterjee et al. (2018) en la adsorción de metales pesados sobre alterita modificada.
- El modelo presenta un mejor ajuste a los datos de ciprofloxacina que para los datos de los otros dos fármacos de estudio.

6.2.3 Ajuste al modelo de Yoon – Nelson

El modelo de Yoon Nelson es un modelo simple que no requiere datos relativos a las características físicas y químicas del adsorbato, tipo de adsorbente o propiedades físicas del lecho de adsorción. Este modelo se aplica usando la ecuación linealizada descrita en el apartado 3.3.2.2. Los parámetros característicos del modelo, K_{YN} (constante cinética del modelo) y τ (es el tiempo medio de ruptura $C/C_0 = 0.5$) para la adsorción

sobre bagazo de los fármacos sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco, se muestran en la Tabla 6.20.

Las curvas experimentales y las obtenidas por el modelo de Yoon – Nelson a distintos caudales para el sulfametoxazol se muestran en la Figura 6.22.

Las conclusiones de la aplicación del modelo de Yoon Nelson son:

- Los coeficientes de correlación mayores (r) son menores a los obtenidos con los otros dos modelos aplicados, Thomas y Bohart Adams, y la desviación estándar porcentual de Marquardt (MPSD) son mayores, con valores en algunos casos mayores al 10%.
- La constante cinética del modelo de Yoon – Nelson (K_{YN}) no siempre tiene en mismo comportamiento que las constantes cinéticas de los modelos de Thomas y Bohat – Adams estudiados previamente, es decir no siguen una tendencia genérica (creciente o decreciente) con los parámetros de estudio; este comportamiento fue evidenciado también por Chatterjee et al. (2018), quien sugiere que, al ser un modelo basado en probabilidades, los resultados son de naturaleza más estocástica que realista.
- Un aumento de K_{YN} al aumentar la longitud del lecho y disminuye con el caudal y con la concentración, comportamiento análogo al descrito por Gupta y Garg (2019) en la adsorción de ciprofloxacina usando un carbón activos, por Singh et al. (2009) en la adsorción de furfural sobre carbón activo, y por Nazari et al. (2016) eliminando un antibiótico de aguas mediante un carbón a base

cáscara de nuez. Este comportamiento también concuerda con los datos experimentales obtenidos en este trabajo.

Tabla 6.2.20 Parámetros del modelo de Yoon – Nelson para la adsorción sobre bagazo de los fármacos SMX, CPX y DCF

		Q (mL/min)	H (cm)	C ₀ (mg/ L)	K _{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	τ exp (min)	r	MPSD
SMX	Q	2	33.0	10	0.061	87	85	0.98	9.3
		3	33.0	10	0.069	61	65	0.94	4.1
		4	33.0	10	0.071	45	40	0.95	5.5
	H	2	16.5	10	0.090	99	100	0.93	6.1
		2	25.0	10	0.051	68	75	0.94	8.0
		2	33.0	10	0.061	58	65	0.93	7.3
	Co	2	33.0	5	0.062	107	100	0.92	8.8
		2	33.0	10	0.061	62	65	0.93	5.3
		2	33.0	20	0.091	54	50	0.91	7.3
CPX	Q	2	8	10	0.031	201	180	0.88	10.9
		3	8	10	0.0279	168	145	0.92	8.1
		4	8	10	0.044	137	120	0.95	7.7
	H	3	4	10	0.088	271	250	0.93	5.2
		3	6	10	0.088	223	200	0.95	6.7
		3	8	10	0.079	201	145	0.92	6.9
		3	10	10	0.037	109	130	0.97	6.6
		3	12	10	0.027	134	120	0.93	6.3
		3	14	10	0.031	102	90	0.95	4.2
	Co	3	8	5	0.012	300	240	0.92	6.1
		3	8	10	0.079	201	145	0.92	4.9
		3	8	20	0.077	140	90	0.91	5.0
DCF	Q	2	33	10	0.087	90	100	0.95	6.6
		3	33	10	0.098	83	85	0.93	6.3
		4	33	10	0.097	61	65	0.91	4.2
	H	2	16.5	10	0.067	72	70	0.91	5.1
		2	25	10	0.061	82	85	0.95	3.9
		2	33	10	0.087	104	100	0.91	4.3
	Co	2	33	5	0.098	125	125	0.95	4.5
		2	33	10	0.087	109	100	0.92	3.2
		2	33	20	0.061	78	80	0.97	5.1

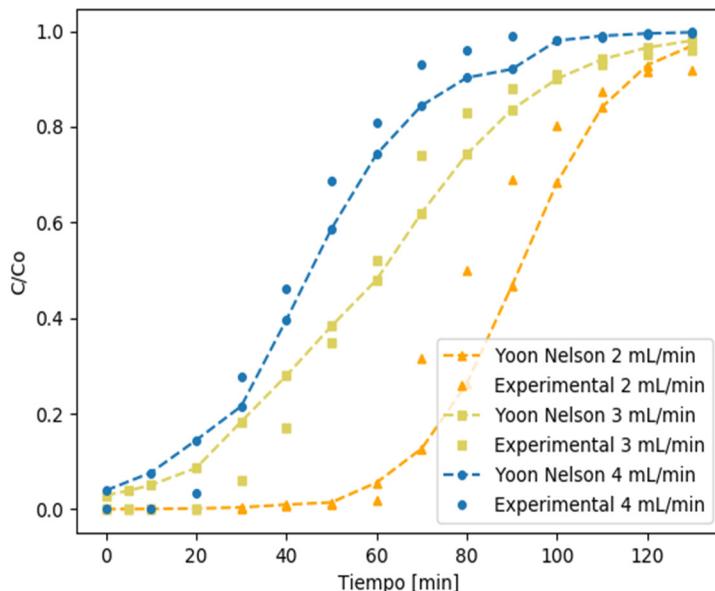


Figura 6.2.22 Ajuste de la curva de ruptura del SMX sobre bagazo al modelo de Yoon - Nelson a diferentes caudales ($H = 33\text{ cm}$, $C_0 = 10\text{ mg/L}$).

- El tiempo requerido para disminuir la concentración de entrada al 50% ($C/C_0 = 0.5$) obtenido del modelo coincide bien con los datos experimentales del sulfametoxazol y diclofenaco, y sobreestima los valores para la adsorción de la ciprofloxacina. A través de los valores de r , se puede concluir el modelo de Yoon-Nelson es capaz de reproducir los datos experimentales en la mayoría de los casos, aunque sus valores de MPSD son más altos.

Tras el ajuste de los datos experimentales a los modelos propuestos, se puede decir que:

- En los tres modelos estudiados, los valores de las constantes cinéticas son más altos para el sulfametoxazol y diclofenaco que para la ciprofloxacina, lo que implica una mayor resistencia a la transferencia de masa en la adsorción de la ciprofloxacina, esta resistencia es menor en el sulfametoxazol y diclofenaco lo que se demuestra en sus curvas de ruptura con mayor pendiente. Este mismo comportamiento ya se evidenció en las constantes cinéticas obtenidas con los modelos aplicados en discontinuo, lo que se asocia con el tamaño de las moléculas de los fármacos, tal como se explica en el apartado 5.2.1.2.
- Las evaluaciones de los coeficientes de correlación y MPSD de los datos experimentales y los predichos por los modelos mostraron que la predicción con los modelos Thomas y Bohart Adams dieron valores de r más altos que en el modelo de Yoon Nelson. Entre los dos primeros modelos, el de Thomas tiene valores de MPSD menores, para el sulfametoxazol y el diclofenaco, mientras Bohart -Adams tiene valores de MPSD más bajos para la ciprofloxacina. Estos resultados indican que los modelos de Thomas y Bohart – Adamns podrían aplicarse para predecir el comportamiento del proceso de adsorción de los fármacos en un sistema continuo de lecho fijo.

6.3 Escalado del proceso de adsorción

En este apartado, se analiza el comportamiento de la adsorción al realizar un aumento del diámetro de la columna, mantenido constante la relación altura diámetro H/D.

Para realizar el escalado, se ha considerado un proceso físico tomando en consideración la similitud geométrica, cinética y dinámica. La metodología de escalado se describe en el apartado 3.3 de esta memoria. Los experimentos de escalado se realizan usando ciprofloxacina y sulfametoxazol, descartando el diclofenaco por la similitud de sus resultados con el sulfametoxazol.

De acuerdo con los criterios de similitud, se mantiene constante en ambas columnas:

- La relación altura del lecho y diámetro de columna.
- Las propiedades físicas del fluido (densidad, viscosidad).
- La velocidad lineal para asegurar las mismas condiciones hidrodinámicas.
- La porosidad y densidad del lecho.

La columna pequeña tiene un diámetro interno de 1.5 cm, mientras que las columnas a escala mayor tienen diámetros de 2.2 cm y 4.4 cm. Las

columnas de mayor diámetro se llena con una cantidad de bagazo necesaria para alcanzar la relación constante H/D, la cantidad de bagazo requerida para la columna grande se calcula multiplicando la densidad del lecho por su volumen en la columna escalada (Chatterjee et al. 2018). La concentración de entrada del influente se mantiene en 10 mg/L. Para los tres diámetros de columna la relación D/dp es mayor a 12, siendo en promedio de 25, 36 y 73 para las columnas de 1.5, 2.2 y 4.4 cm respectivamente.

6.3.1 Escalado para la ciprofloxacina

La Tabla 6.21 contiene los parámetros básicos del diseño y operación para el escalado de la columna. La relación H/dp (descrita en el apartado 2.6) es mayor a 50 en todos los casos de estudio.

Las Figuras 6.23, 6.24 y 6.25 muestran las curvas de avance para las columnas de diámetros de 1.5 y 2.2 cm y a diferentes alturas de lecho (diferentes relaciones de H/D).

Las formas de la curva de ruptura en ambos casos son similares, observándose un desplazamiento de las curvas obtenidas en la columna de mayor diámetro hacia la derecha, y un aumento del tiempo de servicio hasta el punto de ruptura. El tiempo de ruptura pasa de 59 a 89 min para una relación de $H/D = 5.3$ y de 145 ± 5 a 185 ± 6 min para la relación $H/D = 9.3$.

Tabla 0.21 Parámetros de diseño para el escalado de la adsorción de CPX sobre bagazo a diámetro de columna de 2.2 cm

Parámetros	Unidades	Escala de laboratorio pequeña	Escala de laboratorio grande
Altura (H)	cm	8,12 y 14	11.5, 17.5 y 20.5
Diámetro (D)	cm	1.5	2.2
H/D	-	5.3, 8.0 y 9.3	5.3, 8.0 y 9.3
Área (A)	cm ²	1.76	3.80
Masa de adsorbente (m)	g	2, 3 y 3.5	6, 9.5 y 11
Volumen de lecho	cm ³	14.0, 21.0 y 24.6	43.7, 66.5 y 78.0
Densidad lecho (d)	g/cm ³	0.142	0.140
Caudal (Q)	cm ³ /min	3	6.5
Velocidad (u)	cm/min	1.70	1.70
Concentración inicial (Co)	mg/L	10	10
Tamaño de partícula	mm	0.4 – 0.8	0.4 – 0.8

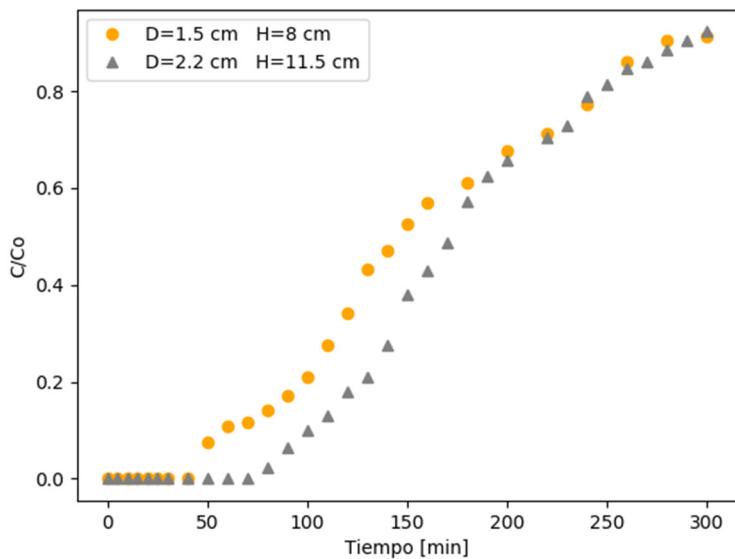


Figura 0.23 Curva de ruptura de escalado para la adsorción de CPX a la relación $H/D = 5.3$ velocidad lineal de 1.7 cm/min y $D = 2.2 \text{ cm}$

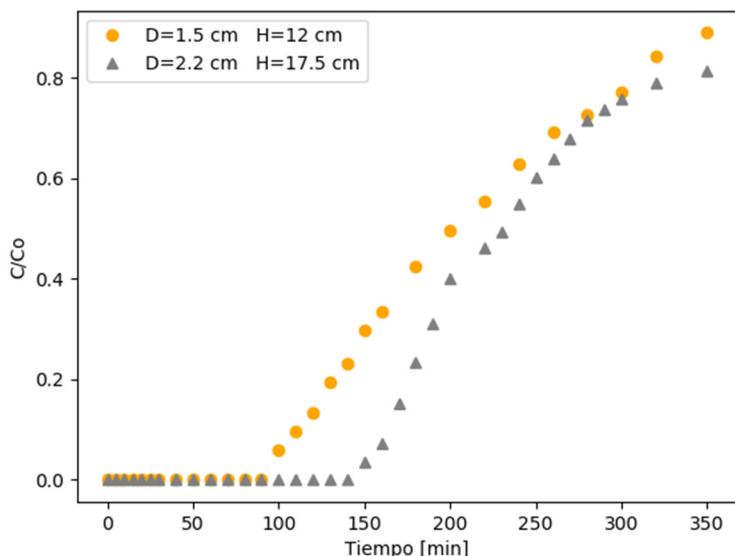


Figura 0.24 Curva de ruptura de escalado para la adsorción de CPX a la relación $H/D = 8$, velocidad lineal de 1.7 cm/min y $D = 2.2 \text{ cm}$

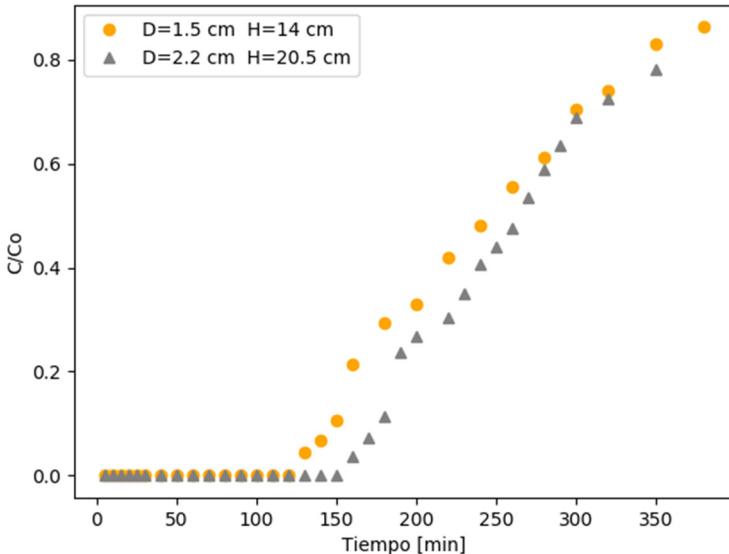


Figura 0.25 Curva de ruptura de escaldado para la adsorción de CPX a la relación $H/D = 9.3$, velocidad lineal de 1.7 cm/min y $D = 2.2 \text{ cm}$.

Como se observa en la Tabla 6.22, el aumento de escala disminuye la capacidad de adsorción en el punto de ruptura de 1.63 ± 0.04 a 1.49 ± 0.02 mg/g para la relación $H/D = 5.3$ y de 1.96 ± 0.03 a 1.85 ± 0.03 mg/g para un $H/D = 9.3$. Este mismo comportamiento ha sido evidenciado en varios investigaciones (Calero et al. 2016; Vilardi et al. 2018).

Las fracciones de lecho utilizado tienden a disminuir al pasar de la escala pequeña a la columna de mayor diámetro. Para la relación $H/D = 5.3$, la FLU pasa de $34.17 \pm 0.3\%$ a $29.7 \pm 0.3\%$, mientras que la fracción de lecho utilizado para $H/D = 9.3$ es similar para en ambas columnas, lo que sugiere que existe una mejor distribución del líquido a valores H/D mayores.

Tabla 0.22 Parámetros del proceso de escalado de adsorción de CPX sobre bagazo a diferentes alturas y velocidad de 1.7 cm/min

D (cm)	H/D	Q (mL/ min)	t _r (min)	V _r (mL)	BV	BV*	q _b (mg/ g)	t _s (min)	q _s (mg/ g)	FBU %	ZTM (cm)
1.5	5.3	3	59	177	12.5	26.1	1.63	280	5.87	34.6	6.5
2.2	5.3	6.5	89	578	13.1	29.9	1.49	290	5.02	29.7	8.0
1.5	8	3	110	330	15.6	32.5	1.86	360	4.88	38.3	7.4
2.2	8	6.5	155	1007	15.1	33.5	1.59	370	4.34	36.6	9.6
1.5	9.3	3	145	435	17.6	36.8	1.96	400	4.19	47.0	7.4
2.2	9.3	6.5	185	1203	15.7	30.1	1.85	410	3.94	47.7	10.5

Por otra parte, la dependencia lineal entre la altura del lecho y el tiempo de servicio se mantiene también a escala mayor, lo que se puede apreciar en la Figura 6.26.

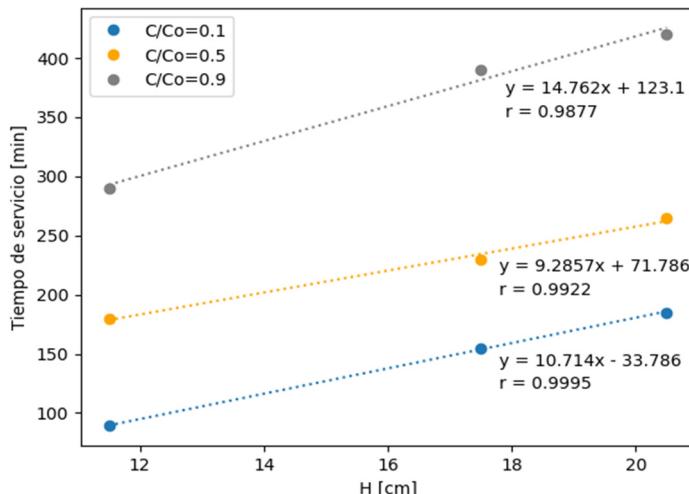


Figura 0.26 Relación entre altura del lecho y tiempo de servicio en la adsorción de CPX sobre bagazo en una columna de D = 2.2 cm

En un segundo proceso de escalado se aumenta del diámetro de la columna de 1.5 cm a 4.4 cm; las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 6.23.

Tabla 0.23 Parámetros de diseño para el escalado de la adsorción de CPX sobre bagazo a diámetro de columna de 4.4 cm

Parámetros	Unidades	Escala de laboratorio pequeña	Escala de laboratorio grande
Altura (H)	cm	8, 12	23, 35
Diámetro (D)	cm	1.5	4.4
H/D	-	5.3, 8.0	5.3, 8.0
Área (A)	cm ²	1.76	15.20
Masa de adsorbente (m_s)	g	2, 3	49, 75
Volumen de lecho	cm ³	21	354.5, 532
Densidad lecho (d)	g/cm ³	0.142	0.141
Caudal (Q)	cm ³ /min	3	26
Velocidad (u)	cm/min	1.70	1.70
Concentración inicial (Co)	mg/L	10	10
Tamaño de partícula (d_p)	mm	0.4 – 0.8	0.4 – 0.8

La Figuras 6.27 y 6.28 muestra las curvas de ruptura obtenidas en un segundo el proceso de escalado con un diámetro de columna mayor (4.4 cm). Al igual que el caso anterior, se observa un desplazamiento de las curvas hacia la derecha cuando se mantiene constante la velocidad lineal en 1.7 cm/min y un aumento significativo del tiempo de servicio del lecho hasta el punto de ruptura. El desplazamiento de las curvas hacia la derecha indicaría que la velocidad de desplazamiento del líquido dentro del lecho es menor a la esperada. Inglezakis y Poulopoulos (2006) indican que, en la práctica, en un proceso de escaldado es casi imposible mantener constante la velocidad lineal, pudiendo ser similares solo si la relación entre H/D es muy alta, por tanto, un proceso de escalado debe basarse en el mismo tiempo de contacto. Este comportamiento se atribuye a una mala distribución del líquido a relaciones de H/D bajas.

Para aumentar la velocidad de paso del líquido a través del lecho, se propone mantener el tiempo de contacto igual en ambas escalas. De acuerdo con la Ecuación 3.33:

$$\frac{H_1 \xi}{u_1} = \frac{H_2 \xi}{u_2} \quad \text{Ecuación 6.1}$$

Siendo H_1 y H_2 , u_1 y u_2 , las alturas del lecho y velocidades lineales a diferentes escalas.

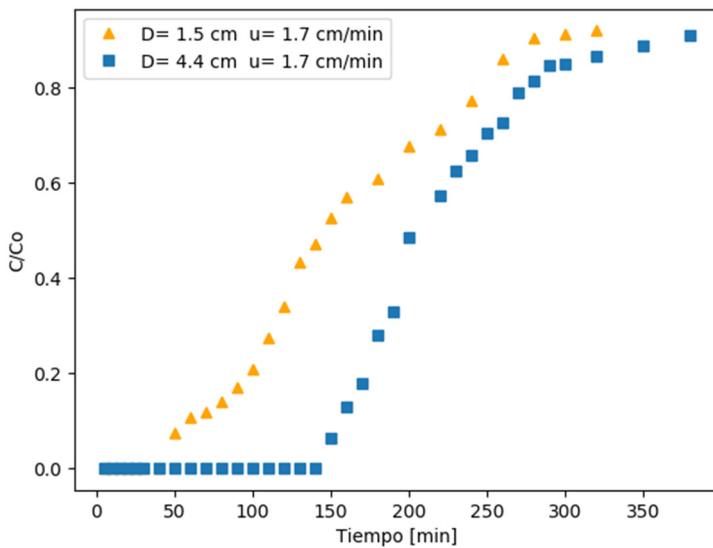
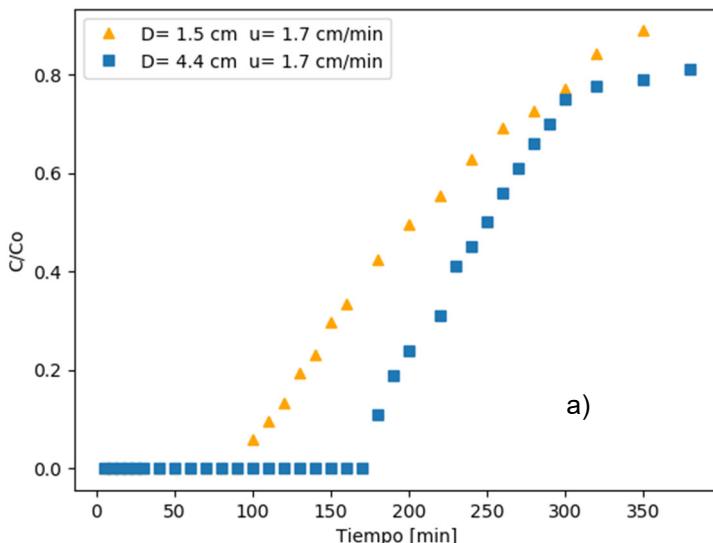


Figura 0.27 Curva de ruptura de escaldado para la adsorción de CPX a la relación $H/D = 5.3$, velocidad lineal de 1.7 cm/min y $D = 4.4 \text{ cm}$



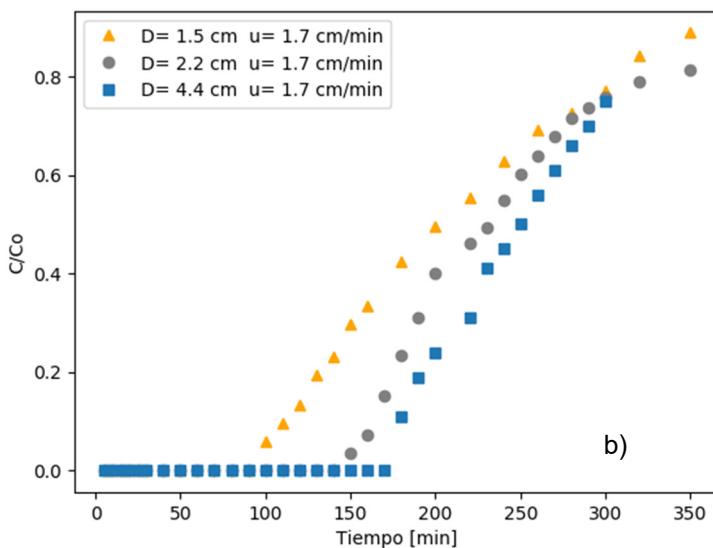


Figura 0.28 Curva de ruptura de escaldo para la adsorción de CPX a la relación $H/D = 8$, velocidad lineal de 1.7 cm/min a) $D = 1.5 \text{ cm}$ a $D = 4.4 \text{ cm}$, d) $D = 1.5 \text{ cm}$, $D = 2.2 \text{ cm}$ y $D = 4.4 \text{ cm}$

Por lo tanto, para mantener el mismo tiempo de contacto, y de acuerdo con la Ecuación 6.1, la velocidad de flujo en la columna de mayor diámetro tiene que ser mayor, por lo que, manteniendo los demás parámetros constantes, la velocidad lineal se aumenta de 1.7 a 5 cm/min que representa un aumento de caudal de 26 a 76 mL/min. Las Figuras 6.29 y 6.30 muestran las curvas obtenidas con un mayor caudal de entrada y su comparación con las obtenidas a menor velocidad. Se observa, como se esperaba, el desplazamiento de las curvas hacia la izquierda al aumentar la velocidad lineal, acercándose a las condiciones obtenidas en la columna de laboratorio de menor diámetro. La Tabla 6.24 muestra los parámetros calculados en ambos casos.

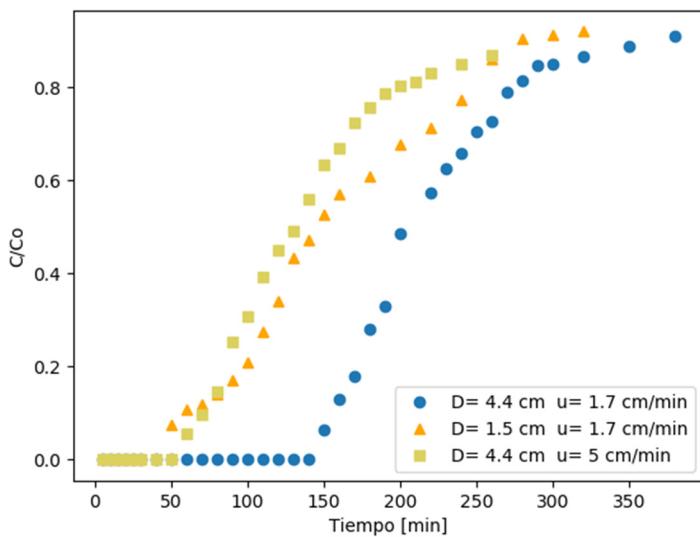


Figura 0.29 Curva de ruptura de escaldado para la adsorción de CPX a la relación $H/D = 5.3$, velocidad lineal de 5 cm/min y $D = 4.4 \text{ cm}$

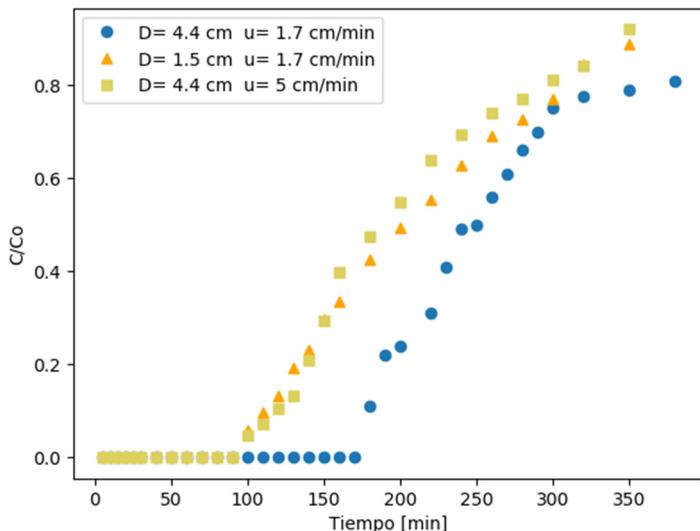


Figura 0.30 Curva de ruptura de escaldado para la adsorción de CPX a la relación $H/D = 8$, velocidad lineal de 5 cm/min y $D = 4.4 \text{ cm}$

Tabla 0.24 Parámetros de adsorción de CPX sobre bagazo a diferentes alturas a escala de laboratorio y de laboratorio grande

D (cm)	H/D	Q (mL/ min)	u (cm/ min)	t _r (min)	V _r (mL)	BV	q _b (mg/ g)	t _s (min)	q _s (mg/ g)	FBU %	ZTM (cm)
1.5	5.3	3	1.7	59	177	12.5	1.63	280	5.87	34.6	6.5
4.4	5.3	26	1.7	145	3770	10.7	1.45	360	4.77	30.3	16.0
4.4	5.3	76	5	61	4575	13.0	1.23	280	3.54	33.9	15.2
1.5	8	3	1.7	110	330	15.6	1.86	360	4.88	38.3	7.4
4.4	8	35	1.7	175	4550	8.5	1.55	420	4.32	33.5	23.2
4.4	8	76	5	110	8250	15.6	1.39	350	3.45	40.0	21.0

A una escala mayor y manteniendo constante la velocidad lineal, el volumen de influente tratado por volumen de lecho BV disminuye, al igual que el porcentaje de lecho utilizado, en este caso en concreto, para una relación H/D = 5.3; tal y como se observa en la Tabla 6.24, se presenta una disminución del 12.5 %. Por su parte la capacidad de adsorción disminuye de 1.63 ± 0.03 a 1.45 ± 0.04 mg/g aproximadamente en 11%.

Al aumentar la velocidad en la columna de mayor diámetro de 1.70 cm/min (3 mL/min) a 5 cm/min (76 mL/min), el valor de BV se mantiene prácticamente similar al obtenido en la columna de menor diámetro, 13 ± 0.4 y 12.5 ± 0.6 , respectivamente. La fracción de lecho utilizada aumenta al usar una velocidad mayor; estos resultados sugieren que, al aumentar la velocidad en el lecho de mayor diámetro, existe una mayor retención del líquido (Inglezakis y Poulopoulos 2006). Sin embargo, en cualquier caso, la capacidad de adsorción disminuye al aumentar la escala.

6.3.2 Escalado para el sulfametoxazol

La Tabla 6.25 contiene los parámetros básicos del diseño y operación para el escalado de la columna de adsorción de sulfametoxazol sobre bagazo. La relación H/dp también se cumple, con valores mayores a 50 en todos los casos.

Las curvas de avance o ruptura para el escalado del sulfametoxazol a diferentes alturas de lecho se muestran en las Figuras 6.31, 6.32 y 6.33.

Tabla 0.25 Parámetros de diseño para el escalado de la adsorción de SMX sobre bagazo para columna de 2.2 cm

Parámetros	Unidades	Escala de laboratorio pequeña	Escala de laboratorio grande
Altura (H)	cm	16.5, 25 y 33	24.6, 36.5 y 48.4
Diámetro (D)	cm	1.5	2.2
H/D	-	11, 16.6 y 22	11, 16.6 y 22
Área (A)	cm ²	1.76	3.80
Masa de adsorbente (m)	g	4, 6 y 8	13, 19.5 y 26.3
Volumen de lecho	cm ³	29, 44 y 58	93.3, 138.7 y 185.4
Densidad lecho (d)	g/cm ³	0.142	0.142
Caudal (Q)	cm ³ /min	2	4.3
Velocidad (u)	cm/min	1.13	1.13
Concentración inicial (Co)	mg/L	10	10
Tamaño de partícula	mm	0.4 – 0.8	0.4 – 0.8

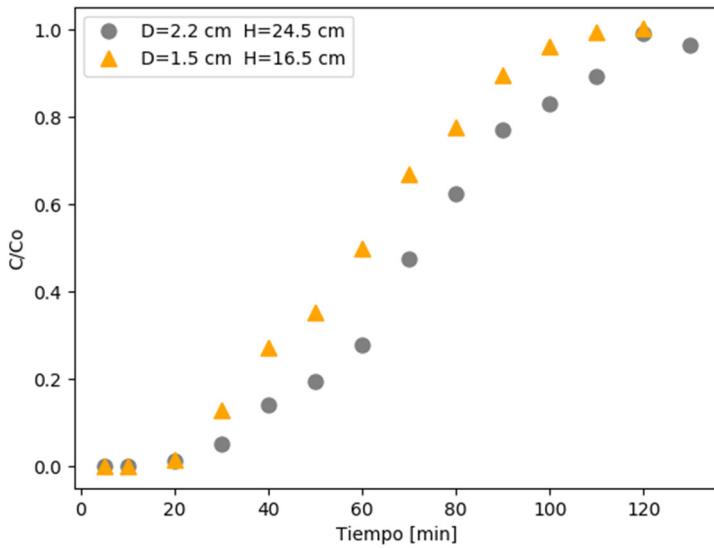


Figura 0.31 Curva de ruptura de escaldo para la adsorción de SMX a la relación $H/D = 11$, velocidad lineal de 1.13 cm/min y $D = 2.2\text{ cm}$

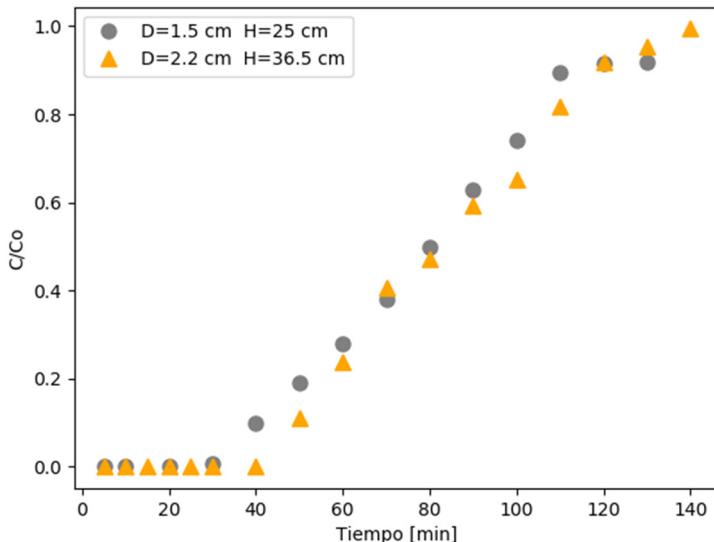


Figura 0.32 Curva de ruptura de escaldo para la adsorción de SMX a la relación $H/D = 16.6$, velocidad lineal de 1.13 cm/min y $D = 2.2\text{ cm}$

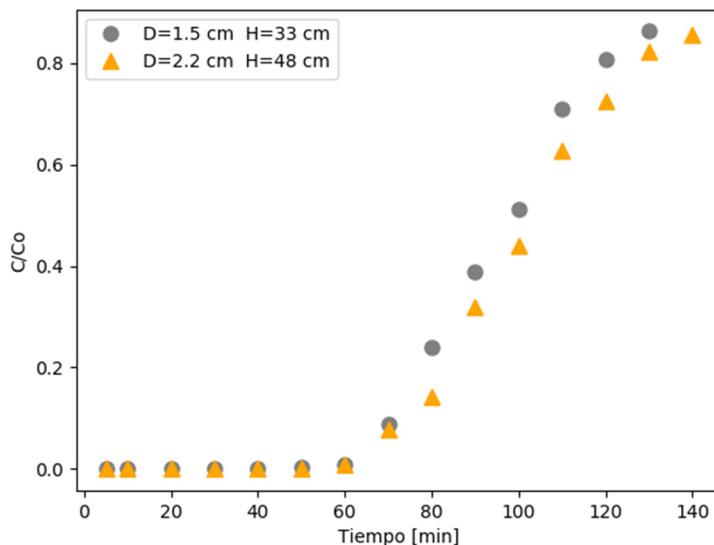


Figura 0.33 Curva de ruptura de escalado para la adsorción de SMX a la relación H/D = 22, velocidad lineal de 1.13 cm/min y D = 2.2 cm

En este caso, se observa una mayor semejanza entre las curvas de ruptura a menor y mayor escala, presentándose solo un ligero desplazamiento hacia la derecha de las curvas de la columna con mayor diámetro, mucho menor que el que observó en la adsorción de la ciprofloxacina. Este resultado se debería a que, en un proceso de escalado, como se mencionó anteriormente, la velocidad lineal se mantiene similar durante el proceso en ambas columnas cuando mayor es la altura del lecho (mayor valor de la relación H/D). Para la adsorción del sulfametoxazol, como se indicó en el apartado 6.1.1, se requiere mayor cantidad de adsorbente, lo que implica alturas mayores de lecho y mayores valores de H/D, tal y como se observa en el Tabla 6.25.

Los resultados de los parámetros que evalúan el proceso se comparan en la Tabla 6.26.

Tabla 6.26 Parámetros del proceso de escalado de adsorción de SMX sobre bagazo a diferentes alturas y velocidad lineal de 1.13 cm/min

D (cm)	H/D	Q (mL/ min)	t _r (min)	V _r (mL)	BV	BV*	q _b (mg/ g)	t _s (min)	q _s (mg/ g)	FBU %	ZTM (cm)
1.5	11	2	25	50	1.72	3.60	0.19	80	0.43	39.5	9.9
2.2	11	4.2	36	151	1.61	3.36	0.17	100	0.40	42.4	17.1
1.5	16.6	2	40	80	1.59	3.31	0.21	105	0.42	50.1	12.5
2.2	16.6	4.2	49	205	1.48	2.83	0.17	130	0.32	52.1	17.4
1.5	22	2	65	130	2.24	4.66	0.22	110	0.42	52.3	15.6
2.2	22	4.2	78	286	1.55	3.23	0.18	150	0.34	52.5	22.9

Los resultados muestran que al igual que lo observado para la ciprofloxacina, la capacidad de adsorción disminuye al agrandar el tamaño de la columna. En este caso, la variación de los valores de la fracción del lecho utilizado en las columnas más grandes es poco significativo, indicando que, el rendimiento de las columnas en ambas escalas es semejante.

La dependencia lineal entre la altura del lecho y el tiempo de servicio t se replica también en la adsorción del sulfametoxazol a mayor escala; esto de observa en la Figura 6.34, lo que ayudaría a conocer el tiempo de servicio de la columna a mayores alturas.

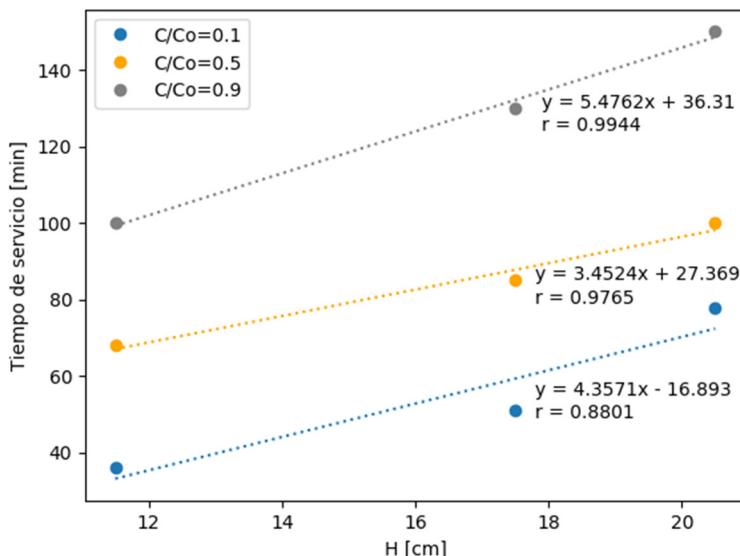


Figura 0.34 Relación entre altura del lecho y tiempo de servicio en la adsorción de SMX sobre bagazo en una columna de $D = 2.2$ cm

El segundo proceso de escalado de la adsorción del sulfametoxazol al diámetro de columna de 4.4 cm se realiza bajo las condiciones que se muestran en la Tabla 6.27. La Figura 6.35 muestra las curvas de ruptura de las columnas para una relación $H/D = 11$.

Los valores de los parámetros calculados se presentan en la Tabla 6.28. Al igual que lo observado con la ciprofloxacina, la capacidad de adsorción disminuye de 0.19 ± 0.02 a 0.15 ± 0.02 mg/g, y el volumen de influente tratado por volumen de lecho BV de 1.72 ± 0.2 a 1.57 ± 0.4 con el aumento del diámetro de la columna y manteniendo constante la velocidad lineal.

Tabla 0.27 Parámetros de diseño para el escalado de la adsorción de SMX sobre bagazo a diámetro de columna de 4.4 cm

Parámetros	Unidades	Escala de laboratorio pequeña	Escala de laboratorio grande
Altura (H)	cm	16.5	48, 73
Diámetro (D)	cm	1.5	4.4
H/D	-	11, 16.6	11, 16.6
Área (A)	cm ²	1.76	15.2
Masa de adsorbente (m)	g	4	104, 143
Volumen de lecho	cm ³	29	730, 1009
Densidad lecho (d)	g/cm ³	0.142	0.142
Caudal (Q)	cm ³ /min	2	17
Velocidad (u)	cm/min	1.13	1.13
Concentración inicial (C ₀)	mg/L	10	10
Tamaño de partícula	mm	0.4 – 0.8	0.4 – 0.8

En el caso del sulfametoxazol, para mantener constante el tiempo de servicio se aumenta la velocidad de 1.13 cm/min (17 mL/min) a 3.28 cm/min (50 mL/min).

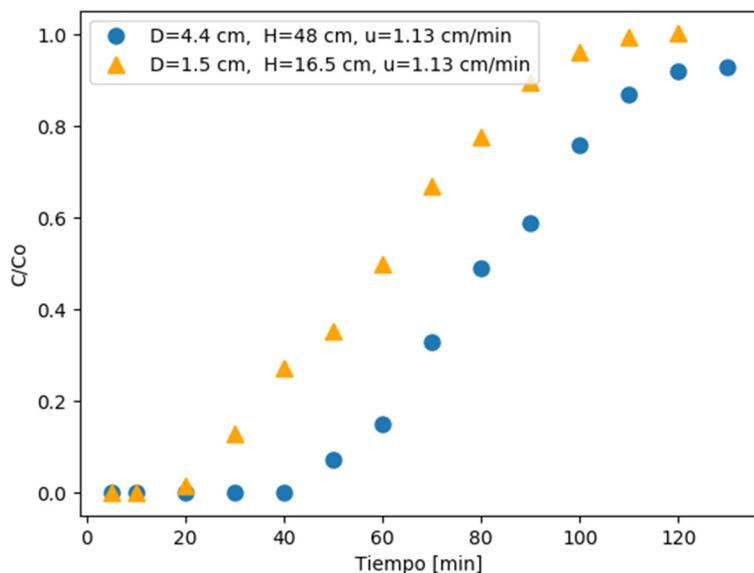


Figura 0.35 Curva de ruptura de escalado para la adsorción de SMX a la relación $H/D = 11$, velocidad lineal de 1.13 cm/min y $D = 4.4\text{ cm}$

Tabla 0.28 Parámetros del proceso de escalado de adsorción de SMX sobre bagazo a diferentes alturas

D (cm)	H/D	u (cm/ min)	Q (mL/ min)	t_r (min)	V_r (mL)	BV	q_b (mg/ g)	t_s (min)	q_s (mg/ g)	FBU %	ZTM (cm)
1.5	11	1.13	2	25	50	1.72	0.19	80	0.43	39.5	9.9
1.5	16.6	1.13	2	40	80	1.59	0.21	105	0.42	50.1	12.5
4.4	11	1.13	17	55	935	1.28	0.15	154	0.39	38.4	29.7
4.4	16.6	1.13	17	68	1156	1.14	0.18	135	0.38	47.3	38.4
4.4	11	3.28	50	20	1000	1.32	0.13	78	0.32	40.6	28.5
4.4	16.6	3.28	50	32	1600	1.56	0.16	102	0.3	53.3	34.0

En este caso, al aumentar la velocidad lineal, las curvas se desplazaron ligeramente hacia la izquierda de curva obtenida en la columna de menor diámetro (1,5 cm), tal y como se observa en la Figura 6.36, disminuyendo el tiempo de servicio de 25 a 20 min, para la relación $H/D = 11$, lo que provoca también una disminución de la cantidad de efluente tratado (BV y BV^*).

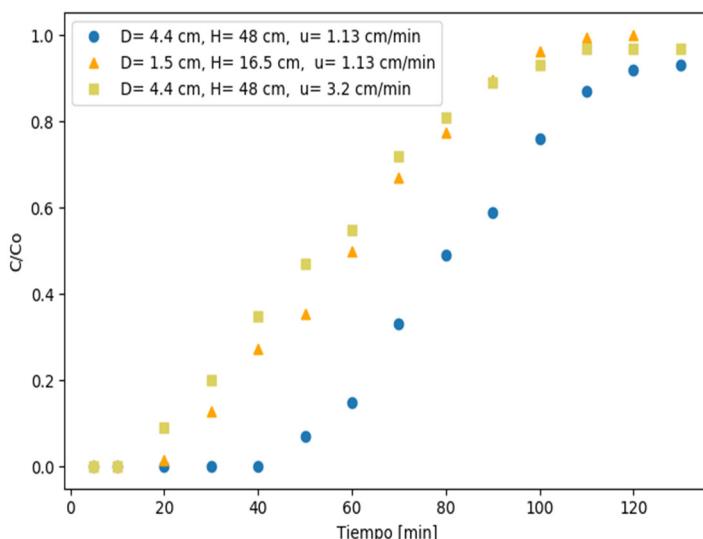


Figura 0.36 Curva de ruptura de escalado para la adsorción de SMX a la relación $H/D = 11$, velocidad lineal de 3.28 cm/min y $D = 4.4 \text{ cm}$

De los resultados del proceso de escalado de la adsorción de ciprofloxacina y sulfametoxazol sobre bagazo de caña de azúcar en el laboratorio, se concluye que:

- En todos los casos se han obtenido curvas de rupturas semejantes en equipos de menor y mayor tamaño aplicando la regla de las 3 similitudes.

- Para valores altos de H/D, este caso concreto, mayores a 11, el escalado puede realizarse directamente manteniendo constante la velocidad lineal ($\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$).
- Para valores de H/D mayores a 5, (límite inferior a cumplir) pero no tan grandes como los expuestos anteriormente, la similitud cinética se debe ajustar utilizando la ecuación 3.33.

6.4 Efecto del cambio de matriz

Al igual que el proceso en discontinuo (apartado 5.5), en este apartado se discute la influencia del cambio de matriz en las variables más importantes en el proceso de adsorción en columna: la forma de las curvas de ruptura, la capacidad de adsorción y el rendimiento del lecho. Para ello, al igual que en discontinuo, se han dopado la muestra de agua residual de la planta tratamiento de Ucubamba con una concentración de 10 mg/L de cada fármaco.

La Tablas 6.29 muestra las condiciones experimentales usadas para los ensayos de adsorción de ciprofloxacina con agua residual tratada y los usados en los ensayos con sulfametoxazol se presentan en la Tabla 6.30.

Tabla 6.4.29 Condiciones experimentales para el estudio del cambio de matriz en la adsorción de la CPX sobre bagazo

Parámetro	Símbolo	Unidad	Valor
Caudal	Q	(mL/min)	3
Masa del adsorbente	m	(g)	2
Altura del lecho	H	(cm)	8
Concentración inicial	C_o	(mg/L)	10
Diámetro de columna	D	(cm)	1.5
Volumen del lecho	V_L	(mL)	58
Densidad del lecho	d	(g/mL)	0.140±0.007

Tabla 6.4.30 Condiciones experimentales para el estudio del cambio de matriz en la adsorción de SMX sobre bagazo

Parámetro	Símbolo	Unidad	Valor
Caudal	Q	(mL/min)	2
Masa del adsorbente	m	(g)	8
Altura del lecho	H	(cm)	33
Concentración inicial	C_o	(mg/L)	10
Diámetro de columna	D	(cm)	1.5
Volumen del lecho	V_L	(mL)	58
Densidad del lecho	d	(g/mL)	0.140±0.007

Las Figuras 6.37 y 6.38 muestran las curvas de ruptura obtenidas con agua ultrapura y agua residual tratada en la adsorción de ciprofloxacina y sulfametoxazol, respectivamente. Para ambos fármacos, se observa un desplazamiento hacia la izquierda de la curva con agua residual, lo que indica un menor tiempo de servicio hasta el punto de ruptura y una saturación de la columna en menor tiempo. Las formas de ambas curvas son similares, lo que indica el proceso de adsorción de los fármacos en agua residual tiene un comportamiento similar al que se produce en agua ultrapura.

En el proceso en columnas, al igual que lo observado en el proceso en discontinuo, existe una disminución en la capacidad de adsorción, como ya se ha explicado en el apartado 5.5.2, debido a que, la materia orgánica del agua residual ocupa los sitios activos del adsorbente. Las Tablas 6.31 y 6.32 muestran los valores de los distintos parámetros calculados para cada fármaco.

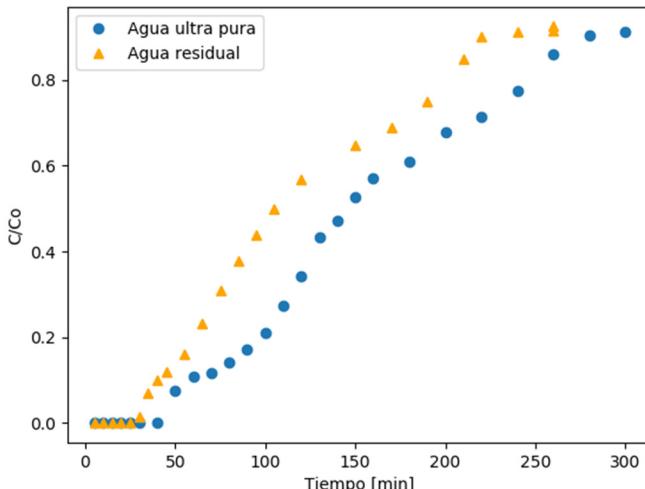


Figura 6.4.37 Curvas de ruptura de CPX sobre bagazo con el cambio de matriz. ($Q = 3 \text{ mL/min}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $0.4 < \Phi < 0.8 \text{ mm}$, $\text{pH}=7$)

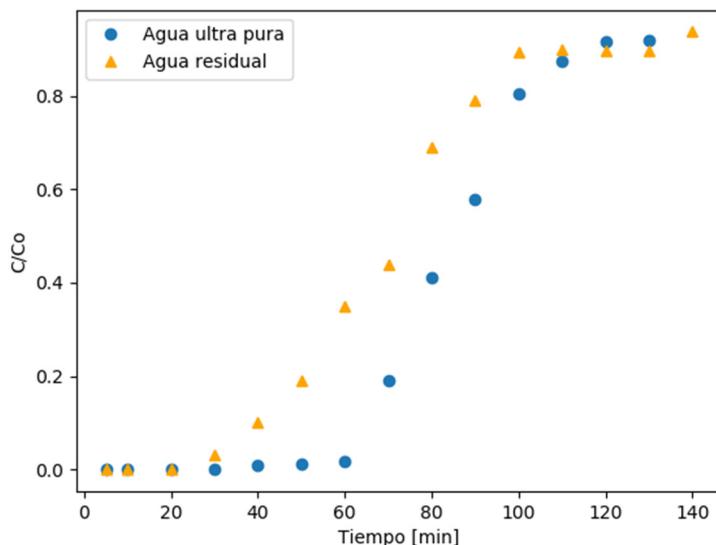


Figura 6.4.38 Curvas de ruptura de SMX sobre bagazo con el cambio de matriz. ($Q = 2 \text{ mL/min}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $0.4 < \Phi < 0.8 \text{ mm}$, $\text{pH}=7$)

La capacidad de adsorción de la ciprofloxacina pasa de 1.63 en agua ultrapura a 1.09 mg/g en agua residual, lo que implica una disminución de 35%, para el sulfametoxazol la disminución es 33 %. Valores similares a la disminución que se tienen en el proceso en discontinuo usando el agua residual, que son del 36 y 38 % para la ciprofloxacina y el sulfametoxazol, respectivamente, como se observa en el apartado 5.2.1 del capítulo 5 de esta memoria.

Tabla 6.4.31 Parámetros de la influencia del cambio de matriz en la adsorción de CPX sobre bagazo

	C/Co = 0.1				C/Co = 0.9				
	t _r (min)	V _r (mL)	BV	BV*	q _r (mg/g)	t _s (min)	q _s (mg/g)	FLU %	ZTM (cm)
Agua residual	47	141	10.0	20.8	1.09	230	4.44	23.8	6.1
Agua ultrapura	59	177	12.5	26.1	1.63	280	5.87	27.7	5.8

Tabla 6.4.32 Parámetros de la influencia del cambio de matriz en la adsorción de SMX sobre bagazo

	C/Co = 0.1				C/Co = 0.9				
	t _r (min)	V _r (mL)	BV	BV*	q _r (mg/g)	t _s (min)	q _s (mg/g)	FLU %	ZTM (cm)
Agua residual	50	100	1.72	3.58	0.16	100	0.34	47.0	17.5
Agua ultrapura	65	130	2.2	4.6	0.24	115	0.42	52.3	15.7

6.5 Referencias

Acheampong, Mike A., Kannan Pakshirajan, Ajit P. Annachhatre, y Piet N. L. Lens. 2013. «Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19(3):841–848. doi: 10.1016/j.jiec.2012.10.029.

Ahmad, Muhammad Fayyaz, y Sajjad Haydar. 2015. «Evaluation of a newly developed biosorbent using packed bed column for possible

application in the treatment of industrial effluents for removal of cadmium ions». *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 000:1–10. doi: 10.1016/j.jtice.2015.12.032.

Aksu, Zümriye, y Ferda Gönen. 2004. «Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves». *Process Biochemistry* 39(5):599–613. doi: 10.1016/S0032-9592(03)00132-8.

Calero, Mónica, Alicia Ronda, Antonio Pérez, Andrés Yáñez, M. Carmen Trujillo, y María Ángeles Martín-Lara. 2016. «The scale-up of Cr³⁺ biosorption onto olive stone in a fixed bed column». *Desalination and Water Treatment* 3994(April):1–13. doi: 10.1080/19443994.2016.1150209.

Chatterjee, Somak, Sourav Mondal, y Sirshendu De. 2018. «Design and scaling up of fixed bed adsorption columns for lead removal by treated laterite». *Journal of Cleaner Production journal* 177:760-74.

Chern, Jia Ming, y Yi Wen Chien. 2002. «Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: Isotherms and breakthrough curves». *Water Research* 36(3):647–655. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00258-5.

Darweesh, Teeba M., y Muthanna J. Ahmed. 2017. «Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column». *Ecotoxicology and Environmental Safety* 138(November 2016):139–145. doi: 10.1016/j.ecoenv.2016.12.032.

Gupta, Anirudh, y Anurag Garg. 2019. «Adsorption and oxidation of ciprofloxacin in a fixed bed column using activated sludge derived activated carbon». *Journal of Environmental Management* 250(December 2018). doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109474.

Han, Runping, Yu Wang, Xin Zhao, Yuanfeng Wang, Fuling Xie, Junmei Cheng, y Mingsheng Tang. 2009. «Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves». *Desalination* 245(1-3):284–297. doi: 10.1016/j.desal.2008.07.013.

Izquierdo, Marta. 2010. *Eliminación Del Metales Pesados En Aguas Mediante Bioadsorción. Evaluación De Materiales Y Modelación Del Proceso.*

Jaria, Guilaine, Vânia Calisto, Carla Patrícia, María Victoria, Marta Otero, y Valdemar I. Esteves. 2019. «Fixed-bed performance of a waste-derived granular activated carbon for the removal of micropollutants from municipal wastewater». *Science of the Total Environment* 683:699–708. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.198.

Khitous, M., S. Moussous, A. Selatnia, y M. Kherat. 2016. «Biosorption of Cd(II) by Pleurotus mutilus biomass in fixed-bed column: experimental and breakthrough curves analysis». *Desalination and Water Treatment* 57(35):16559–16570. doi: 10.1080/19443994.2015.1081625.

Liao, Peng, Zhengyi Zhan, Jing Dai, Xiaohui Wu, Wenbiao Zhang, Kun Wang, y Songhu Yuan. 2013. «Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and fixed-bed column study». *Chemical Engineering Journal* 228:496–505. doi: 10.1016/j.cej.2013.04.118.

Mazur, Luciana P., Tatiana A. Pozdniakova, Diego A. Mayer, Rui A. R. Boaventura, y Vítor J. P. Vilar. 2016. «Design of a fixed-bed ion-exchange process for the treatment of rinse waters generated in the galvanization process using Laminaria hyperborea as natural cation exchanger». *Water Research* 90:354–368. doi: 10.1016/j.watres.2015.12.027.

Nazari, Ghadir, Hossein Abolghasemi, Mohamad Esmaeli, y Ehsan Sadeghi. 2016. «Applied Surface Science Aqueous phase adsorption of cephalixin by walnut shell-based activated carbon : A fixed-bed column study». 375:144–153.

Oliveira, Maria Fernanda, Victor M. De Souza, Meuris G. C. Silva, y Melissa G. A. Vieira. 2018. «Fixed-Bed Adsorption of Ca fluoride onto Thermally Modified Verde-Iodo Bentonite». doi: 10.1021/acs.iecr.8b03734.

Singh, Saurabh, Vimal C. Srivastava, y Indra D. Mall. 2009. «Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon». *Colloids and*

Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 332(1):50–56. doi: 10.1016/j.colsurfa.2008.08.025.

Sotelo, J. L., A. Rodríguez, S. Álvarez, y J. García. 2012. «Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column». *Chemical Engineering Research and Design* 90(7):967–974. doi: 10.1016/j.cherd.2011.10.012.

Thomas, H. C. 1944. «“Heterogeneous ion exchange in a flowing system». *Journal of the American Chemical Society* 66(10):1664-66.

Tian, Yuan, Bin Gao, Verónica L. Morales, Hao Chen, Yu Wang, y Hui Li. 2013. «Removal of sulfamethoxazole and sulfapyridine by carbon nanotubes in fixed-bed columns». *Chemosphere* 90(10):2597–2605. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.010.

Vilardi, Giorgio, Javier Rodriguez-rodriguez, Javier Miguel Ochando-pulido, Luca Di Palma, y Nicola Verdone. 2018. «Fixed-bed reactor scale-up and modelling for Cr (VI) removal using nano iron- based coated biomass as packing material». *Chemical Engineering Journal* (Vi). doi: 10.1016/j.cej.2018.12.166.

Wankat, P. C. 1990. *Rate-controlled separations*.

7. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

7.1 Conclusiones generales

- Se puede conseguir eliminar fármacos de uso común del medio acuoso usando el bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz como adsorbentes, sin necesidad de ser sometidos a tratamientos químicos.
- La adsorción de los fármacos sobre los residuos es favorable, de naturaleza física, espontánea, rápida y favorable a bajas temperaturas.
- Los principales mecanismos de adsorción sobre los residuos son, las interacciones electrostáticas, efectos hidrofóbicos, formación de puentes de hidrógeno, atracciones dipolo – dipolo y enlaces $\pi - \pi$.
- El bagazo de caña de azúcar presenta una mejor capacidad de adsorción, mejor reproducibilidad de datos experimentales y mejores rendimientos de eliminación que el zuro de maíz.
- La ciprofloxacina se adsorbe mejor en ambos adsorbentes que el sulfametoxazol y el diclofenaco, mientras que la adsorción del paracetamol no fue favorable.: CPX >> SMX > DCF >>PRT.
- La adsorción de los fármacos de una matriz real sobre los biorresiduos utilizados es posible, aunque se observan pérdidas en el

rendimiento de la eliminación comparables a las sufre el carbón activo en semejantes condiciones.

- Los ensayos de aumento de escala en columnas de lecho fijo a escala de laboratorio indican una posible puesta en marcha en sistemas industriales.
- El costo de depuración sería muy bajo, ya que, aunque las cantidades de residuos necesarias para la eliminación de fármacos es muy superior a las cantidades requeridas por otros adsorbentes como los carbonos activos, esto no supondría problemas debido a que se trata de residuos generados en grandes cantidades.
- El alto valor energético de estos residuos abre la posibilidad de poder eliminarlos a través de valorización energética una vez saturados de fármacos.

7.2 Conclusiones particulares

7.2.1 Caracterización de los adsorbentes

- La caracterización de los adsorbentes mediante adsorción de nitrógeno, imágenes FE-SEM y cálculo de la superficie específica S_{BET} concluye que:

- El bagazo de caña de azúcar y el zuro de maíz son sólidos mesoporos con superficies casi lisas y poco rugosa, con presencia de meso y macro poros con tamaños y distribución no uniforme, exhibiendo una isoterma favorable tipo II, según la clasificación de la IUPAC.
 - El carbón activo V-plus es microporoso con distribución y tamaño de poros uniforme y superficie rugosa por lo que presenta una isoterma tipo I.
 - La superficie de los residuos es significativamente menor que la del carbón activo ($643.9\text{ m}^2/\text{g}$). El bagazo ($2.55\text{ m}^2/\text{g}$) es aproximadamente 250 veces menor al carbón, mientras que el zuro ($1.22\text{ m}^2/\text{g}$) es 530 veces menor.
- El análisis químico y elemental, así como el contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa, el pH_{PCC} y la superficie S_{BET} del bagazo y zuro empleados en esta Tesis, son semejante a los valores de estos mismos residuos encontrados en la literatura, lo que indicaría que otros residuos de este tipo podrían tener características de adsorción similares a las encontradas en este trabajo.
 - La presencia de varios grupos funcionales en la superficie de los residuos son los responsables en gran medida de la adsorción de los fármacos.
 - La mayor capacidad adsorción de fármacos del bagazo en comparación con el zuro parece deberse a su mayor superficie específica y su mayor contenido de lignina.

7.2.2 Influencia de varios parámetros operacionales en el proceso de adsorción del estudio en discontinuo.

- La cantidad de adsorbente necesaria para alcanzar el máximo porcentaje de soluto eliminado es diferente para cada fármaco y para cada tipo de material adsorbente, lo que demuestra que cada fármaco tiene una forma diferente y específica de interactuar con la superficie del adsorbente. Los biorresiduos alcanzan porcentajes de adsorción similares a los alcanzados por el carbón activo V-plus, aunque precisan de dosis mucho mayores. El bagazo y el carbón activo alcanzan porcentajes de eliminación de la ciprofloxacina del 78 % con dosis de 3 y 0.3 g/L respectivamente. Los residuos son capaces de eliminar el 50% del sulfametoxazol y el diclofenaco con una dosis entre 20 mg/l de bagazo y 30 g/L, de zuro mientras que el carbón activo consigue una eliminación entre 50 y 60% con una dosis de 0.3 g/L.
- La capacidad de adsorción medida como miligramos de fármaco eliminado por metro cuadrado de área superficial es mayor para los residuos que para el carbón activo, lo que concluye que la adsorción está relacionada también con otras variables aparte de la superficie específica, como son la accesibilidad a sitios activos, y las características físicas y químicas del fármaco.
- Los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio en el proceso en discontinuo son cortos, siendo de 60 min para el bagazo y el zuro y de 100 min para el carbón. Sobre los residuos, la mayor parte de los

fármacos son adsorbidos (entre el 65 y 80%) durante los primeros 5 min.

- De las fracciones obtenidas tras la molienda y el tamizado de los residuos, las partículas que presentan mejores características adsorbentes son las de tamaño menor a 0.8 mm, que representan 55% del bagazo y 25 % del zuro. Este hecho es especialmente relevante para el zuro de maíz, ya que las partículas de mayor tamaño del zuro apenas son capaces de adsorber, por lo que la fracción utilizable del zuro sería apenas del 25%.
- La velocidad de agitación tiene influencia en el porcentaje de eliminación, lográndose mayores porcentajes a velocidades altas. Esto es significativamente más evidente con los residuos debido a que las altas dosis necesarias se distribuyen mejor a altas velocidades, sin embargo, sobre los 150 rpm un aumento de la velocidad no mejora significativamente la adsorción.
- Excepto para el paracetamol, el pH de la solución tiene influencia en el proceso de adsorción de los fármacos. Los fármacos de estudio son adsorbidos mayoritariamente cuando se encuentran cercanos a los valores de su pKa, es decir, cuando están disociados en cargas positivas y negativas. El valor de pH óptimo para la adsorción de todos los fármacos estudiados está entre 6 y 7, lo que facilitaría su aplicación en procesos reales en aguas naturales y residuales.
- El tipo de isoterma presentada por los residuos (tipo II) para los fármacos sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco, muestra una adsorción favorable a bajas concentraciones. A altas concentraciones

se da una adsorción por formación de multicapas, aumentando la capacidad de adsorción.

- La temperatura afecta de forma diferente la adsorción de los fármacos sobre los residuos y el carbón activo. Para los residuos, un aumento de la temperatura provoca una leve disminución en la capacidad de adsorción para todos los fármacos. Para el carbón activo la capacidad de adsorción aumenta con el incremento de la temperatura. Este diferente comportamiento de la adsorción con la variación de la temperatura puede estar relacionada con una adsorción más fuerte entre los fármacos y el carbón, así como a los mecanismos de unión diferentes entre los fármacos y el carbón.
- El estudio termodinámico permite concluir que la adsorción de los fármacos sobre los dos residuos es de naturaleza física, mientras que sobre el carbón pueden darse los dos tipos de adsorción, física y química.

7.2.3 Modelado cinético y el equilibrio

- El modelo cinético de pseudo segundo orden es el que mejor se ajusta a los datos experimentales en todos los casos, tanto para los residuos como para el carbón activo, con valores de (r) superiores a 0.98. Las constantes cinéticas de pseudo segundo orden obtenidas son mayores para los residuos que para el carbón, lo que permite concluir una adsorción más rápida sobre materiales mesoporosos, pudiendo deberse a la mayor facilidad de acceso a los poros del

adsorbente y a que la adsorción se da únicamente en la superficie del adsorbente.

- El modelo de Weber y Morris muestra que la adsorción de los fármacos sobre los residuos está controlada por la difusión externa, lo que se explica por la falta de microporos en los residuos, por lo que la adsorción se da mayoritariamente en la superficie del sólido. El proceso de adsorción sobre el carbón V-plus está controlado por la adsorción externa y la difusión intraparticular.
- El modelo de BET ajusta muy bien los datos experimentales de la adsorción de los fármacos sobre los residuos, lo que junto con la forma de las isotermas evidencia una adsorción con formación de multicapa.
- El modelo de Langmuir ajusta adecuadamente los datos experimentales de la adsorción sobre el carbón V-plus, indicando un proceso en monocapa que se explica por el tipo de isoterma que se presenta (tipo I).
- Las máximas capacidades de adsorción predichas por los modelos a 20 °C son de:
 - 1.45, 16.61 y 1.61 mg/g de sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre bagazo de caña de azúcar respectivamente.
 - 0.85, 26.31 y 1.23 mg/g de sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre zuro de maíz respectivamente.

- 44,89, 64.93 y 46.08 mg/g de sulfametoxazol, ciprofloxacina y diclofenaco sobre el carbón activo V-plus respectivamente.
- El paracetamol mostró una adsorción desfavorable a bajas concentraciones, tanto en los residuos como sobre el carbón estudiado.

7.2.4 Modelos matemáticos en función de las variables más significativas mediante diseño factorial

- El análisis factorial de las variables más significativas del proceso mostraron que la concentración inicial del fármaco es la variable de mayor influencia en el resultado de la adsorción.
- El bagazo muestra una adsorción de los fármacos más estable y reproducible que el zuro, por lo que se logra obtener una ecuación matemática que describe satisfactoriamente el proceso de adsorción de los fármacos sobre el bagazo en función de las variables tiempo de contacto, concentración inicial del fármaco y temperatura.

7.2.5 Influencia de una matriz real en el proceso de adsorción

- Todos los adsorbentes pudieron eliminar fármacos en una matriz real (agua a la salida de la planta depuradora de la ciudad de Cuenca,

Ecuador), aunque se redujo la capacidad de adsorción de todos los fármacos tanto sobre los residuos como sobre el carbón de estudio entre un 30 y 50% en comparación a los obtenidos con agua destilada, observándose que la cinética y las formas de las isotermas no se alteran.

7.2.6 Adsorción en columnas de lecho fijo

- En general, los parámetros de operación, caudal volumétrico (velocidad lineal), altura de lecho (masa de adsorbente) y concentración inicial influyen en el tiempo de ruptura, el perfil de la curva, el volumen de influente tratado y sobre los parámetros de adsorción estudiados en proceso de adsorción sobre lecho fijo.
- Se encontró que, para la misma altura del lecho, el tiempo de ruptura es inversamente proporcional al caudal de entrada, y que con el mismo caudal el tiempo de ruptura es directamente proporcional a la altura del lecho.
- Los datos experimentales obtenidos de la adsorción de los fármacos sobre bagazo en columna de lecho fijo se ajustaron bien al modelo de Thomas, indicando una adsorción de segundo orden, lo que concuerda con el ajuste a de la cinética en el proceso en discontinuo. Experimentalmente, en las condiciones de estudio se ha logrado alcanzar una capacidad de adsorción hasta el punto de ruptura $C/C_0 = 0.1$ de 0.34 mg/g para el DCF, 1.68 mg/g para la CPX y de 0.32 mg/g para el SMX.

7.2.7 Escalado del proceso a nivel de laboratorio

Aplicando la similitud geométrica, dinámica y cinemática para el proceso de escalado, se obtiene:

- Una gran semejanza en forma de las curvas de ruptura obtenidas a través de las diferentes columnas utilizadas de mayor a menor tamaño.
- Las curvas de ruptura presentan un desplazamiento hacia la derecha cuando se aumenta el diámetro, lo que indica que la velocidad lineal a través del lecho disminuye en las columnas de mayor tamaño, siendo más significativo cuanto menor es el valor de H/D usado, por lo que para valores de $5 < H/D < 11$ fue necesario aumentar la velocidad lineal en el proceso a mayor escala.
- La capacidad de adsorción disminuye con el aumento del tamaño de la columna.
- Valores de H/D mayores producen mejores resultados en el proceso de escalado físico.

7.3 Líneas futuras de investigación

Los buenos resultados obtenidos con el bagazo nos animan a seguir trabajando en el futuro próximo con este adsorbente, abriendo nuevas líneas de investigación.

1. Estudiar su capacidad de adsorción del bagazo con otros fármacos/contaminantes.
2. Estudiar la adsorción competitiva de varios fármacos.
3. Poner en marcha una planta piloto capaz de estudiar la depuración en sistemas reales.
4. Estudiar caudales de trabajo mayores, hasta detectar pérdidas de rendimiento significativas en la adsorción.
5. Estudiar la forma correcta de valorización energética del “bagazo agotado”, una vez haya adsorbido el contaminante.

Por otra parte, toda la metodología puesta en marcha pensamos puede ser útil para seguir estudiando el posible uso de otros residuos agrícolas en la depuración de aguas contaminadas, en concreto, se han obtenido unos resultados preliminares muy esperanzadores con residuos de cáscara de cacao, alcanzando una eliminación de hasta 2.73mg/g para el paracetamol, y de 4.34mg/g para el ibuprofeno.

ANEXOS

ANEXO I

Peñafiel, M. E., Matesanz, J. M., Vanegas, E., Bermejo, D., Mosteo, R., & Ormad, M. P. (2020).

Comparative adsorption of ciprofloxacin on sugarcane bagasse from Ecuador and on commercial powdered activated carbon.

Science of The Total Environment, 750, 141498.



Comparative adsorption of ciprofloxacin on sugarcane bagasse from Ecuador and on commercial powdered activated carbon

María E. Peñafiel ^{a,*}, José M. Matesanz ^b, Eulalia Vanegas ^a, Daniel Bermejo ^a, Rosa Mosteo ^b, María P. Ormad ^b

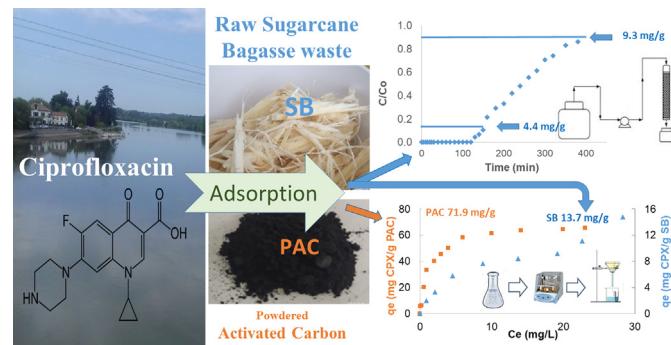
^a Center for Environmental Studies, Department of Applied Chemistry and Production Systems, Faculty of Chemical Sciences, University of Cuenca, Cuenca, Ecuador

^b Water and Environmental Health Research Group, Environmental Sciences Institute (IUCA), Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, School of Engineering and Architecture (EINA), University of Zaragoza, Zaragoza, Spain

HIGHLIGHTS

- The uptake capacity (13.6 mg g^{-1}) shows sugarcane bagasse as a low-cost adsorbent.
- Activated carbon and bagasse removed up to 78% of ciprofloxacin from water.
- Bagasse adsorption fits BET, pseudo 2nd order and Bohart-Adams models.
- The bagasse kinetic shows a rapid physisorption controlled by external diffusion.
- The adsorption capacity in fixed bed increases with a bed depth, reaching 4.4 mg g^{-1} .

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 March 2020

Received in revised form 30 July 2020

Accepted 3 August 2020

Available online 6 August 2020

Editor: Vitor Jorge Vilar

Keywords:

Emerging contaminants
Biowastes
Equilibrium models
Fixed bed column
Low cost adsorption
Valorization

ABSTRACT

This work examined the adsorption capacity of sugarcane bagasse (SB) for the removal of ciprofloxacin (CPX) from water using batch experiments and a fixed bed column and compared its adsorption performance with a powdered activated commercial carbon (PAC). Both adsorbents achieved a similar percentage removal of about 78% with doses of 3 g L^{-1} of SB and 0.3 g L^{-1} of PAC (20 mg L^{-1} initial CPX concentration at 30°C). The maximum removal was obtained at a pH between 6 and 8. SB adsorption isotherms were fitted to the Langmuir, BET and Freundlich models showing a maximum adsorption capacity of 13.6 mg g^{-1} . The kinetic data for both SB and PAC fitted the pseudo second-order model ($R^2 = 0.99$). The adsorption process was faster on the SB (65% of elimination in the first 5 min) than on the PAC. The study of the adsorbent properties shows that SB is a macroporous solid with a specific surface area 250 times smaller than PAC. The thermodynamic results show that SB adsorption was physical and exothermic. The main suggested interactions between CPX and SB are electrostatic attraction, hydrogen bonding and dipole-dipole interactions. The experiments carried out in a fixed bed show that the adsorption capacity at breakthrough increases with the bed height. The adsorption capacity at saturation time was 9.47 mg g^{-1} at a flow rate of 3 mL min^{-1} , a bed height of 14 cm, and a diameter of 1.5 cm. The experimental data were fitted to the Bohart-Adams model ($R^2 = 0.98$). These results highlight the capacity of sugarcane bagasse to adsorb ciprofloxacin from water, illustrating its potential as a low-cost adsorbent.

© 2020 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

The occurrence and persistence of pharmaceutical substances, especially antibiotics in surface waters, effluents from hospitals (Li et al., 2016; Larsson et al., 2007), and wastewater treatment plants (Hamza

* Corresponding author at: University of Cuenca, Av. 12 de Abril, 010203 Cuenca, Ecuador.

E-mail address: maria.penafiel@ucuenca.edu.ec (M.E. Peñafiel).

et al., 2016; Guerra et al., 2014; Luo et al., 2014) has led to the search for processes and techniques to remove drugs from aqueous solutions. Researches in recent years show that adsorption and degradation are the most extensively studied processes (Akhtar et al., 2016). In particular, efficient low-cost and environmentally friendly techniques are sought.

Recent studies have sought to use and develop various adsorbent materials with high specific surfaces and porous structures. These studies have shown the efficiency of many adsorbent materials such as graphene oxide (Fei et al., 2016; Chen et al., 2015; Wu et al., 2013), montmorillonite and kaolinite (Pei et al., 2010), carbon nanotubes (Li et al., 2014; Carabineiro et al., 2012), and activated carbon (Peng et al., 2015; Wang et al., 2015; Darweesh and Ahmed, 2017; Gupta and Garg, 2019) for the removal of drugs from effluent waters. However, their preparation involves physical and chemical processes, which are expensive and can cause environmental problems. The main treatments used to obtain activated carbons are microwave assisted treatment, pyrolysis, and chemical treatment using H_3PO_4 , $ZnCl_2$, KOH, NaOH, or H_2SO_4 . Nanomaterials and active carbons are efficient but generally very expensive, which may limit their use on a real scale. Silva et al. (2018) propose that the use of biowastes as adsorbents can be a win-win process because, in addition to giving economic value to waste, their management helps to protect the environment. In this work, the aim is the valorization of sugarcane bagasse produced in Ecuador as an adsorbent to remove ciprofloxacin from water.

Sugarcane bagasse (SB) is one of the biggest waste products in Ecuador and the world, representing approximately 30% of the weight of sugarcane production. The annual world production of sugarcane is approximately 1900 million tons and Ecuador produces approximately 8.6 million tons annually, as reported by the Food and Agriculture Organization of the United Nations. There are only a few studies using raw sugarcane bagasse as an adsorbent. These include studies using bagasse for the removal of contaminants such as dyes ($4.6 \text{ mg dyes g}^{-1}$ SB), heavy metals ($28 \text{ Cr (III) mg g}^{-1}$ SB), and hydrocarbon ($5 \text{ mL n-heptane g}^{-1}$ SB) (Pathrbe et al., 2017; Ullah et al., 2013; Brandão et al., 2010). There are no reports of studies using raw sugarcane bagasse as an adsorbent to remove antibiotics from water.

Some research studies have proposed the use of raw residues as adsorbents. These studies have shown the following differences between activated carbons and agricultural residues: (i) the value of the specific surface of activated carbons varies from 400 to $1800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tonucci et al., 2015; Martins et al., 2015; Choi et al., 2005), while most organic wastes have a very small specific surface area in the order of 1 to 13 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Peñafiel et al., 2019; Peng et al., 2018; Teixeira et al., 2012); (ii) the chemical composition and functional groups of the surface are different (Lin et al., 2016; Reffas et al., 2010), and (iii) organic wastes are generally macro-porous solids (Peñafiel et al., 2019; Antunes et al., 2012) while the active carbons are microporous (Wang et al., 2015). Despite these differences, raw wastes can adsorb metals (Calero et al., 2016), dyes (do Nascimento et al., 2016), and drugs (Peñafiel et al., 2019). Therefore, other properties such as the size and distribution of the pores, the chemistry of the surface, the size of the particles to be adsorbed, the kinetic performance and the type of isotherm could influence the adsorption process.

Ciprofloxacin is one of the antibiotics commonly found in water (Guerra et al., 2014; Gracia-Lor et al., 2012; Wilkinson et al., 2017). The primary route for CPX to reach the aquatic environment is through the effluent from homes, hospitals, farms, and drug manufacturers. The concentration of CPX (31 mg L^{-1}) in drug manufacturing effluent commonly exceeds the toxic level for cyanobacteria and macrophytes (Larsson et al., 2007). CPX has a high excretion rate; approximately 50% of CPX is excreted by humans without metabolism (Patolecco et al., 2018).

In this work, a series of studies was carried out to evaluate the capacity, type and mechanism adsorption of SB using batch experiments and fixed bed columns. The batch experiments were used to analyze the influence of the dose of the adsorbents, the pH, the time of contact and the

temperature. Weber and Morris model, pseudo-first order and pseudo-second-order model were used to model the kinetic data. Weber and Morris model also was used to describe the rate-controlling step. The equilibrium data were fitted to different isotherm models (BET, Freundlich and Langmuir) to evaluate the interaction of CPX with surface of adsorbent. The results were compared with the commercial activated carbon adsorption process. Additionally, studies have been started to evaluate the possibility of using bagasse in real purification processes, using fixed bed columns and scalable models such as that of Bohart-Adams. Some properties such as the specific surface area, the pore distribution, the porosity, and the presence of functional groups on the adsorbent surface were examined to analyze the results and determine their role in the adsorption process.

2. Materials and methods

2.1. Adsorbate

Ciprofloxacin (with molecular weight $331.346 \text{ g mol}^{-1}$, size 0.825 nm , and pK_a values of 6.0 and 8.7) of analytical-reagent grade, from Sigma Aldrich, was used in this study. Because CPX is soluble in dilute hydrochloric acid, solutions were prepared with distilled water and 1% methanol at pH 3.5. The pH of the solutions was adjusted using HCl and NaOH, provided by Merck.

2.2. Sorbents

Sugarcane bagasse was collected in the Province of Azuay, Ecuador. The SB samples were washed three times with distilled water, dried in an oven at 60°C for 24 h, and ground in a hammer mill. Particles between 0.4 and 0.8 mm were used. ChimiVall supplied V-plus Commercial Powdered Activated Carbon (PAC), with a size less than 325 mesh, or 0.044 mm.

The adsorbent characteristics were determined by the adsorption/desorption of N_2 , FESEM, FTIR, and elemental and immediate analysis using the methodology described in previous work (Peñafiel et al., 2019). The zero load point (pH_{PZC}) was determined following the procedure used by Teixeira (Teixeira et al., 2012). The calorific power of the sorbents was determined using an isoperibolic PARR 6400 Calorimeter, applying the UNE-EN 14918 standard procedure.

2.3. Batch adsorption experiments

Batch adsorption experiments were carried out using the same methodology applied in previous works (Peñafiel et al., 2019). The parameters examined were the dose of adsorbent (0.1 to 5 g L^{-1}), pH (2 to 10), contact time (2 to 180 min) and adsorption temperature (20, 30 and 40°C). The experiments for the kinetic and equilibrium studies were carried out using doses of 0.3 g L^{-1} for PAC and 3 g L^{-1} for SB, and pH 6. The samples were filtered, and the final CPX concentrations were measured using a UV-VIS spectrophotometer (Shimadzu UV2550, Kyoto, Japan) at a wavelength of 272 nm.

The amount of CPX adsorbed per gram of adsorbent, also called the equilibrium adsorption capacity (q_e , mg g^{-1}) and the percentage of removal (% Removal) were calculated with the following equations.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{m} \quad (1)$$

$$\% \text{ Removal} = \frac{(C_o - C_e) 100}{C_o} \quad (2)$$

where C_o and C_e are the initial and equilibrium concentration of CPX in the aqueous phase after adsorption (mg L^{-1}); V is the volume of the solution (L); and m is the mass of the adsorbent (g).

The adsorptive capacity was evaluated in a batch adsorption system, using the equilibrium and kinetic linearized forms of the adsorption models listed in Table 1.

To understand the adsorption mechanism, the thermodynamic parameters were evaluated. These parameters of CPX adsorption with SB and PAC were calculated by

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^0}{R_g} - \frac{\Delta H^0}{R_g T} \quad (3)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (4)$$

$$K_e = \frac{1000 K_L (\text{molecular weight of adsorbate}) [\text{Adsorbate}]^0}{Y} \quad (5)$$

where ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 are the free energy, the enthalpy of adsorption, and the entropy of adsorption, respectively (kJ mol^{-1}); K_e is the thermodynamic equilibrium constant (dimensionless); T is the solution temperature (K); R_g is the gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); K_L is the Langmuir constant (L mg^{-1}); $331.34 \text{ g mol}^{-1}$ is the molar mass of CPX; $[\text{Adsorbate}]^0$ is the standard concentration of the adsorbate (1 mol L^{-1}) (Lima et al., 2019); and Y is the coefficient of activity (dimensionless) which is almost 1.0 in very dilute solutions.

2.4. Fixed bed experiments

The purpose of a fixed bed is to improve the contact between the adsorbent and adsorbate. This is currently the most common form of contact in the adsorption process (Inglezakis and Poulopoulos, 2006). The experiments were performed using a column with an internal diameter of 1.5 cm and filled with different amounts of SB to obtain different bed heights: 4, 6, 8, 10 and 12 cm. All experiments were carried out with a constant downward flow rate of 3 mL min^{-1} (1.70 cm min^{-1}), a bed density of 0.142 g cm^{-3} , and an initial solution concentration of 10 mg L^{-1} (Oliveira et al., 2018). The permissible concentration of the effluent solution was 10% of the concentration at the inlet, that is, 1 mg L^{-1} . The time to reach this concentration was determined as the breakthrough time (t_b).

For the analysis of the adsorption process in fixed bed columns, we used the method based on the construction of effluent-time concentration curves, which is mainly based on the operating conditions, the equilibrium results and the surface characteristics (Noll, 1991).

The amount of CPX adsorbed at the breakthrough time (q_b) and saturation time (q_s) was calculated using the following equations (Jaria et al., 2019).

$$q_s = \frac{C_0 Q}{1000 m} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_s}{C_0}\right) dt \quad (6)$$

$$q_b = \frac{C_0 Q}{1000 m} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_b}{C_0}\right) dt \quad (7)$$

where C_0 , C_b and C_s are the initial solution concentration and the effluent concentration at the breakthrough time and the saturation time, respectively (mg L^{-1}); q_b and q_s are the adsorption capacity (mg g^{-1}) at the breakthrough and the saturation time; Q is the volumetric flow (mL min^{-1}); and t_b and t_s are the breakthrough and saturation time when C/C_0 is respectively 0.1 and 0.9.

The results obtained were fitted with the Bohart-Adams model. This is an easy model that offers a simple and quick evaluation of the adsorption performance.

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{K_{BA} N_o H}{u} - K_{BA} C_0 t \quad (8)$$

where K_{BA} ($\text{L min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$) is the rate constant of the Bohart-Adams equation; N_o the maximum adsorptive capacity (mg L^{-1}); H the bed depth (cm); t the service time of the column (min); u the linear flow velocity (cm min^{-1}); and C_t the concentration at time t .

The percentage of fractional bed utilization (%FBU) can, according to Jaira et al. (Jaria et al., 2019), be calculated as:

$$\%FBU = \left(\frac{q_b}{q_s} \right) 100 \quad (9)$$

$$MTZ = \left(1 - \frac{q_b}{q_s} \right) L \quad (10)$$

where MTZ is the mass transfer zone (cm).

To normalize the results of the volume of influent treated in column, the concept of specific volume of water treated (BV) was used (Howe et al., 2012):

$$BV = \frac{V_b}{V_c} \quad (11)$$

where V_b is volume of influent treated (mL), V_c is volume of bed (mL) (V_c is calculated by column area per bed height).

To compare adsorbents with different porosities, Mazur et al. (2016) propose a modification of BV by BV^* : change volume of bed by volume of adsorbent used (V_r)

Table 1
List of equilibrium and kinetic models.

	Model	Equation	Description	Reference
Equilibrium models	Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$ $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o}$	($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) or unfavorable ($R_L > 1$)	(Foo and Hameed, 2010; Xiao et al., 2012)
	Freundlich	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$		(Foo and Hameed, 2010)
	Brunauer-Emmet-Teller (BET)	$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) [1 + (C_{BET} - 1) (\frac{C_e}{C_s})]}$		(Ebadi et al., 2009)
Kinetic models	Pseudo first order	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t$		(Yuh-Shan, 2004)
	Pseudo second order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{2}{q_e} t$		(Ho and McKay, 1999)
	Weber and Morris	$q_t = K_t t^{0.5} + C$ $R_i = 1 - \left(\frac{C}{q_{ref}} \right)$	R_i is the ratio of the initial adsorption amount (C) to the final adsorption amount (q_{ref}) ^a	(Wu et al., 2009)

^a q_{ref} (mg g^{-1}) is the solid phase concentration at time $t = t_{ref}$ for an adsorption system; t_{ref} is the longest time in the adsorption process.

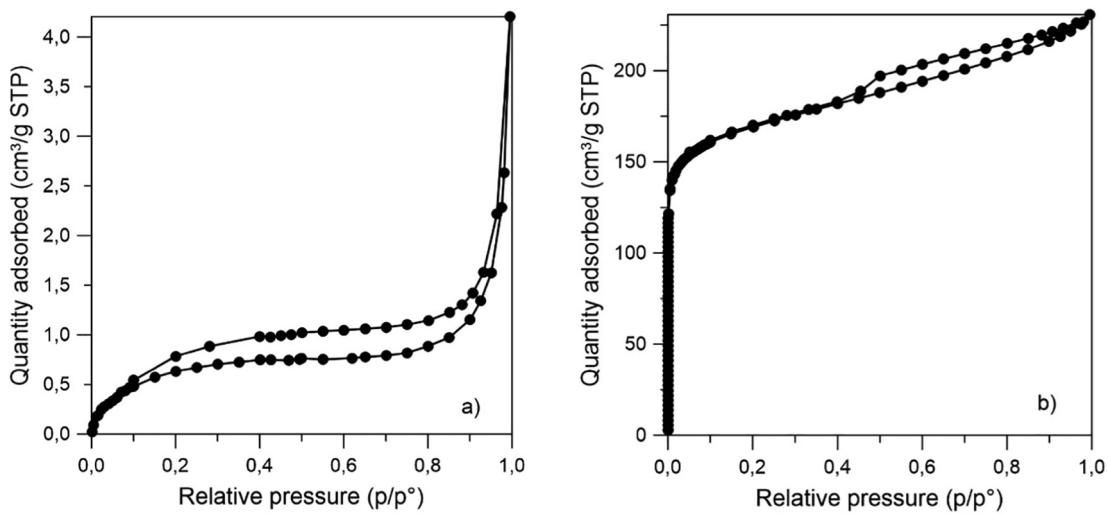


Fig. 1. The adsorption/desorption isotherm of N₂ on SB a) and PAC b).

$$BV^* = \frac{V_b}{V_r} = \frac{V_b}{V_c(1-\xi)} \quad (12)$$

where: ξ = porosity.

The determination coefficient (R^2) was used to evaluate the goodness of fit of the applied adsorption models. All the experiments were done in triplicate.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the adsorbents

Fig. 1 depicts the plots of the N₂ physisorption isotherm for sugarcane bagasse and PAC. SB (Fig. 1a) presents a type II isotherm with a rapid increase in high pressure adsorption and a type H-3 hysteresis loop that closes after the relative pressure of 0.4, indicating the formation of a multilayer and the presence of macroporosity (Peñafiel et al., 2019). The isothermal form of PAC corresponds to type I and has an H-4 type hysteresis loop similar to most microporous activated carbons. In the relatively small non-microporous portion of SB, the H-3 loop is equivalent to an H-4 loop (Sing and Williams, 2004).

Table 2 presents the physical parameters of both adsorbents. PAC shows a high surface area of 643.97 m² g⁻¹, while SB has a considerably lower value, 2.55 m² g⁻¹, which is greater than the 0.487 m² g⁻¹ found by Moubarik et al. (Moubarik and Grimi, 2015). The values of S_{BET} and pore volume of PAC are similar to the values found in other studies (Bhadra et al., 2016; Tan et al., 2010). These results would indicate a clear disadvantage of SB compared to PAC as an adsorbent.

As illustrated in Fig. 2, PAC shows a uniform pore distribution with a diameter less than 0.6 nm, while the pore size distribution of SB is more dispersed with predominant larger pores. The total pore volume of SB is 0.0065 cm³ g⁻¹, while that of PAC has 0.3569 cm³ g⁻¹ of total pore volume of which 0.2847 cm³ g⁻¹ is volume of micropores.

Fig. 3 shows that the surface of PAC is microporous, while the surface of the SB shows large cavities like to that of the corncobs used in previous work (Peñafiel et al., 2019).

The chemical properties and the caloric power of both sorbents are listed in Table 3. According to the ultimate and proximate analysis, the difference between PAC and SB is the amount of carbon and oxygen. The PAC has a greater amount of carbon, while the SB has more oxygen (Ozdemir et al., 2014). The pH_{PZC} of SB is 5.9, similar to the findings of other studies (Pathrabe et al., 2017; Moubarik and Grimi, 2015), while PAC has an almost neutral pH_{PZC} with a value of 7.6.

The spectra of the FTIR analysis for SB and PAC are depicted in Fig. 4. Functional groups and their wavenumbers for both adsorbents are listed in Table 4. The large number of functional groups in SB is due to its high oxygen and hydrogen content.

3.2. Batch adsorption studies

3.2.1. Adsorbent dosage

In order to find the dose of adsorbent at which the maximum percentage of adsorbed CPX is achieved, an initial CPX solution of 20 mg L⁻¹ at pH 6 was shaken for 120 min at 150 rpm with different amounts of each adsorbent. The removal efficiency increased as the adsorbent dose increased. As can be deduced from Fig. 5, a dose of 3 g SB L⁻¹ and 0.3 g PAC L⁻¹ yield the same CPX removal percentage, approximately 78%. Even though the PAC has a specific surface area 250 times smaller than PAC, both adsorbents achieve the same elimination percentage with a dose of SB 10 times greater than PAC, which indicates that the surface area is likely not the only responsible factor in the adsorption process (Carabineiro et al., 2012). These results indicate a high adsorption capacity per surface for SB (2.24 mg m⁻²) compared to PAC (0.077 mg m⁻²) (Essandoh et al., 2015). Given that an increase in these doses for both adsorbents did not show a significant improvement in the removal percentage, it was decided to use these doses in the subsequent studies.

3.2.2. Effect of pH

The effect of the pH on the removal percentage using a CPX solution of 20 mg L⁻¹ was investigated. The results are shown in Fig. 6. The speciation of the drug plays an important role in the adsorption process. CPX is a zwitterionic drug. At pH between 5.9 and 8.0 it is in its

Table 2
Physical properties of SB and PAC.

Adsorbent	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Internal surface area (m ² g ⁻¹)	Single point desorption total pore volume of pores (cm ³ g ⁻¹)	Desorption average pore diameter (nm)
SB	2.55	–	0.0065	10.19
PAC	643.97	606.83	0.3569	2.21

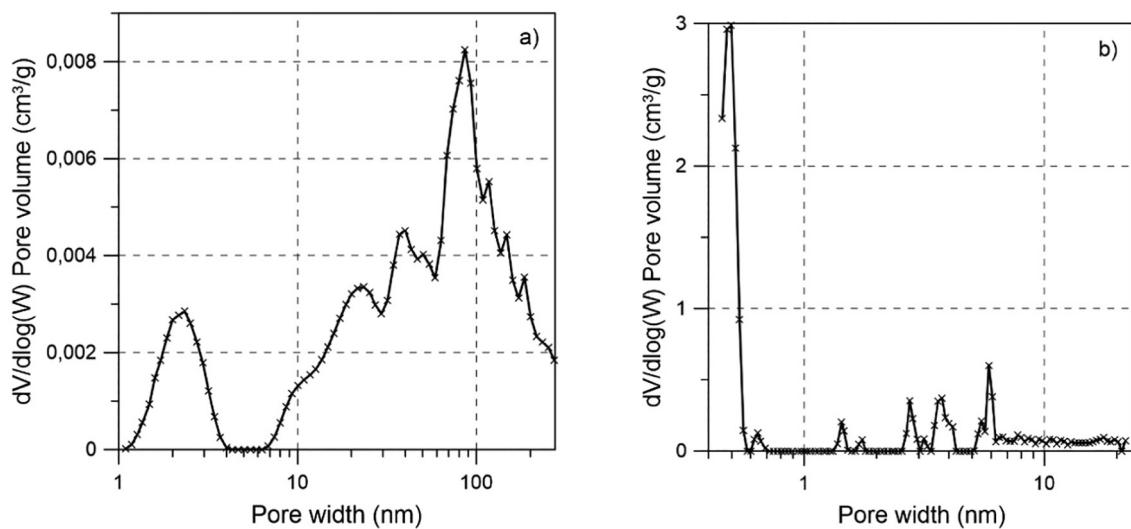


Fig. 2. Pore size distribution of the SB a) and PAC b) sorbents.

zwitterionic form possessing simultaneously a region with a positive charge and another region with a negative charge (Peng et al., 2016). CPX is cationic for pH-values below 5.9 and anionic for pH-values above 8.0.

Both adsorbents reached the removal percentage of 78% at a pH between 6 and 8, just in the zwitterionic zone of the CPX. The value of pH 6 was taken as optimal for this study. At pH below 6, a significant decrease in adsorption efficiency was observed, because SB ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 5.9$), PAC ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 7.6$) and CPX have a positive charge, which favors electrostatic repulsion, this being more significant for the SB. Furthermore, CPX is more soluble in an acidic solution, which makes adsorption difficult. Increasing the pH above 8 reduces the adsorption of CPX. When the pH > 8 the adsorbents and drug are anionic, so they can be electrostatically repellent. The adsorption of CPX is maximum when the form of the hybrid ion and the adsorbents have zero charges, perhaps because there is no electrostatic repulsion, and CPX can interact with the deprotonated and protonated functional groups of the adsorbent. The formation of hydrogen bonds and dipole attractions, especially by fluorine of CPX (Li et al., 2015), would aid in the adsorption of CPX.

3.2.3. Sorption kinetics

The kinetic adsorption performance of CPX on SB and PAC was examined at different times to study the speed of adsorption, the time required to reach equilibrium and the adsorption mechanism. As shown in Fig. 7, the equilibrium is reached in 60 min for SB and 100 min for PAC, achieving the CPX removal percentage of 78%. A rapid adsorption is observed on SB while the adsorption process on the PAC is slower. Many studies show similar equilibrium times of CPX adsorption on activated carbons (Yu et al., 2016; Peng et al., 2016; Song et al., 2017).

Three kinetic models were used to understand the behavior of the adsorbents and examine the kinetic controlling mechanism. The kinetic data were examined by the pseudo-first order, pseudo-second order, and Weber and Morris models. The parameters of the kinetic equations, as well as the correlation coefficient of the experimental data, are presented in Table 5. The correlation coefficients ($R^2 = 0.99$) indicate that the adsorption follows a second order kinetic model for the two adsorbents. The linearized pseudo-second order plot is shown in Fig. 8; the pseudo-first order plot is shown in the supplementary material (Fig. S2). These results, as suggested by Chen et al. (2015), indicate

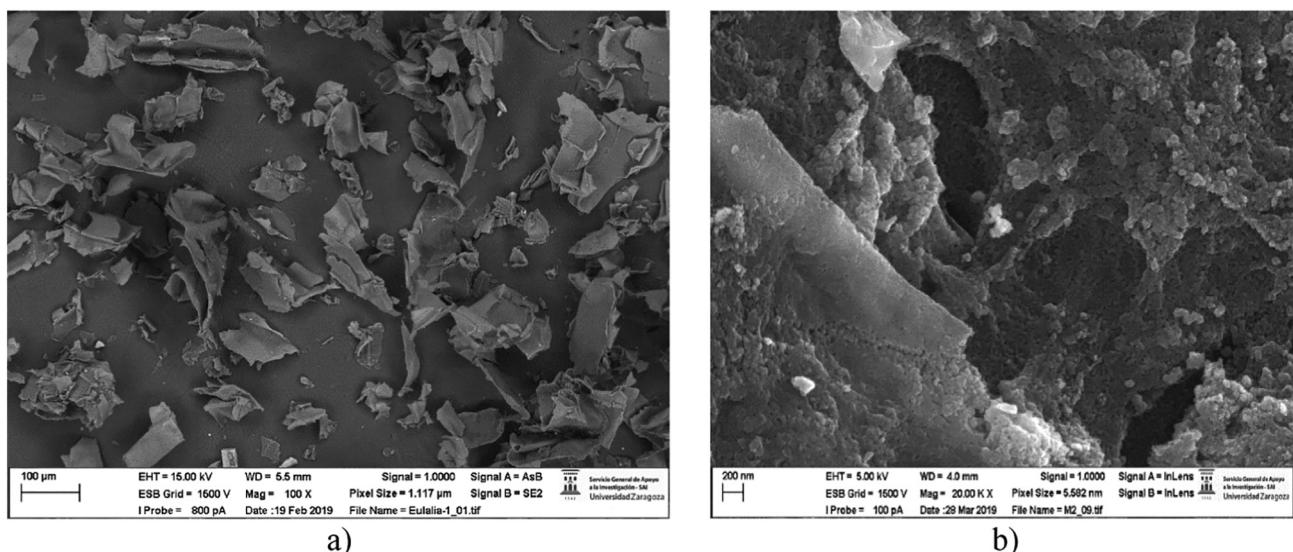


Fig. 3. SEM images of the surface of SB a) and PAC b).

Table 3
Chemical characteristics of SB and PAC.

Adsorbent	C	H	N	S	O	Moisture (%)	Ash (%)	Volatile matter (%)	Fixed carbon (%)	pHzc	Higher caloric value (Kcal/Kg)
SB	45.5	6.2	0.3	0.1	47.9	7.5	1.7	86.3	4.5	5.9	4102
PAC	85.8	1.2	0.2	0	12.8	10.3	1.6	2.3	85.8	7.6	6118

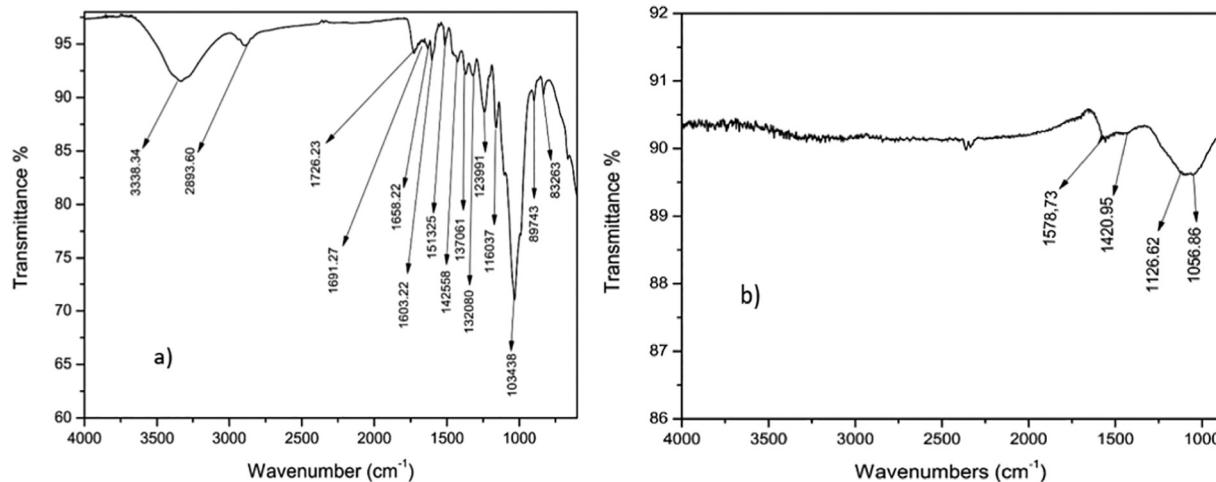


Fig. 4. FTIR spectrum of SB a) and PAC b).

that sorption for both adsorbents is controlled by multiple processes: chemisorption and physisorption (Antunes et al., 2012). There is no clear line between the two adsorption mechanisms (Maddox, 1985). The kinetic constant K_2 for SB ($0.09 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) is higher than for PAC ($0.0045 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), also indicating that adsorption on SB is more rapid (Peñafiel et al., 2019).

The Weber and Morris intraparticle diffusion model highlighted the difference between the SB and PAC adsorption mechanisms. In both cases, intraparticle diffusion is not the only rate-controlling step in the process (Peñafiel et al., 2019). PAC has three linear portions (Fig. 9), which implies that the adsorption of CPX in PAC goes through three successive stages until equilibrium: 1) external diffusion, 2) intraparticle diffusion, and 3) sorption (Suriyanon et al., 2013; Kumar and Gaur, 2011). SB exhibits only one adsorption process, external diffusion (Peñafiel et al., 2019), which would justify the higher rate of adsorption on the SB. For PAC, the third stage (the adsorption stage) was fast, indicating that the mass transfer process would be controlled by external and internal diffusion. As shown in Fig. 9 and the results presented in Fig. 7, PAC adsorbs almost 45% of the CPX in 20 min in the external diffusion stage (the first linear segment) and reaches 70% in the intraparticle diffusion process, while SB adsorbs 65% of the CPX in the

first 5 min. The value of the boundary layer thickness for the PAC is $C = 27.31 \text{ mg g}^{-1}$, greater than the value of $C = 2.87 \text{ mg g}^{-1}$ for the SB, indicating that PAC has a much thicker initial layer. Notwithstanding the difference, both values represent approximately 50% of the total adsorption capacity.

The R_i (the initial adsorption factor) values for PAC and SB are 0.51 and $0.18 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ respectively, indicating intermediate initial adsorption ($0.9 > R_i > 0.5$) for PAC and strong initial adsorption ($0.5 > R_i > 0.1$) for SB. The result for the SB is important because according to Wu et al. (2009), only 1 in every 3 adsorbents have similar R_i values.

The adsorption capacity of CPX on PAC is less than that achieved by activated carbons in other studies (Wu et al., 2013). In a type I isotherm, the adsorption limit is governed by the accessible micropores (Thommes et al., 2015). In this study, the molecular length of CPX was 0.825 nm (Doğan, 2016), and it could not access the majority of the pores of the PAC (0.6 nm in size), confirming that the adsorption capacity depends on the size of the pores. The micropores of PAC, in this case, reduces the adsorption of CPX. The cavities and large pores of SB allow easy access for the CPX particles, and these can better interact with the surface of SB (Carabineiro et al., 2012).

Table 4
Absorption bands of the functional groups in the untreated SB and PAC samples.

Functional groups	SB wave number (cm⁻¹)	PAC wave number (cm⁻¹)	Reference
O—H stretching	3338		(Chen et al., 2015; Yu et al., 2016; Yin et al., 2017)
C—H, stretching	2893	2940, 2485	(Yu et al., 2016; Huang et al., 2014)
C=O stretching	1726		(Yu et al., 2016; Soldatkina and Zavrichko, 2019)
C=C	1603	1578	(Pyrolysis, 1996)
Skeletal modes	1513		(Chen et al., 2015; Yu et al., 2016)
C—H bending	1426		(Chen et al., 2015; Yu et al., 2016)
C—O stretching	1370		(Pyrolysis, 1996)
O—H bending	1319		(Pyrolysis, 1996)
C—O—C, C—O	1239	1126	(Pyrolysis, 1996)
C—O—C, C—OH	1160	1056	(Pyrolysis, 1996)
O—H association	1034		(Huang et al., 2014; Pyrolysis, 1996)
C—H aromatic	900–600		(Pyrolysis, 1996; Bilba and Ouensanga, 1996)

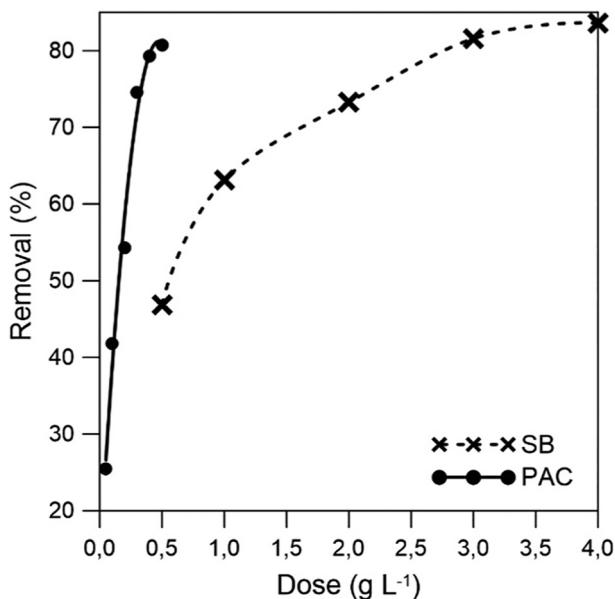


Fig. 5. Influence of dosage on the adsorption capacity of CPX from aqueous solutions (pH 6, 30 °C, 100 min, CPX: 20 mg L⁻¹).

3.2.4. Equilibrium studies

The equilibrium study was performed with doses of 3.0 and 0.3 g L⁻¹ for SB and PAC, respectively, equilibration times of 100 min for PAC and 60 min for SB, and temperatures of 20, 30, and 40 °C.

In both adsorbents, an increase in adsorption capacity was observed with increased CPX concentration, but a higher removal percentage was achieved at the lower initial concentration. The parameters and the coefficient of correlation (R^2) of the Langmuir, Freundlich and BET models are listed in Table 6. The experimental data of PAC better fitted the Langmuir model, with an R^2 value of 0.99. The behavior of the PAC adsorption process is similar to that found in other investigations using active carbons or microporous materials (Chen et al., 2015; Soldatkina and Zavrichko, 2019; Song et al., 2017).

As illustrated in Fig. 10, the adsorption of CPX on SB is adjusted to a type II isotherm, as seen in the N₂ adsorption depicted in Fig. 1. The main

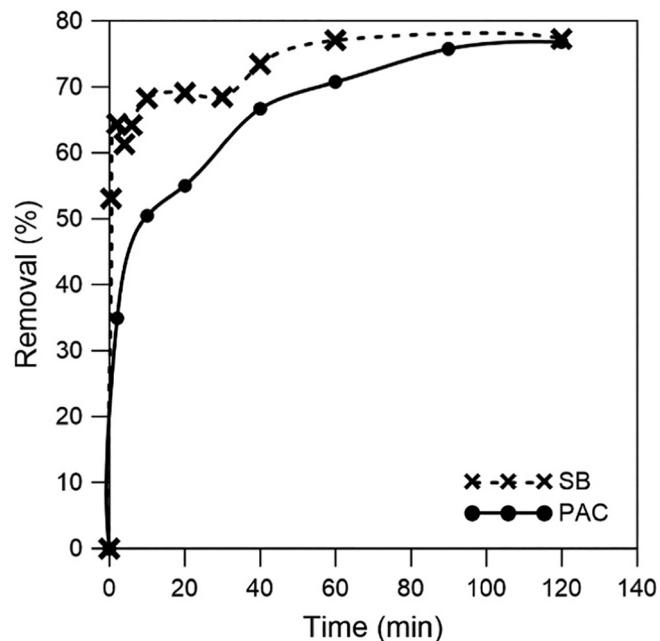


Fig. 7. Percentage removal of CPX by SB and by PAC as a function of time (CPX: 20 mg L⁻¹, 30 °C, PAC: 0.3 g L⁻¹; SB: 3 g L⁻¹, pH 6, 30 °C).

characteristic of a type II isotherm is the formation of multilayers. The nature of the forces that make up the multiple layers is physical (Maddox, 1985). The SB experimental data fit well to the BET and Freundlich models. According to the BET model, in multilayer formation, once a molecule is adsorbed it acts as an active site in which other molecules can be adsorbed (Ebadi et al., 2009).

As indicated by the Langmuir model, the maximum adsorption capacity is 13.7 and 71.9 mg g⁻¹ for SB and PAC, respectively. The values of R_L (separation factor) indicate favorable adsorption for the two adsorbents ($0 < R_L < 1$). The values of the exponent n (adsorption intensity) in the Freundlich model are greater than 1, which also indicates a favorable adsorption process.

SB showed a greater adsorption capacity of CPX than sodium alginate hydrogel (8.66 mg g⁻¹) (Fei et al., 2016), modified coal fly ash (1.44 mg g⁻¹) (Zhang et al., 2011) and schorl (5.6 mg g⁻¹) (Yin et al., 2017); a similar capacity to calcium alginate (15.57 mg g⁻¹) (Wu et al., 2013); and a smaller capacity than bamboo-based activated carbon (108 mg g⁻¹) (Wang et al., 2015) and *Enteromorpha prolifera* (21.7 mg g⁻¹) (Wu et al., 2015).

3.2.5. Effect of temperature

As can be seen in Fig. 11, increasing the temperature lowers the percentage of CPX adsorbed on SB and increases the CPX adsorbed of PAC.

The thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° , ΔS°) are listed in Table 7. The negative value of ΔG° indicates the process is favorable and spontaneous for both adsorbents. The negative ΔH° values for SB suggest an exothermic process, while a positive ΔH° value for PAC shows an endothermic process.

The increase in absolute values of ΔG° (-29.14, -32.84 and -33.91 kJ mol⁻¹) with increasing temperature shows a greater capacity for adsorption of CPX at high temperatures in PAC (Lin et al., 2016), while the ΔG° values for SB show a small decrease (-26.99, -26.83 and -26.56 kJ mol⁻¹). The boundaries between fission and chemisorption are variable. Some authors suggest that the adsorption enthalpy for physisorption is lower than 40 kJ/mol⁻¹ (Tonucci et al., 2015; Antunes et al., 2012) while others state that the value of ΔH° would be less than 50 kJ mol⁻¹ (Worch, 2012). In any case, the adsorption of CPX on SB is physical in nature (28.35 kJ mol⁻¹),

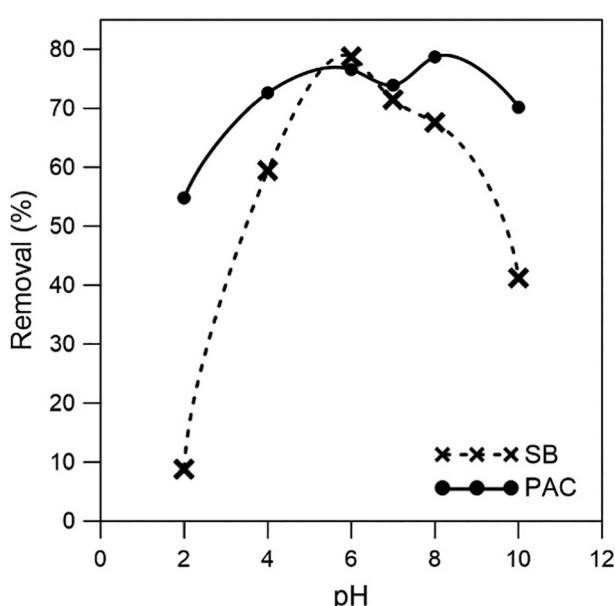
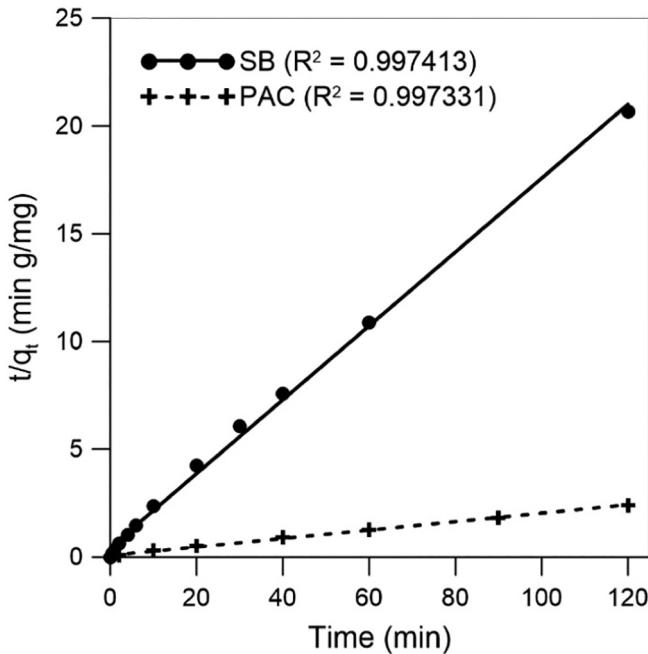
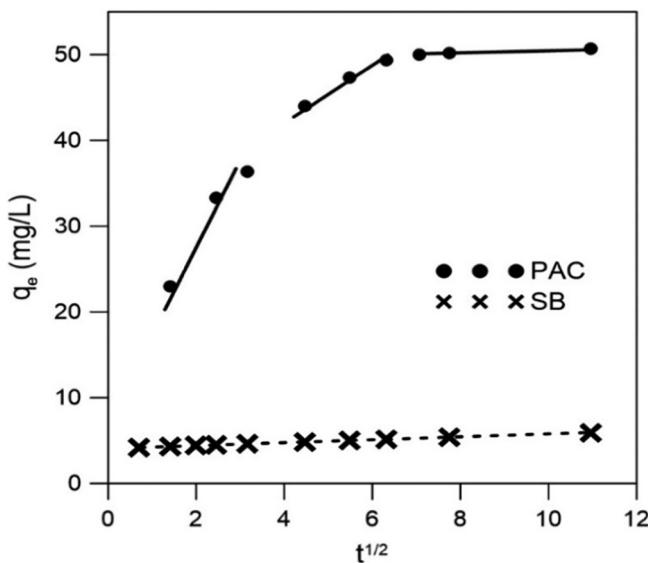


Fig. 6. Influence of the pH on the adsorption of CPX on SB and PAC (CPX: 20 mg L⁻¹; PAC: 0.3 g L⁻¹; SB: 3 g L⁻¹).

Table 5

Kinetic parameters of CPX adsorption on SB and PAC.

Adsorbent	Experimental q_e (mg g ⁻¹)	Pseudo-first order			Pseudo-second order			Weber and Morris	
		q_e (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	C (mg g ⁻¹)	R^2
SB	5.72	5.73	0.046	0.76	5.81	0.090	0.99	2.87	0.92
PAC	50.12	50.0	0.043	0.96	51.2	0.0045	0.99	27.31	0.91

**Fig. 8.** Pseudo-second-order kinetic plots for the adsorption of CPX on SB and PAC (CPX: 20 mg L⁻¹, 30 °C, PAC: 0.3 g L⁻¹; SB: 3 g L⁻¹, pH 6, 30 °C).**Fig. 9.** Plot of the intraparticle diffusion model of Weber and Morris for SB and PAC (CPX: 20 mg L⁻¹, PAC: 0.3 g L⁻¹; SB: 3 g L⁻¹, pH 6, 30 °C).

the main suggested interactions between CPX and SB being electrostatic, hydrogen bonding, and dipole-dipole interactions. The ΔH° value for CPX adsorption on PAC was slightly above the limit for physisorption (40 kJ mol⁻¹), suggesting that the process can be simultaneously physisorption and chemisorption. The positive ΔS° values suggest the affinity of the sorbents with the adsorbents (Suresh et al., 2011).

3.3. Fixed bed adsorption studies

The objective of fixed bed adsorption studies is to determine the effect of the bed height on the breakthrough curve. Fixed bed experiments were carried out at a downward flow rate of 3 mL min⁻¹, a constant bed density of 0.142 g cm⁻³, and an initial CPX concentration of 10 mg L⁻¹. The breakthrough curves at different bed depths are shown in Fig. 12 (4, 6, 8, 10, 12, and 14 cm), and the main results summarized in Table 8. Increasing the bed height increases the service adsorption capacity at breakthrough time (q_b), and the total amount of CPX adsorbed at saturation time. As the bed depth increases, the fractional bed utilization (FBU) also increases. The volume treated by increasing the bed depth bed from 4 to 14 cm goes from 66 (9.4 BV, 19.5 BV*) to 435 (17.6 BV, 36.8 BV*) mL, and the adsorption capacity from 2.05 to 4.4 mg g⁻¹ (Khitous et al., 2016). Conversely, when the bed height increases, the adsorption capacity at saturation time (q_s) decreases. A lower bed height shows faster bed exhaustion (Khitous et al., 2016). Although the MTZ value increases, the adsorption capacity also increases because the ratio of the bed height to the MTZ decreases from 82% (4 cm) to 52% (14 cm) (Mazur et al., 2016).

The relationship between the bed depth and the service time at different effluent concentrations is shown in Fig. 13. In all cases, the experimental data fitted a straight line. This adjustment presents similar slopes up to $C_e/C_o = 0.5$, increasing slightly for $C_e/C_o = 0.9$. This increase in service time close to saturation was due to the increase of % FBU.

A value of $H/d > 5$ is recommended for the scaling up of experimental data from a small to a large scale (Inglezakis and Poulopoulos, 2006), with the objective of avoiding the maldistribution of liquid in larger beds. In this study, beds with heights greater than 8 cm meet the H/d ratio.

Table 9 shows the results obtained by applying the Bohart-Adams model to the experimental data of the initial part of the adsorption process ($C_t/C_o < 0.5$). The parameters of the Bohart-Adams model were estimated applying linear regression on the plots of $\ln(C_o - C_t)$ versus time (Supplementary material, Fig. S3). This table shows the decrease of the mass transfer coefficient with the increasing depth of the bed, similar to findings reported by Nazari et al. (2016) using a walnut shell-based activated carbon, which indicates that the process is dominated by external mass transfer (Han et al., 2009).

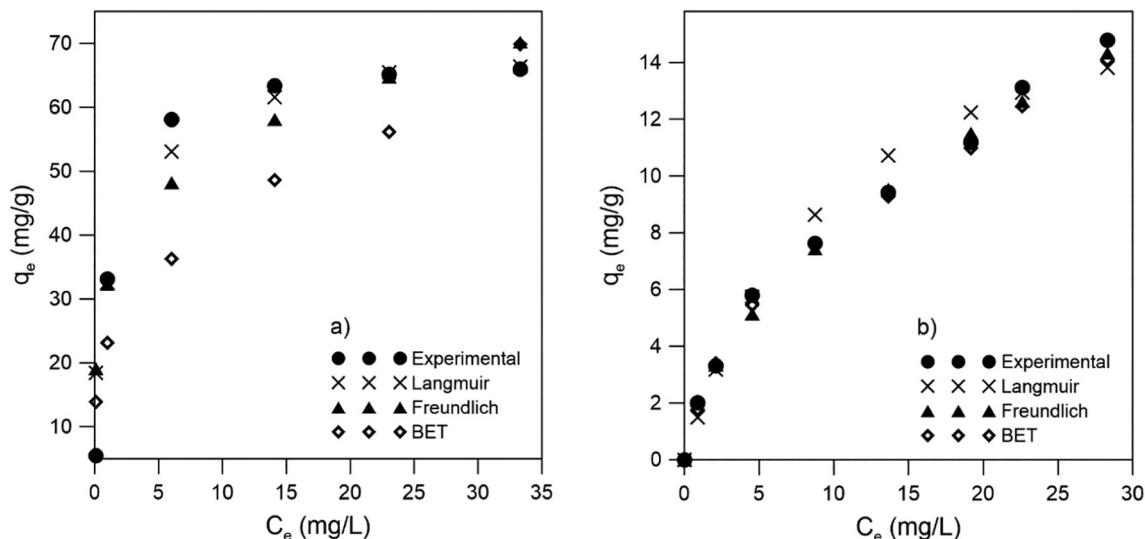
4. Conclusions

The present study demonstrated that sugar bagasse can adsorb ciprofloxacin (CPX) in water, presenting good results both in the percentage of elimination and in the time necessary for the elimination. Some of

Table 6

Langmuir, Freundlich and BET isotherm parameters of CPX adsorption onto SB and PAC.

Adsorbent	T (°C)	Langmuir			Freundlich			BET					
		q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R _L	R ²	K _F (mg g ⁻¹)	(mg L ⁻¹) ^{1/n}	n	R ²	C _s (mg L ⁻¹)	C _{BET} (L mg ⁻¹)	q _s (mg g ⁻¹)	R ²
SB	20	16.6	0.201	0.19	0.92	2.28		1.78	0.96	66.1	19.00	9.47	0.99
	30	13.69	0.139	0.23	0.93	1.28		1.56	0.98	70.0	10.62	8.99	0.98
	40	10.41	0.090	0.31	0.87	1.45		1.44	0.97	82.2	11.57	7.23	0.98
	20	64.93	0.491	0.10	0.99	15.67		2.08	0.89	85.0	250.31	40.02	0.92
	30	71.94	1.172	0.08	0.99	20.69		2.44	0.89	88.0	121.12	45.89	0.89
	40	78.12	1.420	0.05	0.99	24.60		2.57	0.91	90.0	87.82	48.31	0.91

**Fig. 10.** Adsorption isotherms of CPX on PAC a) and SB b) (CPX: 5 to 70 mg L⁻¹, PAC: 0.3 g L⁻¹; SB: 3 g L⁻¹, pH 6, 30 °C, 120 min).

these results were compared with adsorption of CPX on a powdered activated carbon (PAC).

The SB has a S_{BET} of 2.55 m² g⁻¹ compared to 644 m² g⁻¹ for PAC; in addition, these substances differ in that micropores predominate in the PAC while mesopores predominate in the SB.

At an initial concentration of 20 mg CPX L⁻¹, and doses of 3 g SB L⁻¹ and 0.3 g PAC L⁻¹, a CPX elimination percentage of 78% is achieved for both adsorbents, and an adsorption capacity of 5.7 mg CPX g⁻¹ for SB

and 50.1 mg CPX g⁻¹ for PAC. The maximum elimination of CPX is achieved at a pH between 6 and 8. The saturation time is reached at 60 min for SB (65% of elimination in the first 5 min) and 100 min for PAC. As the temperature increases, the adsorption capacity of PAC increases, while that of bagasse decreases.

Column tests of 1.5 cm in diameter were performed, with a bed density of 0.142 g cm⁻³, a downward flow rate of 3 mL min⁻¹ and different bed heights. Increasing the length of the bed increases the volume of the

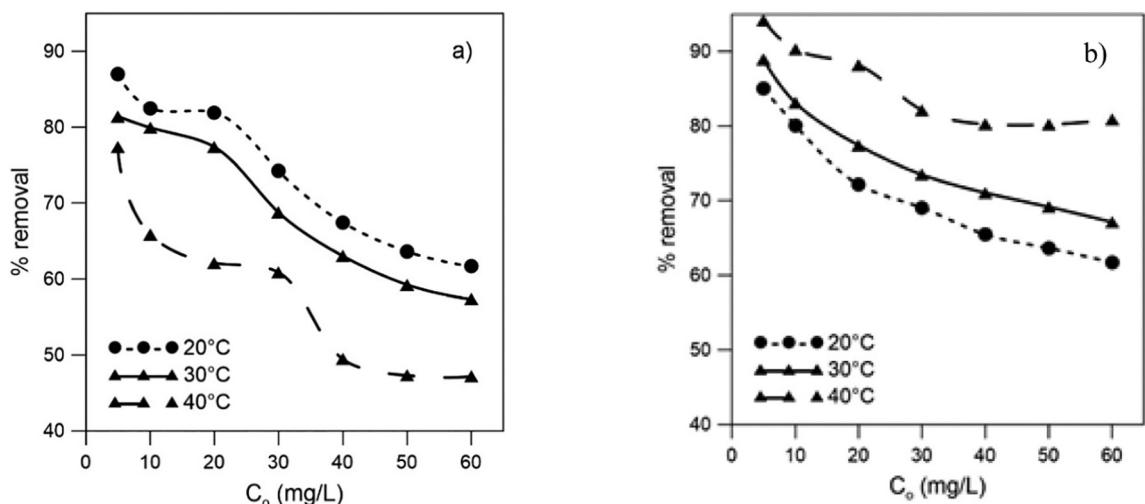
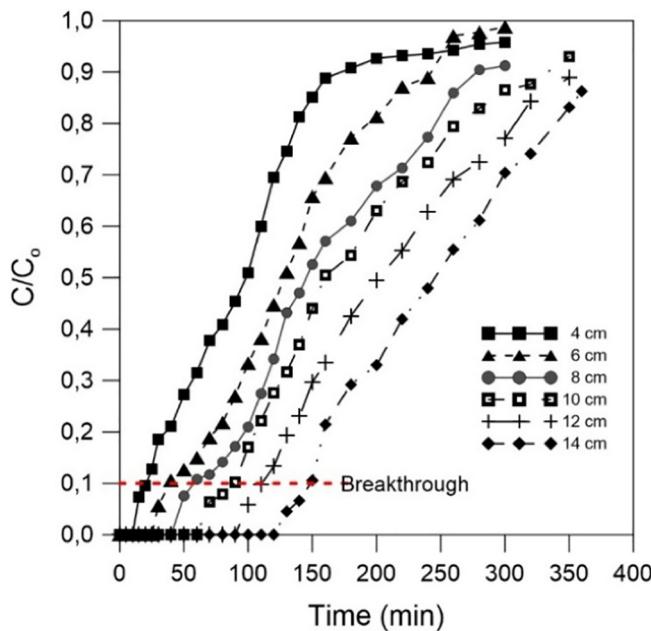
**Fig. 11.** Effect of temperature on CPX adsorption: a) Variation of the % removal on SB; b) Variation of the % removal on PAC. (For isotherms of SB and PAC at different temperatures, see the Supplementary material Fig. S1).

Table 7

Thermodynamic parameters of CPX adsorption on PAC and SB.

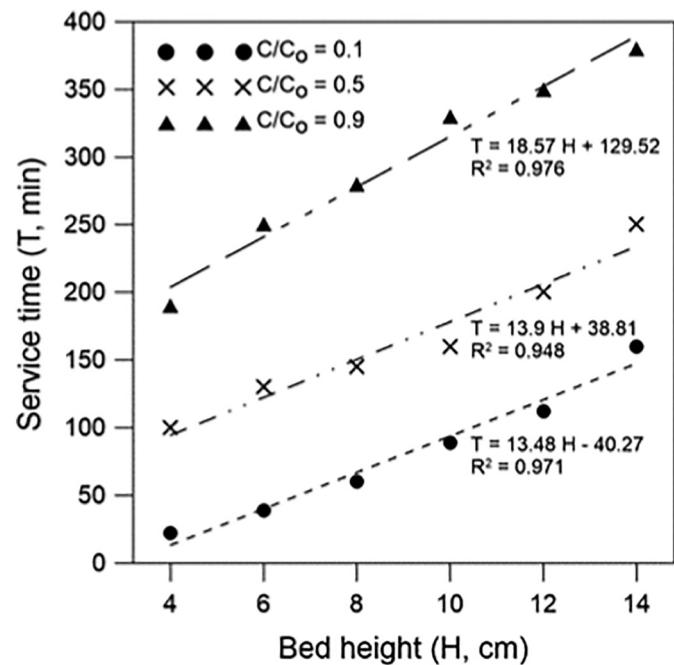
Adsorbent	T (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
PAC	20	-29.14	41.31	0.21	0.98
	30	-32.84			
	40	-33.91			
SB	20	-26.99	-28.35	0.01	0.97
	30	-26.83			
	40	-26.56			

**Fig. 12.** Curves of effluent concentration versus time for different bed heights (pH = 6, CPX: 10 mg L⁻¹, Q = 3 mL min⁻¹, bed density = 0.143 g cm⁻³).

treated effluent and the adsorption capacity. For a $C_s/C_0 < 0.1$, the time of service and treated volume varies from 22 min and 66 mL in the 4 cm column to 145 min and 435 mL in the 14 cm column respectively, and the adsorption capacity ranges from 2.5 to 4 mg g⁻¹. The percentage of the fractional bed utilization (%FBU) increases with the height of the column, being 17% for a bed height of 4 cm, and up to 41% for a 14 cm bed height. The experimental data fitted well to the Bohart-Adams model.

RediT authorship contribution statement

María E. Peñafiel: Methodology, Writing - original draft, Formal analysis, Investigation. **José M. Matesanz:** Formal analysis, Writing -

**Fig. 13.** Relationship between bed height and service time.

original draft, Writing - review & editing. **Eulalia Vanegas:** Visualization, Resources, Funding acquisition. **Daniel Bermejo:** Investigation, Data curation, Software. **Rosa Mosteo:** Project administration. **María P. Ormad:** Conceptualization, Supervision, Validation, Resources, Project administration.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the use of the Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI, Universidad de Zaragoza, and the Dirección de Investigación de la Universidad de Cuenca (DIUC) through the project DUIC_XIV_2016_037. Special thanks to Dr. Jan Feyen.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141498>.

Table 8Main results obtained in adsorption experiments in fixed bed columns (pH = 6, CPX = 10 mg L⁻¹, Q = 3 mL min⁻¹, bed density = 0.143 g cm⁻³).

m (g)	H (cm)	H/d	t _b (min)	C/Co = 0.1				C/Co = 0.9			
				V _b (mL)	BV	BV*	q _b (mg g ⁻¹)	t _s (min)	q _s (mg g ⁻¹)	FBU %	MTZ (cm)
1.0	4	2.67	22	66	9.4	19.5	2.5	180	14.08	17.76	3.29
1.5	6	4.00	39	117	11.1	23.0	2.7	250	12.13	22.26	4.66
2.0	8	5.34	59	177	12.5	26.1	3.0	280	11.00	27.27	5.82
2.5	10	6.67	88	264	15.0	31.2	3.4	330	9.81	34.66	6.53
3.0	12	8.00	110	330	15.6	32.5	3.7	360	9.66	38.30	7.40
3.5	14	9.34	145	435	17.6	36.8	4.41	400	9.37	47.07	7.41

Legend: V_b volume of treated influent, d column diameter.

Table 9

Bohart-Adams parameters.

H (cm)	K _{BA} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	N _o (mg L ⁻¹)	R ²
4	0.0030	402.5	0.96
6	0.0028	366.5	0.98
8	0.0027	309.6	0.98
10	0.0026	293.9	0.97
12	0.0024	266.5	0.96
14	0.0023	265.2	0.94

References

- Akhtar, J., Amin, N.A.S., Shahzad, K., 2016. A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. *Desalin. Water Treat.* 57 (27), 12842–12860.
- Antunes, M., Esteves, V.I., Guégan, R., Crespo, J.S., Fernandes, A.N., Giovaneli, M., 2012. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chem. Eng. J.* 192, 114–121.
- Bhadra, B.N., Seo, P.W., Jhung, S.H., 2016. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. *Chem. Eng. J.* 301, 27–34.
- Bilba, K., Oquenaga, A., 1996. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 38 (1–2), 61–73.
- Brandão, P.C., Souza, T.C., Ferreira, C.A., Hori, C.E., Romaniello, L.L., 2010. Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 175 (1–3), 1106–1112.
- Calero, M., Ronda, A., Pérez, A., Yáñez, A., Trujillo, M.C., Martín-Lara, M.Á., 2016. The scale-up of Cr³⁺ biosorption onto olive stone in a fixed bed column. *Desalin. Water Treat.* 57 (52), 25140–25152.
- Carabineiro, S.A.C., Thavorn-Amornsri, T., Pereira, M.F.R., Serp, P., Figueiredo, J.L., 2012. Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin. *Catal. Today* 186 (1), 29–34.
- Chen, H., Gao, B., Li, H., 2015. Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide. *J. Hazard. Mater.* 282, 201–207.
- Choi, K.J., Kim, S.G., Kim, C.W., Kim, S.H., 2005. Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. *Chemosphere* 58 (11), 1535–1545.
- Darweesh, T.M., Ahmed, M.J., 2017. Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 138, 139–145.
- do Nascimento, G.E., Campos, N.F., da Silva, J.J., Barbosa, C.M.B.D.M., Duarte, M.M.M.B., 2016. Adsorption of anionic dyes from an aqueous solution by banana peel and green coconut mesocarp. *Desalin. Water Treat.* 57 (30), 14093–14108.
- Doğan, E., 2016. Investigation of Ciprofloxacin Removal From Aqueous Solution by Nanofiltration Process.
- Ebadí, A., Soltan Mohammadzadeh, J.S., Khudiev, A., 2009. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption* 15 (1), 65–73.
- Essandoh, M., Kunwar, B., Pittman Jr., C.U., Mohan, D., Mlsna, T., 2015. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. *Chem. Eng. J.* 265, 219–227.
- Fei, Y., Li, Y., Han, S., Ma, J., 2016. Adsorptive removal of ciprofloxacin by sodium alginate/graphene oxide composite beads from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 484, 196–204.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156 (1), 2–10.
- Gracia-Lor, E., Sancho, J.V., Serrano, R., Hernández, F., 2012. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. *Chemosphere* 87 (5), 453–462.
- Guerra, P., Kim, M., Shah, A., Alaei, M., Smyth, S.A., 2014. Occurrence and fate of antibiotic analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. *Sci. Total Environ.* 473–474, 235–243.
- Gupta, A., Garg, A., 2019. Adsorption and oxidation of ciprofloxacin in a fixed bed column using activated sludge derived activated carbon. *J. Environ. Manag.* 250 December 2018.
- Hamza, R.A., Iorhemen, O.T., Tay, J.H., 2016. Occurrence, impacts and removal of emerging substances of concern from wastewater. *Environ. Technol. Inno.* 5, 161–175.
- Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J., Tang, M., 2009. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination* 245 (1–3), 284–297.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34 (5), 451–465.
- Howe, K.J., Hand, D.W., Crittenden, J.C., Trussell, R.R., 2012. Principles of Water Treatment John Wiley & Sons.
- Huang, L., Wang, M., Shi, C., Huang, J., Zhang, B., 2014. Adsorption of tetracycline and ciprofloxacin on activated carbon prepared from lignin with H₃PO₄ activation. *Desalin. Water Treat.* 52 (13–15), 2678–2687.
- Inglezakis, V.J., Poulopoulos, S.G., 2006. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. vol. 3. Elsevier, Amsterdam, pp. 498–520.
- Jaria, G., Calisto, V., Silva, C.P., Gil, M.V., Otero, M., Esteves, V.I., 2019. Fixed-bed performance of a waste-derived granular activated carbon for the removal of micropollutants from municipal wastewater. *Sci. Total Environ.* 683, 699–708.
- Khitous, M., Moussous, S., Selatnia, A., Kherat, M., 2016. Biosorption of Cd (II) by Pleurotus mutillus biomass in fixed-bed column: experimental and breakthrough curves analysis. *Desalin. Water Treat.* 57 (35), 16559–16570.
- Kumar, D., Gaur, J.P., 2011. Chemical reaction-and particle diffusion-based kinetic modeling of metal biosorption by a *Phormidium* sp.-dominated cyanobacterial mat. *Bioresour. Technol.* 102 (2), 633–640.
- Larsson, D.J., de Pedro, C., Paxeus, N., 2007. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *J. Hazard. Mater.* 148 (3), 751–755.
- Li, H., Zhang, D., Han, X., Xing, B., 2014. Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics. *Chemosphere* 95, 150–155.
- Li, X., Chen, S., Fan, X., Quan, X., Tan, F., Zhang, Y., Gao, J., 2015. Adsorption of ciprofloxacin, bisphenol and 2-chlorophenol on electrospun carbon nanofibers: in comparison with powder activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.* 447, 120–127.
- Li, C., Lu, J., Liu, J., Zhang, G., Tong, Y., Ma, N., 2016. Exploring the correlations between antibiotics and antibiotic resistance genes in the wastewater treatment plants of hospitals in Xinjiang, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (15), 15111–15121.
- Lima, E.C., Hosseini-bandegharaei, A., Moreno-piraján, J.C., Anastopoulos, I., 2019. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hooff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *J. Mol. Liq.* 273, 425–434.
- Lin, H., Xu, J., Dong, Y., Wang, L., Xu, W., Zhou, Y., 2016. Adsorption of heavy metal cadmium (II) ions using chemically modified corn cob: mechanism, kinetics, and thermodynamics. *Desalin. Water Treat.* 57 (39), 18537–18550.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., et al., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 473–474, 619–641.
- Maddox, R.N.A.L.H., 1985. Mass Transfer: Fundamentals and Applications. Prentice-Hall, Englewood-Cliffs.
- Martins, A.C., Pezoti, O., Cazetta, A.L., Bedin, K.C., Yamazaki, D.A.S., Bandoch, G.F.G., et al., 2015. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: kinetic and equilibrium studies. *Chem. Eng. J.* 260, 291–299.
- Mazur, L.P., Pozdniakova, T.A., Mayer, D.A., Boaventura, R.A., Vilar, V.J., 2016. Design of a fixed-bed ion-exchange process for the treatment of rinse waters generated in the galvanization process using *Laminaria hyperborea* as natural cation exchanger. *Water Res.* 90, 354–368.
- Moubarik, A., Grimi, N., 2015. Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Res. Int.* 73, 169–175.
- Nazari, G., Abolghasemi, H., Esmaili, M., Pouya, E.S., 2016. Aqueous phase adsorption of cephalaxin by walnut shell-based activated carbon: a fixed-bed column study. *Appl. Surf. Sci.* 373, 144–153.
- Noll, K.E., 1991. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control. CRC Press.
- Oliveira, M.F., da Souza, V.M., da Silva, M.G., Vieira, M.G., 2018. Fixed-bed adsorption of caffeine onto thermally modified Verde-lodo bentonite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (51) (17480–1748).
- Ozdemir, I., Şahin, M., Orhan, R., Erdem, M., 2014. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel Process. Technol.* 125, 200–206.
- Pathrbe, M.D., Dubey, R.S., Lataye, D.H., Maharashtra, N., 2017. Removal of direct red 28 dye from aqueous solutions by using sugarcane bagasse as an adsorbent. 49th Annual Convention of IWVA on "Smart Water Management". vol. 28, pp. 1–9.
- Patrolecco, L., Rauseo, J., Ademollo, N., Grenni, P., Cardoni, M., Levantesi, C., et al., 2018. Persistence of the antibiotic sulfamethoxazole in river water alone or in the co-presence of ciprofloxacin. *Sci. Total Environ.* 640, 1438–1446.
- Pei, Z., Shan, X.Q., Kong, J., Wen, B., Owens, G., 2010. Co-adsorption of ciprofloxacin and Cu (II) on montmorillonite and kaolinite as affected by solution pH. *Environ. Sci. Technol.* 44 (3), 915–920.
- Peñafiel, M.E., Matesanz, J.M., Vanegas, E., Bermejo, D., Ormad, M.P., 2019. Corncobs as a potentially low-cost biosorbent for sulfamethoxazole removal from aqueous solution. *Sep. Sci. Technol.* 1–12.
- Peng, X., Hu, F., Lam, F.L., Wang, Y., Liu, Z., Dai, H., 2015. Adsorption behavior and mechanisms of ciprofloxacin from aqueous solution by ordered mesoporous carbon and bamboo-based carbon. *J. Colloid Interface Sci.* 460, 349–360.
- Peng, S.H., Wang, R., Yang, L.Z., He, L., He, X., Liu, X., 2018. Biosorption of copper, zinc, cadmium and chromium ions from aqueous solution by natural foxtail millet shell. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 165, 61–69.
- Peng, X., Hu, F., Huang, J., Wang, Y., Dai, H., Liu, Z., 2016. Preparation of a graphitic ordered mesoporous carbon and its application in sorption of ciprofloxacin: kinetics, isotherm, adsorption mechanisms studies. *Microporous Mesoporous Mater.* 228, 196–206.
- Pyrolysis, A., 1996. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of Thermal Degradation of Sugar Cane Bagasse. vol. 96 p. 2370.
- Reffas, A., Bernardet, V., David, B., Reimert, L., Lehocine, M.B., Dubois, M., et al., 2010. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *J. Hazard. Mater.* 175 (1–3), 779–788.
- Silva, C.P., Jaria, G., Otero, M., Esteves, V.I., Calisto, V., 2018. Waste-based alternative adsorbents for the remediation of pharmaceutical contaminated waters: has a step forward already been taken? *Bioresour. Technol.* 250, 888–901.
- Sing, K.S., Williams, R.T., 2004. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. *Adsorpt. Sci. Technol.* 22 (10), 773–782.
- Soldatkina, L., Zavrichko, M., 2019. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of anionic dyes adsorption on corn stalks modified by cetylpyridinium bromide. *Colloids Interfaces* 3 (1), 4.

- Song, J.Y., Bhadra, B.N., Jhung, S.H., 2017. Contribution of H-bond in adsorptive removal of pharmaceutical and personal care products from water using oxidized activated carbon. *Microporous Mesoporous Mater.* 243, 221–228.
- Suresh, S., Srivastava, V.C., Mishra, I.M., 2011. Isotherm, thermodynamics, desorption, and disposal study for the adsorption of catechol and resorcinol onto granular activated carbon. *J. Chem. Eng. Data* 56 (4), 811–818.
- Suriyanon, N., Punyapalakul, P., Ngamcharussrivichai, C., 2013. Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials. *Chem. Eng. J.* 214, 208–218.
- Tan, G., Yuan, H., Liu, Y., Xiao, D., 2010. Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs. *J. Hazard. Mater.* 174 (1–3), 740–745.
- Teixeira, S., Delerue-Matos, C., Santos, L., 2012. Removal of sulfamethoxazole from solution by raw and chemically treated walnut shells. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (8), 3096–3106.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87 (9–10), 1051–1069.
- Tonucci, M.C., Gurgel, L.V.A., de Aquino, S.F., 2015. Activated carbons from agricultural byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: kinetic and thermodynamic studies. *Ind. Crop. Prod.* 74, 111–121.
- Ullah, I., Nadeem, R., Iqbal, M., Manzoor, Q., 2013. Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass. *Ecol. Eng.* 60, 99–107.
- Wang, Y.X., Ngo, H.H., Guo, W.S., 2015. Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal. *Sci. Total Environ.* 533, 32–39.
- Wilkinson, J., Hooda, P.S., Barker, J., Barton, S., Swinden, J., 2017. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: an overarching review of the field. *Environ. Pollut.* 231, 954–970.
- Worch, E., 2012. *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. Walter de Gruyter.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S., 2009. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chem. Eng. J.* 153 (1–3), 1–8.
- Wu, S., Zhao, X., Li, Y., Zhao, C., Du, Q., Sun, J., et al., 2013. Adsorption of ciprofloxacin onto biocomposite fibers of graphene oxide/calcium alginate. *Chem. Eng. J.* 230, 389–395.
- Wu, S., Li, Y., Zhao, X., Du, Q., Wang, Z., Xia, Y., Xia, L., 2015. Biosorption behavior of ciprofloxacin onto *Enteromorpha prolifera*: isotherm and kinetic studies. *Int. J. Phytoremediat.* 17 (10), 957–961.
- Xiao, H., Peng, H., Deng, S., Yang, X., Zhang, Y., Li, Y., 2012. Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K₂CO₃ activation—application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution. *Bioresour. Technol.* 111, 127–133.
- Yin, D., Xu, Z., Shi, J., Shen, L., He, Z., 2017. Adsorption characteristics of ciprofloxacin on the schorl: kinetics, thermodynamics, effect of metal ion and mechanisms. *J. Water Reuse Desal.* 8 (3), 350–359.
- Yu, F., Sun, S., Han, S., Zheng, J., Ma, J., 2016. Adsorption removal of ciprofloxacin by multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 285, 588–595.
- Yuh-Shan, H., 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 59 (1), 171–177.
- Zhang, C.L., Qiao, G.L., Zhao, F., Wang, Y., 2011. Thermodynamic and kinetic parameters of ciprofloxacin adsorption onto modified coal fly ash from aqueous solution. *J. Mol. Liq.* 163 (1), 53–56.

ANEXO II

**Peñafiel, M. E., Matesanz, J. M., Vanegas, E.,
Bermejo, D., & Ormad, M. P. (2020).**

**Corncobs as a potentially low-cost biosorbent
for sulfamethoxazole removal from aqueous
solution.**

**Separation Science and Technology, 55(17),
3060-3071.**



Corncobs as a potentially low-cost biosorbent for sulfamethoxazole removal from aqueous solution

M. E. Peñafiel, J. M. Matesanz, E. Vanegas, D. Bermejo & M. P. Ormad

To cite this article: M. E. Peñafiel, J. M. Matesanz, E. Vanegas, D. Bermejo & M. P. Ormad (2019): Corncobs as a potentially low-cost biosorbent for sulfamethoxazole removal from aqueous solution, Separation Science and Technology, DOI: [10.1080/01496395.2019.1673414](https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1673414)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1673414>



Published online: 12 Oct 2019.



Submit your article to this journal 



Article views: 10



View related articles 



View Crossmark data 



Corncobs as a potentially low-cost biosorbent for sulfamethoxazole removal from aqueous solution

M. E. Peñafiel^a, J. M. Matesanz^b, E. Vanegas^a, D. Bermejo^a, and M. P. Ormad^b

^aCenter for Environmental Studies, Department of Applied Chemistry and Production Systems, Faculty of Chemical Sciences, University of Cuenca, Cuenca, Ecuador; ^bWater and Environmental Health Research Group, Environmental Sciences Institute (IUCA) Department of Chemical Engineering and Environmental Technology School of Engineering and Architecture (EINA), University of Zaragoza, Zaragoza, Spain

ABSTRACT

This work examines corncobs adsorption capacity sulfamethoxazole removal from aqueous solutions. Various parameters have been optimized and kinetic, equilibrium and thermodynamic evaluated. The characteristics of corncobs were determined by Brunauer-Emmett-Teller (BET), infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM), point of zero charge and chemical analysis. The adsorption kinetic of SMX followed the pseudo-second-order model, reaching the equilibrium at 60 min. In equilibrium, data fitted BET model, the removal efficiency was 48% (pH = 6, SMX concentration 5 mg L⁻¹, 30 g L⁻¹ of adsorbent). The adsorption was sensitive to the pH of solution. The thermodynamic indicates an exothermic process workable under ambient temperatures.

ARTICLE HISTORY

Received 15 April 2019
Accepted 24 September 2019

KEYWORDS

Corncobs; sulfamethoxazole; biosorption; model BET; low costs adsorbent

Introduction

The presence of antibiotics in untreated and treated urban wastewater, surface and groundwater, even in water after purification, is practically chronic due to their continuous high consumption.^[1-4] The spread of antibiotics in the environment is now a global health problem, as a consequence of increased microbial resistance^[5] and bioaccumulation. Thus, the need to eliminate these contaminants from water is imperative. For this purpose, several techniques have been developed such as photodegradation^[6], sono-ozonation^[7], membrane ultrafiltration^[8,9] and adsorption with various materials, for example, nanomaterials and activated carbon obtained from agricultural residues.^[10-12] However, the cost associated with the preparation of these materials can be high.^[13] Therefore, an economic alternative could be the use of agricultural residues without chemical modification as adsorbents. This type of residue has been successfully used for the removal of heavy metals in water^[14-17] and organic substances such as dyes and drugs.^[18,19]

On the other hand, circular economy advocates minimization of wastes and making the most of resources, and suggests that both the economy and the environment should be managed as an interrelated process.^[20] It primarily promotes the management and

recovery of municipal, industrial and agro-industrial wastes as secondary raw materials. Optimal use of the physical, chemical and energy characteristics of these wastes, such as corncobs, turns the waste products into suitable components for different industrial processes, including the decontamination of contaminated water.^[21, 22]

Maize is a native grass of America, harvested and consumed worldwide. According to the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), the global corn production amounts to 1060 million tons and approximately 1.2 million tons are annually produced by Ecuador. Up to today are the remnants on the field burned causing serious environmental problems. The smart use of corn residue could represent a substantial economic boost to Ecuador, favoring the introduction and adaptation of the circular economy.

For the investigation of the adsorbent properties of corncobs, we selected sulfamethoxazole, an antibiotic amply used in human and veterinary medicine, a drug present in effluent water as reported by several studies.^[1,2] For instance, in Spain it is stated that the possibility of finding sulfamethoxazole in wastewater is 100%^[21,22,23,24]; a study in the Esmeraldas rivers in Ecuador revealed the presence of sulfamethoxazole

and many other emerging pollutants.^[25] Some researchers showed that this drug is not completely eliminated in the effluent of wastewater treatment plants, registering depending on the type of treatment maximum removal rates of 20–50% depending.^[2,26] Even no appreciable degradation of the SMX was observed by Patrolecco et al.^[27] and Shen et al.^[28] Humans and animals excrete sulfamethoxazole almost without modification, and in general, 20% of the consumed drug appears unaltered in urine.^[29]

The main objective of this work was to assess the technical feasibility of using non-chemically treated corncobs as adsorbent for the removal of SMX in aqueous solution. For this purpose, the corncobs were characterized, and the adsorption parameters such as the kinetics, the equilibrium and thermodynamics and their influence on the adsorption process were investigated.

Materials and methods

Sulfamethoxazole

Sulfamethoxazole (SMX, $C_{10}H_{11}N_3O_3S$), with a molecular weight of 253.276 g mol⁻¹, logarithmic of the dissociation constant (pK_a) 1.9 and 5.7, octanol-water partition coefficient (LogK_{ow}) equal to 0.89 was supplied by Sigma Aldrich. All sulfamethoxazole solutions were prepared with distilled water containing 1% of methanol (Sigma Aldrich, HPLC grade). The pH of the SMX solutions were adjusted with either HCl or NaOH supplied by Merck in a 0.1N solution. All chemical reagents used in this study were of analytical grade.

Corncobs

Corncobs were collected from a farm in the Cuenca region of Ecuador. The untreated corncobs were sun-dried for 5 days, grounded in a hammer mill and sieved in mesh screens 20 and 40. Two particle sizes were obtained, some smaller than 0.42 mm and others with sizes between 0.42 and 0.84 mm. The particles were washed two times with distilled water at 40°C for 30 min and dried in an oven for 24 h at 60°C.

The determination of the specific area is carried out by nitrogen physisorption using an ASAP 2020 Micromeritics instrument, employing Brunauer–Emmett–Teller method (BET). The physisorption tests and estimation of specific area S_{BET} are carried out in accordance with ISO 9277. The morphological studies were carried out by the scanning electronic microscopy

(FESEM) technique, using a Carl Zeiss MERLIN microscope.

The surface chemistry of the corncobs was studied through the determination of the pH at the point of zero charge (pH_{PZC}), preparing aqueous solutions of different pH (2, 4, 6, 8 and 10). To 50 ml of each solution was added 0.5 mg of adsorbent. The aqueous suspensions, stirring at 150 rpm and an ambient temperature of 30°C, were allowed to equilibrate for 24 h. The final pH of each solution was measured. The pH_{PZC} was determined as the converging initial pH value versus the final pH value. The chemical groups present in the surface of the corncobs were characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy using a Thermo Scientific Nicolet iS5 FT-IR spectrometer. In the instrument, a small amount of the sample is placed on a ZnSe crystal; each spectrum was recorded over 32 scans in the range from 4000 to 500 cm⁻¹. Relative quantities of C, H, N, and S were measured directly with a Thermo Flash 1112 CHNS elemental analyzer. The O contribution was estimated as the difference between the summed C, H, N, and S concentrations and 100%. The Immediate Analysis includes the content of moisture, ashes, volatile matter, and fixed carbon; and it depends on a series of gravimetric tests, both direct and indirect, that allow its calculation.

Adsorption studies

Among the most important parameters of a suitable adsorbent are its: (i) selectivity, based mainly on the shape of the isotherms; (ii) kinetics for rapid adsorption; and (iii) low cost.

Before studying selectivity and kinetics, different experiments were carried out to determine the optimal particle size and dose of the adsorbent, the pH value, speed of agitation and temperature. Each operation variable was evaluated while the others were kept constant at their optimum values. All experiments were carried out in a 250 mL Erlenmeyer flask containing 50 mL solution of known concentration of SMX; the flasks were shaken on an incubator shaker (MaxQ4000 Thermo scientific). The optimization of the dosage of adsorbents was conducted by varying the amount of adsorbent dose from 10 to 35 g L⁻¹ at pH 6, and the study of the effect of pH was conducted in the range from 2 to 10. Both examinations were carried out an initial solution concentration of SMX of 20 mg L⁻¹, 150 rpm and 30°C and a time lapse of 60 min. The kinetic and equilibrium adsorption was studied with the adsorbent dose of 30 g L⁻¹, pH 6, contact time between 2 and 180 min and initial concentrations of the SMX solution varying from 10 to 70 mg L⁻¹. Isotherm

adsorption experimental data were collected at three different temperatures, respectively, 20°C, 30°C, and 40°C.

The initial and residual concentrations of SMX were analyzed by a UV-VIS Thermo Scientific GenesysTM 10S spectrophotometer at a wavelength of 268 nm when the pH is below 5.7 and 261 nm for a solution with pH above 5.7. The analytical curve showed a good linearity with a correlation coefficient of 0.999. The control experiments were performed using a 1% v/v methanol-water solution without SMX by adding corn-cobs. All experiments were carried out in triplicate and mean values were used in the data analysis. The amount of SMX removed per gram of corncobs, also named the adsorption capacity (q_e mg g⁻¹) and the percent removal (% R) were, respectively, calculated by the equations (Eq.1) and (Eq. 2):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\% Removal = \frac{(C_o - C_e)100}{C_o} \quad (2)$$

where C_o , C_e are the concentration of SMX in the initial solution and in the aqueous phase after adsorption (mg L⁻¹); V is the volume of the solution (L); and m is the mass of the adsorbent (g).

To evaluate the shape of the obtained isotherm, the equilibrium models of Langmuir (Eq. 3), Freundlich (Eq. 4), Brunauer-Emmet-Teller (BET) (Eq. 5) and the Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) model (Eq. 6) were used^[30,31]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (C_{BET} - 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_m k_1 C_e}{(1 - K_b C_e) \cdot [1 + (K_a - K_2) C_e]} \quad (6)$$

where C_e is the concentration of SMX in the aqueous solution after adsorption (mg L⁻¹); q_e is the capacity of adsorption (mg g⁻¹); q_m is the maximum adsorption capacity according to the Langmuir model (mg g⁻¹); K_L is the Langmuir constant which is related to the energy of adsorption and the affinity of the binding sites (L mg⁻¹); K_F is the Freundlich constant, also known as a capacity factor associated with the adsorption capacity (mg L⁻¹ (mg g⁻¹)^{-1/n}; n refers to the adsorption intensity (dimensionless); q_s is the theoretical saturation capacity using the Langmuir isotherm (mg g⁻¹); C_{BET} the BET constant

(L mg⁻¹); C_s the adsorbent monolayer saturation concentration (mg L⁻¹); q_m is the maximum adsorption capacity in the first monolayer (mg g⁻¹); and K_a and K_b are the equilibrium constants for the first and second monolayers (L mg⁻¹).

The experimental data of the adsorption kinetics were subsequently evaluated with the Lagergren lineal pseudo-first-order kinetic model^[32] (Eq. 7), the Ho and McKay pseudo-second-order model^[33] (Eq. 8) and the Weber and Morris intra-particle diffusion model^[34] (Eq. 9), respectively.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - K_1 t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{2}{q_e} t \quad (8)$$

$$q_t = K_d t^{0.5} + C \quad (9)$$

where q_t is the capacity adsorption of CPX at any time (mg g⁻¹); K_1 (min⁻¹) the rate constant of the pseudo-first-order model; K_2 the rate constant of pseudo-second-order model (g mg⁻¹ min⁻¹); K_d and C the constants of the intra-particle diffusion model.

To identify the model that best describes the kinetic behavior and the adsorption equilibrium, the correlation coefficient (r) and the error function root mean squared error (RMSE) (Eq. 10) were calculated:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{p} \left(\sum_{i=1}^p (q_e - q_i)^2 \right)} \quad (10)$$

where q_i is the adsorption capacity obtained by applying the theoretical model (mg g⁻¹); and p is the number of considered data points.

The free energy of adsorption (G); the apparent enthalpy of adsorption (H); and the entropy of adsorption (S) were calculated from adsorption data at different temperatures using the following equations:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R T} \quad (11)$$

$$K_c = \frac{C_e}{C_a} \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (13)$$

where K_c is the distribution coefficient (mg g⁻¹); T the solution temperature (K); R the gas constant (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹); and C_a the concentration of SMX that remains in the solution after completion of the adsorption process (mg L⁻¹).

Results and discussion

Corncobs characterization

Specific area

The average specific surface area of corncobs (S_{BET}) is approximately $1.22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a value greater than found by Lin et al.^[35] for a corncobs from Beijing, China. As seen in the isotherm in Figure 1, the desorption branch does not close before a relative pressure 0.4, indicating the presence of narrow micro-porosity that prevents the N_2 from diffusing in the porous structure. In any case, this narrow micro-porosity is very scarce because otherwise, the BET area would have been much larger. In the final part of the isotherm (high relative pressures), a rapid increase in adsorption is observed, which can be interpreted as the presence of pores of more than 50 nm not possible measure by physisorption.

The adsorption isotherm of N_2 showing in the x-axis the relative pressure and in the y-axis the adsorbed volume, corresponds to the shape of the shape isotherm type II, according to the classification of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) in which the molecules are adsorbed in multi-layers over those of more favorable sites on the surface of a macro-porous solid, through interactions nonspecific.

SEM analysis

The surface morphologies of corncobs before SMX adsorption were scanned by FESEM as depicted in Figure 2. Corncobs present a smooth or little rough fiber surface structure, with a variety of cavities or tubular structure.^[36] According to Kysas et al. 2012^[37], these cavities can be channels instead of pores, given the small S_{BET} .

FTIR analysis

Several functional groups were observed in the FTIR spectrum of corncobs before and after adsorption of SMX, shown in Figure 3. The corncobs exhibit functional groups such as the stretching bands of the hydroxyl (-OH) group at 3366 cm^{-1} , the -CH stretching bands at 2888 cm^{-1} , and the C = O stretch bands 1725 cm^{-1} .^[35] The peaks of 1513 cm^{-1} correspond to the -N-O stretch bands, the peaks in the region $1600\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ are ascribed to the aromatic groups^[38] and the -CO stretching bands of the ester and ether groups at 1032 cm^{-1} . Before adsorption the displacement of some of the peaks is observed; some peaks disappear, and new peaks are detected at 1425 and 1620 cm^{-1} corresponding to the binding of SMX on -N-H bands. The latter confirms the presence of SMX and demonstrates the involvement of functional

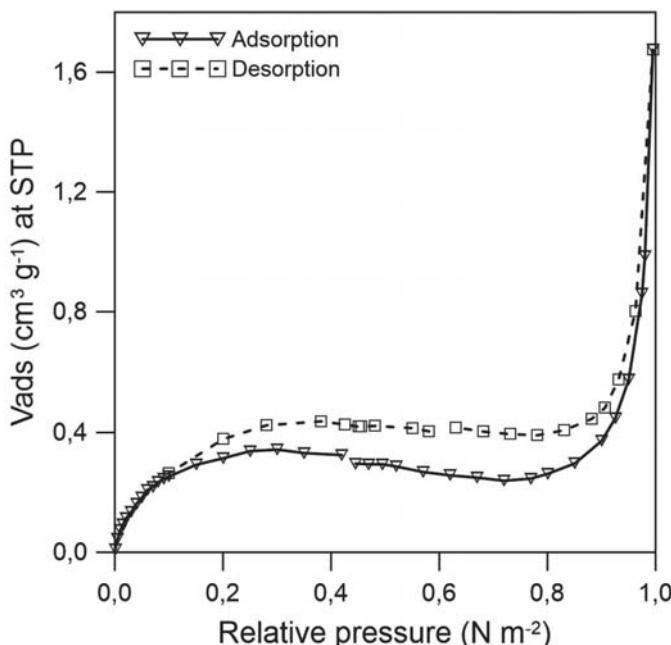


Figure 1. Isotherm of adsorption/desorption of N_2 onto corncobs.

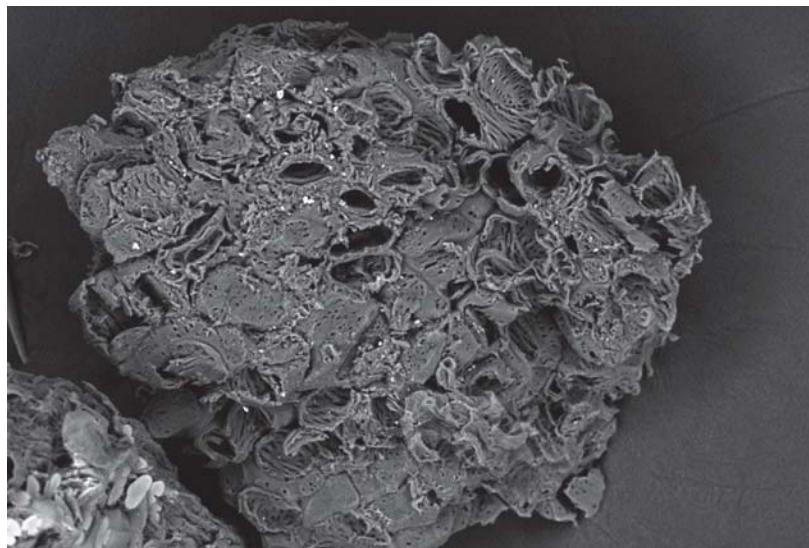


Figure 2. SEM image of the surface of corncobs.

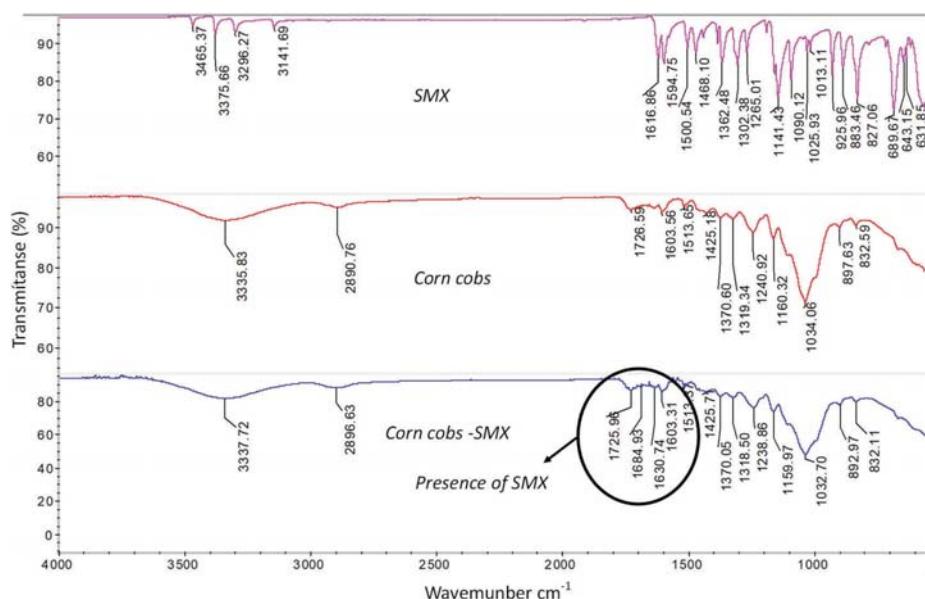


Figure 3. Infrared spectrum of SMX (top), corncobs (middle) and corncobs with adsorbed SMX (bottom).

groups in the adsorption. The binding of SMX to the corncobs may be the result of Van der Waals forces as suggested by Tomczak & Blus^[39], with possible formation of hydrogen bonds such as between the HN group of SMX and the OH groups of corncobs.

Chemical composition

Corncobs show high levels of carbon (44.6%) and oxygen (48.4%) with small amounts of hydrogen (6.4%), nitrogen (0.5%) and sulfur (0.1%). These results are similar to those of other vegetable biomass.^[18,40] The values of moisture

content (8.4%), ashes (1.8%), volatile matter (75.4%) and fixed carbon (14.5%) are in agreement with those reported in the literature.^[41]

Point of zero charge

In the determination of pH_{pzc} it was noticed that the corncobs behave like a buffer that maintains the final pH

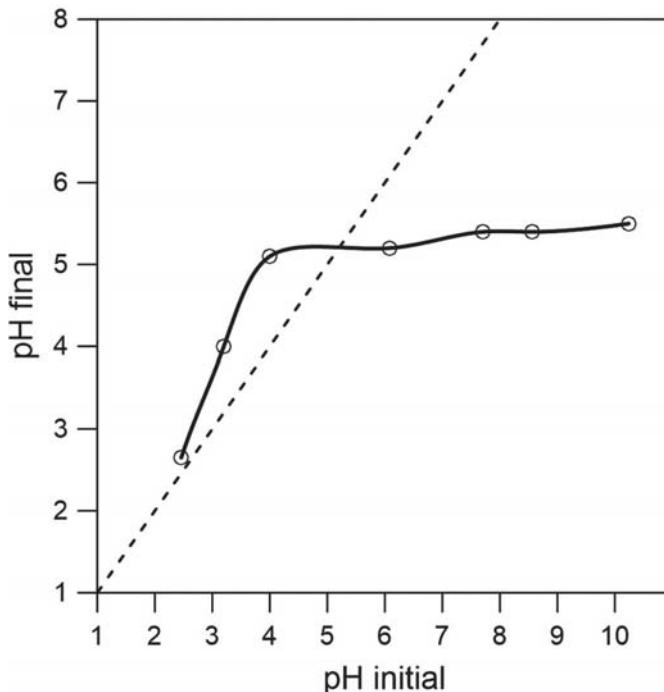


Figure 4. Determination of pH_{pzc} values of corncobs.

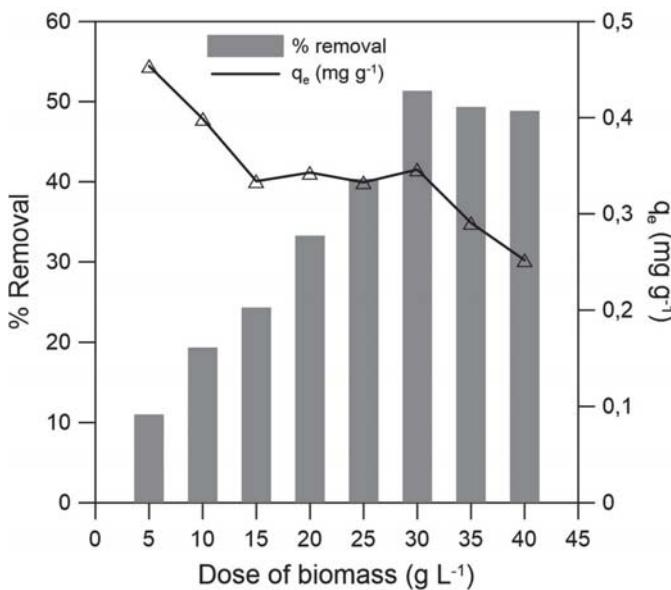


Figure 5. Optimization of the dose of biomass (pH 6, 30°C, 60 min).

of the solution at 5.5, except for pH 2 when it barely achieved a slight increase to 2.8. The pH_{pzc} of corncobs is 5.5. This means that corncobs load is positive for pH values lower than 5.5, while at higher pH corncobs will be mostly in its anionic form. Figure 4 shows the plot of initial pH vs final pH values used to determination of pH_{pzc} .

Adsorption studies

Optimization of biomass dose and particles size

As expected, when the amount of the adsorbent evolves from 10 to 30 g L⁻¹, the percentage of adsorption increases from approximately 20% to 50% due to an increase in active sites^[42,43], as shown in Figure 5. The percentage of removal obtained in this study is much higher than the 12% obtained by Nam^[44] with graphene oxide. With a dosage higher than 30 g L⁻¹, the percentage of SMX remains almost constant^[45], revealing a limit of adsorption of the drug.

The dose at which a balance between adsorption capacity and efficiency is reached is 25 g L⁻¹.^[19,41,46,47] The maximum removal was observed with an adsorbent dose of 30 g L⁻¹. The results are consistent with Lin^[35], who used approximately 20 g L⁻¹ of crude corncobs to remove cadmium. In line with those studies, the dose of corncobs chosen was 30 g L⁻¹.

Expansion of the concentration of the SMX solution from 20 to 50 mg L⁻¹ resulted in a rise of the adsorption capacity from 0.35 to 0.50 mg g⁻¹, demonstrating: i) that the concentration acts as the driving force of the process; and ii) the presence of unsaturated active sites.^[18,48]

A greater percentage of elimination was observed with the smaller particles (<0.4 mm); however, the difference

with the larger ones (0.24 to 0.84 mm) was not significant, less than 5%. The influence of the particle size indicates only the ease with which the adsorbate accesses the active sites.

Effect of pH

The maximum SMX removal, as shown in Figure 6, was achieved at pH 2 and at pH values between 5 and 6. The maximum removal percentages coincide with the pH near the pKa of the drug of 1.9 and 5.7 when SMX is approximately 50% dissociated. At pH 2, the dissociation of SMX probably favors the formation of hydrogen bonds and dipole-dipole interactions, such as between the oxygen atoms of the SO₂NH group with a partial negative charge^[45] and the surface of corncobs with a positive charge, and the surface of corncobs that is positively charged below pH_{pzc} . In this study at pH between 5 and 6 is SMX approximately 50% dissociated in its anionic form while the corncobs are neutral or almost neutral, so there would be no electrostatic repulsion. In the study carried out by Çalışkan and Göktürk^[42] the active carbon had a pH_{pzc} of 2.8 and was therefore totally anionic at pH values of 5 or 6. The same was observed in the study by Teixeira^[45], where the used waste has a pH_{pzc} of 4.4, so that at pH 5.5 SMX is dissociated and the anionic adsorbent is favoring electrostatic repulsion. At a pH greater than 6, SMX is dissociated in its anionic form, while corncobs are in anionic form above the pH_{pzc} value, enhancing the electrostatic repulsion.

At pH 4, when the SMX is totally neutral^[49] and the corncobs, according to the pH_{pzc} has a positive charge, the adsorption decreases, suggesting that the dissociation of

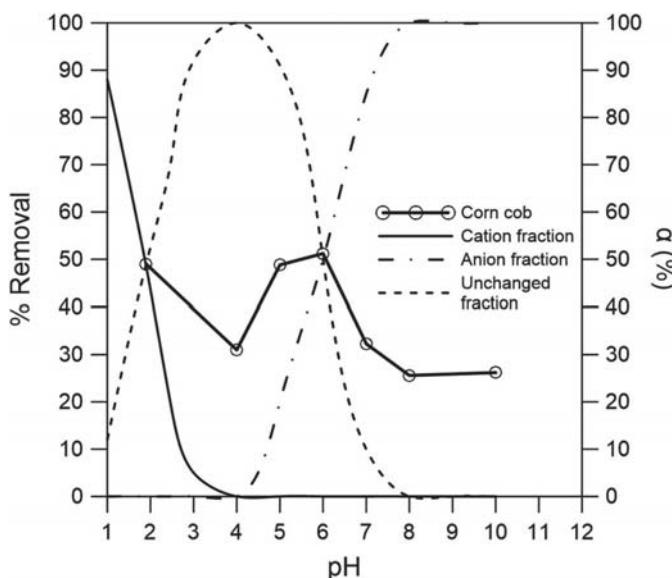


Figure 6. Influence of pH on the adsorption of SMX onto corncobs (30 g L⁻¹, 30°C, 60 min).

the drug is the main reason for the adsorption. The optimum pH value chosen for the study was therefore 6.

Biosorption kinetic

Figure 7 shows the effect of the time on the removal efficiency of SMX. The removal percentage of SMX increases rapidly in the first minutes of contact, when there is a large number of vacant active sites; these then become gradually saturated and the amount of adsorbed SMX slows down, resulting in a decrease of the removal rate.^[17] After a contact of 2 min raised the percentage of removal to 18% and at 10 min it reached 32%. The adsorption process reached equilibrium within 60 min achieving a removal level of 48%. Already after 40 min, 85% of the maximum possible amount had already been removed. The time of equilibrium does not depend on the amount of biomass or the initial drug concentration. Other studies of SMX adsorption show higher equilibrium times, such as those carried out with graphene oxide that exhibits 24 h equilibrium time^[44] and 290 min with activated carbon.^[42] In the light of our results, 60 min was chosen as the equilibrium time in further experiments.

Table 1 presents the kinetic parameters of SMX adsorption onto corncobs, derived with the linearized pseudo-first-order and pseudo-second-order equations, respectively. The best fit was the pseudo-second-order model with a correlation coefficient (*r*) close to unity as shown, this model describes a physic-chemical

interactions between adsorbate and adsorbent.^[18] The adjustment to the second-order model is consistent with studies on other biosorbents.^[15,50]

The speed of the adsorption process is generally subject to external diffusion, intraparticulate diffusion and sorption.^[48] The intraparticulate diffusion model of Weber and Morris can help explain which type of mechanism controls the process.

The plot of q versus $t^{0.5}$ of the Weber and Morris model does not pass through the origin indicating that intra-particular diffusion is not the principal process limiting adsorption. It was found that the plotted adsorption process presented only a linear section, indicating a single diffusion process, which due to the nature of the corncobs can be the consequence of macro-porous or external diffusion, being consistent with Tomczak and Blus.^[39] An important limitation of the adsorption might be the external mass transport or transport of the solute from bulk solution through the liquid film to the adsorbent exterior surface, this may be due to the hydrophilic nature of corncobs, causing a competition between SMX and water for the available active sites.

Equilibrium studies

As shown in Figure 8, corresponds to the shape of the isotherm at all temperatures to type II (Brunnauer), compatible with a favorable adsorption onto macro-

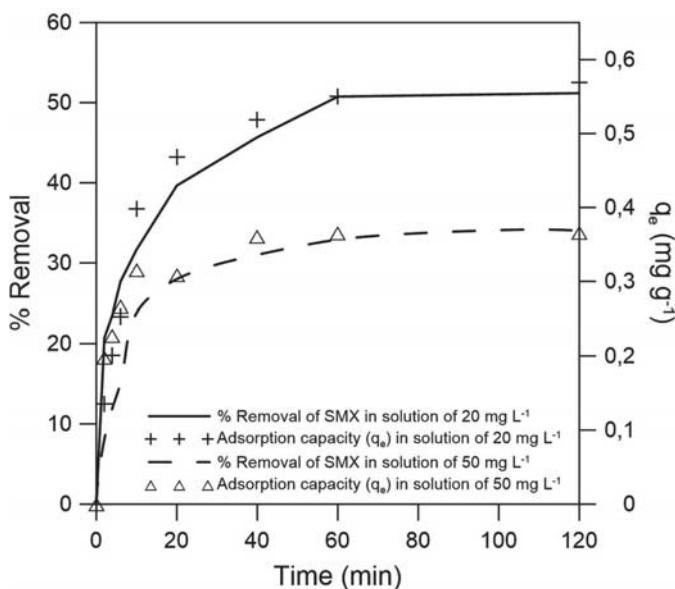
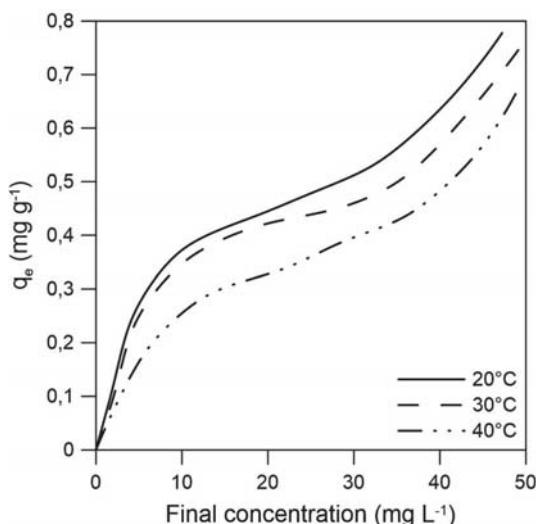


Figure 7. Variation of the percentage of removal and adsorption capacity with time (pH 6, 30 g L⁻¹).

Table 1. Kinetic parameters of SMX removal by corncobs.

Parameters	Experimental	Pseudo-first-order	Pseudo-second-order
r		0.97	0.99
RMSE		7.56	6.34
q_e (mg g ⁻¹)	0.31	0.31	0.32
K_1 (min ⁻¹)		0.014	
K_2 (g mg ⁻¹ . min ⁻¹)			0.77

**Figure 8.** Adsorption isotherms at different temperatures (pH 6, 30 g L⁻¹).

porous solids, and to the L3 type in the Giles classification, suggesting a multilayer adsorption which is also characteristic in adsorption systems of diluted solutions and physical adsorption.

The percentage of removal decreased when temperature increases from 30°C to 40°C, which might be due to the increase of the solubility of the SMX^[51,52], and in turn enhanced the interaction between drug and water. There were no significant differences between the results at 20°C and 30°C, although a lower adsorption was noted at 30°C.

Table 2 depicts the adjustment of the experimental data to the equilibrium models and their constants. As

shown in Figure 9, the Freundlich model has a good correlation only at initial concentrations of SMX below 40 mg L⁻¹, which assumes heterogeneous adsorption sites and multilayer adsorption.^[46] The value of n greater than 1 indicates a favorable process. A multilayer adsorption is better described with the BET or GAB model, which is specially developed for the mimicking of multilayer adsorption. The BET model exhibited a better fit with the lowest RMSE over the entire range of concentrations applied in the study and confirms the multilayer concept of adsorption and the non-uniform distribution of the adsorbate in the active sites of the corncobs. The values of q_s indicate that the greatest adsorption occurs in the first layer. Also, the GAB model presents a good fit with the experimental data. The $K_a = 0.19$ L mg⁻¹ values are greater than the $K_b = 0.01$ L mg⁻¹ values, indicating that the affinity of the surfaces to the first layer is higher than the second one.

In Table 3, there are many adsorbents removing SMX in aqueous solution with a greater sorption capacity; nevertheless, the relationship between the capacity of adsorption and the specific area (q_e/S_{BET})^[54] shows that, in spite of its low surface and macro-porous structure, the corncobs is an adequate adsorbent. The adsorption of SMX on corncobs (0.69 mg m⁻²) is greater than other adsorbents possessing a greater specific area.

Thermodynamic parameters

Table 4 presents the thermodynamic parameters, and the r-value of the linear fitting to the data was 0.97. The negative values of ΔG° at all temperatures indicated a spontaneous process. The lower values of ΔG° observed at high temperatures suggest that the adsorption process of SMX on corncobs was less spontaneous when the temperature increased. The negative value of ΔH° suggests an exothermic process^[55] and the positive value of ΔS° does not match with exothermic adsorption, which may be due to the randomness of the interface and a possible adsorption-desorption of the water molecules that compete with SMX.^[2,38,55]

Table 2. Calculated adsorption parameters of the Langmuir, Freundlich, and BET models.

T (°C)	Langmuir			Freundlich			BET					
	q_e (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	r	RMSE	K_F (mg g ⁻¹ (L mg ⁻¹) ^{1/n})	n_F	r	RMSE	q_s (mg g ⁻¹)	C_{BET} (L mg ⁻¹)	r	RMSE
20	0.85	0.063	0.91	10.11	0.080	1.75	0.97	7.75	0.50	15.88	0.99	6.41
30	0.7	0.055	0.91	26.6	0.088	1.63	0.93	26.75	0.40	17.02	0.99	6.19
40	0.62	0.045	0.92	22.57	0.044	1.49	0.95	12.24	0.27	20.60	0.99	8.18

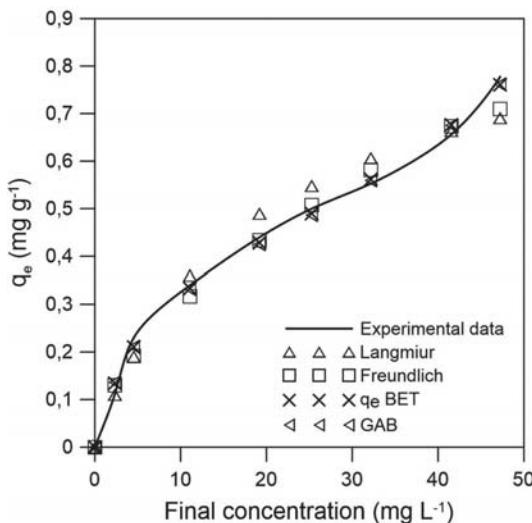


Figure 9. Illustration of the adjustment of the experimental data to the used models (pH 6, 20°C, 30 g L⁻¹).

Table 3. Adsorption capacity of materials used for the removal of SMX from water.

Absorbent	Adsorption capacity q_e (mg g ⁻¹)	q_e/S_{BET} (mg m ⁻²)	Reference
Graphene oxide	240	-	(51)
Carbon nanotubes	28.8	0.15	(10)
Carbon nanotubes	50.4	-	(11)
Activated Carbon	185.19	0.21	(42)
Raw walnut	0.59	0.045	(45)
Graphene	239	-	(54)
Corncobs	0.85	0.69	This study

Table 4. Thermodynamic parameters for SMX removal using corncobs.

T (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	r
20	-1.87			
30	-1.69	-11.37	35.64	0.97
40	-1.15			

Conclusions

The study demonstrates the appreciable capacity of adsorption of the corncobs in the sorption of the drug sulfamethoxazole from water. At equilibrium, the maximum achieved removal percentage of SMX is 48% given a pH of 6.0, at 20°C and 60 min. The adsorption process is fast, achieving a removal of 80% with respect to equilibrium in the first 20 min. The results show a better fit to the pseudo-second-order kinetic model (Ho and McKey model), while the intraparticle diffusion model of Weber and Morris indicates an external diffusion due to the macroporosity of corncobs. The experimental data fit best to the BET equilibrium model, all the above, suggests

a multilayer adsorption, the thermodynamic parameters show the spontaneous nature of the sorption process, favorable to low temperatures. The results of this work suggest an adsorption mainly caused by Van der Waals forces, hydrogen bonds between the amine and sulfonamide groups of SMX with oxygen-containing functional groups identified by FTIR spectra and dipole-dipole interactions, electrostatic interactions also affected the adsorption.

Due to the low specific surface area, the required dose is high (30 g L⁻¹), but due to its low cost and high production rate, its use as an adsorbent is feasible. In addition, the adsorbent after adsorption will be eliminated by controlled incineration processes thanks to its calorific power (4476 Kcal/Kg), which is comparable with that of other agro-industrial residues.

Acknowledgements

Authors would like to acknowledge the use of Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI, Universidad de Zaragoza and the Dirección de Investigación de la Universidad de Cuenca (DIUC) for financing through the project DUIC_XIV_2016_037. Special thanks to Dr. Jan Feyen.

References

- Milić, N.; Milanović, M.; Letić, N. G.; Sekulić, M. T.; Radonić, J.; Mihajlović, I.; Miloradov, M. V. Occurrence of Antibiotics as Emerging Contaminant Substances in Aquatic Environment. *Int. J. Environ. Health Res.* 2013, 23(4), 296–310. DOI: 10.1080/09603123.2012.733934.
- Anumol, T.; Vijayanandan, A.; Park, M.; Philip, L.; Snyder, S. A. Occurrence and Fate of Emerging Trace Organic Chemicals in Wastewater Plants in Chennai, India. *Environ. Int.* 2016, 92–93, 33–42. DOI: 10.1016/j.envint.2016.03.022.
- Vidal-Dorsch, D. E.; Bay, S. M.; Maruya, K.; Snyder, S. A.; Trenholm, R. A.; Vanderford, B. J. Contaminants of Emerging Concern in Municipal Wastewater Effluents and Marine Receiving Water. *Environ. Toxicol. Chem.* 2012, 31(12), 2674–2682. DOI: 10.1002/etc.2004.
- Song, C.; Zhang, C.; Fan, L.; Qiu, L.; Wu, W.; Meng, S.; Hu, G.; Kamira, B.; Chen, J. Occurrence of Antibiotics and Their Impacts to Primary Productivity in Fishponds around Tai Lake, China. *Chemosphere.* 2016, 161, 127–135. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.07.009.
- Khamash, D. F.; Voskertchian, A.; Tamma, P. D.; Akinboyo, I. C.; Carroll, K. C.; Milstone, A. M. Increasing Clindamycin and Trimethoprim-Sulfamethoxazole Resistance in Pediatric Staphylococcus Aureus Infections. *J. Pediatr. Infect Dis. Soc.* 2018.
- Avisar, D.; Lester, Y.; Mamane, H. pH Induced Polychromatic UV Treatment for the Removal of a Mixture of SMX, OTC and CIP from Water.

- J. Hazard. Mater.* 2010, 175(1–3), 1068–1074. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.122.
- [7] Hou, L.; Zhang, H.; Wang, L.; Chen, L.; Xiong, Y.; Xue, X. Removal of Sulfamethoxazole from Aqueous Solution by Sono-ozonation in the Presence of a Magnetic Catalyst. *Sep. Purif. Technol.* 2013, 117, 46–52. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.05.014.
- [8] Palacio, D. A.; Rivas, B. L.; Urbano, B. F. Ultrafiltration Membranes with Three Water-soluble Polyelectrolyte Copolymers to Remove Ciprofloxacin from Aqueous Systems. *Chem. Eng. J.* 2018, 351 (April), 85–93. DOI: 10.1016/j.cej.2018.06.099.
- [9] Secondes, M. F. N.; Naddeo, V.; Belgiorno, V.; Ballesteros, F. Removal of Emerging Contaminants by Simultaneous Application of Membrane Ultrafiltration, Activated Carbon Adsorption, and Ultrasound Irradiation. *J. Hazard. Mater.* 2014, 264, 342–349. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.11.039.
- [10] Tonucci, M. C.; Gurgel, L. V. A.; de Aquino, S. F. Activated Carbons from Agricultural Byproducts (pine Tree and Coconut Shell), Coal, and Carbon Nanotubes as Adsorbents for Removal of Sulfamethoxazole from Spiked Aqueous Solutions: Kinetic and Thermodynamic Studies. *Ind. Crops Prod.* 2015, 74, 111–121. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.05.003.
- [11] Tian, Y.; Gao, B.; Morales, V. L.; Chen, H.; Wang, Y.; Li, H. Removal of Sulfamethoxazole and Sulfapyridine by Carbon Nanotubes in Fixed-bed Columns. *Chemosphere.* 2013, 90(10), 2597–2605. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.010.
- [12] Hokkanen, S.; Bhatnagar, A.; Sillanpaa, M. A Review on Modification Methods to Cellulose-based Adsorbents to Improve Adsorption Capacity. *Water Res.* 2016, 91, 156–173. DOI: 10.1016/j.watres.2016.01.008.
- [13] Silva, C. P.; Jaria, G.; Otero, M.; Esteves, V. I.; Calisto, V. Waste-based Alternative Adsorbents for the Remediation of Pharmaceutical Contaminated Waters : Has a Step Forward Already Been Taken? *Bioresour. Technol.* 2018, 250, 888–901. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.11.102.
- [14] Feng, N.; Guo, X.; Liang, S.; Zhu, Y.; Liu, J. Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Chemically Modified Orange Peel. *J. Hazard. Mater.* 2011, 185(1), 49–54. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.114.
- [15] Witek-Krowiak, A.; Szafran, R. G.; Modelska, S. Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions onto Peanut Shell as a Low-cost Biosorbent. *Desalination.* 2011, 265(1–3), 126–134. DOI: 10.1016/j.desal.2010.07.042.
- [16] Imessaoudene, D.; Hanini, S.; Bouzidi, A.; Ararem, A. Kinetic and Thermodynamic Study of Cobalt Adsorption by Spent Coffee. *Desalination Water Treat.* 2015, 57(13), 6116–6123. DOI: 10.1080/19443994.2015.1041049.
- [17] Ullah, I.; Nadeem, R.; Iqbal, M.; Manzoor, Q. Biosorption of Chromium onto Native and Immobilized Sugarcane Bagasse Waste Biomass. *Ecol. Eng.* 2013, 60, 99–107. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2013.07.028.
- [18] Antunes, M.; Esteves, V. I.; Guégan, R.; Crespo, J. S.; Fernandes, A. N.; Giovanela, M. Removal of Diclofenac Sodium from Aqueous Solution by Isabel Grape Bagasse. *Chem. Eng. J.* 2012, 192, 114–121. DOI: 10.1016/j.cej.2012.03.062.
- [19] Tahir, H.; Sultan, M.; Akhtar, N.; Hameed, U.; Abid, T. Application of Natural and Modified Sugar Cane Bagasse for the Removal of Dye from Aqueous Solution. *J. Saudi Chem. Soc.* 2016, 20, S115–S121. DOI: 10.1016/j.jscs.2012.09.007.
- [20] Frérot, A. Economía Circular Y Eficiencia En El Uso De Los Recursos : Un Motor De Crecimiento Económico Para Europa. *Fond Robert Schuman.* 2014, 331, 10.
- [21] Pachathu, A.; Ponnusamy, K.; Srinivasan, S. K. V. R. Packed Bed Column Studies on the Removal of Emulsified Oil from Water Using Raw and Modified Bagasse and Corn Husk. *J. Mol. Liq.* 2016, 223, 1256–1263. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.09.048.
- [22] Yang, X.; Flowers, R. C.; Weinberg, H. S.; & Singer, P. Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. *Water res.* 2011, 45(16), 5218–5228.
- [23] Gracia-Lor, E.; Sancho, J. V.; Serrano, R.; Hernández, F. Occurrence and Removal of Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Plants at the Spanish Mediterranean Area of Valencia. *Chemosphere.* 2012, 87(5), 453–462. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.12.025.
- [24] Bueno, M. J. M.; Gomez, M. J.; Herrera, S.; Hernando, M. D.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A. R. Occurrence and Persistence of Organic Emerging Contaminants and Priority Pollutants in Five Sewage Treatment Plants of Spain: Two Years Pilot Survey Monitoring. *Environ. Pollut.* 2012, 164, 267–273. DOI: 10.1016/j.envpol.2012.01.038.
- [25] Voloshenko-Rossin, A.; Gasser, G.; Cohen, K.; Gun, J.; Cumbal-Flores, L.; Parra-Morales, W.; Sarabia, F.; Ojeda, F.; Lev, O. Emerging Pollutants in the Esmeraldas Watershed in Ecuador: Discharge and Attenuation of Emerging Organic Pollutants along the San Pedro–Guayllabamba–Esmeraldas Rivers. *Env. Sci. Process Impacts.* 2015, 17(1), 41–53. DOI: 10.1039/C4EM00394B.
- [26] Behera, S. K.; Kim, H. W.; Oh, J. E.; Park, H. S. Occurrence and Removal of Antibiotics, Hormones and Several Other Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Plants of the Largest Industrial City of Korea. *Sci. Total Environ.* 2011, 409(20), 4351–4360. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.07.015.
- [27] Patrolecco, L.; Rauseo, J.; Ademollo, N.; Grenni, P.; Cardoni, M.; Levantesi, C.; Luprano, M. L.; Caracciolo, A. B. Persistence of the Antibiotic Sulfamethoxazole in River Water Alone or in the Co-presence of Ciprofloxacin. *Sci. Total Environ.* 2018, 640, 1438–1446. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.025.
- [28] Shen, G.; Zhang, Y.; Hu, S.; Zhang, H.; Yuan, Z. Adsorption and Degradation of Sulfadiazine and Sulfamethoxazole in an Agricultural Soil System under an Anaerobic Condition : Kinetics and Environmental Risks. *Chemosphere.* 2018, 194, 266–274. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.175.
- [29] Göbel, A.; Thomsen, A.; Mcardell, C. S.; Joss, A.; Giger, W. Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in

- Activated Sludge Treatment. *Env. Sci. Technol.* 2005, 39 (11), 3981–3989.
- [30] Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm System. *Chem. Eng. J. J.* 2010, 156, 2–10. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [31] Ebadi, A.; Soltan Mohammadzadeh, J. S.; Khudiev, A. What Is the Correct Form of BET Isotherm for Modeling Liquid Phase Adsorption? *Adsorption*. 2009, 15(1), 65–73. DOI: 10.1007/s10450-009-9151-3.
- [32] Yuh-Shan, H. Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions. *Scientometrics*. 2004, 59 (1), 171–177. DOI: 10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf.
- [33] Ho, Y. S.; McKay, G. Pseudo-second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochem.* 1999, 34, 451–465. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [34] Wu, F.; Tseng, R.; Juang, R. Initial Behavior of Intraparticle Diffusion Model Used in the Description of Adsorption Kinetics. *Chem. Eng. J.* 2009, 153, 1–8. DOI: 10.1016/j.cej.2009.04.042.
- [35] Lin, H.; Xu, J.; Dong, Y.; Wang, L.; Xu, W.; Zhou, Y. Adsorption of Heavy Metal cadmium(II) Ions Using Chemically Modified Corncob: Mechanism, Kinetics, and Thermodynamics. *Desalination Water Treat.* 2016, 57(39), 18537–18550. DOI: 10.1080/19443994.2015.1088898.
- [36] Tan, G.; Yuan, H.; Liu, Y.; Xiao, D. Removal of Lead from Aqueous Solution with Native and Chemically Modified Corncobs. *J. Hazard. Mater.* 2010, 174(1–3), 740–745. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.114.
- [37] Kyzas, G. Z.; Lazaridis, N. K.; Mitropoulos, A. C. Removal of Dyes from Aqueous Solutions with Untreated Coffee Residues as Potential Low-cost Adsorbents: Equilibrium, Reuse and Thermodynamic Approach. *Chem. Eng. J.* 2012, 189–190, 148–159. DOI: 10.1016/j.cej.2012.02.045.
- [38] Paska, O. M.; Acurariu, C. P.; Muntean, S. G. Kinetic and Thermodynamic Studies on Methylene Blue Biosorption Using Corn-husk. *RSC Adv.* 2014, 4, 62621–62630. DOI: 10.1039/C4RA10504D.
- [39] Tomczak, E.; Blus, M. Sorption Dynamics of Direct Orange 26 Dye onto a Corncob Plant Sorbent. *Ecol. Chem. Eng. S.* 2016, 23(1), 175–185.
- [40] Moubarik, A.; Grimi, N. Valorization of Olive Stone and Sugar Cane Bagasse By-products as Biosorbents for the Removal of Cadmium from Aqueous Solution. *Food Res. Int.* 2015, 73, 169–175. DOI: 10.1016/j.foodres.2014.07.050.
- [41] Brandão, P. C.; Souza, T. C.; Ferreira, C. A.; Hori, C. E.; Romanielo, L. L. Removal of Petroleum Hydrocarbons from Aqueous Solution Using Sugarcane Bagasse as Adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 2010, 175(1–3), 1106–1112. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.060.
- [42] Çalışkan, E.; Göktürk, S. Adsorption Characteristics of Sulfamethoxazole and Metronidazole on Activated Carbon. *Sep. Sci. Technol.* 2010, 45(2), 244–255. DOI: 10.1080/01496390903409419.
- [43] Mondal, S.; Aikat, K.; Halder, G. Biosorptive Uptake of Ibuprofen by Chemically Modified Parthenium Hysterocephorus Derived Biochar: Equilibrium, Kinetics, Thermodynamics and Modeling. *Ecol. Eng.* 2016, 92, 158–172. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.03.022.
- [44] Nam, S.; Choi, D.; Kim, S.; Her, N.; Zoh, K. Adsorption Characteristics of Selected Hydrophilic and Hydrophobic Micropollutants in Water Using Activated Carbon. *J. Hazard. Mater.* 2014, 270, 144–152. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.037.
- [45] Teixeira, S.; Delerue-matos, C.; Santos, L. Removal of Sulfamethoxazole from Solution by Raw and Chemically Treated Walnut Shells. *Environ Sci Pollut Res.* 2012, 19(8), 3096–3106.
- [46] Divband Hafshejani, L.; Hooshmand, A.; Naseri, A. A.; Mohammadi, A. S.; Abbasi, F.; Bhatnagar, A. Removal of Nitrate from Aqueous Solution by Modified Sugarcane Bagasse Biochar. *Ecol. Eng.* 2016, 95, 101–111. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.06.035.
- [47] do Nascimento, G. E.; Campos, N. F.; da Silva, J. J.; Barbosa, C. M. B. D. M.; Duarte, M. M. M. B. Adsorption of Anionic Dyes from an Aqueous Solution by Banana Peel and Green Coconut Mesocarp. *Desalination Water Treat.* 2016, 57(30), 14093–14108. DOI: 10.1080/19443994.2015.1063012.
- [48] Yarbic, Z. S.; Ozbay, N.; Onal, E. Assessment of Toxic Copper (II) Biosorption from Aqueous Solution by Chemically-treated Tomato Waste. *J. Clean. Prod.* 2015, 88, 152–159.
- [49] Ahsan, A.; Islam, T.; Hernandez, C.; Kim, H.; Lin, Y.; Curry, M. L.; Gardea-Torresdey, J.; Noveron, J. C. Journal of Environmental Chemical Engineering Adsorptive Removal of Sulfamethoxazole and Bisphenol A from Contaminated Water Using Functionalized Carbonaceous Material Derived from Tea Leaves. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018, 6(4), 4215–4225. DOI: 10.1016/j.jece.2018.06.022.
- [50] Khokhar, T. S.; Memon, F. N.; Memon, A. A.; Durmaz, F.; Memon, S.; Panhwar, Q. K. Removal of Ciprofloxacin from Aqueous Solution Using Wheat Bran as Adsorbent. *Sep. Sci. Technol.* 2018, 00, 1–11.
- [51] Chen, H.; Gao, B.; Li, H. Removal of Sulfamethoxazole and Ciprofloxacin from Aqueous Solutions by Graphene Oxide. *J. Hazard. Mater.* 2015, 282, 201–207. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.03.063.
- [52] Cuerda-correa, E. M.; Domínguez-vargas, J. R.; Olivares-marín, F. J.; Beltrán, J.; Heredia, D. On the Use of Carbon Blacks as Potential Low-cost Adsorbents for the Removal of Non-steroidal Anti-inflammatory Drugs from River Water. *J. Hazard. Mater.* 2010, 177 (1–3), 1046–1053. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.026.
- [53] Chen, H.; Gao, B.; Li, H. Functionalization, pH, and Ionic Strength Influenced Sorption of Sulfamethoxazole on Graphene. *J. Environ. Chem. Eng.* 2014, 2(1), 310–315. DOI: 10.1016/j.jece.2013.12.021.
- [54] Essandoh, M.; Kunwar, B.; Pittman, C. U.; Mohan, D.; Mlsna, T. Sorptive Removal of Salicylic Acid and Ibuprofen from Aqueous Solutions Using Pine Wood Fast Pyrolysis Biochar. *Chem. Eng. J.* 2015, 265, 219–227. DOI: 10.1016/j.cej.2014.12.006.
- [55] Guédihi, H.; Reinert, L.; Soneda, Y.; Bellakhal, N.; Duclaux, L. Adsorption of Ibuprofen from Aqueous Solution on Chemically Surface-modified Activated Carbon Cloths. *Arab. J. Chem.* 2014, 10, S3584–S3594

ANEXO III

**Peñafiel, M. E., Vanegas, E., Bermejo, D.,
Matesanz, J. M., & Ormad, M. P. (2019).**

**Organic residues as adsorbent for the removal
of ciprofloxacin from aqueous solution.**

Hyperfine Interactions, 240(1), 1.



Organic residues as adsorbent for the removal of ciprofloxacin from aqueous solution

María Eulalia Peñafiel¹ & Eulalia Vanegas¹ & Daniel Bermejo¹ & José María Matesanz² & María P Ormad²

Published online: 17 June 2019
Springer Nature Switzerland AG 2019

Abstract

Ciprofloxacin was used to study the adsorbent properties of two organic residues: corn cob and rice husk. The study encompassed measuring the effect of the biomass dose, pH, contact time, temperature, and initial concentration of the drug. The optimal dose of the adsorbent was established in 2 and 6 g L⁻¹ for the corn cob and rice husk, respectively. The pH strongly affects the adsorption of ciprofloxacin; the optimum pH for the adsorption of ciprofloxacin onto both biomasses is 6. The experiments show a rapid adsorption that hits equilibrium in 60 min for the rice husk and 40 min for corn cob. The temperature has little influence with a tendency to a decrease in the percentage of removal when the temperature increases. The removal percentage of ciprofloxacin reaches 56.3% for corn cob and 59.7% for rice husk given an ambient temperature of 20 °C and a ciprofloxacin concentration of 5 mg L⁻¹. The experimental adsorption data can be fitted well by the Freundlich model and the kinetic data by a pseudo second order model. The obtained results suggest that maize and rice husk can be used as low-cost biosorbents for the removal of ciprofloxacin from aqueous solutions.

Keywords Ciprofloxacin · Biosorption · Corn cob · Rice husk

This article is part of the Topical Collection on Proceedings of the 16th Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (LACAME 2018), 18-23 November 2018, Santiago de Chile, Chile Edited by Carmen Pizarro Arriagada

* María Eulalia Peñafiel
maria.penafiel@ucuenca.edu.ec

Eulalia Vanegas
eulalia.vanegas@ucuenca.edu.ec

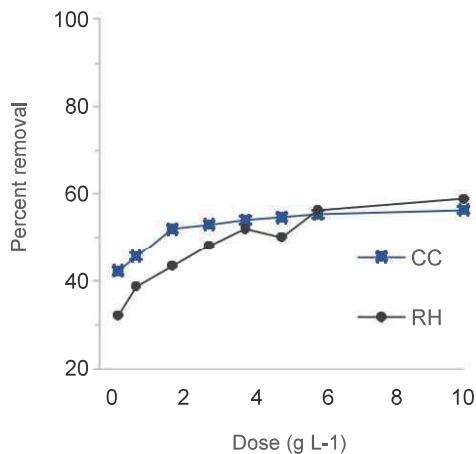
Daniel Bermejo
daniel.bermejo0101@ucuenca.edu.ec

José María Matesanz
matesanz@unizar.es

María P Ormad
mpormad@unizar.es

Extended author information available on the last page of the article

Fig. 1 Influence of dosage on the adsorption of CPX onto BS, CC and RH



1 Introduction

The accelerated rise in resistance to antibiotics is one of the greatest threats to health and the global economy. The increasing resistance requires the society to develop even more powerful drugs. Although the problem is partly attributed to the excessive and inadequate use of antibiotics, the contamination of water bodies with this type of compounds is an aggravating potential, due to the continuous exposure.

Several investigations have shown the presence of drugs in wastewater [1, 2], surface water and even drinking water, showing that the conventional treatment systems are not able to remove them [3–5]. Among the most reported drugs are anti-inflammatories, analgesics and antibiotics. Ciprofloxacin and sulfamethoxazole are the antibiotics most found in wastewater [6] due to its high consumption in humans and animals [7]. Ciprofloxacin is a synthetic antibiotic, of the group of quinones, that has a high excretion rate [2] and low biodegradability [8]. Microbial resistance problems associated with the presence of ciprofloxacin in water have been reported for several years [9].

Adsorption is an easy and economical technique and many materials have been tested as adsorbents for the removal of ciprofloxacin from water, such as: active carbons [10]; nanomaterials [11–14] and membranes [15]. All of them are manufactured materials involving several processes such as combustion at high temperatures, use of chemical products causing environmental problems and high costs. Organic residues have been successfully tested, as a low-cost adsorbent, for the removal of heavy metals [16]; and dyes [17]; and some drugs [18]. Their abundant availability, low-cost and adsorbing properties make them interesting materials for the development of environmental decontamination processes.

The agricultural sector annually produces large amounts of sugar cane, rice and maize. The world production of rice fluctuates around 740 million tons in 2016, 1060 million tons of corn and 1890 million tons of sugarcane. In Ecuador, the production in millions of tons per year varies around 8.6, 1.5 and 1.2 for sugar cane, maize and rice, respectively. These products generate large amounts of ligno-cellulosic waste possessing adsorbent properties [10, 19, 20].

It has also been reported that those two biomasses and others have been widely tested as precursors to produce activated carbons, used for the removal of various types of

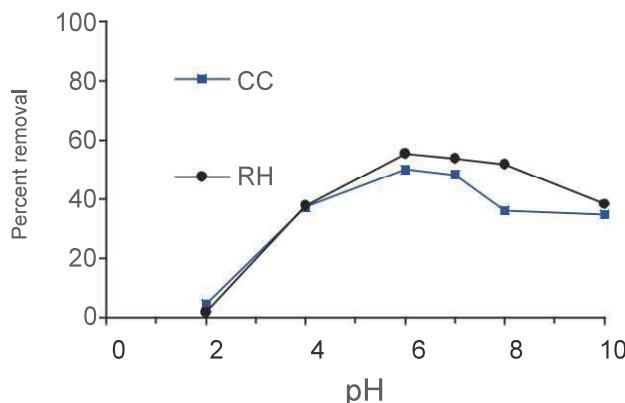


Fig. 2 Influence of pH on the adsorption of CPX onto CC and RH

contaminants [21–23]. For this reason, the objective of this work was to evaluate the adsorption capacity for drugs of several raw organic residues, without prior chemical modification, such as corn cobs and rice husk. The adsorption mechanisms and the effects of the operating conditions on the adsorption of ciprofloxacin were studied using batch experiments. Furthermore, the experimental data were compared to kinetic and equilibrium models.

2 Materials and methods

2.1 Ciprofloxacin solutions

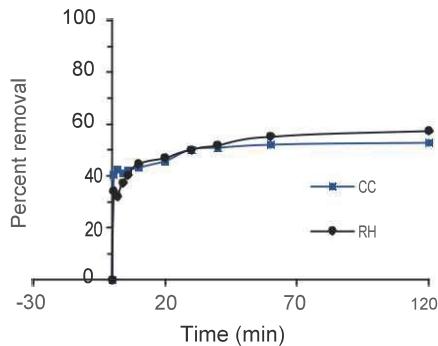
All chemical reagents used in this study were of analytical grade. Ciprofloxacin (CPX) of molecular mass $331.346 \text{ g mol}^{-1}$ and chemical formula $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$, and methanol were supplied by Sigma Aldrich. The other reagents, such as NaOH and HCl used to adjust the pH, were purchased from Merck. All the CPX solutions were prepared with distilled water containing 1% of methanol at pH 2.

2.2 Preparation of biosorbents

The organic residues used were corn cob (CC) and rice husk (RH). Samples were obtained from small Ecuadorian producers. The corn cobs were sun dried for 5 days, grounded, where after the particles of the corn cobs were rinsed twice with water at 40°C , and dried in an oven at 60°C for 24 h. CC particles were screened to eliminate the coarser sizes and to get a homogeneous particle size ranging less than 0.4 mm. The RH was only rinsed with distiller water, sun dried and used at its natural size. The residues were not subject to any chemical treatment.

2.3 Characterization methods

The zero-charge point (pHPZC) was determined preparing aqueous solutions of different pH (2, 4, 6, 8 and 10). To 50 ml of each solution was added ca 0.5 mg of adsorbent. The aqueous

Fig. 3 Influence of time of contact

suspensions, stirring at 150 rpm and an ambient temperature of 30 °C, were allowed to equilibrate for 24 h. The final pH of each solution was measured. The pHZC was determined as the converging initial pH value versus the final pH value. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) methodology was used to calculate the specific area SBET. Infrared by Fourier Transform (FT-IR) analysis was performed to identify the chemical groups present in the residues. The FT-IR measurements were conducted using a Thermo Scientific Nicolet iS5 spectrometer with wavenumber range of 4000–500 cm⁻¹, and each spectrum was recorded in 32 scans.

2.4 Batch adsorption experiments

Adsorption capacity of CPX onto two adsorbents was performed by batch equilibrium study. All the experiments were performed in 250 mL conical flasks with 50 mL of CPX solution of known initial concentration. The optimal conditions of biomass dose, pH, contact time, initial concentration of CPX solutions and temperature were determined separately, while the others were kept constant at their optimal values. The adsorption process was carried out in a thermostatic stirrer (MaxQ4000 Thermo scientific). After adsorption, the suspension was filtered and its residual concentration of CPX was determined by a UV-visible spectrophotometer (UV-Vis Thermo Scientific Genesys 10S) at a wavelength of 272 nm.

Experiments were performed in triplicate and the average was further used in the research. Simultaneously, blank experiments were conducted in which the CPX solution without adsorbent was subjected to the same measurements, as to detect the effects caused by biomass.

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

The percent of removal of CPX was calculated with Eq. (2):

$$\% R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

where C_0 , C_e are the concentration of SMX (mg L⁻¹) in the initial solution and in the aqueous phase after adsorption, respectively; V is the volume of solution (L) and m the mass of adsorbent (g).

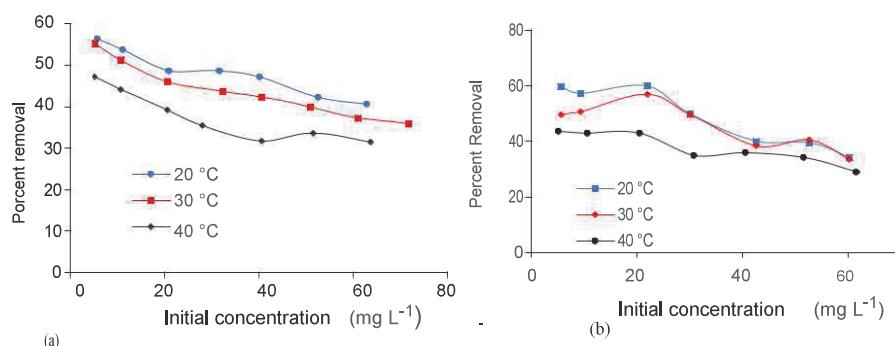


Fig. 4 Variation of the percentage removal of CPX onto CC (a) and RH (b) as a function of the initial concentration of the CPX solution and temperature

2.5 Equilibrium and kinetic studies

An isotherm of adsorption is the relationship in the equilibrium between amount of solute adsorbed and the concentration of the solute at constant temperature and indicates the type of adsorption. The evaluation of the adsorptive capacity in equilibrium isotherms was tested by Linear models of Langmuir, Freundlich and BET.

The Langmuir model can be described by Eq. (3):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

where C_e correspond to the solute concentration (mg L^{-1}) in the aqueous solution, after equilibrium was reached; q_m and K_L are constants related to the maximum adsorption capacity (mg g^{-1}) and the adsorption energy (L mg^{-1}), respectively.

The Freundlich model is related to heterogeneous surface and can be described by Eq. (4)

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

where K_F is a constant that indicates the relative adsorption capacity (mg g^{-1}).((L mg⁻¹)^{1/n}), and n is related to the intensity of adsorption.

The BET isotherm model can be written as (Eq. 5):

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (C_{BET} - 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad (5)$$

where q_s is the theoretical isotherm saturation capacity (mg g^{-1}), C_{BET} a constant (L mg^{-1}), and C_s the adsorbent monolayer saturation concentration (mg L^{-1}).

The experimental data were evaluated with lineal kinetic models of pseudo first order (6) and pseudo second order (7).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{2}{q_e} t \quad (7)$$

Table 1 Langmuir and Freundlich isotherm parameters

Adsorbent	T (°C)	Langmuir			Freundlich		
		q _m	K _L	R ²	K _F	n	R ²
CC	20	26.31	0.029	0.93	1.05	1.34	0.99
	30	19.6	0.036	0.96	0.95	1.41	0.99
	40	18.18	0.025	0.93	0.626	1.33	0.98
RH	20	5.55	0.11	0.93	0.77	1.98	0.98
	30	5.18	0.089	0.96	0.64	1.90	0.99
	40	5.04	0.034	0.93	0.27	1.52	0.99

where q_t is the capacity adsorption of CPX at any time (mg g^{-1}), K_1 (min^{-1}) is the rate constant of pseudo-first-order model, K_2 is the rate constant of pseudo-second-order model ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), K_d and C are constants of intra-particle diffusion model.

The coefficient of determination (R^2) was used to evaluate the goodness of fit of the applied adsorption kinetic and equilibrium models.

3 Results and discussion

3.1 Characterization of biomasses

SBET of CC is $1.22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for RH. The pH at the point zero charge are 5.5 and 7.7 for CC and RH respectively. Similar results have been reported in other studies [21, 24, 25]. The importance of the pH_{PZC} value is that one knows at what pH the surface of the adsorbent will be with negative or positive charge. Two biomasses exhibit similar functional groups such as the stretching bands of the hydroxyl (-OH) group, the -CH stretching bands, and the C=O stretch bands, peaks correspond to the -N-O stretch bands, to the aromatic groups and the -CO stretching bands of the ester and ether groups.

3.2 Optimal adsorbent dose

The optimal adsorbent dose is the basis of reaching maximum adsorption performance. The experiments were carried out by changeable amounts of residues from 0.5 to 6 g L^{-1} with initial drug concentration of 20 mg L^{-1} , 60 min contact time, pH 6 and a temperature of 30°C . Figure 1 depicts the percentage of CPX removal for each biomass. The percentage of removal of CPX increases with the increase of the adsorbent dose [26], due to the presence of more active sites, while the adsorption capacity decreases [27]. Results showed that two biomasses are able to adsorb the CPX. This result suggests that the biomass is saturated; so, the dose of biomass that provides a balance between the percentage of removal and the capacity of adsorption is important to achieve a good elimination and best use of the capacity of the adsorbent. Taking into account the percentage of removal, adsorbent dosage of 2 g L^{-1} for CC and 6 g L^{-1} for RH were selected as optimal dose. The difference in the necessary dose is attributed to the SBET difference between the two biomasses. These doses are similar to those of other materials used to remove CPX [28–30].

Table 2 Comparison of K_F constant of materials investigated for CPX removal

Sorbent	K _F report	Reference
Schrol	4.24	[29]
Oxide graphene / calcium alginate	1.86	[28]
Activated carbon	1.97	[28]
Oxide graphene / sodium alginate	0.91	[36]
Coal fly ash	0.34	[30]
Activated carbon	0.9	[38]
Carbon nanofibers	2.10	[39]
Commercial powder activated carbon	0.81	[39]
Corn Cob	1.05	This study
Rice Husk	0.74	This study

3.3 Effect of pH

The pH variation is important for the adsorption capacity due to the variations of the charge of the adsorbent and the drug dissociation. The study of the effect of pH on adsorption of CPX was carried out by modifying the pH from 2 to 10. In the experiment 50 ml of solution of concentration of CPX 20 mg L⁻¹ was contacted with the optimal dose of each biomass for 60 min and 30 °C. Figure 2 shows the percentage of CPX removed by CC and RH versus the initial pH of the solution. The initial pH of the CPX solution had a great effect on the adsorption capacity of the adsorbent. The maximum adsorption capacity for all the adsorbents is reached at pH 6 and 7, which is in agreement with the zwitterion zone of the CPX [29, 31]. This zone means that the drug is in neutral form, possessing simultaneously a region with positive charge and another region with negative charge. When the CPX is in zwitterical or neutral form, its solubility decreases, which favors the adsorption since the drug is less hydrophilic. CPX is a very poorly soluble compound [31], and its solubility is higher at acidic pH. In this study, the highest solubility of CPX was at pH 2, which explains the low adsorption of the drug at pH 2 as shown in Fig. 2.

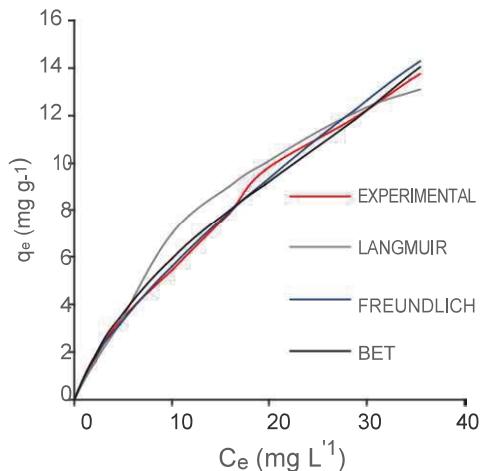
The pH of the solution also has an important role in the attraction or electrostatic repulsion between the CPX and the biomasses. The CC (pHPZC 5.5) at pH 6 has a negative charge, while RH (pHPZC 7.5) at pH 6 has a positive formal charge, disfavoring in both cases the adsorption by greater electrostatic repulsions with the negative and positive charges of the CPX respectively.

At pH values lower than 4 and greater than 8, there is an electrostatic repulsion between the CPX and the adsorbents due to the same sign of the charges under these pH conditions.

3.4 Effect of contact time

The relationship between contact time and percentage of removal CPX onto biomasses is shown in Fig. 3. The study of contact time was carried out at constant pH (6) and temperature (30 °C) with the optimum dose of the biosorbents, varying the time from 0.5 min to 120 min. As it can be seen from this figure, the adsorption of CPX onto CC and RH occurred quickly during the first 20 min, period in which almost 80% of the adsorption capacity is reached. This result suggests that at the beginning of the process the CPX quickly occupies the active sites of the biosorbents, what suggests when the active sites are filled the equilibrium point is reached.

Fig. 5 Adsorption isotherms of adsorption CPX onto CC



For RH the time to reach the equilibrium (when the amount adsorbed does not change with time) was 60 min. Similar results have been reported for the use biomasses in the adsorption of metals [32] and gasoline [33]. For the CC the equilibrium time was considered 40 min, although at 10 min 90% was already adsorbed. These results are consistent with other works using corn cob [34]. The lower adsorption rate in the last stage suggests that the biomass slowly becomes saturated and the adsorbate molecules have difficulty in occupying the remaining active sites, a fairly long phase until equilibrium is reached.

The results are advantageous compared to the adsorption of active carbons and other materials [32] used for the elimination of CPX. Those adsorbents have much longer equilibrium times up to 24 h as stated by Wu et al. (2013), or 100 min as reported by Zhang et.al [30].

3.5 Effect of initial ciprofloxacin concentration and temperature

Three temperatures (20, 30 and 40 °C) were used to assess the effect of temperature. The experiments were carried out at pH 6 and 60 min. of contact time, for all the adsorbents and the three temperatures using the optimum dose of biomass. The initial concentration of CPX was studied varying from 5 to 70 mg g⁻¹. It was observed that the adsorption capacity increase with increasing the initial concentration. When the initial concentration of CPX solution increases from 5 to 60 mg L⁻¹, increases the adsorption capacity from 1.75 to 13.76 for CC and from 0.76 to 4.52 for RH; while the percentage of removal decreased. With the two biomasses, high eliminations can be achieved at low concentrations of the CPX solution, which is recommended since in wastewater the concentrations of the drugs are also low. The highest percentage of elimination for CC was 56.3% at 20 °C and was reduced to 55.67% by increasing the temperature to 30 °C, which suggests that the temperature has little effect on the adsorption process. However, when rising the temperatures above 40 °C the percentage of removal decreases to 47%, as can be seen in Fig. 4. Similar trends were obtained for all biomasses at all concentrations. The decrease in adsorption capacity with the increase in temperature suggests that it is an exothermic process. Similar results have been reported for the adsorption of heavy metals [21, 35]. Previous suggests according to [36] that physical adsorption predominates in the process.

Table 3 Kinetic parameters of adsorption CPX onto CC and RH

Adsorbent	Pseudo first order			Pseudo second order		
	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
CC	5.64	0.043	0.88	5.74	0.081	0.99
RH	2.33	0.027	0.87	2.33	0.083	0.99

3.6 Adsorption isotherms

The Langmuir and Freundlich parameters, with the coefficient of determination (R^2) of the linear plots at different temperatures are listed in Table 1. In all cases, the experimental data fit better the Freundlich model. The Freundlich model assumes that the surface adsorbent contains heterogeneous active sites, and each site can adsorb several molecules and form multilayers [37] in a process of physical adsorption [29]. The values of constant n are greater than 1, indicating a favorable adsorption process of both biomasses and affinity for CPX.

The comparison of Freundlich constant K_F values, that measures the relative adsorption capacity, obtained in this study with those obtained in other studies are presented in Table 2. As can be seen, CC and RH have a higher adsorption capacity than the other studied materials. The CC show the highest adsorption capacity equal to 26.31 mg L^{-1} according to the Langmuir model. These values are higher than those obtained with various adsorbent materials in several investigations, [28, 29, 36], but lower than the adsorption capacity achieved by some activated carbons [31].

The experimental data fit to different model and BET model as shown in Fig. 5. BET model present a $R^2 = 0.98$ for the biomasses, at all studied temperatures, confirming the formation of multilayers, since BET describes a multilayer adsorption with a non-uniform random distribution of the adsorbate molecules on the active sites of the biomass.

3.7 Sorption kinetics

The adsorption kinetic of CPX onto organic residues was analyzed by pseudo first order and pseudo second order models. Table 3 shows the adsorption kinetic parameters, and that the pseudo-second-order kinetic model has the highest determination coefficients for all biomasses. The results were similar to the adsorption of CPX onto other adsorbents [28–31]. The theoretical values of q_e were similar to those that were obtained experimentally. K_2 is the speed constant of the pseudo second order model for two residues who have similar values between them; $K_2 = 0.081 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for the CC and $K_2 = 0.083 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for the RH. Figure 6 depicts the experimental data versus the kinetic models of pseudo first and second order for the adsorption of CC and RH.

The results suggest a physical adsorption mainly caused by electrostatic attractions and the formation of hydrogen bonds between the hydrogenated functional groups of the biomass and the functional groups of the adsorbate. The formation of multilayers is due to interactions between adsorbed molecules that are stronger comparison to interactions between the adsorbent surface and adsorbate, in spite of their low surface, the CC and RH is an adequate adsorbent.

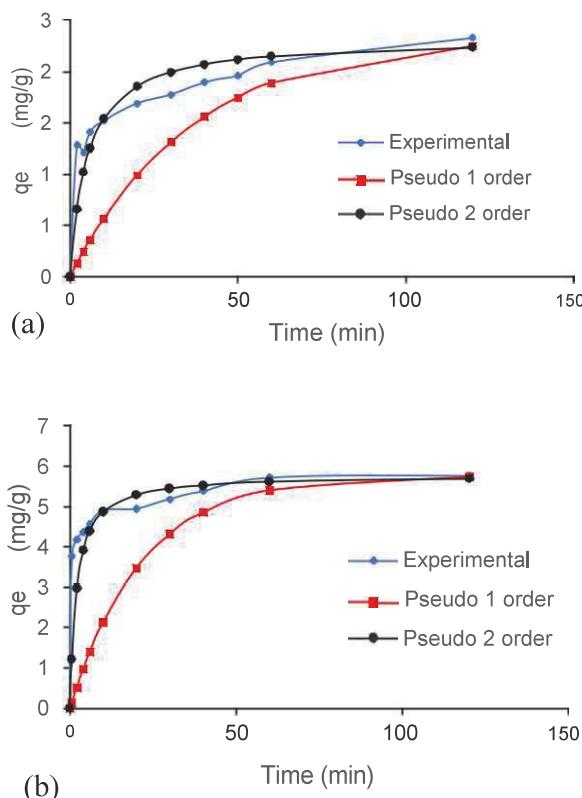


Fig. 6 Kinetic models of adsorption CPX onto RH (a) and CC (b)

4 Conclusions

All the biomasses showed good adsorption of the CPX in the studied ranges. The pH had a great influence on the process due to the variation of the solubility of the CPX and the electrostatic interactions, suggesting that the adsorption capacity of the biomass is a function of the hydrophobicity of the adsorbates; the more hydrophobic the drug the better are the drugs adsorbed on the organic residues. The modeling of the kinetic and equilibrium data showed a multilayer physical adsorption favorable to low temperatures, reaching quickly equilibrium at times less than or equal one hour. The isotherm adsorption data fit well with the Freundlich and BET model, and the kinetic data fit well with the pseudo-second order. The RH presented the lowest experimental adsorption capacity (2.33 mg g⁻¹) while the CC showed the highest percentage of removal (56%). This study suggests the potential utilization of CC and RH as effective adsorbents for emerging contaminants removal from aqueous solutions.

Acknowledgements The authors thank the funding from the Dirección de Investigación de la Universidad de Cuenca (DIUC) through the project DUIC_XIV_2016_037.

References

- Terzic, S., Senta, I., Ahel, M., Gros, M., Petrovic, M.: Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan region. *Sci. Total Environ.* **399**, 66–77 (2008)
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., et al.: A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* **473–474**, 619–641 (2014)
- Bueno, M.J.M., Gomez, M.J., Herrera, S., Hernando, M.D., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R.: Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: two years pilot survey monitoring. *Environ Pollut* [Internet]. **164**, 267–273. Available from (2012). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.01.038>
- Yang, X., Flowers, R.C., Weinberg, H.S., Singer, P.C.: Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. *Water Res* [Internet]. **45**(16), 5218–5228. Available from (2011). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.07.026>
- Voloshenko-Rossin, A., Gasser, G., Cohen, K., Gun, J., Cumbal-Flores, L., Parra-Morales, W., Sarabia, F., Ojeda, F., Lev, O.: Emerging pollutants in the Esmeraldas watershed in Ecuador: discharge and attenuation of emerging organic pollutants along the San Pedro–Guayllabamba–Esmeraldas rivers. *Env Sci Process Impacts*. **17**(1), 41–53 (2015)
- Patrolecco, L., Rauseo, J., Ademollo, N., Grenni, P., Cardoni, M., Levantesi, C., Luprano, M.L., Caracciolo, A.B.: Persistence of the antibiotic sulfamethoxazole in river water alone or in the co-presence of ciprofloxacin. *Sci Total Environ* [Internet]. **640**, 1438–1446. Available from (2018). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.025>
- Gracia-Lor, E., Sancho, J.V., Serrano, R., Hernández, F.: Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. *Chemosphere* **87**(5), 453–462 (2012)
- Huang, C.-H., Renew, J.E., Smeby, K.L., Pinkston, K., Sedlak, D.L.: Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis. *J Contemp Water Res Educ*. **120**(1), 4 (2011)
- Milić, N., Milanović, M., Letić, N.G., Sekulić, M.T., Radonić, J., Mihajlović, I., Miloradov, M.V.: Occurrence of antibiotics as emerging contaminant substances in aquatic environment. *Int. J. Environ. Health Res.* [Internet]. **23**(4), 296–310 (2013)
- Wang, Y.X., Ngo, H.H., Guo, W.S.: Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal. *Sci. Total Environ.* **533**, 32–39 (2015)
- Chen, H., Gao, B., Li, H.: Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide. *J Hazard Mater* [Internet]. **282**, 201–207. Available from (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.063>
- Zhao, P., Yu, F., Wang, R., Ma, Y., Wu, Y.: Sodium alginate/graphene oxide hydrogel beads as permeable reactive barrier material for the remediation of ciprofloxacin-contaminated groundwater. *Chem. Int.* **200**, 612–620. Available from (2018). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.157>
- Fei, Y., Yong, L., Sheng, H., Jie, M.: Adsorptive removal of ciprofloxacin by sodium alginate/graphene oxide composite beads from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* **484**, 196–204 (2016)
- Li, H., Zhang, D., Han, X., Xing, B.: Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: PH dependence and thermodynamics. *Chem. Int.* **95**, 150–155. Available from (2014). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.053>
- Palacio, D.A., Rivas, B.L., Urbano, B.F.: Ultrafiltration membranes with three water-soluble polyelectrolyte copolymers to remove ciprofloxacin from aqueous systems. *Chem Eng J* [Internet]. **351**(April), 85–93. Available from (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.099>
- Garg, U., Kaur, M.P., Jawa, G.K., Sud, D., Garg, V.K.: Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. *J Hazard Mater*. **154**, 1149–1157 (2008)
- Tomeczak E, Blus M. Sorption dynamics of Direct Orange 26 dye onto a corncobs plant sorbent. *Ecol Chem Eng S* [Internet]. **23**(1), 175–185. Available from (2016) [http://www.degruyter.com/view/j.eecs.2016.23.issue-1/eecs-2016-0012/eecs-2016-0012.xml](http://www.degruyter.com/view/j.eces.2016.23.issue-1/eecs-2016-0012/eecs-2016-0012.xml)
- Teixeira, S., Delerue-matos, C., Santos, L.: Removal of sulfamethoxazole from solution by raw and chemically treated walnut shells. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **19**, 3096–3106 (2012)
- Villaescusa, I., Fiol, N., Poch, J., Bianchi, A., Bazzicalupi, C.: Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of $\Pi-\Pi$ interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination*. **270**(1–3), 135–142 (2011)
- Rezić, I.: Cellulosic fibers - Biosorptive materials and indicators of heavy metals pollution. *Microchem. J.* **107**, 63–69 (2013)
- Nasiruddin Khan, M., Farooq Wahab, M.: Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* **141**(1), 237–244 (2007)

22. Kalderis, D., Koutoulakis, D., Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., Otal, E., del Valle, J.O., et al.: Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. *Chem. Eng. J.* **144**(1), 42–50 (2008)
23. Fonseca-Correa, R., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J.C.: Trivalent chromium removal from aqueous solution with physically and chemically modified corncobs waste. *J Anal Appl Pyrolysis* [Internet]. **101**, 132–141. Available from (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.019>
24. Guo H, Zhang S, Kou Z, Zhai S, Ma W, Yang Y. Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by chemically modified maize straw. *Carbohydr Polym* [Internet]. **115**, 177–185. Available from (2015). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.041>
25. Shan, W., Zhao, Z., Fang, D., Lou, Z., Xu, J., Yue, S., Biswas, B.K., Xiong, Y.: Investigation on the selective adsorption of Mo(VI) by using modified rice husk and corn straw. *Waste Biomass Valorization* **4**(2), 385–393 (2013)
26. Mondal, S., Aikat, K., Halder, G.: Biosorptive uptake of ibuprofen by chemically modified Parthenium hysterophorus derived biochar: equilibrium, kinetics, thermodynamics and modeling. *Ecol Eng* [Internet]. **92**, 158–172. Available from (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.022>
27. Mondal, S., Bobde, K., Aikat, K., Halder, G.: Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies. *J Environ Manage* [Internet]. **182**, 581–594. Available from (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.018>
28. Wu, S., Zhao, X., Li, Y., Zhao, C., Du, Q., Sun, J., et al.: Adsorption of ciprofloxacin onto biocomposite fibers of graphene oxide/calcium alginate. *Chem Eng J* [Internet]. **230**, 389–395. Available from (2013). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.072>
29. Yin, D., Xu, Z., Shi, J., Shen, L., He, Z.: Adsorption characteristics of ciprofloxacin on the schorl: kinetics, thermodynamics, effect of metal ion and mechanisms. *J Water Reuse Desalination* [Internet]. **8**(3), 350–359 (2018 Sep) Available from: <https://iwaponline.com/jwrd/article/8/3/350-359/38034>. Accessed 26 Sep 2018
30. Zhang, C., Qiao, G., Zhao, F., Wang, Y.: Thermodynamic and kinetic parameters of ciprofloxacin adsorption onto modified coal fly ash from aqueous solution. *J Mol Liq* [Internet]. **163**(1), 53–56. Available from (2011). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2011.07.005>
31. Peng, X., Hu, F., Huang, J., Wang, Y., Dai, H., Liu, Z.: Preparation of a graphitic ordered mesoporous carbon and its application in sorption of ciprofloxacin: kinetics, isotherm, adsorption mechanisms studies. *Microporous Mesoporous Mater* [Internet]. **228**, 196–206. Available from (2016). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.03.047>
32. Kumari, P.: Application of sugarcane bagasse for the removal of chromium (vi) and zinc (ii) from aqueous solution. *Int Res J Eng Technol.* **04**, 1670–1673 (2017)
33. Brandão, P.C., Souza, T.C., Ferreira, C.A., Hori, C.E., Romaniello, L.L.: Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **175**(1–3), 1106–1112 (2010)
34. Shen, J., Duvnjak, Z.: Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles. *Process Biochem.* **40**(11), 3446–3454 (2005)
35. Moubarik, A., Grimi, N.: Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Res Int* [Internet]. **73**, 169–175. Available from (2015). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.07.050>
36. Witek-Krowiak A, Szafrań RG, Modelska S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination* [Internet]. **2011**;265(1–3):126–134. Available from: doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.042>
37. Divband Hafshejani, L., Hooshmand, A., Naseri, A.A., Mohammadi, A.S., Abbasi, F., Bhatnagar, A.: Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecol Eng* [Internet]. **95**, 101–111. Available from (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.06.035>
38. Sun, Y., Yue, Q., Gao, B., Gao, Y., Xu, X., Li, Q., Wang, Y.: Adsorption and cosorption of ciprofloxacin and Ni (II) on activated carbon—mechanism study. *J Taiwan Inst Chem Eng* [Internet]. **45**, 681–688 (2013; Available from). <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.013>
39. Li, X., Chen, S., Fan, X., Quan, X., Tan, F., Zhang, Y., Gao, J.: Adsorption of ciprofloxacin, bisphenol and 2-chlorophenol on electrospun carbon nanofibers: in comparison with powder activated carbon. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. **447**, 120–127. Available from (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.042>

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Affiliations

María Eulalia Peñafiel¹ & Eulalia Vanegas¹ & Daniel Bermejo¹ & José María Matesanz² & María P Ormad²

¹ Center for Environmental Studies, Department of Applied Chemistry and Production Systems, Faculty of Chemical Sciences, University of Cuenca, Av 12 de Abril y Agustín Cueva, Cuenca, Ecuador

² School of Engineering and Architecture/ Institute of Environmental Sciences, Spain, University of Zaragoza, Calle de Pedro Cerbuna, 12, 50009 Zaragoza, Spain

