



**Generación de adsorbentes por activación física y química de lodos de potabilización de agua y su uso potencial en la remoción de fármacos en agua**

Daniel Felipe Ramírez Ramírez

Trabajo de investigación presentado para optar al título de Magister en Ingeniería Ambiental

Director:

Julio César Saldarriaga Molina

Codirector:

Camilo César Castro Jiménez

Universidad de Antioquia  
Facultad de Ingeniería

Maestría en Ingeniería Ambiental

Medellín, Antioquia, Colombia

2024

<b>Cita</b>	(Ramírez Ramírez 2018)
<b>Referencia</b>	Ramírez Ramírez , D. F. (2024). Generación de adsorbentes por activación física y química de lodos de potabilización de agua y su uso potencial en la remoción de fármacos en agua [Tesis de maestría]. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
<b>Estilo APA 7 (2020)</b>	



Maestría en Ingeniería Ambiental, Cohorte XXVIII.

Grupo de Investigación Laboratorio de Monitoreo Ambiental (G-LIMA).

Centro de Investigación Ambientales y de Ingeniería (CIA).



Centro de documentación de ingeniería CENDOI

**Repositorio Institucional:** <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - [www.udea.edu.co](http://www.udea.edu.co)

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

***A mis padres por su amor incondicional y  
a Santi la persona que más amo en el mundo***

## **Agradecimientos**

Al profesor Camilo César Castro , por su paciencia, enseñanzas académicas y enseñanzas para la vida, el conocerlo me confirmó que en la vida hay personas que son luz.

Al profesor Julio César Saldarriaga por su acompañamiento y apoyo en este proceso.

A la profesora Nancy Yamile Acelas, por su constante acompañamiento y paciencia, por enseñarme que la academia también puede ser divertida, eternamente agradecido.

Al profesor Edwin Fabian García, por la constante compañía todos estos años.

A mis papás y mi hermano, su amor incondicional y su compañía fue el que me permitió culminar esta etapa, siempre he podido ver el amor a través de ustedes, los amo.

A mis abuelitas y mi abuelito, sin sus oraciones esto no hubiera sido posible.

A mi tía Jhe, Antonio y Salomé, su compañía y amor han sido indispensables en este proceso.

A todos mis tíos, tías y familiares que siempre han estado presentes en mi vida, su amor y oraciones los siento a diario.

A Luis Fer, Charlie, Juan y Augusto, cada conversación, cada mensaje, cada consejo y cada momento compartido me han mantenido fuerte, porque el amor es el que nos mantiene de pie.

A mis amigos de maestría Carlos y Magali, cada café y cada charla fueron una parada en el camino para recargar energías y poder culminar esta etapa.

A Lu y Jose, que han sido una compañía muy bella, gracias por la amistad que me brindaron todo este tiempo, no se imaginan lo importante que fue.

A Peli y Alejo, con ustedes he entendido que la vida es más simple, valoro mucho su amistad.

A la Familia Zuluaga Cortés y Zuluaga Villegas por hacerme sentir siempre como en casa.

## Tabla de contenido

Resumen	6
1 Introducción	7
1.1 Hipótesis	8
1.2 Objetivos	9
2 Marco teórico	9
2.1 Contaminantes emergentes	9
2.2 Fármacos evaluados	10
2.3 Métodos de tratamiento de fármacos	12
2.4 Adsorción	12
2.5 Lodos de PTAP como adsorbentes	12
2.6 Equilibrio de adsorción	13
2.7 Cinética de adsorción	14
2.8 Termodinámica	15
3 Materiales y métodos	16
3.1 Reactivos	16
3.2 Preparación de los adsorbentes	16
3.3 Caracterización del material	17
3.4 Pruebas de adsorción	17
4 Resultados y discusión	18
4.1 Caracterización de los adsorbentes	18
4.2 Resultados de los ensayos de adsorción preliminares	21
4.3 Efecto del pH en la adsorción de CIP	22
4.4 Estudio de las cinéticas de adsorción	25
4.5 Isotermas de adsorción	27

---

4.6 Termodinámica de la adsorción	29
4.7 Efecto de la matriz de agua residual	30
5 Conclusiones y recomendaciones de trabajo futuro	31
6 Referencias	33

## Lista de figuras

Figura 1. Estructura química de la CIP	11
Figura 2. Estructura química del SMZ	11
Figura 3. Estructura química del ACT	11
Figura 4. Estructura química del DCF	11
Figura 5. (a) Análisis termogravimétrico del LS	19
Figura 5. (b) Análisis FTIR de los 4 adsorbentes antes de la adsorción	19
Figura 6. (a) Análisis XRD para LS	21
Figura 6. (b) PZC de los adsorbentes LS, LAQ y LP	21
Figura 7. (a) Remoción de CIP, SMZ, ACT y DFC con los adsorbentes LS, LP y LAQ	22
Figura 7. (b) Diagrama de especiación de la CIP vs pH	22
Figura 8. Efecto del pH en la adsorción de CIP con: (a) LS, (b) LAQ y (c) LP	24
Figura 9. Cinéticas de adsorción para (a) LS, (b) LAQ y (c) LP	26
Figura 10. Isotermas de adsorción para (a) LS, (b) LAQ y (c) LP	28
Figura 11. (a) Efecto de la matriz de agua residual en la adsorción de CIP	31
Figura 11. (b) Cinéticas de adsorción en la matriz de agua residual	31

## Lista de tablas

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los fármacos evaluados	11
Tabla 2. Análisis XRF del LPTAP	18
Tabla 3. Estructura superficial de LS, LP y LAQ	20
Tabla 4. Remoción de CIP a diferentes pH para LS, LAQ y LP	24
Tabla 5. Parámetros cinéticos de adsorción de CIP con LS, LAQ y LP	27
Tabla 6. Parámetros de las isothermas de adsorción para CIP	28
Tabla 7. Capacidad máxima de adsorción de diferentes adsorbentes	29
Tabla 8. Parámetros termodinámicos de la adsorción de CIP con LS y LAQ	30



## Lista de anexos

Anexo 1. Composición de agua residual.	41
Anexo 2. Isotermas de adsorción y desorción de N <sub>2</sub> (S <sub>BET</sub> ) para LS (a), LAQ (b) y LP (c)	42
Anexo 3. Gráficas de ensayos termodinámicos	43

## Resumen

Esta investigación evaluó el lodo de sedimentación de una planta convencional de tratamiento de agua -LPTAP- como un potencial adsorbente para la remoción fármacos en agua. Los lodos fueron sometidos a modificaciones químicas (activación con  $\text{HNO}_3$ ) y físicas (secado y pirólisis) buscando mejorar sus propiedades adsorbentes. Con los adsorbentes generados se realizaron pruebas preliminares en la remoción de diclofenaco -DCF-, ciprofloxacina -CIP-, acetaminofén -ACT- y sulfametoxazol -SMZ- en agua destilada. A partir de los resultados de adsorción obtenidos en las pruebas preliminares, se seleccionó el lodo seco y el lodo activado químicamente para estudiar en detalle su capacidad de adsorción de CIP en aguas. Buscando entender el mecanismo de adsorción y encontrar las condiciones óptimas del proceso, se estudió el efecto de la dosis de adsorbente, del tiempo de contacto, del pH y la temperatura de la solución en la adsorción de CIP. A partir de los datos obtenidos se modelaron las cinéticas de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y los modelos para las isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich. Los resultados mostraron una mayor remoción (85,8%) y una mayor capacidad de adsorción ( $20,54 \text{ mg g}^{-1}$ ) de CIP con el lodo activado químicamente. Este trabajo presenta una alternativa de valorización del LPTAP como adsorbente para la remoción de CIP, que también aporta en la reducción de los riesgos ambientales y de salud asociados a la presencia de este antibiótico en medios acuosos.

## Abstract

This research evaluated the sedimentation sludge from a conventional water treatment plant -DWTP- as a potential adsorbent for removing pharmaceuticals in water. The sludge was subjected to chemical (activation with  $\text{HNO}_3$ ) and physical (drying and pyrolysis) modifications to improve its adsorbent properties. Preliminary tests were carried out with the adsorbents generated for the removal of diclofenac -DCF-, ciprofloxacin -CIP-, acetaminophen -ACT- and sulfamethoxazole -SMZ- in distilled water. From the adsorption results obtained in preliminary tests, dry sludge and chemically activated sludge were selected to study in detail their adsorption capacity of CIP in water. In order to understand the adsorption mechanism and find the optimum process conditions, the effect of adsorbent dosage, contact time, pH and solution temperature on CIP adsorption was studied. From the data obtained, pseudo-first order, pseudo-second order and Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich adsorption isotherm models were modelled. The results showed a higher removal (85.8%) and a higher adsorption capacity ( $20.54 \text{ mg g}^{-1}$ ) of CIP with the chemically activated sludge. This work presents an alternative for the valorization of LPTAP as an adsorbent for the removal of CIP, which also contributes to the reduction of environmental and health risks associated with the presence of this antibiotic in aqueous media.

## 1 Introducción

Actualmente, existe una especial preocupación por la presencia y los posibles efectos peligrosos de los contaminantes emergentes (CE) en el medio ambiente acuático. Los CE son compuestos ampliamente utilizados y solo algunos como la ciprofloxacina (CIP) y el acetaminofén (ACT) están regulados por la US-EPA, WHO o UE (Parida et al., 2021), sin embargo, se encuentran comúnmente en aguas residuales y aguas superficiales (Botero-Coy et al., 2018). En los últimos años ha surgido una preocupación ambiental por los compuestos farmacéuticos. Las aguas superficiales reciben cantidades significativas de estos compuestos, ya sea inalterados o metabolizados como producto del uso de estos en la industria médica y veterinaria (Minaei et al., 2023), la eliminación inadecuada de medicamentos vencidos o no utilizados, como residuo de las fábricas de productos farmacéuticos, los hospitales y centros de salud (Massima et al., 2021), y la excreción por uso humano (Munzhelele et al., 2024).

De acuerdo con Qin et al., (2021), los antibióticos son microcontaminantes emergentes cuyas concentraciones en las aguas residuales que van desde decenas de ng/L hasta niveles mayores a 10 µg/L. La eliminación de antibióticos del agua presenta actualmente gran interés, ya que estos han inducido una amenaza creciente para el medio ambiente acuático, debido al desarrollo de bacterias y genes resistentes a los antibióticos. La CIP, un antibiótico de la clase de las fluoroquinolonas, posee un amplio espectro de actividad antibacteriana. La CIP ha encontrado amplias aplicaciones en el tratamiento de infecciones del tracto urinario, fiebre tifoidea, infecciones de la piel y neumonía (Nkwachukwu et al., 2023). Para solucionar la problemática asociada con la presencia de fármacos en sistemas acuosos, resulta necesaria la combinación de nuevas alternativas de tratamiento de agua en conjunto con sistemas convencionales que puedan remover este tipo de contaminantes del agua. Algunas tecnologías alternativas que han demostrado ser eficientes en la remoción de fármacos son los procesos de oxidación avanzados (Wang & Zhuan, 2020), los reactores de separación por membrana (Feng et al., 2023) y la adsorción (Du et al., 2023). Esta última tecnología resulta interesante debido a su eficiencia en la remoción de fármacos y su bajo costo comparado con las dos primeras. Numerosos investigadores han evaluado diversos materiales adsorbentes en la remoción de CIP en medios acuosos (Igwegbe et al., 2021), entre los cuáles se incluyen los adsorbentes magnéticos (Yao et al., 2023), arcillas (Antonelli et al., 2020), materiales a base de polímeros (Dou et al., 2022), materiales carbonosos y residuos (Kong et al., 2020). El reúso de residuos como materiales adsorbentes, se convierte en una alternativa potencial para la remoción de CIP, aportando significativamente a la economía circular. Uno de los residuos con potencial uso como adsorbente, es el generado en los procesos de potabilización de aguas (LPTAP).

En las plantas convencional de potabilización del agua (PTAP) se generan lodos en la etapa de sedimentación (LPTAP), que requieren de alternativas para su correcto manejo y gestión (Pigatto et al., 2021). Los LPTAP se componen principalmente de iones metálicos, partículas orgánicas e inorgánicas sedimentables y varios tipos de microorganismos (Cardoso et al., 2019). Los LPTAP son generalmente vertidos de manera directa en corrientes hídricas o dispuestos en los rellenos sanitarios después de la deshidratación, pero este tipo de disposición, aunque es menos costosa, no es una solución adecuada debido a la posibilidad de contaminación del agua y el suelo por metales (Mora-León et al., 2022). Para evitar esta contaminación se hace necesario dar un uso alternativo a los LPTAP donde a su vez, se logre generar un impacto en la economía circular (Nguyen et al., 2022). Dada su notable capacidad de adsorción, el uso de LPTAP como adsorbente en la eliminación de contaminantes de sistemas acuosos lo convierte en

una alternativa muy prometedora (S. Sharma & Ahammed, 2023). En este sentido, diferentes trabajos han evaluado la adsorción de metales pesados (Siswoyo et al., 2019), fósforo (Truong & Kim, 2021) y colorantes (Chantaramanee et al., 2023) en aguas empleando LPTAP. Sin embargo, el uso de LPTAP para la adsorción de CE ha sido relativamente poco explorado. Con base en la búsqueda información, se puede indicar que hasta la fecha solo se ha reportado la adsorción de disruptores endocrinos con LPTAP (Dias et al., 2021; Martins et al., 2022) y antibióticos del grupo de las tetraciclinas (He et al., 2022; Punamiya et al., 2013).

Por tanto, en este trabajo se propone investigar el uso de LPTAP como materia prima para la preparación adsorbentes y evaluar su aplicación en la adsorción preliminar de los fármacos diclofenaco -DCF-, ciprofloxacina -CIP-, acetaminofén -ACT- y sulfametoxazol -SMZ- en sistemas acuosos. En este estudio se generaron adsorbentes mediante modificaciones físicas (secado y pirólisis) y químicas ( $\text{HNO}_3$ ) del LPTAP y se evaluaron también, en la remoción de CIP en agua destilada, que fue el fármaco seleccionado de los ensayos preliminares. Después, con cada adsorbente se evaluó el efecto del pH en el proceso de adsorción. En condiciones de pH óptimo se evaluaron los mecanismos de adsorción, mediante el ajuste de los datos a los modelos cinéticos (pseudo primer y pseudo segundo orden) e isoterma (Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich). Los parámetros termodinámicos se calcularon para los adsorbente generados por secado (LS) y activación química (LAQ) del LPTAP. Finalmente, se evaluó la co-existencia de iones, materia orgánica (ácidos húmicos) y el efecto de la matriz de agua residual en la remoción de CIP con el LS y el LAQ. Los resultados de esta investigación tienen como objetivo incorporar los LPTAP a la economía circular, usándolos como alternativa eficaz y económica para la remoción de fármacos en el agua.

### 1.1 Hipótesis

- El lodo proveniente de la etapa de sedimentación de una planta de tratamiento de agua potable convencional (LPTAP) tiene la capacidad de adsorber el antibiótico ciprofloxacina CIP en soluciones acuosas.
- Las activaciones físicas y químicas mejoran el rendimiento del LPTAP en el proceso de adsorción de CIP en soluciones acuosas.

### 1.2 Objetivos

#### Objetivo general

- Evaluar la adsorción de CIP en agua empleando adsorbentes generados a partir de la activación química y física de un LPTAP

#### Objetivos específicos

- Evaluar alternativas para la generación de adsorbentes a partir de un LPTAP, mediante activación química y térmica.
- Evaluar las características físico-químicas de los adsorbentes obtenidos a partir del LPTAP.
- Analizar la eficiencia de los adsorbentes generados a partir de la LPTAP en la remoción de CIP, SMZ, DCF y ACT en agua.
- Evaluar el efecto de las principales variables que afectan la adsorción de CIP en agua, usando los adsorbentes más eficientes preparados a partir del LPTAP.

## 2. Marco teórico

### 2.1 Contaminantes emergentes

El término "contaminantes emergentes" (CE) se refiere a compuestos de diversas fuentes y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente ha pasado desapercibida debido a su baja distribución o concentración. Sin embargo, ahora se detectan ampliamente y pueden tener un impacto ecológico y efectos adversos sobre la salud. Estos contaminantes no necesitan estar continuamente en el ambiente para causar daño, ya que su constante reintroducción compensa sus altas tasas de eliminación. Los CE ingresan al ambiente a través de aguas residuales domésticas e industriales, efluentes hospitalarios, actividades agrícolas y ganaderas, y tanques sépticos. Las plantas de tratamiento convencionales no están diseñadas para eliminarlos, lo que preocupa a la comunidad científica y a las entidades reguladoras. (Gil et al., 2012).

Los contaminantes emergentes abarcan una amplia variedad de compuestos, que incluyen (Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, 2024):

- *Productos farmacéuticos*: Fármacos de uso humano y veterinario que a menudo se desechan inadecuadamente.
- *Pesticidas*: Sustancias químicas utilizadas en la agricultura que pueden contaminar aguas superficiales.
- *Productos de higiene personal*: Cosméticos, detergentes, y productos de limpieza que contienen compuestos químicos nocivos.
- *Drogas ilegales*: Sustancias como la cocaína y las anfetaminas que se encuentran en el medio ambiente.
- *Disruptores endocrinos*: Compuestos que pueden interferir con el sistema hormonal de los organismos.
- *Microplásticos*: Pequeñas partículas de plástico que provienen de productos de consumo y actividades industriales

La presencia de productos farmacéuticos en el medio acuático es una preocupación creciente. Estos productos llegan al ambiente principalmente a través de la excreción humana, la eliminación de medicamentos no utilizados y su uso en la agricultura. Una variedad de fármacos ha sido detectada en aguas superficiales y subterráneas, principalmente debido a la eliminación de aguas residuales. Las plantas de tratamiento de aguas no logran retener muchos de estos compuestos, lo que permite su entrada en cuerpos de agua. Además, los residuos farmacéuticos veterinarios a menudo se descargan directamente en el ecosistema. Los fármacos más utilizados a nivel mundial son analgésicos, antihipertensivos y antimicrobianos (Gil et al., 2012).

Los antibióticos son fármacos ampliamente utilizados en todo el mundo para combatir microorganismos patógenos en animales y humanos, así como en la preservación de alimentos. Su producción y consumo han aumentado, lo que ha llevado a su descarga en cuerpos de agua y al desarrollo de resistencia microbiana en áreas afectadas (Jiménez, 2011).

## 2.2 Fármacos evaluados

### 2.2.1 Ciprofloxacina (CIP):

La CIP (Tabla 1) es un antibiótico de la clase de las fluoroquinolonas, posee un amplio espectro de actividad antibacteriana. La CIP ha encontrado amplias aplicaciones en el tratamiento de infecciones del tracto urinario, fiebre tifoidea, infecciones de la piel, neumonía. (Nkwachukwu et al., 2023). De acuerdo con Martínez-Pachón et al., (2021), en Colombia se han detectado concentraciones de CIP alrededor de 0.62  $\mu\text{g L}^{-1}$  en aguas residuales.

### 2.2.2 Sulfametoxazol (SMZ):

El sulfametoxazol (Tabla 1), pertenece al grupo de las sulfonamidas estos son uno de los antibióticos más utilizados a nivel mundial debido a su bajo costo y alta eficacia contra infecciones bacterianas. Sin embargo, son potencialmente peligrosos para las especies acuáticas y, en última instancia, para la salud humana a través de las vías de exposición, incluidos los alimentos y el agua potable. Un trabajo de Serna-Galvis et al., (2021) reporta para Colombia una concentración de SMZ en aguas residuales de 0.87  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

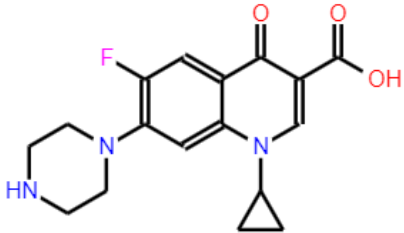
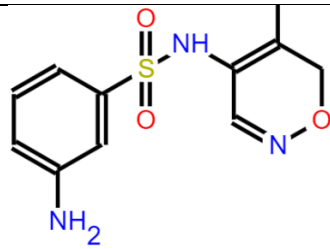
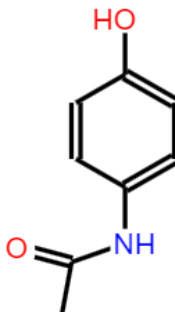
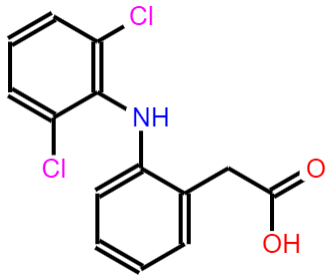
### 2.2.3 Acetaminofén (ACT):

El acetaminofén (ACT) (N-4-hidroxifenil acetamida) es un analgésico común de venta libre ampliamente utilizado para tratar el dolor y la fiebre en personas en todo el mundo (Tabla 1). También llamado paracetamol, este presenta toxicidad para los organismos acuáticos y los seres humanos debido a la presencia del grupo fenólico. El ACT se consume a razón de  $1,45 \times 10^5$  toneladas al año y el organismo lo absorbe poco, como resultado, grandes cantidades del compuesto se liberan como desechos al medio ambiente. Se ha reportado que las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) a menudo no son efectivas para su eliminación (Kumari & Kumar, 2021) y en el caso de Colombia, se reportan concentraciones promedio de ACT de 39,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  en el afluente de la PTAR de la ciudad de Bogotá (Botero-Coy et al., 2018).

### 2.2.4 Diclofenaco (DCF):

El diclofenaco (Tabla 1) pertenece a un grupo de medicamentos antiinflamatorios no esteroideos, que son una clase de productos farmacéuticos ampliamente consumidos. El diclofenaco en particular es uno de los productos farmacéuticos más abundantes y detectados con mayor frecuencia en las aguas residuales domésticas. El diclofenaco se usa para reducir el dolor y la inflamación causados por la artritis, exhibe una vida media en el cuerpo de 1.9 h, y aproximadamente el 65% del fármaco se excreta en la orina (Landry & Boyer, 2013). Botero-Coy et al., (2018) reportan concentraciones promedio en afluentes de PTAR en Bogotá de 0.4  $\mu\text{g L}^{-1}$  para el DCF.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los fármacos evaluados

Fármaco	Fórmula química	pKa	Solubilidad en agua (mg/L)	Masa molar (g/mol)	Estructura Química
Ciprofloxacina <sup>1</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	6.09 y 8.74	3600 (25°C)	331.34	 <p>Figura 1. Estructura química de la CIP</p>
Sulfametoxazol <sup>2</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	1.6 y 5.7	281 (25°C)	253.28	 <p>Figura 2. Estructura química del SMZ</p>
Acetaminofén <sup>3</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	9.5	14000 (25°C)	151.16	 <p>Figura 3. Estructura química del ACT</p>
Diclofenaco <sup>4</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	4.2	25000	296.10	 <p>Figura 4. Estructura química del DCF</p>

<sup>1</sup><https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ciprofloxacin>

<sup>2</sup><https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfamethoxazole>

<sup>3</sup><https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1983>

<sup>4</sup><https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diclofenac>

### 2.3 Métodos de tratamiento de fármacos

En la actualidad, se han estudiado diversos tratamientos para eliminar fármacos de los sistemas acuáticos, entre los cuales se incluyen la adsorción (Chauhan et al., 2023), la filtración por membrana (Żyła et al., 2022), los procesos de oxidación avanzada -AOPs- (Thakur et al., 2023) y los sistemas biológicos (Gulamhussein et al., 2023). La adsorción es un proceso en el que los contaminantes se trasladan desde la masa de un fluido hasta la superficie del adsorbente, utilizando fuerzas físicas o enlaces químicos (Ramos et al. 2022). Este método es considerado altamente eficaz, sencillo de diseñar, conveniente y rentable para la eliminación de contaminantes del agua, sin producir subproductos no deseados (He et al. 2022, Arif et al. 2023). Además, la producción de adsorbentes a partir de residuos puede mejorar la viabilidad económica del proceso y ejemplificar la valorización de residuos, en consonancia con los principios de la economía circular (Sousa et al. 2022).

### 2.4 Adsorción

La adsorción, es una operación en la que los componentes de una fase fluida (solutos) se transfieren selectivamente a partículas rígidas e insolubles suspendidas en un recipiente o empaquetadas en una columna. En un proceso de adsorción, las moléculas, los átomos o iones, en un gas o líquido, se difunden a la superficie de un sólido, donde se unen con la superficie sólida o son retenidos por fuerzas intermoleculares débiles. Los solutos adsorbidos se denominan adsorbatos, mientras que el material sólido es el adsorbente (E, Seader et al. , 2010).

La adsorción se puede dividir en dos categorías principales: la adsorción química, también conocida como quimisorción, y la adsorción física, denominada fisorción. Estas diferencias surgen de la naturaleza de los enlaces que se establecen entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. La fisorción se caracteriza por la presencia de enlaces débiles, como las fuerzas de Van der Waals y los enlaces dipolares, así como por una baja liberación de calor durante el proceso y su reversibilidad. En contraste, la quimisorción implica la formación de enlaces fuertes, ya sea de naturaleza iónica o covalente, lo que resulta de una interacción química significativa. Durante este proceso, los electrones de enlace entre el gas y el sólido experimentan un reordenamiento, y los orbitales respectivos cambian en su forma o en la ocupación de electrones, de manera similar a una reacción química. La quimisorción también se caracteriza por liberar una cantidad significativamente mayor de calor durante el proceso y ser irreversible (Cortes Correa, F. B, 2009).

### 2.5 Lodos de PTAP como adsorbentes

Entre los materiales de desecho que han suscitado un interés particular para la producción de adsorbentes se encuentran los LPTAP. Estos residuos, generados a nivel mundial como subproducto del tratamiento de agua potable, representan una preocupación creciente. Se estima que a nivel global se producen alrededor de 100,000 toneladas diarias de LPTAP, y se prevé que esta cantidad podría triplicarse en las próximas décadas (Bensitel et al. 2023). Diversos estudios han evaluado adsorbentes derivados de LPTAP, especialmente para la eliminación de metales, metaloides, especies de fósforo, fluoruros y colorantes en diferentes matrices acuosas (Sharma and Ahammed, 2023). No obstante, los lodos de depuración de aguas han sido relativamente poco investigados como material para la adsorción de fármacos. Es relevante destacar que los estudios de He et al. (2022) y Punamiya et al. (2013) tienen importantes implicaciones prácticas, siendo los únicos hasta la fecha que han reportado la adsorción de antibióticos utilizando



adsorbentes fabricados a partir de LPTAP. Enfocados en la adsorción de antibióticos del grupo de las tetraciclinas, estos estudios lograron demostrar tasas de eliminación superiores al 95% para dichos compuestos. No obstante, sus resultados también subrayan la necesidad de llevar a cabo más investigaciones para evaluar la aplicación de estos adsorbentes en sistemas reales y comprender los efectos del proceso de adsorción en matrices complejas.

## 2.6 Equilibrio de adsorción

El equilibrio en un proceso de adsorción se representa mediante las isothermas de adsorción que indican cómo las moléculas adsorbidas se distribuyen entre la fase líquida y la sólida, cuando el proceso alcanza un estado de equilibrio. Por lo tanto, la retención de una sustancia en un sólido a diferentes concentraciones se evalúa mediante una isoterma de adsorción (Limousin et al. 2007). Los modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich son ampliamente utilizados en los estudios de equilibrio en procesos de adsorción. Estos modelos permiten determinar características como: a) la capacidad máxima de adsorción; b) la favorabilidad o desfavorabilidad del proceso de adsorción; c) el tipo de interacción; y d) la heterogeneidad del adsorbente.

Cuando los datos se ajustan al modelo de Langmuir, esto indica que en equilibrio la adsorción ocurre en monocapa, sobre una superficie homogénea que presenta un número fijo de sitios activos con la misma afinidad por el adsorbato. Por el contrario, si los datos se ajustan al modelo de Freundlich, se puede deducir la existencia de interacciones en superficies heterogéneas en multicapas, las cuales exhiben diferentes afinidades y energías de interacción entre los sitios activos del adsorbente y el adsorbato, lo que sugiere la presencia de distintos sitios activos para su extracción. Cuando los datos se ajustan al modelo de Langmuir-Freundlich, se observa un comportamiento que combina características de ambos modelos, lo que resulta en una isoterma versátil. Este modelo proporciona información valiosa que ayuda a determinar la homogeneidad o heterogeneidad del material adsorbente (Cai et al. 2017).

En esta investigación se evaluaron varios modelos que describen la adsorción incluyendo los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich, representados por las ecuaciones Ec. (1), Ec. (2) y Ec. (3), respectivamente.

- Langmuir (Langmuir, 1918):

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

donde  $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por cantidad de adsorbente en el equilibrio  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  es la cantidad máxima de soluto adsorbido por cantidad de adsorbente en cualquier momento ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  es la concentración de soluto en la solución en equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_L$  es el coeficiente de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

- Freundlich (Freundlich, 1907; R. Sharma et al., 2023):

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad Ec. (2)$$

donde  $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por cantidad de adsorbente en el equilibrio  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  es la concentración de soluto en la solución en equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ), y  $K_f$  y  $n$  son constantes de Freundlich relacionadas con la intensidad de adsorción.

- Langmuir-Freundlich (Sips, 1948; Jeppu & Clement, 2012): este modelo tiene en cuenta las isotermas de Freundlich y Langmuir. En este modelo se tiene que a bajas concentraciones se presenta un desplazamiento hacia la isoterma de Freundlich y a altas concentraciones hacia la isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_g C_e^{nL}}{1 + (K_g C_e)^{nL}} \quad \text{Ec. (3)}$$

donde  $q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) es la capacidad de adsorción del sistema,  $K_g$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) es la constante de afinidad de la adsorción,  $C_e$  es la concentración en la solución en equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) y  $nL$  es el índice de heterogeneidad de la superficie.

## 2.7 Cinética de adsorción

En la cinética de adsorción se tienen distintos modelos que evalúan el avance de la adsorción con respecto al tiempo (Revellame et al., 2020). En los estudios de adsorción, la cinética del proceso es crucial, ya que permite anticipar la velocidad a la que un contaminante es eliminado de soluciones acuosas y aporta información valiosa para comprender el mecanismo de adsorción (Ramirez et al. 2017).

Es relevante señalar que la forma lineal de los modelos cinéticos es ideal únicamente para describir los datos de los primeros momentos de contacto (menos de 30 minutos), mientras que la forma no lineal de estos ofrece valores más precisos de velocidad y capacidad de adsorción, dado que reduce el sesgo entre los datos experimentales y los obtenidos a través del modelo (Nguyen et al. 2017). Por lo tanto, es fundamental analizar el ajuste de los datos experimentales utilizando las formas no lineales de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden.

En esta investigación se evaluaron los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden. Para evaluar los modelos se calculó la capacidad de adsorción en el tiempo  $q_t$  (Ec. 4).

$$q_t \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{C_o - C_t}{w} * V \quad \text{Ec. (4)}$$

donde  $C_o$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) es la concentración inicial de soluto,  $C_t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) es la concentración de soluto en el tiempo ( $t$ ),  $V$  (L) es el volumen del experimento y  $w$  (g) es la masa de adsorbente utilizada.

- Pseudo primer orden:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Ec. (5)}$$

donde,  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) es la cantidad de soluto adsorbido por cantidad de adsorbente en un tiempo  $t$ ,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) es la cantidad de soluto adsorbido por cantidad de adsorbente en el equilibrio y  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) la constante de velocidad de adsorción de pseudo primer orden (Revellame et al., 2020).

- Pseudo segundo orden:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Ec. (6)}$$

donde,  $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por cantidad de adsorbente en equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_t$  es la cantidad de soluto adsorbido por cantidad de adsorbente en cualquier tiempo ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_2$  es la constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) y  $t$  es el tiempo (min)(de Sousa et al., 2018).

En este trabajo se llevaron a cabo comparaciones entre la aplicabilidad de cada modelo de isotermas y cinética utilizando como criterio la relación del coeficiente lineal ( $R^2$ ). Para fortalecer la validez de los resultados, también se calculó el error porcentual promedio (APE) y se determinó la desviación estándar normalizada  $\Delta q$  mediante las siguientes ecuaciones:

$$APE(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right|}{N} * 100 \quad \text{Ec. (7)}$$

$$\Delta q(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum \left( \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right)^2}{N - 1}} \quad \text{Ec. (8)}$$

donde,  $q_{exp}$  es la capacidad de adsorción en equilibrio determinada experimentalmente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{cal}$  es la capacidad de adsorción en equilibrio calculada con los modelos ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $N$  es el número de datos.

## 2.8 Termodinámica

Los parámetros termodinámicos son esenciales para comprender el proceso de adsorción, ya que brindan información clave sobre la naturaleza y la espontaneidad de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Los principales parámetros termodinámicos que intervienen en la adsorción incluyen:

*Cambio de Energía Libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ):* Este parámetro indica la espontaneidad del proceso de adsorción. Un valor negativo de  $\Delta G^\circ$  sugiere que la adsorción es espontánea. A medida que la temperatura aumenta, los valores de  $\Delta G^\circ$  tienden a aumentar, lo que puede indicar que el proceso se vuelve menos espontáneo a altas temperaturas (Ramírez, 2021)

*Cambio de Entalpía ( $\Delta H^\circ$ ):* Refleja si el proceso es exotérmico o endotérmico. Un valor negativo de  $\Delta H^\circ$  indica que la adsorción es exotérmica, lo que significa que se libera calor durante el proceso. Esto es común en la adsorción de contaminantes o metales pesados (Dobrosz-Gómez et al., 2018).

*Cambio de Entropía ( $\Delta S^\circ$ ):* Este parámetro describe el cambio en el desorden del sistema durante la adsorción. Un valor negativo de  $\Delta S^\circ$  sugiere que hay una disminución en la aleatoriedad de las moléculas

en el sistema, lo que puede ocurrir cuando las moléculas del adsorbato se organizan en la superficie del adsorbente (Hincapié et al., 2018).

Los parámetros termodinámicos permiten ayudar a determinar la efectividad de diferentes adsorbentes bajo diversas condiciones de temperatura y concentración y proporcionan información sobre las fuerzas que actúan entre el adsorbato y el adsorbente, lo que es crucial para el desarrollo de nuevos materiales adsorbentes y la optimización de procesos industriales (Castellar-Ortega et al., 2019; Ramírez, 2021).

En este sentido, la energía de activación ( $E_a$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) fue calculada con la ecuación de Arrhenius (Ec. (9)) (Arrhenius, 1889), los cambios de entalpía ( $\Delta H^\circ$ ,  $\text{J mol}^{-1}$ ) y entropía ( $\Delta S^\circ$ ,  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) con la Ec. (10) y la energía libre de Gibbs con la Ec. (11).

$$\ln k_2 = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Ec. (9)}$$

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Ec. (10)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Ec. (11)}$$

donde,  $k_2$  es la constante cinética de pseudo segundo orden,  $A_0$  es la constante de Arrhenius,  $R$  es la constante universal de los gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura del experimento (K) y  $k_c$  la constante de equilibrio aparente del proceso de adsorción que está definida por la relación  $q_e/C_e$ . De esta forma, con base en lo indicado por Acelas et al., (2021), a partir de la pendiente y el intercepto del gráfico de  $1/T$  vs  $\ln k_c$  (Ec. (10)), se calculan  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ , respectivamente.

### 3 Materiales y métodos

#### 3.1 Reactivos

El ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 69 % de pureza, el ácido clorhídrico (HCl) al 98 % de pureza, el hidróxido de sodio (NaOH) 98% de pureza, el cloruro de sodio (NaCl) 99.8% de pureza, fosfato dipotásico ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) 98% de pureza, nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) 98% de pureza, bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) al 99.5% de pureza y sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) al 99.5 % de pureza, fueron adquiridos de Merck S.A. (Alemania). Los ácidos húmicos fueron obtenidos de Sigma Aldrich (St Louis, USA). La ciprofloxacina (CIP), el sulfametoxazol (SMZ), el diclofenaco (DCF) y el acetaminofén (ACT) se adquirieron de Laproff (Colombia). Todas las soluciones se prepararon con agua destilada.

#### 3.2 Preparación de los adsorbentes

Los LPTAP fueron recolectados de los tanques de sedimentación de una planta de potabilización de agua municipal (San Roque, Antioquia, Colombia). El LPTAP fue secado en estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas, triturado y tamizado ( $<150 \mu\text{m}$ ), para obtener el LPTAP seco (denominado LS). El LPTAP pirolizado (denominado LP) fue obtenido por pirólisis del LS en atmósfera de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) a  $700^\circ\text{C}$  durante 2 h (tasa de calentamiento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) en un horno tubular. Adicionalmente, para obtener el LPTAP activado químicamente (designado como LAQ), 10 g de LS fueron mezclados con 50 ml de  $\text{HNO}_3$  0.25 M, durante 30

min con una velocidad de agitación de 300 rpm siguiendo la metodología propuesta por (Nageeb Rashed et al., 2016), y después se realizó un lavado con agua desionizada hasta obtener un pH cercano a 7.0. Finalmente, el material lavado fue secado a 100°C por 24 h, triturado y tamizado (<150 µm).

### 3.3 Caracterización del material

El pH de punto de carga cero (pH<sub>PZC</sub>) se determinó siguiendo el método de adición de sólidos (Guechi & Hamdaoui, 2016). Los grupos funcionales presentes en los adsorbentes fueron determinados por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier para un rango de 4000 – 450 cm<sup>-1</sup> (Espectrometro two-Perkin Elmer con UATR). Para determinar la composición química se utilizó fluorescencia de rayos X (XRF, Thermo ARL Optim'X WDXRF). Las fases cristalinas se cuantificaron mediante difracción de rayos X (DRX, Malvern-PANalytical Modelo Empyea 2012) con cobre [Cu, Kα = 0,15406 nm (1,5406 Å)] como fuente de radiación. La cuantificación se realizó con el software HighScore Plus, utilizando el método de Rietveld y la base de datos ICSD FIZ Karlsruhe 2012-1. El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó utilizando unos 16 mg de muestra en el instrumento (TA Instruments SDT-Q600 Simultaneous TGA/DSC, Estados Unidos) con velocidades de calentamiento de 20 °C min<sup>-1</sup> (de temperatura ambiente a 120 °C) y 10 °C min<sup>-1</sup> (de 120 a 800 °C) y caudal de N<sub>2</sub> de 100 mL min<sup>-1</sup>. El área superficial específica y la distribución del tamaño de los poros de los adsorbentes se calcularon mediante mediciones de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K en un sistema de porosimetría (Micromeritics, ASAP 2020 Plus, Estados Unidos).

### 3.4 Pruebas de adsorción

Inicialmente, se realizaron pruebas preliminares de adsorción tipo batch con todos los adsorbentes (LS, LP y LAQ) y con una solución de 10 mg L<sup>-1</sup> de cada fármaco (CIP, SMZ, DCF y ACT), preparadas en agua destilada. Estos ensayos se realizaron en beakers con un volumen de solución de 250 mL, con agitación constante a 300 rpm, dosis de adsorbente de 1.0 g L<sup>-1</sup>, durante un tiempo de 120 min, a pH 6.6 (pH al cual queda la solución después de agregar los fármacos) y a temperatura ambiente. A intervalos de tiempo específicos se tomaron muestras y se filtraron a través de un filtro de membrana de 0.45 µm, y luego, la concentración de los fármacos fue medida usando un espectrofotómetro UV–visible (DR6000, Hach company, United States) con las respectivas curvas de calibración. Las mediciones de CIP, SMZ, DCF y ACT se realizaron a longitudes de onda de 271, 278, 276 y 243 nm, respectivamente (Galhetas et al., 2014; Jimenez-López et al., 2023; Lu et al., 2020; Zhou et al., 2022).

Todos los experimentos se realizaron por duplicado. A partir de los resultados de las pruebas preliminares, se seleccionó el antibiótico CIP para evaluar el efecto del pH (4.0, 6.5, 8.0 y 9.5) en el proceso de adsorción y continuar con los experimentos de cinética e isothermas de adsorción. Estos experimentos se realizaron en las mismas condiciones que los ensayos preliminares, pero con un mayor tiempo de contacto (200 min), y en el caso de los ensayos de isothermas, se evaluaron también diferentes dosis de adsorbente (entre 0.25 y 1.5 g L<sup>-1</sup>). Para evaluar el ajuste de los datos experimentales a los modelos matemáticos de las cinéticas e isothermas de adsorción se utilizó el software STATISTICA 7, específicamente el método numérico de Rosenbrook and quasi-Newton.

También se evaluaron los parámetros termodinámicos de energía de activación (E<sub>a</sub>), cambio de la entalpía (ΔH°), cambio de la entropía (ΔS°) y la energía libre de Gibbs (ΔG°) de la adsorción de CIP a diferentes temperaturas (5, 25, 35 y 45°C) y con los adsorbentes LS y LAQ. Finalmente, con estos dos adsorbentes se

evaluó la adsorción de CIP en una matriz compleja de agua residual sintética. Esta matriz fue preparada con la composición que se presenta en la Tabla A1 (Anexo 1) (Paredes-Laverde et al., 2018).

## 4 Resultados y discusión

### 4.1 Caracterización de los adsorbentes

La eficacia del proceso de adsorción está directamente relacionada con las propiedades fisicoquímicas del adsorbente empleado. En este estudio, se analizaron diversas características fisicoquímicas del LPTAP con el objetivo de analizar su influencia en la adsorción de los cuatro fármacos evaluados.

#### 4.1.1 Estabilidad térmica

El análisis termogravimétrico del LPTAP seco (LS) se presenta en la Figura 5 (a). En el termograma se observan tres diferentes pérdidas de peso: la primera ocurre antes de los 200°C y se asocia a la pérdida de agua por evaporación e hidratación (Martins et al., 2022), la segunda ocurre entre los 200°C y los 400°C, esta se relaciona con la degradación de la fracción orgánica presente en el LPTAP y la tercera que ocurre entre los 400°C y 800° está relacionada con la pérdida de algunos óxidos no metálicos (Ramirez et al., 2018) .

#### 4.1.2 Caracterización química

Los resultados del análisis de XRF (Tabla 2), muestran que en el LPTAP predominan los óxidos metálicos como el  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $Fe_2O_3$ , que indican la presencia de sílice, y óxidos de aluminio y hierro en el LPTAP.

Tabla 2. Análisis XRF del LPTAP

<b>Composición del LPTAP</b>			
<b>Oxido</b>	<b>%p/p</b>	<b>Oxido</b>	<b>%p/p</b>
$Al_2O_3$	29.24	$V_2O_5$	0.420
$SiO_2$	27.61	$CuO$	0.024
$Fe_2O_3$	12.13	$ZnO$	0.013
$K_2O$	1.14	$ZrO_2$	0.0122
$TiO_2$	0.865	$NiO$	0.008
$MgO$	0.593	$Cr_2O_3$	0.005
$CaO$	0.384	$SnO_2$	0.005
$P_2O_5$	0.323	*Pérdidas 550°C	25.97
$MnO$	0.222	*Pérdidas 950°C	27.34
$BaO$	0.044		

\* Pérdidas por calcinación, la temperatura determina a la cual fueron calculadas las pérdidas, la muestra fue analizada con los residuos de la muestra calcinada a 950°C.

En los 3 espectros FTIR (Figura 5 (b)) correspondientes a las muestras lodo seco (LS), lodo pirolizado (LP) y lodo activado químicamente (LAQ) se observan bandas de baja frecuencia para el rango de 400-600  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuyen a la presencia de los óxidos metálicos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , los cuales tiene un alto potencial adsorbente (Chantaramanee et al., 2023), mientras que las bandas de 975 y 1060  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyeron a los modos de estiramiento del Al-OH. Las bandas en aproximadamente 800, 920 y 1100  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas a vibraciones y corresponden a las vibraciones del enlace simétrico Si-O-Si, el enlace de estiramiento Si-OH y el enlace asimétrico Si-O-Si, estos picos son característicos de la sílice amorfa (Lu et al., 2020; Shamaki et al., 2021).

Las bandas observadas entre 1600 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas a las vibraciones de los enlaces C=C y C=O como lo indican Truong & Kim, (2021) y son la fracción de materia orgánica que contiene el LPTAP. En el LP estas bandas desaparecen completamente debido al efecto de la temperatura. Las bandas observadas de 3020 a 3780  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas con el estiramiento OH del agua sorbida, fases de hidróxido mineral e hidróxido orgánico (Shamaki et al., 2021). Estas bandas en el LP se ensanchan completamente debido al efecto del calentamiento y en consecuencia se presenta la desaparición de compuestos orgánicos y la evaporación del agua adsorbida.

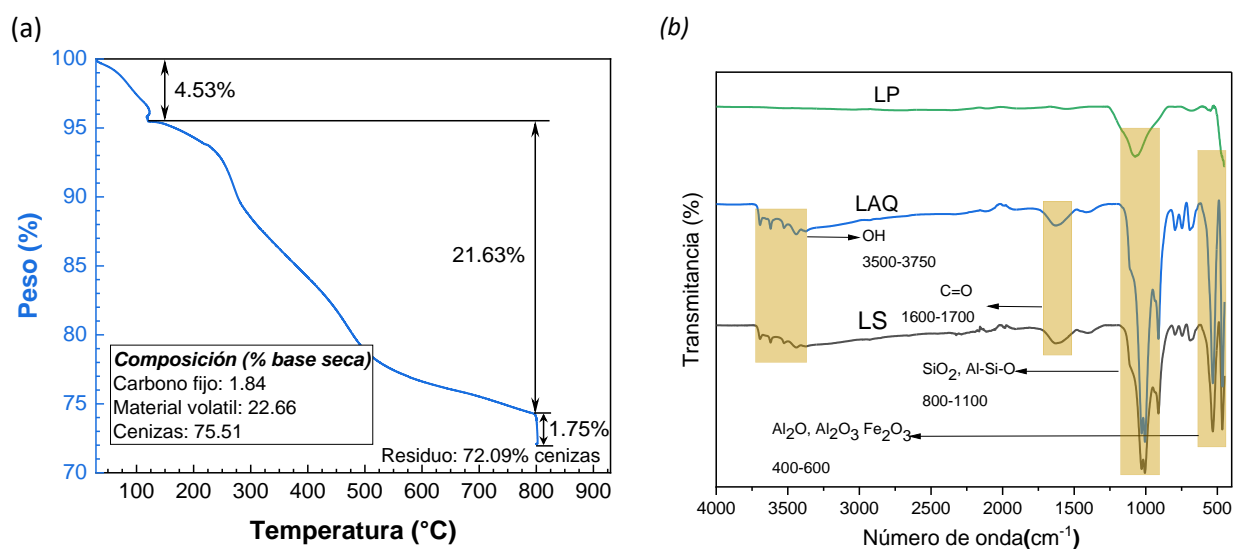


Figura 5. (a) Análisis termogravimétrico del LS. (b) Análisis FTIR de los 3 adsorbentes antes de la adsorción.

#### 4.1.3 Análisis de área superficial y porosidad

Los resultados del análisis de área superficial y las características de porosidad de los adsorbentes LS, LP y LAQ se presentan en el Anexo 2 (Figura A2). La Tabla 3 presenta un resumen de las características superficiales para estos tres adsorbentes. En esta tabla se observa que el LS tiene un área superficial específica de 46.316  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , la cual está en el rango reportado por otros estudios para los LPTAP (51.03  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ : Martins et al., 2022b; 38.45  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ : Chantaramanee et al., 2023). Para el adsorbentes LP el área superficial reportada fue de 95.471.316  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , indicando que la pirólisis del LPTAP aumenta su área

superficial específica y el volumen total de poros (66%), con respecto al LS. Como se observa en los resultados del FTIR (Figura 5 (b)), el LP pierde grupos funcionales orgánicos (bandas entre 1600 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ ) que son determinantes en una quimisorción (Chantaramanee et al., 2023). Para el LAQ se obtuvo un área superficial específica de 70.745  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , indicando que la modificación química aumenta el área con respecto a la del LS y también el volumen total de poros (21%), adicionalmente no pierde sus grupos funcionales orgánicos (Figura 5 (b)).

#### 4.1.4 Identificación de fases cristalinas

Los resultados para el análisis XRD del LPTAP (Figura 6) permiten identificar las fases cristalinas de los minerales cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) en un 3.2%, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en un 0.3%, illita en un 9.5 % y la caolinita con un 22.7 %. La mayor parte del material es de naturaleza amorfa (63.3%). En el análisis XRD, se identificó que el silicio puede estar presente en forma de cuarzo y como parte de las arcillas de caolinita y dickita, confirmando lo hallado en el XRF. El aluminio, además de ser un componente de estas arcillas, también puede encontrarse en el material amorfo, como lo reportan Y. Yang et al. (2006). Asimismo, el hierro presente en el LPTAP se encuentra en forma de magnetita y en el material amorfo, según Santos et al. (2018).

#### 4.1.5 Carga superficial ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )

La Figura 6b muestra los resultados para el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  obtenido para los tres adsorbentes. Para el LS, el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  reportado fue de 7.4, indicando que por debajo de este pH la superficie del LS se cargará positivamente y por encima de este valor se cargará negativamente. El LP y el LAQ presentaron un  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de 7.8, lo que muestra que la superficie de ambos adsorbentes estará cargada positivamente si el pH de la solución es inferior a 7.8 y se cargará negativamente si el pH es superior a este valor.

*Tabla 3. Estructura superficial del LS, PS y CAS*

<i>Adsorbente</i>	<i><math>S_{\text{BET}}</math> (<math>\text{m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</i>	<i>Volumen total de poros (<math>\text{cm}^3 \text{g}^{-1}</math>)</i>	<i><math>d</math> promedio de poro (nm)</i>
LS	46.316	0.127	10.97
LP	95.471	0.211	8.84
LAQ	70.745	0.154	8.71



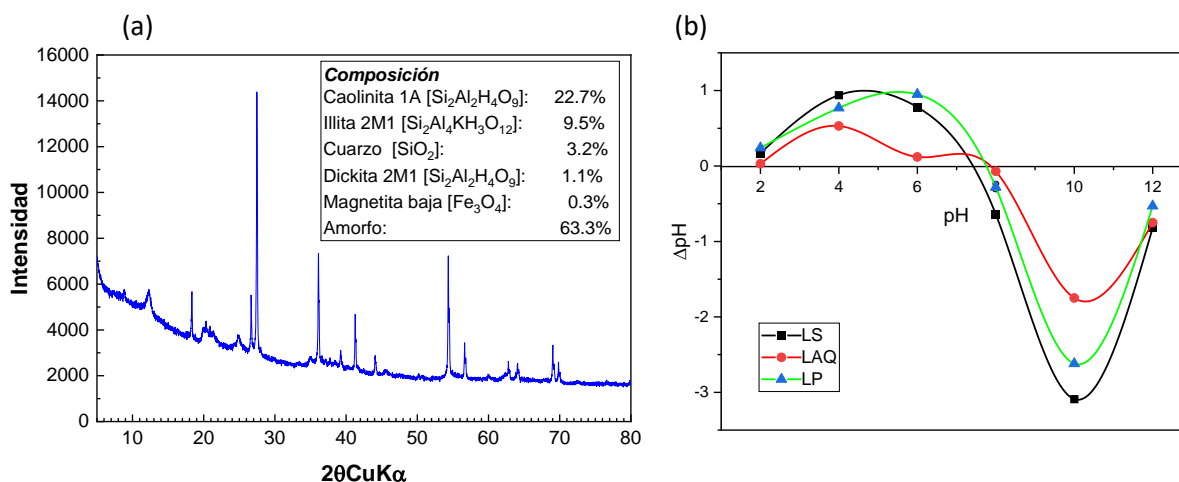


Figura 6. (a) Análisis XRD para el LS. (b)  $pH_{PZC}$  de los adsorbentes LS, LAQ y LP

#### 4.2 Resultados de los ensayos de adsorción preliminares

Los resultados de adsorción de ciprofloxacina (CIP), sulfametoxazol (SMZ), acetaminofén (ACT) y diclofenaco (DFC), empleando los adsorbentes LS, LP y LAQ se muestran en la Figura 7(a). El pH de las soluciones de estos ensayos fue 6.64, lo que indica que a estas condiciones los tres adsorbentes presentaban una superficie cargada positivamente ( $pH_{PZC}$ : 7.4 - 7.8). En la Figura 7(a) se observa que, entre los cuatro fármacos analizados, el acetaminofén (ACT) registró los porcentajes de remoción más bajos. Específicamente, el LS no presentó remoción de ACT, mientras que con el LP y el LAQ se obtuvieron remociones del 19.5 % y 27.25 % respectivamente. Estas bajas remociones podrían explicarse por la predominancia de la forma neutra de la molécula de ACT ( $pK_a=9.5$ ), la cual no favorece la atracción electrostática con la superficie (cargada positivamente) de los materiales adsorbentes en el pH del experimento ( $pH$  solución <  $pH_{PZC}$ ) (Inyinbor et al., 2023).

El DCF ( $pK_a=4.2$ , Cheng et al., 2015) tampoco presentó remoción con el LS, mientras que con el LP y el LAQ las remociones fueron del 33.2 % y del 47.1 %, respectivamente. El DCF predomina en su forma aniónica al pH que se realizaron los experimentos, lo que indica que según el  $pH_{PZC}$  de los materiales se genera una atracción electrostática con la superficie del material. Esta interacción es más intensa con el LP y el LAQ ya que su  $pH_{PZC}$  es un poco mayor que el del LS, como se puede observar en la Figura 6(b). Adicionalmente, en comparación con el LS los adsorbentes LAQ y LP presentan mayores áreas superficiales (Tabla 1), lo cual también puede influir en la mayor capacidad de adsorción reportada para el DCF con estos adsorbentes.

El SMZ ( $pK_{a1}=1.6$  y  $pK_{a2}=5.7$ , Zhou et al., 2022), también predomina en su forma aniónica al pH del ensayo, generando una atracción electrostática entre estas moléculas y los adsorbentes, la cual es más intensa con el LAQ y el LP por su mayor  $pH_{PZC}$ . Como consecuencia de este fenómeno y de sus mayores áreas superficiales, los adsorbentes LAQ y LP presentan mayores remociones de SMZ (42.3% para LAQ y 34.7% para LP) en comparación con el LS que no reportó remoción para este antibiótico.

Como se muestra en la Figura 7(b), al pH de la solución (6.64) la molécula de CIP ( $pK_{a1}=5.90$  y  $pK_{a2}=8.89$ , Roca Jalil et al., 2015), se encuentra principalmente en su estado zwitterionico, es decir que este fármaco

esta eléctricamente neutro, pero tiene cargas formales negativas y positivas. Por lo tanto, la superficie negativa de la CIP puede generar atracción con la superficie positiva que predomina en los tres adsorbentes, mientras que la superficie positiva de la CIP (grupo  $\text{NH}_2^+$ ) también puede interactuar con la poca superficie negativa de los adsorbentes, aunque con menor intensidad. Esta doble interacción puede ser la causante de las altas remociones obtenidas para este antibiótico con los tres adsorbentes. En relación con el LS, se obtuvo una remoción de CIP del 67.2%, mientras que con el LAQ y el LP se obtuvieron las mayores remociones (>75%), lo cual también pueden estar asociado a su mayor área superficial. Los resultados anteriores sugieren una mayor capacidad de adsorción de CIP para los tres adsorbentes, por lo tanto, se decide estudiar en detalle el proceso adsorción de este antibiótico en las siguientes secciones.

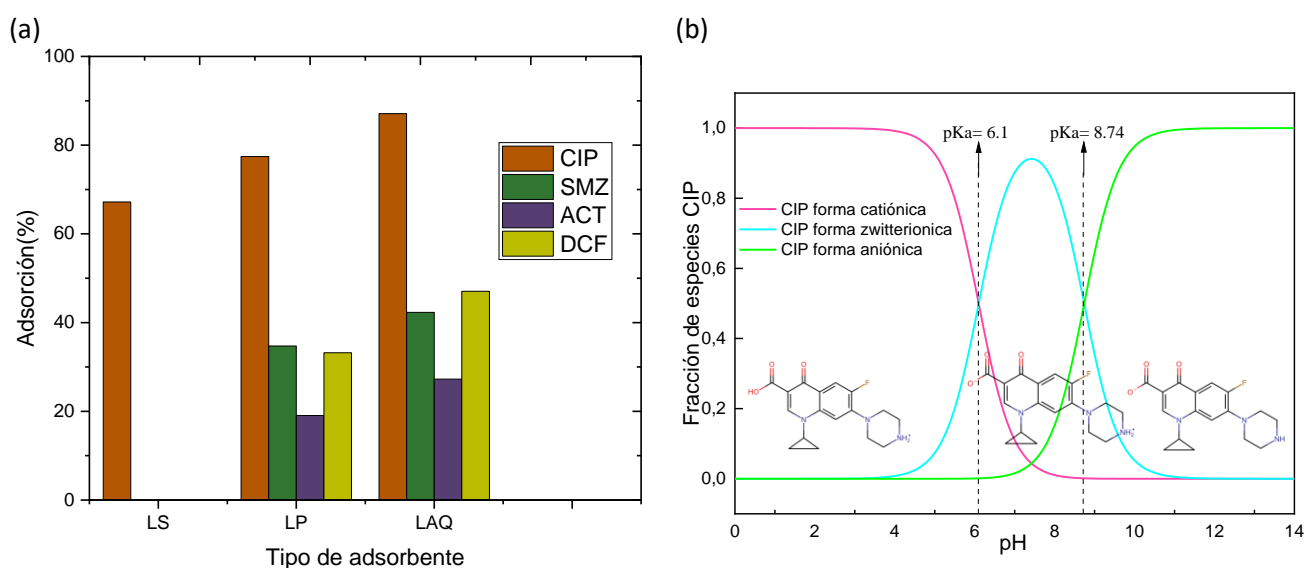


Figura 7. (a) Remoción de CIP, SMZ, ACT y DCF con los adsorbentes LS, LP y LAQ. (b) Diagrama de especiación de la CIP vs pH. Condiciones experimentales: a)  $[\text{CIP}] = [\text{SMZ}] = [\text{ACT}] = [\text{DCF}] = 10 \text{ ppm}$ , volumen (V)=250 ml, dosis (D)= 1g/L,  $t=120 \text{ min}$ . b) Masa=0.05 g, Agitación=200 rpm, V=50 ml,  $t= 24 \text{ horas}$

#### 4.3 Efecto del pH en la adsorción de CIP

El pH tiene una influencia importante en la adsorción de compuestos en soluciones acuosas porque afecta tanto la superficie de los adsorbentes como la disociación de las moléculas o adsorbatos. La Figura 8 muestra el efecto del pH en la adsorción de CIP sobre los adsorbentes LS, LAQ y LP y la Tabla 4 los porcentajes de remoción alcanzados al final de los ensayos para cada adsorbente (200 min).

En la Figura 8(a) se observa que con el LS se obtiene una remoción de CIP del 19.3% para el pH de 4,0 en 200 min, la cual es mucho menor a la obtenida con los demás valores de pH. Esto se debe a que para el pH de 4.0 la molécula de CIP se encuentra en su forma catiónica (Figura 7(b)) y el LS en este pH también se encuentra cargado positivamente ( $\text{pH}_{\text{pZC}}=7.4$ ) por lo tanto el adsorbente y la CIP van a experimentar una fuerte repulsión electroestática y esto explica la baja adsorción en este valor de pH (Chantaramanee et al., 2023). Para los experimentos llevados a cabo con el LS a valores de pH de 6.5, 8.0 y 9.5 las remociones de

CIP obtenidas fueron del 71.1%, 72.5%, 76.2%, respectivamente. Estas remociones son mayores que a pH ácido (4.0), debido a que la CIP predomina en estado zwitterionico y puede interactuar con los grupos químicos del material cargados positivamente para  $\text{pH}=6.0$  y cargados negativamente para  $\text{pH}=8.0$  generando atracción electroestática. A pH de 9.5 la CIP se encuentra tanto en su forma aniónica como en su forma zwitterionica y aunque el LS está cargado negativamente, la fracción positiva de la forma zwitterionica de la CIP experimenta atracción electroestática con los sitios del material (Lu et al., 2020).

Para el pH de 4.0, la superficie del adsorbente LAQ tiene predominio de cargas positivas ( $\text{pH}_{\text{pZC}}=7.8$ ) y la CIP también está cargada positivamente lo que conduce a la obtención de bajas remociones de CIP (30.1%), debido a la repulsión electroestática que se genera (Figura 8(b)). Para valores de pH de 6.5 y 8.0 se obtuvieron altos porcentajes de remoción de CIP (85.8% y 88.4%, respectivamente), debido a que la CIP está en su mayoría en estado zwitterionico y puede interactuar con los grupos químicos del material cargados positivamente para el pH de 6.0 y cargados negativamente para el pH de 8.0, generando atracción electroestática. También se pueden formar enlaces de hidrógeno entre la CIP y el adsorbente, gracias a la naturaleza zwitteriónica de la CIP y fuerzas de Van der Waals ya que en a adsorción física estas fuerzas contribuyen también a la captura de CIP en sitios superficiales heterogéneos del adsorbente (Bizi et al., 2020). Para un pH 9.5 se tiene una pequeña interacción con la fracción zwitterionica, pero el pH de la adsorción durante el tiempo se acerca al  $\text{pH}_{\text{pZC}}$  del material ( $\text{pH}=7.8$ ) por lo que con avance del experimento la fracción zwitterionica aumenta y eso explica la altas remoción de CIP obtenida (88.5%).

Como se observa en la Figura 8 (c), con el adsorbente LP se observó un comportamiento similar al reportado con el LS y el LAQ. A pH ácido (4.0) se obtuvo la menor remoción de CIP (33.1%) por efecto de la repulsión electroestática generada por la CIP y la superficie del material ( $\text{pH}_{\text{pZC}}=7.8$ ). De igual forma, para los valores de pH de 6.5 y 8.0, se obtuvieron mayores remociones de CIP, debido a que esta molécula está en su mayoría en estado zwitterionico y puede interactuar la superficie del material cargada positivamente a pH de 6.0 y cargados negativamente a un pH de 8.0, lo que genera atracción electroestática. Similar a lo analizado para el LAQ, para el pH de 9.5 se tiene una pequeña interacción del LP con la fracción zwitterionica, pero el pH de la adsorción se acerca al valor del  $\text{pH}_{\text{pZC}}$  del material ( $\text{pH}=7,8$ ) a medida que avanza del experimento, por lo tanto, la fracción zwitterionica aumenta y eso explica la remoción obtenida (76.7%).

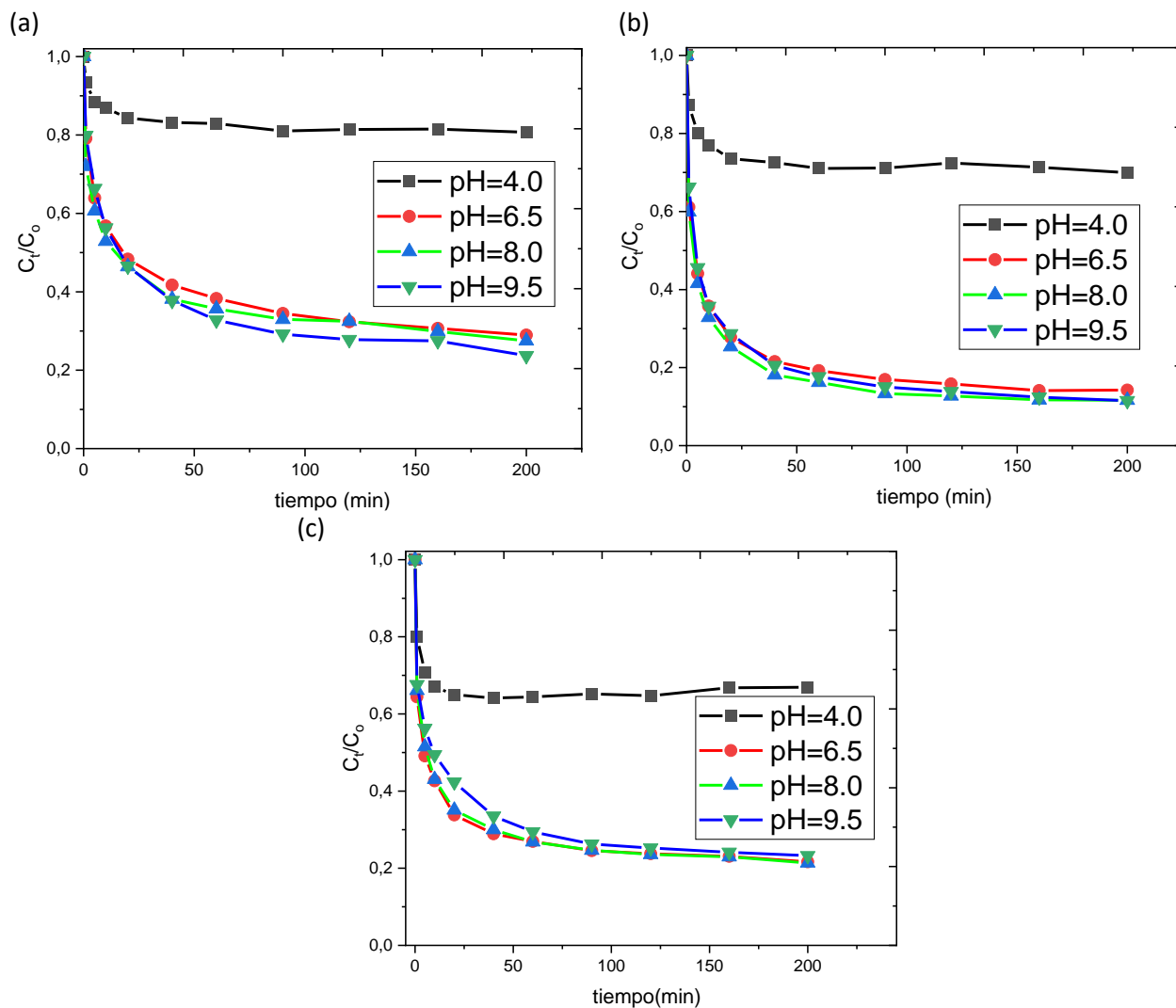


Figura 8. Efecto del pH en la adsorción de CIP con: (a) LS, (b) LAQ y (c) LP. Condiciones experimentales:  $D=1g/L$ ,  $V=250\text{ ml}$ ,  $[CIP]=10ppm$ ,  $T=25^{\circ}C$

Tabla 4. Remoción de CIP a diferentes pH para LS, LAQ y LP

Adsorbente	Remoción de CIP (%)			
	pH=4.0	pH=6.5	pH=8.0	pH=9.5
LS	19.3	71.1	72.5	76.3
LAQ	30.1	85.8	88.4	88.5
LP	33.1	78.3	78.6	76.7

#### 4.4 Estudio de la cinética de adsorción

En la Figura 9 se presenta el ajuste de los datos experimentales con los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para la adsorción de CIP sobre el LS, el LAQ y el LP. Adicionalmente, las constantes cinéticas y los valores de ajuste ( $R^2$ , APE y  $\Delta q$ ) se presentan en la Tabla 5. Analizando los resultados de los modelos cinéticos, para el modelo de pseudo primer orden se observaron diferencias importantes entre las capacidades de adsorción calculadas ( $q_{eq,Cal}$ ) y las capacidades de adsorción experimentales ( $q_{eq,Exp}$ ) para los tres adsorbentes. Específicamente para el LS la  $q_{eq,Exp}$  fue  $7,150 \text{ mg g}^{-1}$  y la  $q_{eq,Cal}$  calculada por el modelo fue de  $6,525 \text{ mg g}^{-1}$ , de manera similar cuando se usó el LAQ, la  $q_{eq,Exp}$  fue de  $8,720 \text{ mg g}^{-1}$  y la  $q_{eq,Cal}$  fue de  $8,149 \text{ mg g}^{-1}$  y con el LP la  $q_{eq,Exp}$  fue de  $8,110 \text{ mg g}^{-1}$  y la  $q_{eq,Cal}$  fue de  $7,478 \text{ mg g}^{-1}$ . Estas diferencias, los bajos coeficientes de correlación obtenidos (entre 0.90 y 0.92) y los altos valores de APE (entre 6.465 y 8.716) y  $\Delta q$  (entre 9.143 y 12.326) para los tres adsorbentes, sugieren que los datos no se ajustan a una cinética de pseudo primer orden.

En el caso del ajuste al modelo de pseudo segundo orden, se puede observar que las capacidades de adsorción en el equilibrio calculadas fueron más cercanas a las capacidades experimentales. Estos resultados están acordes con los mayores valores reportados para el  $R^2$  (0.968-0.972), y los menores valores de APE (2.616-3.883) y  $\Delta q$  (3.700-5.492), en comparación con los obtenidos para el modelo de pseudo primer orden.

Los anteriores resultados indican que para los tres adsorbentes el modelo cinético que mejor describe la adsorción de CIP es el de pseudo segundo orden. Este modelo asume que el paso que limita la velocidad de adsorción es la adsorción química o quimisorción (Ngeno et al., 2019), en la que interviene la atracción electrostática, lo que concuerda con los resultados del efecto del pH presentados en la sección anterior. En este sentido la adsorción va a depender únicamente de la capacidad de adsorción del material y no de la concentración del adsorbato. El valor de la constante cinética  $k_2$  es la que explica la rapidez con que ocurre la adsorción (Truong & Kim, 2021). En la Tabla 4 se reporta un valor de  $k_2 = 0,03 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  para el LS, la cual aumenta con la modificación química hasta  $0,056 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (LAQ) y con la modificación física hasta  $0,063 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , indicado que la adsorción es más rápida con el LP. También se puede observar en la Tabla 4 que la capacidad de adsorción de CIP en el equilibrio aumenta en el siguiente orden:  $LS < LP < LAQ$ , lo que indica que entre la modificación física del material (pirolizado) y la activación química con ácido nítrico, esta última aumentó un poco más la capacidad de adsorción de CIP.

El ajuste de los datos experimentales de la adsorción de CIP en los adsorbentes LS, LP y LAQ con el modelo de cinética de pseudo segundo orden es consistente con resultados de anteriores estudios, por otros materiales como arcilla bentonita calcinada (Antonelli et al., 2020), materiales orgánicos amorfos microporosos (Alnajrani & Alsager, 2020), zeolitas de tipo clinoptilolita (Ngeno et al., 2019), nanofibras de carbono (Li et al., 2016) y adsorbentes magnéticos (Yao et al., 2023).

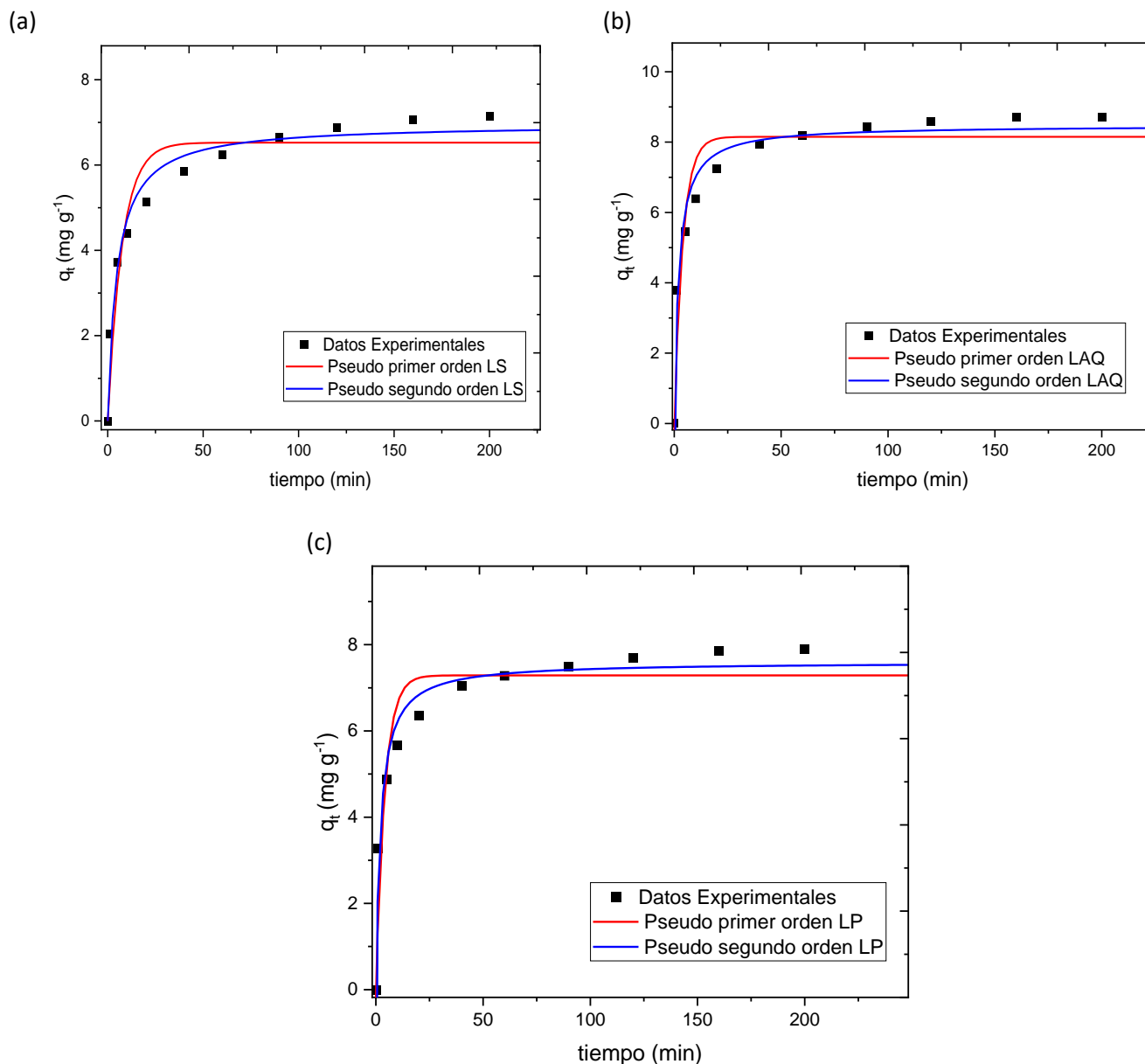


Figura 9. Cinéticas de adsorción para: (a) LS, (b) LAQ y (c) LP. Condiciones experimentales:  $D=1\text{g/L}$ ,  $V=250\text{ ml}$ ,  $[CIP]=10\text{ppm}$ ,  $T= 20^\circ\text{C}$ ,  $t= 200\text{ min}$ ,  $\text{pH}=6.7$

Tabla 5. Parámetros cinéticos para LS, LAQ y LP

Adsorbente	$q_{eq,Exp}$	Pseudo primer orden					Pseudo segundo orden				
		$q_{eq,Cal}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$k_1$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$	APE (%)	$\Delta q$ (%)	$q_{eq,Cal}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$k_2$ ( $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$ )	$R^2$	APE (%)	$\Delta q$ (%)
LS	7.150	6.525	0.133	0.920	8.716	12.326	6.962	0.030	0.972	2.616	3.700
LAQ	8.720	8.149	0.250	0.900	6.465	9.143	8.470	0.056	0.970	2.711	3.835
LP	8.110	7.478	0.264	0.900	7.761	10.976	7.793	0.063	0.968	3.883	5.492

#### 4.5 Isotermas de adsorción

En la Figura 10 se presentan los resultados del ajuste de la adsorción de CIP con los adsorbentes LS, LAQ, LP a los modelos de las isotermas de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich. La Tabla 6 resume los parámetros obtenidos para cada modelo y el coeficiente de correlación ( $R^2$ ). Para los adsorbentes LS y LAQ los modelos que mejor describen la adsorción de CIP son el de Langmuir y el de Langmuir-Freundlich. Con ambos adsorbentes y ambos modelos se obtuvieron valores de  $R^2 > 0.98$ . Los valores  $n$  en la isoterma de Langmuir-Freundlich cercanos a 1, indican que con los adsorbentes LS y LAQ predomina el modelo de adsorción de Langmuir (Jeppu & Clement, 2012; Truong & Kim, 2021). Por lo tanto, se sugiere que la adsorción de CIP con LS y LAQ se está dando en una monocapa y la CIP adsorbida no interactúa con las moléculas adsorbidas de otros sitios (Paredes-Laverde et al., 2018). En el caso del LP, el modelo de isoterma que mejor se ajusta es Freundlich con un  $R^2$  de 0,984 esto indica que la adsorción no es ideal y es irreversible, y que se produce mediante la formación de multicapas de CIP en una superficie heterogénea no uniforme (Alnajrani & Alsager, 2020). El valor de  $n$  (0.392) reportado para el LP con el modelo de Langmuir-Freundlich (Tabla 6), también muestra alta heterogeneidad en el material. Este resultado se explica por la pirólisis del LPTAP, que forma superficies más heterogéneas debido al efecto térmico causado por el desorden de sus estructuras superficiales (Truong & Kim, 2021).

En la Tabla 6 se exhiben las capacidades máximas de adsorción de CIP en agua destilada ( $q_m$ ) para cada adsorbente. Se puede observar que para el LS se obtuvo la mayor  $q_m$  de  $32.33\ mg\ g^{-1}$ , seguido del LAQ con una  $q_m$  de  $20.547\ mg\ g^{-1}$ , y la  $q_m$  más baja se reportó para el LP ( $10.85\ mg\ g^{-1}$ ). Estos valores representan buenas capacidades de adsorción de CIP en comparación con algunos estudios previos a esta investigación, reportados en la Tabla 7. Se seleccionaron los dos adsorbentes con las mayores  $q_m$  (LS y LAQ) para estudiar los efectos de los iones y de la matriz de agua residual en las secciones siguientes.

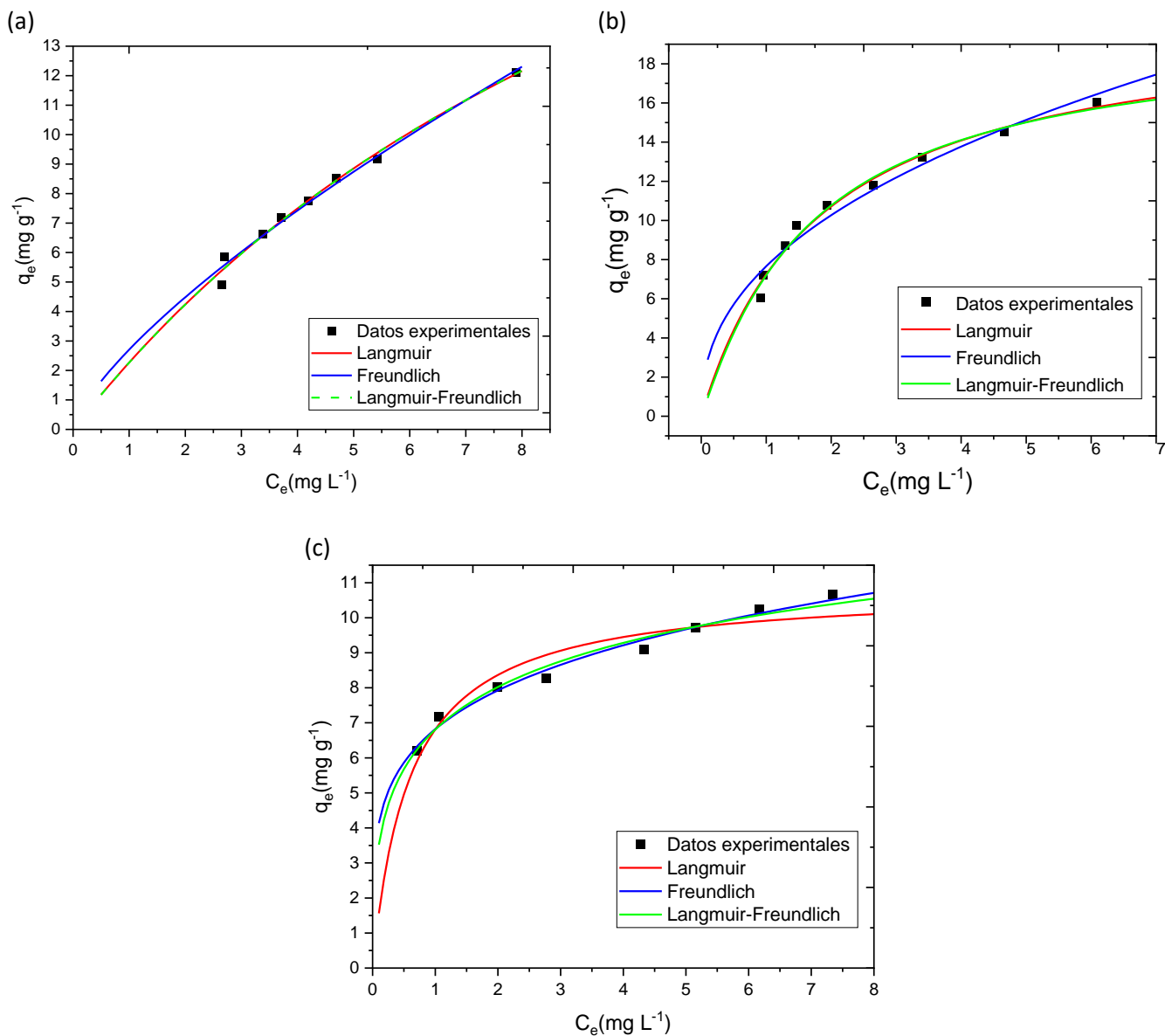


Figura 10. Isothermas de adsorción para (a) LS, (b) LAQ y (c) LP. Condiciones experimentales:  $V=250$  ml,  $[CIP]=10$ ppm,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $t=200$  min,  $\text{pH}=6.6$ .

Tabla 6. Parámetros de las isothermas de adsorción para CIP.

Adsorbente	Isotherma de Langmuir			Isotherma de Freundlich			Isotherma de Langmuir- Freundlich			
	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$n$	$K_f$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$n$	$K_g$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
LS	32.334	0.075	0.988	1.370	2.706	0.986	32.326	1.000	0.075	0.988
LAQ	20.547	0.540	0.984	2.362	7.656	0.963	19.060	1.060	0.594	0.984
LP	10.850	1.680	0.916	4.606	6.819	0.984	43.650	0.392	0.245	0.976



Tabla 7. Capacidad máxima de adsorción de diferentes adsorbentes.

<i>Adsorbente</i>	<i>Capacidad de adsorción máxima (mg g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Modelo de isoterma</i>	<i>Referencia</i>
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MFe}_2\text{O}_4$	42.35	Langmuir	(Yao et al., 2023)
Polímero microporoso	33.1	Langmuir	(Alnajrani & Alsager, 2020)
LS	32.334	Langmuir	(Este trabajo)
LAQ	20.547	Langmuir	(Este trabajo)
Nanofibras de carbono	10.36	Langmuir	(Li et al., 2016)
Clinoptilolita	5.48	Langmuir	(Ngeno et al., 2019)

#### 4.6 Termodinámica de la adsorción

En la Tabla 8 se muestran los resultados del análisis termodinámico de la adsorción de CIP con LS y LAQ, calculados a partir de las Ec. (9) a (11) y las Figuras A3.1 y A3.2 (Anexo 3). Con ambos adsorbentes se obtuvo un cambio de entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) positivo, lo que indica que la adsorción es un proceso endotérmico. Este resultado se respalda con los resultados de los modelos cinéticos que indicaron que la quimisorción es la etapa limitante en la adsorción de CIP. Los valores positivos de entropía sugieren un aumento en la aleatoriedad entre ambos adsorbentes y la solución. Se reportó una disminución del  $\Delta G^\circ$  con el aumento de la temperatura (Tabla 8) y los valores negativos de energía libre de Gibbs para los dos adsorbentes indican que el proceso de adsorción de CIP con el LS y el LAQ sucede de forma espontánea y la espontaneidad aumenta con la temperatura (Alnajrani & Alsager, 2020; Paredes-Laverde et al., 2021). La Tabla 7 presenta los resultados de energía de activación ( $E_a$ ), la cual representa la mínima energía que las moléculas de CIP deben superar para ser adsorbida en la superficie del material. Estudios anteriores indican que una energía de activación baja (entre 5 y 50 kJ mol<sup>-1</sup>) sugieren adsorción física, mientras que  $E_a$  mayores a 50 kJ mol<sup>-1</sup> implica adsorción química (Acelas et al., 2021). Para ambos adsorbentes estudiados, la  $E_a$  sugiere una adsorción física, pero según Paredes-Laverde et al., (2018) para estos valores de  $E_a$  también puede ocurrir adsorción química debido a la alta energía relativa que se necesita para el proceso. Además, el menor valor de  $E_a$  para LS indica que este adsorbente requiere menos energía para iniciar la adsorción de CIP.

Tabla 8. Parámetros termodinámicos de la adsorción de CIP con LS y LAQ. Condiciones experimentales:  $D=1\text{g/L}$ ,  $V=250\text{ mL}$ ,  $[CIP]=10\text{ppm}$ ,  $t=200\text{ min}$ ,  $\text{pH}=6.6$

Parámetros termodinámicos					
Adsorbente	Temperatura (K)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
LS	5	24.83	9.47	37.1	-0.84
	20				-1.40
	35				-1.96
	45				-2.33
LAQ	5	29.11	6.71	35.0	-3.02
	20				-3.55
	35				-4.07
	45				-4.42

#### 4.7 Efecto de la matriz de agua residual

Los sistemas de tratamiento de agua residual convencionales presentan poca eficiencia en la remoción de CIP en aguas residuales, lo que promueve el deseo y la importancia de estudiar el comportamiento de los adsorbente LS y LAQ en este tipo de matrices, las cuales tienen diferentes tipos de moléculas compitiendo por los sitios activos del adsorbente. Por lo tanto, en esta sección se llevaron a cabo pruebas para determinar la eficiencia de la adsorción de CIP con los adsorbentes LS y LAQ, en agua residual (AR) que fue preparada simulando el efluente de una planta de tratamiento de aguas residuales domésticas. En la Figura 11(a) se puede observar que, en comparación con la solución de agua destilada, la adsorción de CIP en AR y con ambos adsorbentes se reduce considerablemente, alcanzando remociones menores al 35%. De igual forma, la velocidad de adsorción en AR ( $k_2$ ) también se reduce y esta reducción es más significativa para el adsorbente LS (Figura 11 (b)). Estos resultados se deben a la presencia de compuestos orgánicos en el AR que compiten con la CIP por los sitios activos de los adsorbentes (Arya & Philip, 2016). Además, el AR tiene un alto contenido de sales (Tabla A1), las cuales pueden competir con la CIP por los sitios libres en los adsorbentes, reduciendo así su afinidad, afectando las interacciones electrostáticas atractivas y reduciendo la capacidad de adsorción (Mirizadeh et al., 2023). La presencia de cationes divalentes como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  se asocia a un mayor poder polarizador, lo que resulta en un efecto de repulsión electrostática que afecta la remoción de CIP como lo indican Yan et al., (2017).

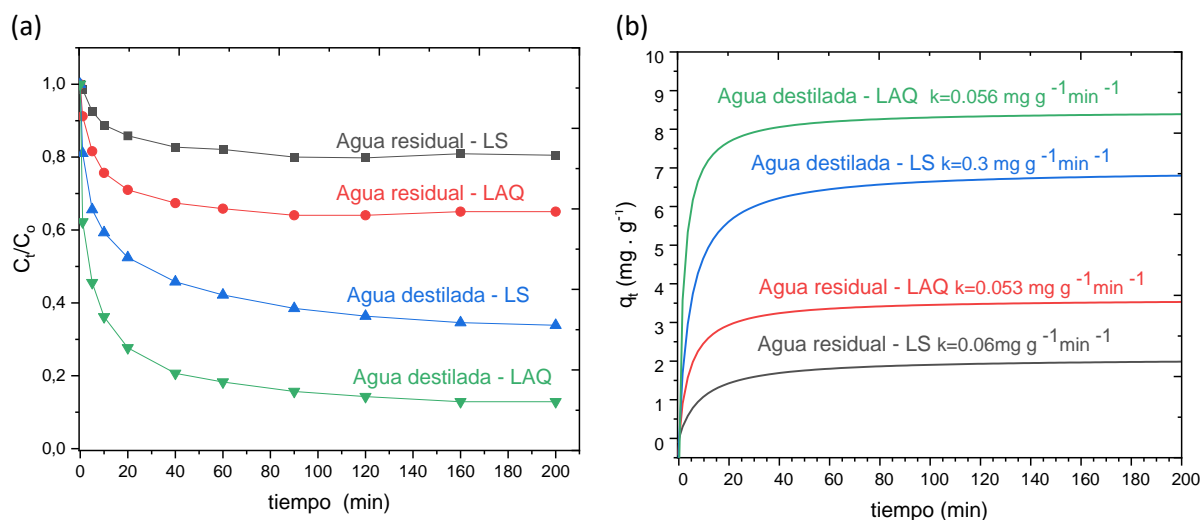


Figura 11. (a) Efecto de la matriz de agua residual en la adsorción de CIP. (b) Cinéticas de adsorción de pseudo segundo orden en la matriz de agua residual. Condiciones experimentales:  $D=1\text{g/L}$ ,  $V=250 \text{ mL}$ ,  $[CIP]=10\text{ppm}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $t=200 \text{ min}$ ,  $\text{pH}=7,2$

## 5 Conclusiones y recomendaciones de trabajo futuro

Los resultados presentados en esta investigación muestran el potencial del LPTAP, un residuo que se genera a diario en las plantas convencionales de potabilización de agua para la generación de adsorbentes, que pueden ser utilizados en la remoción de fármacos en sistemas acuosos.

La modificación física del LPTAP aumenta significativamente el área superficial de los adsorbentes, mejorando significativamente la remoción de CIP, SMZ, DCF y ACT en soluciones acuosas con el adsorbente LP. La activación química del LPTAP aumenta el área superficial del material sin destruir su fracción orgánica, dicha fracción promueve la adsorción de CIP, mejorando significativamente la adsorción de CIP, SMZ, DCF y ACT en soluciones acuosas con el adsorbente LAQ.

Para los adsorbentes LS, LAQ y LP el modelo cinético que describe la adsorción de CIP en un medio acuoso fue el de pseudo segundo orden, indicando que la etapa que describe el fenómeno de adsorción es la quimisorción. La adsorción de CIP con los adsorbentes LS y LAQ presentó un mejor ajuste al modelo de isoterma de Langmuir, lo que sugiere que el fármaco removido forma una monocapa en la superficie de los adsorbentes y las moléculas no interactúan entre ellas. Para el LP el modelo que mejor describe la adsorción es el de Freundlich, esto indica que para este adsorbente no hay homogeneidad en la energía de los sitios del adsorbente y es una superficie heterogénea.

Particularmente, el LS que es un adsorbente generado solo a partir del secado del LPTAP muestra gran potencial en la remoción de CIP en aguas sintéticas. En aguas residual este adsorbente presentó una moderada capacidad de adsorción de CIP, lo que motiva a continuar realizando investigaciones con este adsorbente en matrices de agua residual real.

Finalmente, este trabajo muestra que los lodos del tratamiento de agua potable (LPTAP) pueden aprovecharse para generar adsorbentes con potencial aplicación para la remoción de contaminantes

emergente en aguas. Este enfoque proporciona una aplicación de la economía circular en el sector del agua, abordando dos desafíos simultáneos: valorización de los residuos generados durante el tratamiento del agua potable y reducción de la contaminación del agua, contribuyendo de esta manera a alcanzar los Objetivos de Desarrollo Sostenible 11 (Producción y consumo responsables) y 6 (Agua Limpia y Saneamiento).

Como trabajo futuro se recomienda realizar una evaluación económica para estas alternativas de reutilización de LPTAP, incluyendo los costos asociados con el transporte de LPTAP para su procesamiento, infraestructura, requisitos de personal, insumos químicos y consumo de energía.

También es necesario implementar estudios a escala piloto con flujo continuo para procesos de adsorción, considerando variables como la mezcla y dosificación del adsorbente y el sistema de separación de las fases sólida y líquida.

## 6 Referencias

- Acelas, N., Lopera, S. M., Porras, J., & Torres-Palma, R. A. (2021). Evaluating the removal of the antibiotic cephalexin from aqueous solutions using an adsorbent obtained from palm oil fiber. *Molecules*, 26(11). <https://doi.org/10.3390/molecules26113340>
- Alnajrani, M. N., & Alsager, O. A. (2020). Removal of Antibiotics from Water by Polymer of Intrinsic Microporosity: Isotherms, Kinetics, Thermodynamics, and Adsorption Mechanism. *Scientific Reports*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-57616-4>
- Antonelli, R., Malpass, G. R. P., Da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2020). Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104553>
- Arif M, Liu G, Zia ur Rehman M, Mian MM., Ashraf A., Yousaf B, et al. Impregnation of biochar with montmorillonite and its activation for the removal of azithromycin from aqueous media. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023; 30 (32): 78279-78293. doi: 10.1007/s11356-023-27908-z
- Arrhenius, S. (1889). Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 4(1), 226-248.
- Arya, V., & Philip, L. (2016). Adsorption of pharmaceuticals in water using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coated polymer clay composite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 232, 273–280. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.033>
- Bensitel N, Haboubi K, Azar FZ, El Hammoudani Y, El Abdouni A, Haboubi, C, et al. Potential reuse of sludge from a potable water treatment plant in Al Hoceima city in northern Morocco. *Water Cycle*. 2023; 4: 154-162. doi: 10.1016/j.watcyc.2023.07.002
- Bizi, M., & El Bachra, F. E. (2020). Evaluation of the ciprofloxacin adsorption capacity of common industrial minerals and application to tap water treatment. *Powder Technology*, 362, 323-333. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.11.047>
- Blanchard, G., Maunaye, M., & Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water research*, 18(12), 1501-1507. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6)
- Botero-Coy, A. M., Martínez-Pachón, D., Boix, C., Rincón, R. J., Castillo, N., Arias-Marín, L. P., Manrique-Losada, L., Torres-Palma, R., Moncayo-Lasso, A., & Hernández, F. (2018). 'An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater.' *Science of the Total Environment*, 642, 842–853. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.088>
- Cai, R., Wang, X., Ji, X., Peng, B., Tan, C., & Huang, X. (2017). Phosphate reclaim from simulated and real eutrophic water by magnetic biochar derived from water hyacinth. *Journal of environmental management*, 187, 212-219. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.11.047>

- Cardoso, C. M. M., Zavarize, D. G., Lago, P. de A., Pedroza, M. M., Brum, S. S., & Mendonça, A. R. V. (2019). Evaluating adsorbent properties of drinking water treatment plant sludge-based carbons activated by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>COOH: a low-cost material for metal ion remediation. *SN Applied Sciences*, 1(7). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0709-8>
- Castellar-Ortega, G., Mendoza, E., Angulo, E., Paula, Z., Rosso, M., & Jaramillo, J. (2019). Equilibrio, cinética y termodinámica de la adsorción del colorante DB-86 sobre carbón activado de la cáscara de yuca. *Revista MVZ Córdoba*, 24(2), 7231-7238.
- Chantaramanee, A., Kositkanawuth, K., Phattarapattamawong, S., & Wantaneeyakul, N. (2023). Acid modification of waterworks sludge for dye removals: synthetic and real textile wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(9), 9633–9648. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04637-3>
- Chauhan, S., Shafi, T., Dubey, B.K. et al. Biochar-mediated removal of pharmaceutical compounds from aqueous matrices via adsorption. *Waste Dispos. Sustain. Energy* 5, 37–62 (2023). <https://doi.org/10.1007/s42768-022-00118-y>
- Cortes Correa, F. B. (2009). *Adsorción de agua en materiales compuestos y en zeolita* (Doctoral dissertation).
- de Sousa, D. N. R., Insa, S., Mozeto, A. A., Petrovic, M., Chaves, T. F., & Fadini, P. S. (2018). Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of antibiotics from aqueous solutions onto powdered zeolites. *Chemosphere*, 205, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.085>
- Dias, R., Sous, D., Bernardo, M., Matos, I., Fonseca, I., Vale Cardoso, V., Carneiro, R. N., Silva, S., Fontes, P., Daam, M. A., & Mauricio, R. (2021). Study of the potential of water treatment Sludges in the removal of emerging pollutants. *Molecules*, 26(4). <https://doi.org/10.3390/molecules26041010>
- Dobrosz-Gómez, I., Gómez, M. Á., & Santa, C. (2018). Optimización del proceso de adsorción de Cr (VI) sobre carbón activado de origen bituminoso. *Información tecnológica*, 29(6), 43-56. [doi.org/10.4067/S0718-07642018000600043](https://doi.org/10.4067/S0718-07642018000600043)
- Dou, S., Ke, X. X., Zhong, L. Bin, Fan, J. J., Paul Chen, J., & Zheng, Y. M. (2022). Novel ultraporous polyimide-based hollow carbon nanofiber mat: Its polymer-blend electrospinning preparation strategy and efficient dynamic adsorption for ciprofloxacin removal. *Separation and Purification Technology*, 295. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121341>
- Du, L., Ahmad, S., Liu, L., Wang, L., & Tang, J. (2023). A review of antibiotics and antibiotic resistance genes (ARGs) adsorption by biochar and modified biochar in water. In *Science of the Total Environment* (Vol. 858). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159815>
- Feng, X., Long, R., Liu, C., Lu, Y., & Liu, X. (2023). Flexible Z-scheme heterojunction membrane reactors for visible-light-driven antibiotic degradation and oil-water separation. *Chemical Engineering Journal*, 471. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144447>

- Freundlich, H. (1907). Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57(1), 385-470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>.
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, 22(2), 249-275. [doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010)
- Galhetas, M., Mestre, A. S., Pinto, M. L., Gulyurtlu, I., Lopes, H., & Carvalho, A. P. (2014). Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 240, 344–351. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.067>
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción+ limpia*, 7(2), 52-73.
- Guechi, E. K., & Hamdaoui, O. (2016). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by potato (*Solanum tuberosum*) peel: equilibrium modelling, kinetic, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(22), 10270–10285. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1035338>
- Gulamhussein, M. A., Saini, B., & Dey, A. (2023). Removal of pharmaceutical contaminants through membrane bioreactor. *Materials Today: Proceedings*, 77, 260-268.
- He, L., Chen, Y., Li, Y., Sun, F., Zhao, Y., & Yang, S. (2022). Adsorption of Congo red and tetracycline onto water treatment sludge biochar: characterisation, kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Water Science and Technology*, 85(6), 1936–1951. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.085>
- Hincapié Mejía, G., Cardona Cuervo, S., & Ríos, L. A. (2018). Estudio termodinámico de la adsorción de un colorante azóico por medio de un residuo lignocelulósico en medio acuoso. *Ingeniería y Desarrollo*, 36(1), 97-118. [doi.org/10.14482/inde.36.1.10941](https://doi.org/10.14482/inde.36.1.10941)
- Lagrange, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe kungliga svenska vetenskapsakademiens. *Handlingar*, 24(4), 1-39.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.
- Igwegbe, C. A., Oba, S. N., Aniagor, C. O., Adeniyi, A. G., & Ighalo, J. O. (2021). Adsorption of ciprofloxacin from water: A comprehensive review. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 93, pp. 57–77). Korean Society of Industrial Engineering Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.023>
- Jeppu, G. P., & Clement, T. P. (2012). A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, 129–130, 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.12.001>
- Jimenez-López, B. A., Leyva-Ramos, R., Mendoza-Mendoza, E., Villela-Martínez, D. E., & Carrales-Alvarado, D. H. (2023). Adsorption of diclofenac from water solution on layered double hydroxide

- Mg/Al/CO<sub>3</sub> synthesized from sulphate salts and calcined. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 20. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100782>
- Jiménez Cartagena, C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos. *Revista lasallista de investigación*, 8(2), 143-153.
- Kong, J., Zheng, Y., Xiao, L., Dai, B., Meng, Y., Ma, Z., Wang, J., & Huang, X. (2020). Synthesis and comparison studies of activated carbons based folium cycas for ciprofloxacin adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 606. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125519>
- Kumari, S., & Kumar, R. N. (2021). River water treatment using electrocoagulation for removal of acetaminophen and natural organic matter. *Chemosphere*, 273. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128571>
- Landry, K. A., & Boyer, T. H. (2013). Diclofenac removal in urine using strong-base anion exchange polymer resins. *Water Research*, 47(17), 6432–6444. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.015>
- Li, X., Wang, W., Dou, J., Gao, J., Chen, S., Quan, X., & Zhao, H. (2016). Dynamic adsorption of ciprofloxacin on carbon nanofibers: Quantitative measurement by in situ fluorescence. *Journal of Water Process Engineering*, 9, e14–e20. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.12.006>
- Lu, D., Xu, S., Qiu, W., Sun, Y., Liu, X., Yang, J., & Ma, J. (2020). Adsorption and desorption behaviors of antibiotic ciprofloxacin on functionalized spherical MCM-41 for water treatment. *Journal of Cleaner Production*, 264. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121644>
- Martínez-Pachón, D., Echeverry-Gallego, R. A., Serna-Galvis, E. A., Villarreal, J. M., Botero-Coy, A. M., Hernández, F., Torres-Palma, R. A., & Moncayo-Lasso, A. (2021). Treatment of wastewater effluents from Bogotá – Colombia by the photo-electro-Fenton process: Elimination of bacteria and pharmaceutical. *Science of the Total Environment*, 772. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144890>
- Martins, D. S., Estevam, B. R., Perez, I. D., Américo-Pinheiro, J. H. P., Isique, W. D., & Boina, R. F. (2022a). SLUDGE FROM A WATER TREATMENT PLANT AS AN ADSORBENT OF ENDOCRINE DISRUPTORS Sludge from a water treatment plant as an adsorbent of endocrine disruptors. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108090>
- Massima Mouele, E. S., Tijani, J. O., Badmus, K. O., Pereao, O., Babajide, O., Zhang, C., ... & Petrik, L. F. (2021). Removal of pharmaceutical residues from water and wastewater using dielectric barrier discharge methods—A review. *International journal of environmental research and public health*, 18(4), 1683. <https://doi.org/10.3390/ijerph18041683>
- Minaei, S., Zoroufchi Benis, K., McPhedran, K. N., & Soltan, J. (2023). Evaluation of a ZnCl<sub>2</sub>-modified biochar derived from activated sludge biomass for adsorption of sulfamethoxazole. *Chemical Engineering Research and Design*, 190, 407–420. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.12.038>



- Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. (n.d.). Contaminantes emergentes. <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/contaminantes-emergentes.html>
- Mirizadeh, S., Solisio, C., Converti, A., & Casazza, A. A. (2023). Efficient removal of tetracycline, ciprofloxacin, and amoxicillin by novel magnetic chitosan/microalgae biocomposites. *Separation and Purification Technology*, 125115. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125115>
- Mora-León, A. G., Castro-Jiménez, C. C., Saldarriaga-Molina, J. C., García A, E. F., & Correa-Ochoa, M. A. (2022). Aluminium recovered coagulant from water treatment sludge as an alternative for improving the primary treatment of domestic wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 346. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131229>
- Munzhelele, E. P., Mudzielwana, R., Ayinde, W. B., & Gitari, W. M. (2024). Pharmaceutical Contaminants in Wastewater and Receiving Water Bodies of South Africa: A Review of Sources, Pathways, Occurrence, Effects, and Geographical Distribution. *Water*, 16(6), 796. 6. <https://doi.org/10.3390/w16060796>
- Nageeb Rashed, M., El-Daim El Taher, M. A., & Fadlalla, S. M. M. (2016). Adsorption of methylene blue using modified adsorbents from drinking water treatment sludge. *Water Science and Technology*, 74(8), 1885–1898. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.377>
- Ngeno, E. C., Shikuku, V. O., Orata, F., Baraza, L. D., & Kimosop, S. J. (2019). Caffeine and ciprofloxacin adsorption from water onto clinoptilolite: Linear isotherms, kinetics, thermodynamic and mechanistic studies. *South African Journal of Chemistry*, 72, 136–142. <https://doi.org/10.17159/0379-4350/2019/V72A17>
- Nguyen, M. D., Thomas, M., Surapaneni, A., Moon, E. M., & Milne, N. A. (2022). Beneficial reuse of water treatment sludge in the context of circular economy. In *Environmental Technology and Innovation* (Vol. 28). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102651>
- Nkwachukwu, O. V., Muzenda, C., Koiki, B. A., & Arotiba, O. A. (2023). Perovskites in photoelectrocatalytic water treatment: Bismuth ferrite - graphite nanoparticles composite photoanode for the removal of ciprofloxacin in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 434. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114275>
- Paredes-Laverde, M., Salamanca, M., Diaz-Corrales, J. D., Flórez, E., Silva-Agredo, J., & Torres-Palma, R. A. (2021). Understanding the removal of an anionic dye in textile wastewaters by adsorption on ZnCl<sub>2</sub>activated carbons from rice and coffee husk wastes: A combined experimental and theoretical study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105685>
- Paredes-Laverde, M., Silva-Agredo, J., & Torres-Palma, R. A. (2018). Removal of norfloxacin in deionized, municipal water and urine using rice (*Oryza sativa*) and coffee (*Coffea arabica*) husk wastes as natural adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 213, 98–108. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.047>

- Parida, V. K., Saidulu, D., Majumder, A., Srivastava, A., Gupta, B., & Gupta, A. K. (2021). Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 9, Issue 5). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105966>
- Pigatto, R. S., Somavilla, E. A., Carissimi, É., Roth, D. A. M., Jahn, S. L., & Dotto, G. L. (2021). Thermally treated sludge obtained from a coagulation–flocculation water treatment process as a low-cost and eco-friendly adsorbent for water defluorination. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 38(3), 451–460. <https://doi.org/10.1007/s43153-021-00117-2>
- Punamiya, P., Sarkar, D., Rakshit, S., & Datta, R. (2013). Effectiveness of Aluminum-based Drinking Water Treatment Residuals as a Novel Sorbent to Remove Tetracyclines from Aqueous Medium. *Journal of Environmental Quality*, 42(5), 1449–1459. <https://doi.org/10.2134/jeq2013.03.0082>
- Qin, H., Yang, Y., Shi, W., She, Y., & Wu, S. (2021). Heterogeneous Fenton degradation of azithromycin antibiotic in water catalyzed by amino/thiol-functionalized MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocatalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106184>
- Ramírez, A. P., Giraldo, S., Flórez, E., & Acelas, N. (2017). Preparación de carbón activado a partir de residuos de palma de aceite y su aplicación para la remoción de colorantes. *Revista Colombiana de Química*, 46(1), 33-41. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v46n1.62851>
- Ramirez Moriano, R. A. (2022). Comportamiento de la adsorción de iones (en soluciones acuosas) de lantano, cerio, y europio en adsorbentes orgánicos: Revisión de estudios cinéticos, isotérmicos y termodinámicos.
- Ramirez, K. G., Possan, E., Bittencourt, P. R. S., Carneiro, C., & Colombo, M. (2018). Physico-chemical characterization of centrifuged sludge from the Tamanduá water treatment plant (Foz do Iguacu, PR). *Revista Materia*, 23(3). <https://doi.org/10.1590/S1517-707620180003.0521>
- Ramos BDP, Perez ID, Aliprandini P, Boina RF. Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, and Ni<sup>2+</sup> in mono-and multi-component aqueous solution adsorbed in passion fruit peels in natura and physicochemically modified: A comparative approach. *Environmental Science and Pollution Research*. 2022; 29: 79841–79854. doi: 10.1007/s11356-021-18132-8
- Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., & Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. In *Cleaner Engineering and Technology* (Vol. 1). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>
- Roca Jalil, M. E., Baschini, M., & Sapag, K. (2015). Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. *Applied Clay Science*, 114, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.010>
- Santos, G. Z. B., Melo Filho, J. A., & Manzato, L. (2018). Proposta de uma cerâmica obtida por meio de geopolimerização de lodo de ETA calcinado. *Cerâmica*, 64(370), 276-283. <https://doi.org/10.1590/0366-69132018643702353>

- Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (2006). Separation process principles.
- Serna-Galvis, E., Martínez-Mena, Y. L., Porras, J., & Torres-Palma, R. A. (2021). Antibióticos de alto consumo en Colombia, excreción en orina y presencia en aguas residuales – una revisión bibliográfica. *INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD*, 24(1). <https://doi.org/10.25100/iyc.v24i1.11267>
- Shamaki, M., Adu-Amankwah, S., & Black, L. (2021). Reuse of UK alum water treatment sludge in cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 275. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122047>
- Sharma, R., Raghav, S., Sharma, K. S., & Kumar, D. (2023). Thermodynamics and kinetics of biosorption of aqueous Co(II) ions on pectin bead-based Teabag. *Chemical Engineering Science*, 276. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118835>
- Sharma, S., & Ahammed, M. M. (2023). Application of modified water treatment residuals in water and wastewater treatment: A review. *Heliyon*, 9(5). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15796>
- Sips, R. (1948). Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *J. Chem. Phys*, 16(429), 490-495.
- Siswoyo, E., Qoniah, I., Lestari, P., Fajri, J. A., Sani, R. A., Sari, D. G., & Boving, T. (2019). Development of a floating adsorbent for cadmium derived from modified drinking water treatment plant sludge. In *Environmental Technology and Innovation* (Vol. 14). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.01.006>
- Sousa, E., Otero, M., Rocha, L., Gil, M., Ferreira, P., Esteves, V., & Calisto, V. (2022). Multivariable optimization of activated carbon production from microwave pyrolysis of brewery wastes-application in the removal of antibiotics from water. *Journal of Hazardous Materials*, 431, 128556. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat>
- Sousa ÉM, Otero M, Rocha LS, Gil MV, Ferreira P, Esteves, VI, et al. Multivariable optimization of activated carbon production from microwave pyrolysis of brewery wastes-Application in the removal of antibiotics from water. *Journal of Hazardous Materials*. 2022; 431: 128556. doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.128556
- Thakur, A. K., Kumar, R., Kumar, A., Shankar, R., Khan, N. A., Gupta, K. N., ... & Arya, R. K. (2023). Pharmaceutical waste-water treatment via advanced oxidation based integrated processes: An engineering and economic perspective. *Journal of Water Process Engineering*, 54, 103977. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103977>
- Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water research*, 120, 88-116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.
- Truong, V. T., & Kim, D. J. (2021). Phosphate removal using thermally regenerated Al adsorbent from drinking water treatment sludge. *Environmental Research*, 196. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110877>

- Wang, J., & Zhuan, R. (2020). Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. In *Science of the Total Environment* (Vol. 701). Elsevier B.V.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>
- Yan, Z. li, Liu, Y. guo, Tan, X. fei, Liu, S. bo, Zeng, G. ming, Jiang, L. hua, Li, M. fang, Zhou, Z., Liu, S., & Cai, X. xi. (2017). Immobilization of aqueous and sediment-sorbed ciprofloxacin by stabilized Fe-Mn binary oxide nanoparticles: Influencing factors and reaction mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 314, 612–621. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.019>
- Yang, Y., Zhao, Y., Babatunde, A., Wang, L., Ren, Y., & Han, Y. (2006). Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption on dewatered alum sludge. *Separation and Purification Technology*, 51(2), 193–200.
- Yao, J., Deng, Y., Li, D. S., Li, H., & Yang, H. Y. (2023). Role of magnetic substances in adsorption removal of ciprofloxacin by gamma ferric oxide and ferrites co-modified carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 638, 872–881. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.02.036>
- Zhao, J., Li, A., & Wang, H. (2022). Study on the feasibility and stability of drinking water treatment sludge (DWTS)@zeolite to remove phosphorus from constructed wetlands. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108713>
- Zhou, A., Yang, K., Wu, X., Liu, G., Zhang, T. C., Wang, Q., & Luo, F. (2022). Functionally-Designed Chitosan-based hydrogel beads for adsorption of sulfamethoxazole with light regeneration. *Separation and Purification Technology*, 293. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120973>
- Żyła, R.; Foszpańczyk, M.; Kamińska, I.; Kudzin, M.; Balcerzak, J.; Ledakowicz, S. Impact of Polymer Membrane Properties on the Removal of Pharmaceuticals. *Membranes* 2022, 12, 150.  
<https://doi.org/10.3390/membranes12020150>

## Anexos

### Anexo 1. Composición de agua residual

*Tabla A1. Composición de agua residual sintética*

Agua residual sintética	
Compuesto	Concentración (mg L <sup>-1</sup> )
NaHCO <sub>3</sub>	96
NaCl	7
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	60
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	125
KCl	4
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	28
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4
Urea	6
Extracto de carne	22
Peptona	32

Anexo 2. Graficas de los ensayos  $S_{BET}$

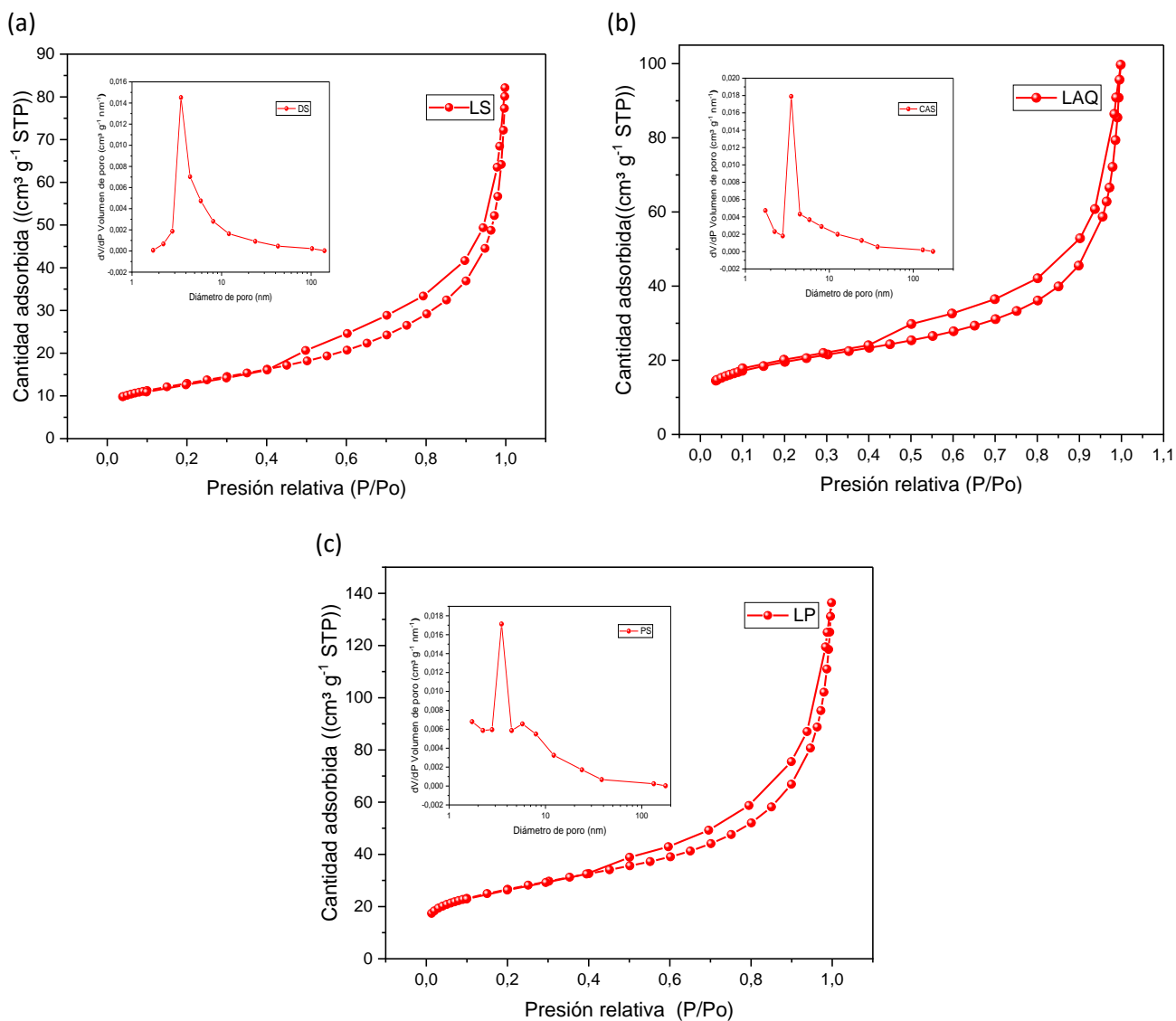


Figura A2. Isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  ( $S_{BET}$ ) para LS (a), LAQ (b) y LP (c)

### Anexo 3. Gráficas de ensayos termodinámicos

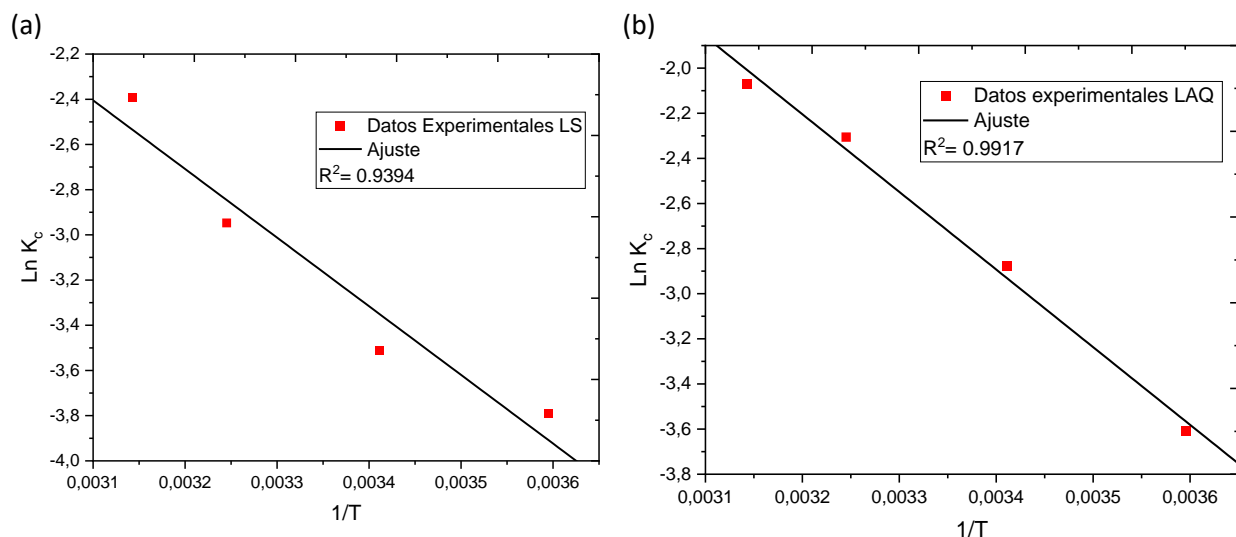


Figura A3.1. Cálculo de los parámetros termodinámicos  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para la adsorción de CIP en (a) LS y (b) LAQ. Condiciones experimentales:  $w=1g/L$ ,  $V=250\text{ mL}$ ,  $[CIP]=10ppm$ ,  $t=200\text{ min}$ ,  $pH=6,60$ .

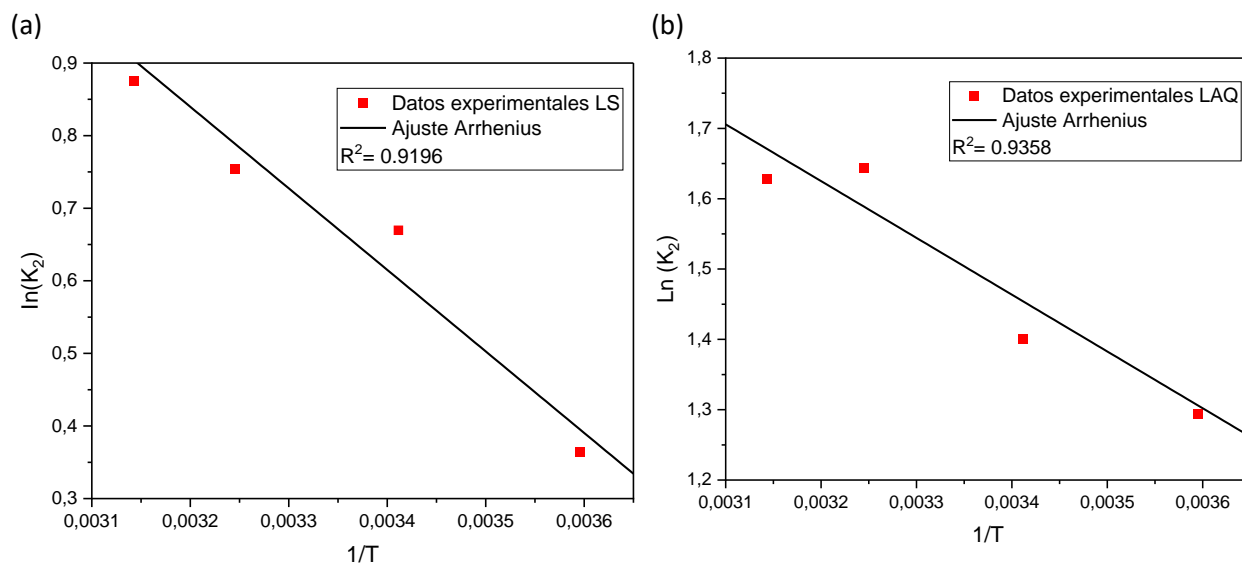


Figura A3.2. Cálculo de los parámetros termodinámicos  $E_a$  (a) LS y (b) LAQ. Condiciones experimentales:  $D=1g/L$ ,  $V=250\text{ mL}$ ,  $[CIP]=10ppm$ ,  $t=200\text{ min}$ ,  $pH=6,60$ .