

UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO



FACULTAD DE INGENIERIA EN SISTEMAS, ELECTRÓNICA E INDUSTRIAL

MAESTRIA EN QUÍMICA

Tema: ESTUDIO CINÉTICO Y TERMODINÁMICO DE LA
ADSORCIÓN DE SULFANILAMIDA SOBRE ALOFÁN
SINTÉTICO.

Trabajo de Titulación previo a la obtención del Grado Académico de
Magíster en Química, mención Química- Física

Modalidad de titulación Proyecto de Desarrollo

Autora: Bioquímica Farmacéutica, Lissette Alejandra Segovia Tello

Director: Doctor, Jorge Efrén Silva Yumi, PhD.

Ambato – Ecuador

Año 2021

APROBACIÓN DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

A la Unidad Académica de Titulación de la Facultad de Ingeniería en Sistemas, Electrónica e Industrial.

El Tribunal receptor de la Defensa del Trabajo de Titulación presidido por la Ingeniera Elsa Pilar Urrutia Urrutia, Magíster e integrado por los señores: Ingeniero Jean Carlos Pérez Parra PhD y Químico Lander Vinicio Pérez Aldas, Magíster, designados por la Unidad Académica de Titulación de Posgrados de la Facultad de Ingeniería en Sistemas, Electrónica e Industrial de la Universidad Técnica de Ambato, para receptor el Trabajo de Titulación con el tema: “Estudio cinético y termodinámico de la adsorción de sulfanilamida sobre alofán sintético”, elaborado y presentado por la señorita, Bioquímica Farmacéutica Lissette Alejandra Segovia Tello, para optar por el Grado Académico de Magister en Química mención Química-Física; una vez escuchada la defensa oral del Trabajo de Titulación el Tribunal aprueba y remite el trabajo para uso y custodia en las bibliotecas de la Universidad Técnica de Ambato.



Firmado electrónicamente por:
**ELSA PILAR
URRUTIA**

Ing. Elsa Pilar Urrutia Urrutia, Mg.
Presidente y Miembro del Tribunal de Defensa



Firmado electrónicamente por:
**JEAN CARLOS
PEREZ PARRA**

Ing. Jean Carlos Pérez Parra, PhD.
Miembro del Tribunal de Defensa

**LANDER VINICIO
PEREZ ALDAS**
Firmado digitalmente por LANDER VINICIO PEREZ ALDAS
Nombre de reconocimiento (DN): c=EC, o=SECURITY DATA S.A.1, ou=ENTIDAD DE CERTIFICACION DE INFORMACION, serialNumber=110820161417, cn=LANDER VINICIO PEREZ ALDAS
Fecha: 2021.08.12 10:56:51 -05'00'

Quím. Lander Vinicio Pérez Aldás, Mg.
Miembro del Tribunal de Defensa

AUTORÍA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

La responsabilidad de las opiniones, comentarios y críticas emitidas en el Trabajo de Titulación presentado con el tema: "Estudio cinético y termodinámico de la adsorción de sulfanilamida sobre alofán sintético", le corresponde exclusivamente a: Bioquímica Farmacéutica, Lissette Alejandra Segovia Tello, Autora bajo la Dirección del Doctor, Jorge Efrén Silva Yumi, PhD, Director del Trabajo de Investigación; y el patrimonio intelectual a la Universidad Técnica de Ambato.



Firmado electrónicamente por:
**LISSETTE
ALEJANDRA
SEGOVIA TELLO**

Bioquímica Farmacéutica, Lissette Alejandra Segovia Tello

AUTORA



Firmado electrónicamente por:
**JORGE EFREN
SILVA YUMI**

Doctor, Jorge Efrén Silva Yumi, PhD

DIRECTOR

DERECHOS DE AUTOR

Autorizo a la Universidad Técnica de Ambato, para que el Trabajo de Titulación, sirva como un documento disponible para su lectura, consulta y procesos de investigación, según las normas de la Institución.

Cedo los Derechos de mi Trabajo de Titulación, con fines de difusión pública, además apruebo la reproducción de este, dentro de las regulaciones de la Universidad Técnica de Ambato.



Firmado electrónicamente por:

**LISSETTE
ALEJANDRA
SEGOVIA TELLO**

Bioquímica Farmacéutica, Lissette Alejandra Segovia Tello

0604081497

INDICE GENERAL

Contenido

APROBACIÓN DEL TRABAJO DE TITULACIÓN	ii
AUTORÍA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN	iii
DERECHOS DE AUTOR.....	iv
INDICE DE TABLAS	viii
INDICE DE FIGURAS	x
INDICE DE ECUACIONES.....	xiii
AGRADECIMIENTO	xiv
DEDICATORIA.....	xv
RESUMEN EJECUTIVO	xvi
EXECUTIVE ABSTRACT.....	xviii
CAPÍTULO I.....	2
EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....	2
1.1 Introducción.....	2
1.2 Justificación.....	3
1.3 Objetivos	6
CAPITULO II.....	7
ANTECEDENTES INVESTIGATIVOS.....	7
2.1 Contaminantes emergentes.....	7
2.1.1 Clasificación.....	7
2.2 Sulfanilamida.....	8
2.2.1 Clasificación de las sulfanilamidas.....	9
2.2.2 Especiación de las sulfanilamidas.	10
2.2.3 Farmacocinética.....	12
2.2.4 Vías de incorporación de Sulfanilamida al ambiente	13
2.2.5 Toxicidad	13

2.2.6	Identificación de SA	13
2.3	Adsorción	14
2.3.1	Tipos de adsorción	15
2.3.2	Tipos de Adsorbentes.....	16
2.4	Alofán	18
2.4.1	Formación del alofán	19
2.4.3	Carga superficial.....	21
2.5	Adsorción en el agua.....	22
2.5.1	Adsorción por lotes.....	22
2.6	Normativa	24
CAPITULO III		26
METODOLOGÍA.....		26
3.1	Ubicación	26
3.2	Tipo de investigación.....	26
3.2.1	Tipo de variables	26
3.3	Prueba de Hipótesis	27
3.3.1	Hipótesis nula (H_0)	27
3.3.2	Hipótesis alternativa (H_A)	27
3.4	Equipos y Materiales	27
3.5	Metodología.....	29
3.5.1	Síntesis de Alofán.....	29
3.5.2	Caracterización de compuestos orgánicos y nanomateriales.	30
3.5.3	Experimentos de adsorción	36
3.6	Procesamiento de la información y análisis estadístico	38
CAPÍTULO IV		39
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		39
4.1	Rendimiento de la síntesis de alofán.....	39

4.2	Caracterización de alofán.....	41
4.2.1	Espectrofotometría Uv-vis	41
4.2.2	FT-IR	42
4.2.3	SEM-EDS.....	43
4.3	Caracterización de Sulfanilamida	46
4.3.1	Espectrofotometría Uv-vis	46
4.3.2	FT-IR	50
4.3.3	SEM-EDS.....	51
4.4	Estudios de adsorción	52
4.4.1	Adsorción por lotes Sistema batch	58
4.4.2	Adsorción por columna de lecho fijo.....	74
4.4.3	Análisis SPSS	81
4.4.4	Discusión de resultados.....	85
CAPITULO V		98
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		98
5.1	Conclusiones	98
5.2	Recomendaciones	99
5.3	Bibliografía.....	100
5.4	Anexos	112

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Contaminantes emergentes por familias	7
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de la sulfanilamida.	9
Tabla 3. Estructuras químicas de las sulfanilamidas.	10
Tabla 4. Factores que influyen en el proceso de adsorción.	15
Tabla 5. Parámetros para la cuantificación de sulfanilamida	32
Tabla 6. Análisis elemental alofán sintético mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos x.	46
Tabla 7. Análisis elemental sulfanilamida mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos x.	52
Tabla 8. Resultados de las lecturas de las soluciones de sulfanilamida.....	53
Tabla 9. Resumen de cálculos de linealidad y función respuesta.....	53
Tabla 10. Datos para el control de la curva	53
Tabla 11. Lecturas para la determinación del límite de rango lineal.	55
Tabla 12. Datos para el cálculo de error.....	56
Tabla 13. Experimentos de adsorción a pH neutro.....	58
Tabla 14. Resultados experimentos 8 mg L ⁻¹ SA con 5; 10; 50; 80 y 100 mg alofán.	59
Tabla 15. Resultados experimentos 10 mg L ⁻¹ SA con 50; 80; 100; 500; 1000 mg alofán.....	61
Tabla 16. Resultados experimentos 20 mg L ⁻¹ SA con 10; 20; 50; 80; 100; 500; 1000 mg de alofán.	63
Tabla 17. Lecturas de pH antes y después de la agitación en el shaker.	66
Tabla 18. Resultados del experimento 8 mg L ⁻¹ SA con 5; 10; 20; 40; 100; 500 y 1000 mg alofán.	67
Tabla 19. Lecturas de pH antes y después de someter al shaker.	70
Tabla 20. Resultados de la lectura de las concentraciones de los experimentos 8 mg L ⁻¹ SA con 5; 10; 40; 50; 100; 250 y 1000 mg alofán.	71
Tabla 21. Resultados de la capacidad de adsorción de alofán en pH ácido.	72
Tabla 22. Lecturas de pH después de la agitación en el shaker.....	74
Tabla 23. Resultados experimento en columna a pH neutro.....	75
Tabla 24. Resultados experimento en columna SA 4 mg L ⁻¹ con 1000 mg alofán a pH ácido.	77

Tabla 25. Resultado experimento en columna SA 8 mg L ⁻¹ con 1000 mg alofán a pH ácido.....	78
Tabla 26. Resultados de la capacidad de adsorción de sulfanilamida a diferentes dosis, pH y métodos.....	81
Tabla 27. ANOVA (Análisis de varianza)	82
Tabla 28. Resumen de resultados regresión múltiple.	84
Tabla 29. Variables excluidas de la regresión múltiple	85
Tabla 30. Parámetros para la cuantificación de sulfanilamidas por HPLC.....	88

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular Sulfanilamida.....	8
Figura 2. Diagrama de especiación sulfametoxazol	11
Figura 3. Diagrama de especiación de sulfametazina.....	11
Figura 4. Diagrama de especiación de sulfadiazina.....	12
Figura 5. Diagrama esquemático del proceso de adsorción.....	14
Figura 6. Estructura de una zeolita.....	17
Figura 7. Estructura de un carbón activado.....	18
Figura 8. Mapa de suelos andisoles del Ecuador.....	19
Figura 9. a) Estructura externa del alofán y b) estructura interna.....	20
Figura 10. Adopción de carga según el pH del medio.....	21
Figura 11. Punto isoeléctrico de alofán sintético y alofán natural.....	22
Figura 12. Mecanismo de desplazamiento en cromatografía de adsorción.....	24
Figura 13. Esquema síntesis de alofán.....	30
Figura 14. Esquema caracterización en Uv-vis de SA.....	31
Figura 15. Esquema cuantificación en Uv-vis de SA.....	33
Figura 16. Esquema medición FT-IR SA.....	34
Figura 17. Esquema caracterización en Uv-vis alofán.....	34
Figura 18. Medición FTIR alofán.....	35
Figura 19. Esquema columna de adsorción en lecho fijo.....	37
Figura 20. Espectro Uv-vis del alofán.....	41
Figura 21. Espectro IR del alofán.....	42
Figura 22. SEM de alofán liofilizado.....	43
Figura 23. SEM de alofán baño ultrasónico.....	44
Figura 24. Análisis de elementos presentes en el alofán sintético.....	45
Figura 25. Elementos presentes en el alofán sintético mostrados por espectroscopía dispersiva de rayos x.....	45
Figura 26. Espectro Uv-vis Sulfanilamida pH neutro.....	46
Figura 27. Resonancia de sulfanilamida en solución acuosa.....	47
Figura 28. Espectro Uv-vis pH básico.....	47
Figura 29. Resonancia de sulfanilamida en pH básico.....	48
Figura 30. Estructura quinoidal resultado de la neutralización de cargas en la sulfanilamida.....	48

Figura 31. Espectro Uv-vis pH ácido.....	49
Figura 32. a) Resonancia de sulfanilamida más estable en ácido b), c), d) resonancias menos estables.	49
Figura 33. Espectro IR sulfanilamida.	50
Figura 34. SEM de sulfanilamida.	51
Figura 35. Análisis de elementos presentes en la sulfanilamida.	51
Figura 36. Elementos presentes en la sulfanilamida mostrados por espectroscopía dispersiva de rayos x.	52
Figura 37. Curvas de calibración de sulfanilamida a) pH neutro, b) pH básico y c) pH ácido	54
Figura 38. Determinación del límite del rango lineal.	55
Figura 39. Relación dosis 0; 5; 10; 50; 80 y 100 mg alofán vs concentraciones de SA.	59
Figura 40. Relación dosis 0; 50; 80; 100; 500 y 1000 mg de alofán vs concentraciones de SA.....	62
Figura 41. Relación dosis 0; 10; 20; 50; 80; 100; 500 y 1000 mg alofán vs concentraciones de SA.	63
Figura 42. Espectro SA vs alofán vs experimento SA 20 mg L ⁻¹ + 100 y 1000 mg alofán.....	65
Figura 43. Relación dosis 0; 5; 10; 20; 40 y 100 mg alofán vs concentraciones de SA.	67
Figura 44. Espectro SA 8 mg L ⁻¹ vs experimento SA 8mg L ⁻¹ con 5; 40; 100 y 500 mg alofán.....	69
Figura 45. Relación dosis 0; 5; 10; 40; 50; 100; 250 y 1000 mg alofán vs concentraciones de SA.	71
Figura 46. Tiempo vs concentración de sulfanilamida.	75
Figura 47. Relación sulfanilamida 20 mg L ⁻¹ , sulfanilamida columna, agua, agua columna.	76
Figura 48. Tiempo vs concentración de sulfanilamida.	77
Figura 49. Tiempo vs concentración de sulfanilamida.	79
Figura 50. Gráfico de caja concentración de sulfanilamida vs dosis de alofán y capacidad de adsorción	83
Figura 51. Gráfico de caja pH vs capacidad de adsorción	84

Figura 52. Grupos funcionales del alofán a), b) y molécula de sulfanilamida c) en pH entre 2-7.	91
Figura 53. Posible interacción entre el grupo aluminol protonado y el grupo -SO ₂ NH ₂ de la molécula de SA.	91
Figura 54. Posible interacción entre el grupo aluminol desprotonado y el grupo -SO ₂ NH ₂ de la molécula de SA.	92
Figura 55. Proceso de ionización de la molécula de sulfanilamida en pH básico.	92
Figura 56. Formación de grupos AlO ⁻	92
Figura 57. Repulsión entre la molécula de SA y la superficie de alofán.	93
Figura 58. Posible interacción entre el grupo δ ⁺ NH ₂ de SA y el grupo AlO ⁻ de la superficie del alofán.	93
Figura 59. Posible interacción entre el grupo negativo -NHSO ₂ y el grupo AlOH de la superficie del alofán.	93
Figura 60. Posibles interacciones entre sulfanilamida y alofán a pH neutro y ácido.	94
Figura 61. Posibles interacciones entre sulfanilamida y alofán a pH básico.	95
Figura 62. Complejo metálico de aluminio sulfanilamida n= 6.	96
Figura 63. Complejos metálicos de aluminio sulfanilamida n= 4 diferente geometría.	97
Figura 64. Complejos metálicos de aluminio sulfanilamida n= 5.	97

INDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Capacidad de adsorción.....	36
Ecuación 2. Rendimiento de síntesis.....	40
Ecuación 3. Ecuación de regresión múltiple.	84

AGRADECIMIENTO

A mi Tutor Jorge Efrén Silva Yumi por sus conocimientos, su tiempo, paciencia, calidad humana por ser una guía fundamental en la realización práctica-teórica del presente Trabajo de Titulación, por creer en mí y aprender juntos cosas nuevas.

Por acogerme para el desarrollo del trabajo de investigación, autorizarme el uso de los equipos y compartir sus conocimientos un agradecimiento a la Facultad de Ciencias- Laboratorio de Investigación de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo y al Grupo de Investigación en Materiales Avanzados (GIMA).

Por orientarme y ayudarme en la realización del trabajo experimental, con su valioso conocimiento y experiencia en los procesos de análisis y caracterización

Al Doctor Mauricio Álvarez de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Por capacitarme en los procesos industriales

A la Ingeniera Lady Apolo.

A las entidades que me apoyaron con el análisis y capacitación, en general a CENCINAT de la ESPE, ESPOCH.

A todas las personas que colaboraron e influyeron de manera positiva a la culminación del presente trabajo.

DEDICATORIA

Dedico el presente trabajo a mi hijo Matías Enrique por ser el motor que me motiva a crecer y aprender para darle un mejor futuro, por su amor incondicional, por saber esperarme con una sonrisa luego de arduas horas de estudio y trabajo.

A mis padres Ing. Jorge Segovia y Lic. Elsa Tello por darme la oportunidad de estudiar y desarrollar mis capacidades para servir a la sociedad y a mi familia, por saber destinar su tiempo al cuidado de sus hijos, por acompañarme en el camino y ser mi soporte para sobrellevar todas las situaciones, por sus palabras de aliento y ánimo. A mis familiares, amigos por su comprensión, su apoyo, por entender el verdadero significado de la amistad, de empatía y por todas las experiencias compartidas.

UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO
FACULTAD DE INGENIERIA EN SISTEMAS, ELECTRÓNICA E
INDUSTRIAL
MAESTRIA EN QUÍMICA

TEMA:

Estudio cinético y termodinámico de la adsorción de sulfanilamida sobre alofán sintético.

AUTORA: Lissette Alejandra Segovia Tello

DIRECTOR: Doctor, Jorge Efrén Silva Yumi, PhD.

LINEA DE INVESTIGACIÓN

• Medio Ambiente

FECHA: 02-07-2021

RESUMEN EJECUTIVO

La presencia de compuestos emergentes principalmente de antibióticos en las aguas superficiales, subterráneas, potables y residuales es el resultado de una continua incorporación a través de distintas actividades antropogénicas, a la incapacidad del proceso de tratamiento en los sistemas de agua para consumo humano y a una inadecuada disposición final. La identificación de estos compuestos ha levantado preocupación ambiental por el riesgo potencial que ocasionan, debido a que los antibióticos por sus características fisicoquímicas son de difícil remoción por lo que se acumulan en su forma original o metabolitos, generando problemas de ecotoxicidad acuática, efectos negativos sobre la biota y en la salud humana. Una alternativa para la remoción de estos compuestos es la adsorción, el cual es un método rápido, económico, que no genera subproductos tóxicos, se lo realiza con materiales sólidos adsorbentes como alofán, zeolita, carbón activado, entre otros. En el presente trabajo se determinó la capacidad de adsorción de sulfanilamida sobre alofán sintético a través del método de adsorción por lotes y cromatografía en columna de lecho fijo, donde se realizaron correlaciones entre concentraciones de sulfanilamida, dosis de alofán y pH.

Las nanopartículas de alofán sintético con un diámetro medio de 40.35 nm, se obtuvieron a través del método de co-precipitación utilizando sales de silicato de sodio (Na_2SiO_3) y nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), la caracterización se realizó por espectroscopía UV-vis, IR y SEM. Los estudios de adsorción realizados por el sistema batch y cuantificados mediante espectroscopía UV-vis determinaron que a partir de 8 mg L^{-1} de sulfanilamida a pH 7 y 13 se da una adsorción máxima de 2.11% y 2.82% respectivamente, con 5 mg de alofán y a pH ligeramente ácido de 5.6 se da una adsorción máxima de 4.43% con 100 mg de alofán y por el método de columna de lecho fijo a pH 5.6 se generó una adsorción de 15% con 1000 mg de alofán.

Palabras clave: Adsorción, alofán, aluminosilicato, caracterización, cromatografía, espectroscopía UV-vis, nanopartículas, sistema batch, sulfanilamida, tratamiento de aguas.

UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO
FACULTAD DE INGENIERIA EN SISTEMAS, ELECTRÓNICA E
INDUSTRIAL
MAESTRIA EN QUÍMICA

THEME:

Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of sulfanilamide on synthetic allophane.

AUTHOR: Lissette Alejandra Segovia Tello

DIRECTOR: Doctor, Jorge Efrén Silva Yumi, PhD.

LINE OF RESEARCH

- Environment

DATE: 02-07-2021

EXECUTIVE ABSTRACT

The presence of emerging compounds, mainly antibiotics, in surface water, groundwater, drinking water and wastewater is the result of continuous incorporation through different anthropogenic activities, the inability of the treatment process in water systems for human consumption and inadequate final disposal. The identification of these compounds has raised environmental concern due to the potential risk they cause, since antibiotics, because of their physicochemical characteristics, are difficult to remove and therefore accumulate in their original form or metabolites, generating problems of aquatic ecotoxicity, negative effects on biota and human health. An alternative for the removal of these compounds is adsorption, which is a fast, economical method that does not generate toxic by-products and is carried out with solid adsorbent materials such as allophane, zeolite, activated carbon, among others. In the present work, the adsorption capacity of sulfanilamide on synthetic allophane was determined through the batch adsorption method and fixed-bed column chromatography, where correlations between sulfanilamide

concentrations, allophane doses and pH were performed. Synthetic allophane nanoparticles with an average diameter of 40.35 nm were obtained through the co-precipitation method using sodium silicate (Na_2SiO_3) and aluminum nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) salts, characterization was performed by UV-vis spectroscopy, IR and SEM. Adsorption studies performed by batch system and quantified by UV-vis spectroscopy determined that from 8 mg L⁻¹ of sulfanilamide at pH 7 and 13 a maximum adsorption of 2.11% and 2.82% respectively, with 5 mg of allophane and at slightly acidic pH 5.6 a maximum adsorption of 4.43% is given with 100 mg of allophane and by the fixed bed column method at pH 5.6 a 15% adsorption was generated with 1000 mg of allophane.

Keywords: Adsorption, allophane, aluminosilicate, batch system, characterization, chromatography, nanoparticles, sulfanilamide, UV-vis spectroscopy, water treatment.

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1 Introducción

La preocupación mundial por aumentar fuentes de agua apta para el consumo ha incentivado el estudio e investigación de los contaminantes emergentes (CE) los cuales son un grupo de sustancias de origen químico que se bioacumulan en los seres vivos y en los ecosistemas, generando toxicidad y efectos negativos sobre la salud y ambiente (C. Rubio et al., 2013; I. Rubio et al., 2015). Entre los contaminantes se encuentran productos de higiene personal, pesticidas, compuestos perfluorados, drogas o fármacos, surfactantes, entre otros (Mandaric et al., 2016; Robledo et al., 2017).

Anualmente, a nivel mundial se descarga en aguas superficiales alrededor de 300 millones de toneladas de contaminantes los cuales no son controlados y representan un riesgo potencial para la salud y el medio ambiente, su detección en los ríos y mares del mundo ha permitido identificarlos incluso después de procesos de tratamientos de agua (Arias & Escudero, 2011; Robledo et al., 2017).

Entre los CE más alarmantes se encuentran los antibióticos como las sulfanilamidas (SA), ya que son fármacos de elevado consumo y producción en medicina humana y veterinaria. Se han detectado estos antibióticos en aguas residuales y superficiales, su presencia se atribuye a que por sus propiedades físico-químicas no pueden ser asimilados ni degradados completamente, por lo que se eliminan de los organismos en su forma original o como metabolitos activos causando problemas de disrupción endócrina, resistencia antimicrobiana, toxicidad crónica y desarrollo de superbacterias (Arias & Escudero, 2011; Tejada et al., 2014).

Los tratamientos de aguas disponibles en las diferentes industrias, hospitales, procesadoras no disponen de métodos idóneos de remoción o eliminación de antibióticos porque estos fármacos son de difícil detección analítica y porque la

tecnología que permite su identificación es costosa y no se ha implementado dentro de las plantas de tratamiento. Por lo que es de suma importancia desarrollar e investigar nuevas alternativas económicas que permitan la eliminación de CE de las aguas y cuya detección incentive el control y regulación (Tejada et al., 2014).

Entre las opciones para la remoción de compuestos emergentes se destaca la aplicación de tratamientos terciarios de aguas a través del método de adsorción con adsorbentes sólidos como óxidos de hierro o aluminio, carbón activado, aluminosilicatos como zeolitas, alofán, entre otros (Arancibia-Miranda et al., 2015).

El alofán es un sólido con estructura de aluminosilicato cuya carga superficial es variable según el medio en el que se encuentre, gracias a esta propiedad se da la adsorción por interacción entre iones convirtiéndolo en un material adecuado para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos de muestras de agua (Silva-Yumi, Escudey, et al., 2018).

El presente proyecto de desarrollo tiene como fin determinar la capacidad de adsorción de sulfanilamida sobre alofán sintético, para lo cual una vez sintetizada y caracterizada la nanopartícula, se realizaron a nivel de laboratorio estudios de adsorción por lotes y por columna de lecho fijo. A través de estos métodos se establecieron relaciones entre las propiedades fisicoquímicas, pH, dosis de alofán, concentración de antibióticos. También se identificaron diferencias entre las técnicas empleadas para la adsorción y se establecieron posibles mecanismos de interacción.

1.2 Justificación

El agua es un recurso natural limitado que se ha venido deteriorando a lo largo de los años como consecuencia de las diversas actividades antropogénicas que han producido una constante introducción de compuestos emergentes potencialmente peligrosos como los antibióticos que generan toxicidad a la biota (Álvarez, 2014; Robledo et al., 2017).

Los antibióticos como las sulfanilamidas han sido detectados en las aguas superficiales, potables, residuales y subterráneas de diferentes países del mundo como China, España, Lisboa, Estados Unidos, Colombia y Perú (Bradley et al., 2018; Denguir et al., 2018; Gaffney et al., 2014; Hilario, 2018; Madera-Parra et al., 2018; T. Wang et al., 2019). Es importante resaltar que en América Latina no se han desarrollado normativas legales que controlen la emisión de compuestos emergentes, a diferencia del Continente Europeo que los han clasificado como sustancias peligrosas (Cartagena, 2011).

En Ecuador existen 421 plantas de tratamiento de aguas residuales ubicadas en varias zonas del país como en Quito, Cuenca, Ibarra y Jipijapa, de las cuales solo el 62% está en funcionamiento (AME-INEC, 2016). Estas plantas purifican las aguas para su posterior reutilización a través de procesos físicos, químicos y biológicos, destacándose los tratamientos por lodos activados, lagunas de estabilización y filtros percoladores (Leiva, 2019; Quinga, 2017). Sin embargo, se ha determinado que estos tratamientos no son suficientes para remover fármacos, es así que se ha identificado la presencia de antibióticos betaláctamicos y sulfanilamidas en los ríos Esmeraldas, San Pedro, Guayabamba, Pita y Machángara (Carrasco et al., 2017; Chicaiza & Ramos, 2018). Además están contaminadas con varios CE las aguas superficiales del río Guayas, Babahoyo, Daule, Estero Salado y en la provincia de Chimborazo los ríos Chambo, Chibunga y Guano (Central Ecuatoriana de Servicios Agrícolas, 2015; Silvahuilcapi et al., 2017). Es importante destacar que en las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales, las sulfonamidas pueden no ser eliminadas eficazmente debido a su carácter aniónico (Braschi et al., 2014).

En el presente proyecto se aplicará el método de adsorción, el cual es un fenómeno de superficie en donde un componente tiende a concentrarse en la interface de sustancias diferentes. Este método es de fácil operación, bajo costo, alta eficiencia y sin riesgo de toxicidad alta de subproductos (M. J. Ahmed & Hameed, 2018). La efectividad del método se ha comprobado en estudios de adsorción de cromo, cadmio, fluoruros, bario, cobalto, estroncio y zinc sobre alofán. Este método también se ha empleado en estudios de adsorción de antibióticos sobre otros aluminosilicatos como óxido de aluminio,

lodos, sílice y zeolitas. (M. J. Ahmed & Hameed, 2018; Baldermann et al., 2018; Ji et al., 2013; S. Kaufhold et al., 2010; Nugroho et al., 2016; Silva-Yumi, Veloz, et al., 2018; Su et al., 2016).

El alofán es un aluminosilicato que posee la capacidad de adsorber y se lo puede extraer de suelos de origen volcánico. Ecuador es un país rico en estos suelos, posee yacimientos de alofán principalmente en Santo Domingo de los Tsáchilas con una proporción del 50 hasta 80 % (Stephan Kaufhold et al., 2009). También se puede obtener este material en las islas Santa Cruz en Galápagos y en el páramo Quimsacocha en Cuenca (Taboada et al., 2016; Zúñiga et al., 2016). Los altos porcentajes de alofán en andosoles ecuatorianos suponen una fuente económica potencial de materiales adsorbentes que podría ser usado a gran escala. Sin embargo aún no se cuenta con una metodología estandarizada para extraerlos del suelo por lo que se lo obtiene a nivel de laboratorio (Silva-Yumi, Escudey, et al., 2018).

El proyecto se encuentra dentro del ámbito de medio ambiente y el aporte científico que se brinda es importante para futuras investigaciones que incorporen esta metodología en tratamientos para la remoción y eliminación de compuestos emergentes de aguas residuales utilizando nanopartículas adsorbentes, además esta metodología podrá ser aplicada a nivel local y nacional favoreciendo a la población ecuatoriana, porque su estudio y posterior implementación podría mitigar efectos negativos sobre la salud y el ambiente, a su vez se puede cambiar la matriz productiva a través de la inserción de este nuevo material, pues si los resultados son satisfactorios se podrá patentar los procesos e incursionar en el mercado, generando fuentes de empleo e ingresos económicos. El estudio permite contribuir con el Objetivo 3 del Plan Nacional de Desarrollo que consiste en "Garantizar los derechos de la naturaleza para las actuales y futuras generaciones" (Secretaría Nacional de Planificación y Desarrollo, 2017) y se ubica dentro de los Objetivos de Desarrollo Sostenible 6, 9, 11 y 12 (Objetivos de Desarrollo Sostenible, 2015).

El proyecto de desarrollo fue factible porque se contó con el equipo necesario en los laboratorios de la Facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

1.3 Objetivos

1.3.1 General

Estudiar los procesos cinéticos y termodinámicos de la adsorción de sulfanilamida sobre alofán sintético.

1.3.2 Específicos

- Obtener alofán sintético mediante el método de co-precipitación para ser utilizado en la adsorción de sulfanilamida.
- Determinar las condiciones óptimas de dosis, pH y tiempo para obtener una máxima capacidad de adsorción de sulfanilamida sobre alofán sintético.
- Realizar estudios de isotermas de adsorción por el método batch para determinar el efecto de la temperatura.
- Proponer un posible mecanismo de adsorción de sulfanilamida sobre alofán sintético.

CAPITULO II

ANTECEDENTES INVESTIGATIVOS

2.1 Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes son sustancias de origen natural o sintético que se encuentran presentes en varias clases de productos cosméticos, industriales, domésticos, farmacéuticos y agrícolas. Son considerados microcontaminantes porque se detectan en cantidades trazas en fuentes hídricas y causan efectos adversos a los ecosistemas y a la salud humana (Mandaric et al., 2016).

2.1.1 Clasificación

Los CE se clasifican de acuerdo con su función en familias, las mismas que están descritas en la Tabla 1.

Tabla 1. Contaminantes emergentes por familias

Fármacos	Pesticidas	Hormonas	Compuestos industriales	Productos de Higiene
Amoxicilina	Cianazina	17-beta-estradiol	Polibromodifeniléter	Triclosán
Sulfanilamida	Atrazina	Estrona	Bisfenol A	Butilparabeno
Diclofenaco	Dimenoata	Testosterona	Triatato	Propilparabeno
Ibuprofeno	Simazina	Oxandrolona	1,4-dioxano	Etilparabeno

Fuente: Varo et al. (2016).

Dentro de esta lista los compuestos emergentes que más llaman la atención son los fármacos principalmente los antibióticos utilizados en grandes cantidades para tratar enfermedades tanto humanas como veterinarias. Son una preocupación mundial porque se han detectado en diferentes cantidades en ríos, mares y en varios ecosistemas. Por lo que es necesario que exista un control adecuado tanto en el

consumo de antibióticos como en la eliminación hacia las fuentes de agua (Tejada et al., 2014).

Los antibióticos son compuestos químicos que presentan actividad biológica frente a varios microorganismos, la estructura de cada fármaco determina el proceso LADME (liberación, adsorción, metabolismo y excreción), es así que estos medicamentos no son asimilados en su totalidad, por lo que se eliminan como metabolitos activos o en su forma original por medio de las heces, respiración, orina y se pueden encontrar en desechos agrícolas, vertederos de industrias y centros hospitalarios. Estos metabolitos resultantes de la excreción se concentran en los suelos y a través de las lluvias son arrastrados a las aguas superficiales y también a subterráneas en donde generan efectos adversos sobre la biota (Tejada et al., 2014).

2.2 Sulfanilamida

Las sulfanilamidas ($C_6H_8N_2O_2S$) conocidas como 4-aminobenzenosulfonamida (SA) son compuestos orgánicos con actividad farmacológica antimicrobiana, diurética, antitumoral por lo que son usadas para tratar diversas enfermedades humanas y veterinarias además tienen una alta eficacia, varias presentaciones farmacéuticas y un bajo precio. Su estructura es similar al ácido p-aminobenzoico (PABA) (Figura 1) y es la base para la síntesis de los compuestos conocidos como sulfas, los cuales se forman al agregar sustituyentes al grupo amino ($-NH_2$) o al grupo sulfonamida ($-SO_2-NH-R$), presentan propiedades físico químicas especiales las mismas que están descritas en la Tabla 2 (Malgor, 2014; Petrović et al., 2017).

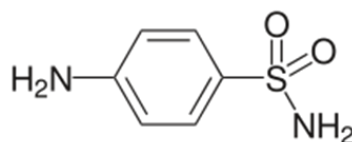


Figura 1. Estructura molecular Sulfanilamida.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de la sulfanilamida.

Propiedades	Valor
Peso molecular	172.21 g mol ⁻¹
Densidad (20°C)	1.54 g cm ⁻³
Punto de fusión	162.8 °C
Valor de pH	5.8 – 6.1
Solubilidad	5.37 g L ⁻¹

Fuente: Merck Millipore (2020).

El grupo amino (-NH₂) de la posición 4 es el encargado de la actividad antimicrobiana porque impide la formación de la enzima dihidropteroato,

importante para la síntesis de ácido fólico, a su vez si se adiciona sustituyentes a este grupo se forman compuestos con acciones terapéuticas variadas. La incorporación de grupos al radical sulfonilo cambia las propiedades farmacocinéticas (Bairán, 2017).

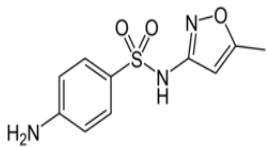
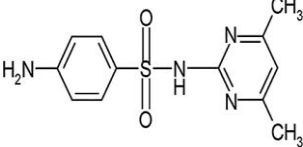
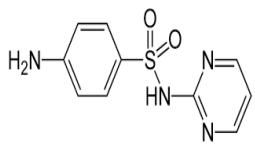
2.2.1 Clasificación de las sulfanilamidas

Las sulfanilamidas se clasifican por la duración de la actividad farmacológica en:

- Sulfas de acción corta como el sulfasoxisol que tiene una vida media de 7 h.
- Intermedias como la sulfadiazina y el sulfametoxazol con una vida media de hasta 24 h.
- Sulfas de acción prolongada como la sulfadimetoxina que tiene una vida media mayor a 24 h.

Estos antibióticos pueden administrarse por vía oral, tópica, oftálmica e intravenosa (Malgor, 2014). Las estructuras y propiedades químicas de los principales derivados de la sulfanilamida se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Estructuras químicas de las sulfanilamidas.

Propiedad	Sulfametoxazol	Sulfametazina	Sulfadiazina
Estructura			
Fórmula molecular	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S
Peso molecular	253.3 g mol ⁻¹	278.3 g mol ⁻¹	250.3 g mol ⁻¹
Solubilidad	281 mg L ⁻¹	150 mg L ⁻¹	130 mg L ⁻¹
pKa	pKa ₁ y pKa ₂ 1.97 y 6.16	pKa ₁ y pKa ₂ 2 y 6.99	pKa ₁ y pKa ₂ 2.01 y 6.99
Usos	Infecciones de vías urinarias, prostatitis.	Antibiótico de uso veterinario.	Prevenir infecciones por quemaduras.

Fuente: Adaptación de Serna (2020).

2.2.2 Especiación de las sulfanilamidas.

Las sulfanilamidas son compuestos de baja solubilidad que tienen dos pKa que proporcionan información sobre su especiación química. De tal manera según la Tabla 3 y los diagramas de las Figuras 2, 3 y 4, las sulfanilamidas a un pH < 3 se encuentran en mayor proporción en forma catiónica por la protonación del grupo amino, a pH entre 4 y 6.5 están en mayor cantidad en forma neutra y en menor cantidad en aniónica por lo que permiten establecer mecanismos de adsorción de tipo hidrofóbico (Braschi et al., 2014), y en un pH > 8 se presentan mayoritariamente en forma aniónica resultado de la desprotonación del nitrógeno amínico (Serna, 2020).

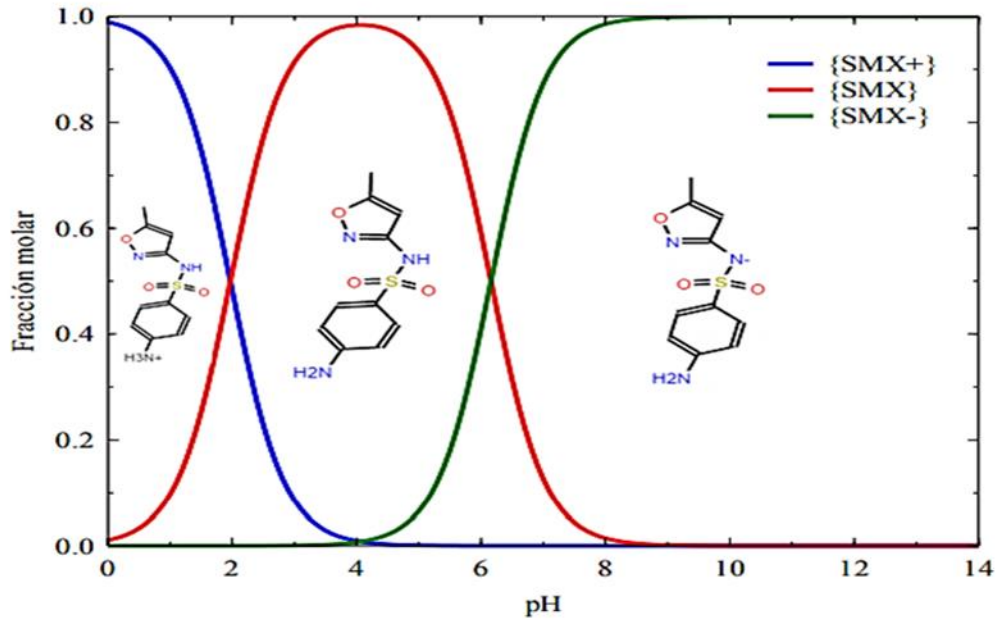


Figura 2. Diagrama de especiación sulfametoxazol

Fuente: Serna (2020).

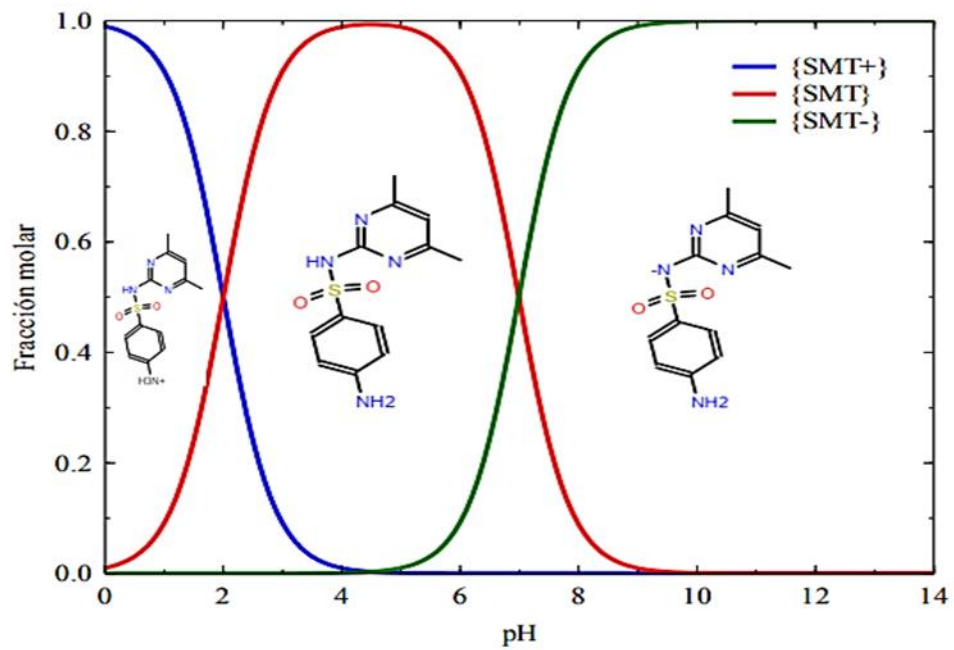


Figura 3. Diagrama de especiación de sulfametazina.

Fuente: Serna (2020).

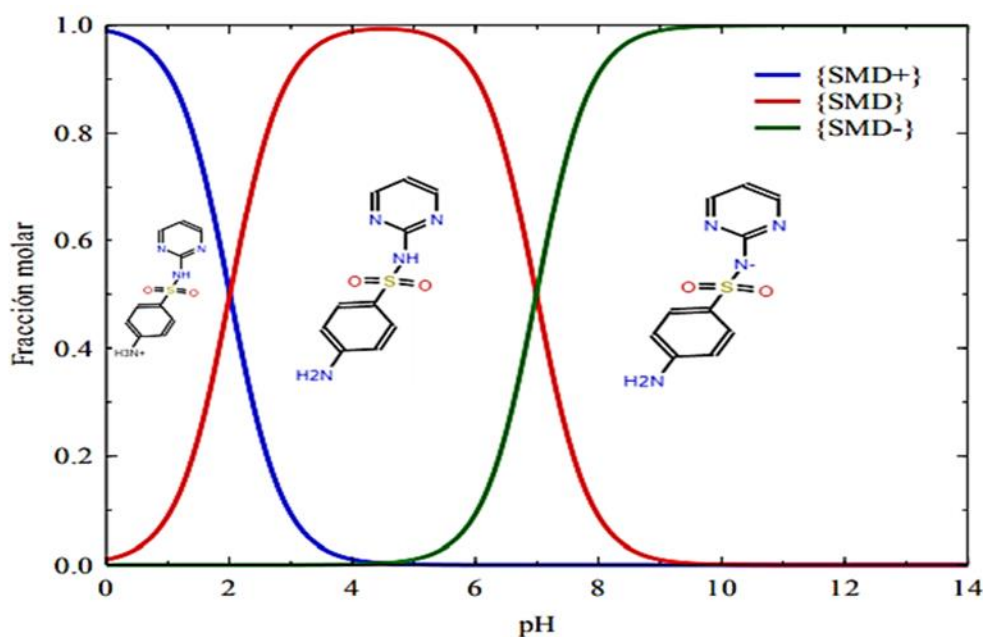


Figura 4. Diagrama de especiación de sulfadiazina.

Fuente: Serna (2020).

2.2.3 Farmacocinética

Las sulfanilamidas se absorben en un 70-100% por vía oral por medio del estómago, intestino delgado, piel y sistema respiratorio. Una vez que entra en contacto con la sangre, se enlazan a las proteínas del plasma de un 20 hasta el 90%. La metabolización es parcial en el hígado por lo que se elimina en la orina, luego de 24 h, alrededor de un 45-70% de sulfanilamidas (Doretto & Rath, 2013).

En la excreción se elimina de un 15-25% el antibiótico intacto y se desecha un 43% de metabolitos como la N4-acetil sulfonamida que es un subproducto tóxico; además generan entre un 9-15% de metabolitos como el N1-glucurónido que puede transformarse al fármaco inicial en condiciones ambientales adecuadas (Jeliński et al., 2019).

Estos metabolitos no pueden ser eliminados por las plantas de tratamientos por lo que pasan a través de procesos de sorción, desorción y lixiviación a las aguas subterráneas, superficiales y residuales (Du et al., 2020; Jeliński et al., 2019).

2.2.4 Vías de incorporación de Sulfanilamida al ambiente

Las sulfanilamidas tienen la capacidad de incorporarse a los sistemas de agua a partir de cinco fuentes a) fugas y desagües de aguas residuales de los hogares, industrias farmacéuticas u hospitales, b) infiltración de los suelos usados para la agricultura que han sido abonadas con estiércol, c) desembocadura de desechos del sector pecuario principalmente de acuicultura y animales domésticos, e) escorrentía de agua superficial y f) descargas emanadas de rellenos sanitarios (Camacho et al., 2017).

2.2.5 Toxicidad

Las sulfanilamidas presentes en los sistemas hídricos incluso en bajas concentraciones son una amenaza para los ecosistemas y el ser humano porque en los organismos vivos generan reacciones de hipersensibilidad alérgica, hipotiroidismo, cáncer, problemas hormonales y alteraciones hematopoyéticas. Según estudios los organismos acuáticos son los más afectados presentando problemas metabólicos, alteraciones en la fertilidad, crecimiento y procesos de feminización (T. Wang et al., 2019). Por ejemplo el sulfametoxazol tiene un efecto ecotoxicológico letal (LC50) a la concentración de 26.8 $\mu\text{g L}^{-1}$, una concentración efectiva (EC50) de 35 mg L^{-1} y una concentración de efecto nulo (PNEC) 0.59 $\mu\text{g L}^{-1}$ que determina la toxicidad crónica (Jeliński et al., 2019).

2.2.6 Identificación de sulfanilamida

Las sulfanilamidas se pueden determinar a través de varios métodos a partir de muestras de agua y preparados farmacéuticos, entre los cuales se encuentran técnicas electroquímicas, térmicas, cromatografía, quimioluminiscencia, titulaciones e inyección de flujo (S. Ahmed et al., 2017; Darweesh, 2017). No obstante, estos métodos tienen desventajas como tiempos de análisis largos, elevado costo, pretratamientos de muestras complejos, baja selectividad y sensibilidad por lo que son inapropiados para ensayos de rutina (Ferraz et al., 2018).

La sulfanilamida por ser un benceno sulfonamida tiene la capacidad de mostrar cambios en el patrón de absorción de luz al ser irradiado por rayos UV, esto es gracias a la presencia de los grupos amina y azufre por lo que puede ser identificada a través de espectroscopía UV-vis (S. Ahmed et al., 2017).

2.3 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que se produce cuando el adsorbato o las moléculas de un componente del sistema de fases se concentra e ingresa a los nanoporos del componente sólido o adsorbente a través de fuerzas electrostáticas de Van der Waals liberando energía (Figura 5). Este método es utilizado para la remoción de contaminantes presentes en el agua y su aplicación es en base al ion que se pretende separar. Es una técnica económica y amigable con el ambiente porque tiene una cinética rápida y se puede regenerar el adsorbente. Entre los materiales sólidos con capacidad de adsorción comprobada se encuentran carbón activado, zeolitas, arena, alófanos, entre otros (D. I. Caviedes et al., 2015).

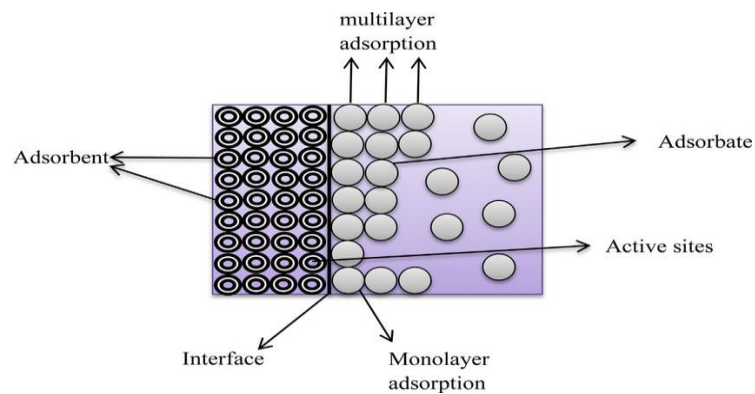


Figura 5. Diagrama esquemático del proceso de adsorción.

Fuente: Soliman & Moustafa (2020).

El fenómeno de adsorción puede ocurrir entre diferentes interfaces como sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas, y su efectividad depende de ciertos factores los cuales están descritos en la Tabla 4 (Vega, 2010).

Tabla 4. Factores que influyen en el proceso de adsorción.

pH	Naturaleza iónica	Dosis
Determina la especie química del adsorbato que es diferente en pH ácido, básico o neutro.	La carga iónica del adsorbato está en función del pH y es la que permite la adsorción.	Entre mayor dosis de adsorbente mayor adsorción.
Área superficial específica	Tamaño de partícula	Estructura del adsorbente
Mayor es la capacidad de adsorción entre mayor es la superficie de contacto del adsorbente.	Entre menor es el tamaño de las partículas del adsorbente mayor es la superficie de contacto y mayor es la adsorción.	Los grupos funcionales, poros y cristalinidad influyen en la adsorción.
Estructura del adsorbato	Fuerza iónica	Otras especies
Determina las resonancias, impedimentos estéricos y la adsorción específica con grupos funcionales.	Entre mayor fuerza iónica existe menor es la adsorción.	La disposición de adsorbatos diferentes afecta la velocidad de reacción global.
Solubilidad	Temperatura	Porosidad del adsorbente
Entre más soluble es el adsorbato menor es la adsorción porque forman enlaces muy fuertes.	Aumenta la adsorción si se disminuye la temperatura. Si aumenta la temperatura se incrementa la difusión del adsorbato a los sitios activos.	La cinética de adsorción está influenciada por el tamaño, número y forma de los poros.

Fuente: Adaptación Silva-Yumi (2016).

2.3.1 Tipos de adsorción

- **Adsorción física**

La adsorción física o fisisorción es un proceso reversible que se da a través de fuerzas de Van der Waals, aquí la molécula adsorbida se desplaza abiertamente sobre la interface sólida del material adsorbente es decir no se queda fija en un lugar específico de tal manera que forma multicapas y conserva la identidad del sólido adsorbente (Garza & Martínez, 2013).

- **Adsorción química**

La adsorción química conocida como quimisorción es en la mayoría de los casos un proceso irreversible que se genera a través de fuerzas intensas, en donde las moléculas que han sido adsorbidas se anclan a un sitio específico formando una monocapa en la superficie interfacial hasta consumir toda la capacidad de adsorción del sólido adsorbente (Garza & Martínez, 2013).

2.3.2 Tipos de Adsorbentes

Los materiales adsorbentes son compuestos sólidos de origen orgánico o inorgánico que poseen en su interior una red de canales o poros con diferentes dimensiones según las cuales se han clasificado en microporos con un tamaño menor a 2 nm, macroporos con un tamaño mayor a 50 nm y en mesoporos con un tamaño entre 2-50 nm, dentro de cada poro se encuentran los sitios activos que producen las interacciones entre el material adsorbente y las moléculas del adsorbato (Silvestre Albero et al., 2014).

Las características que debe presentar un material sólido para ser un buen adsorbente son tener una gran superficie específica, alta porosidad, un tamaño de partícula pequeño, presencia de grupos funcionales en la superficie, alta densidad, selectividad y una velocidad de adsorción rápida. Estos parámetros permiten el uso de estos materiales en el tratamiento de aguas para remover contaminantes extraños y tóxicos, entre los materiales adsorbentes que cumplen estas condiciones se encuentran las zeolitas, carbón activado, alofán, entre otros (Iyoda et al., 2012; Valladares-Cisneros et al., 2017).

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de estructura abierta microporosa que poseen una gran superficie, capacidad de intercambio catiónico, estabilidad hidrotérmica y alta capacidad de adsorción (Braschi et al., 2014). Estos materiales están conformados por estructuras tetraédricas TO_4 (donde T representa Al, Si, O, P) que se

disponen de diferentes maneras dando lugar a varios tamaños de poros de zeolitas (Figura 6). Las zeolitas tienen cargas negativas que son capaces de interactuar con cationes, para lo cual dejan libres los espacios entre ventanas al eliminar especies como H_2O por lo que pueden encapsular grupos funcionales (Li et al., 2017).

Las zeolitas dispuestas a pequeña escala tienen una cinética de adsorción rápida y gastan menor cantidad de energía. No obstante, al ser materiales hidrófilos se unen con moléculas de agua o se sobresaturan con la humedad formando interacciones específicas y perdiendo la capacidad de adsorber las moléculas del adsorbato, esto también causa inconvenientes en la desorción (Silvestre Albero et al., 2014).

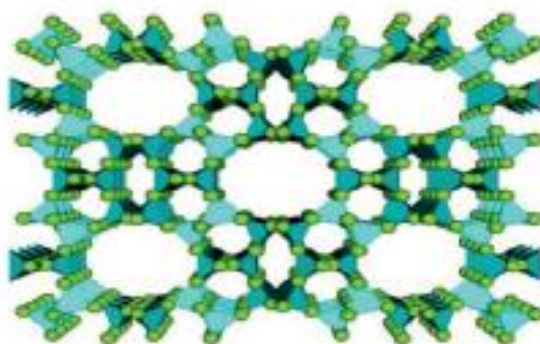


Figura 6. Estructura de una zeolita.

Fuente: Silvestre Albero et al. (2014)

El carbón activado está compuesto por una serie de micro-dominios de grafitos dispuestos en forma de poros y canales desorganizados que se producen a través de tratamientos físicos y químicos, así como también por reacciones de pirólisis con la resina que es un precursor de carbón. El carbón activado presenta varias cualidades como una amplia área de contacto específica, resistencia a presiones alta, es hidrófobo, también por su estructura se pueden modelar las capacidades adsorbentes al modificar la selectividad por ello se lo utiliza para procesos de adsorción de mezclas gaseosas y líquidas. La estructura se encuentra descrita en la Figura 7 (Silvestre Albero et al., 2014).

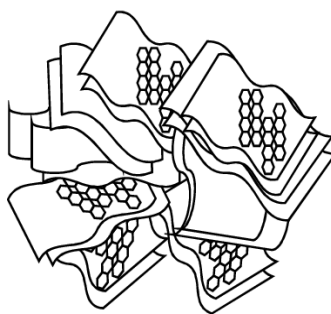


Figura 7. Estructura de un carbón activado.

Fuente: Silvestre Albero et al. (2014)

2.4 Alofán

Los alofanos son aluminosilicatos de tamaño nanométrico diferentes a los filosilicatos, se encuentran hidratados y son poco cristalinos, la carga superficial se puede ver modificada por el pH del medio, lo que influye en las interacciones con aniones, cationes o moléculas neutras y por ende en la capacidad de adsorción (Silva-Yumi, Veloz, et al., 2018).

El alofán se encuentra naturalmente en los suelos andosólicos o suelos negros que se forman a partir de los depósitos de ceniza volcánica, lava, material piroplástico proveniente de las erupciones volcánicas. Estos suelos tienen un elevado contenido de minerales con bajo ordenamiento como imogolitas y alofanos o de minerales con complejos de aluminio, se caracterizan por tener una baja densidad aparente menor a 0.90 g cm^{-3} (Ministerio de Agricultura y Ganadería Ecuador, 2017).

En Ecuador los suelos andosólicos cubren una superficie de 3819796 ha, es decir constituye el 30% del territorio nacional. Se encuentran ubicados en los relieves del cono tabular de la llanura costera y en la cordillera occidental (Figura 8) (Ministerio de Agricultura y Ganadería Ecuador, 2017; Silva-Yumi, Veloz, et al., 2018).

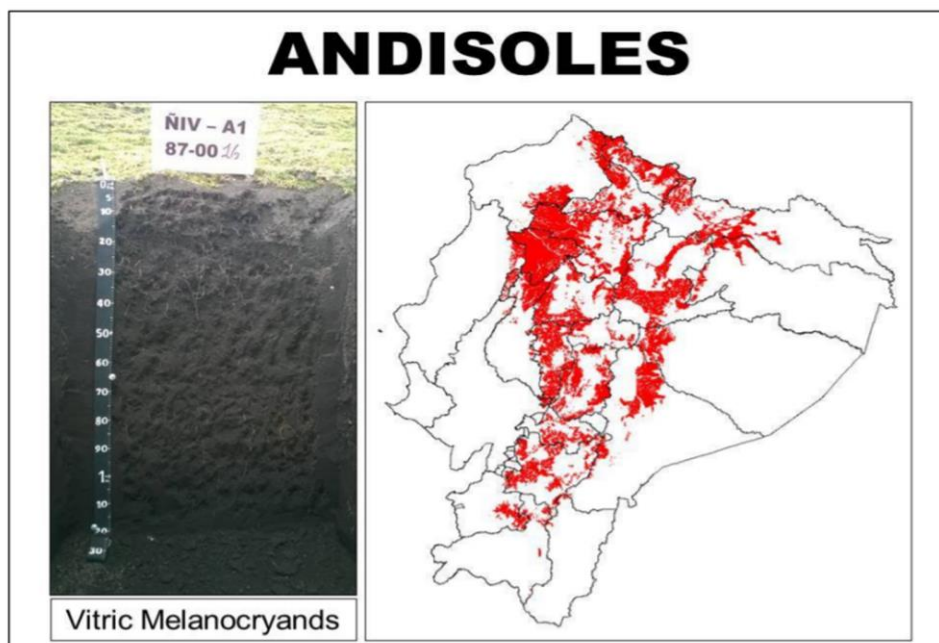


Figura 8. Mapa de suelos andisoles del Ecuador.

Fuente: Ministerio de Agricultura y Ganadería Ecuador (2017)

2.4.1 Formación del alofán

El alofán es un sólido que se forma por la reacción entre aluminio y silicio, elementos que surgen a pH 5 de la meteorización del vidrio volcánico. La formación de alofán se da principalmente en los suelos donde hay alta precipitación, con bajo contenido de materia orgánica en donde existe aluminio en forma libre (Baldermann et al., 2018; Silva-Yumi et al., 2021).

En la actualidad en Ecuador no se ha desarrollado una técnica idónea de extracción y purificación de nanopartículas de alofán a partir de suelos andosoles, por lo que pueden ser sintetizados a nivel de laboratorios principalmente por dos métodos: co-precipitación y método de sol-gel (Silva-Yumi et al., 2021).

El método de co-precipitación permite sintetizar partículas finas al hacer reaccionar en un medio líquido dos sales previamente disueltas, las cuales al saturarse forman un precipitado a través de procesos de nucleación. Luego se agregan a través de difusión

a la superficie de los núcleos especies químicas produciendo el crecimiento y la formación de la fase sólida. (Jurado et al., 2007).

El método sol gel consiste en sintetizar nanopartículas a partir de precursores tipo alcóxidos metálicos o sales en donde a través de procesos de polimerización e hidrólisis a baja temperatura se forman sólidos mixtos (C. L. M. Rojas, 2012).

2.4.2 Características del alofán

Las partículas del alofán son esferas huecas porosas cuya pared perforada tiene un grosor de 0.6-1.9 nm, tiene un diámetro externo de 3.5-5 nm y una superficie específica alta de $\sim 900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, además la pared externa presenta una estructura octaédrica compuesta de aluminio y la interna una estructura tetraédrica de silicio (Figura 9) (Iyoda et al., 2012; Silva-Yumi et al., 2021).

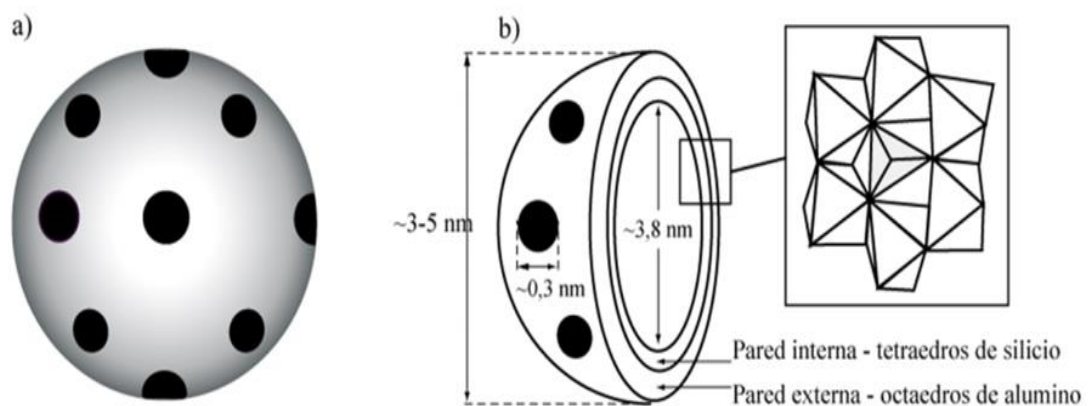


Figura 9. a) Estructura externa del alofán y b) estructura interna.

Fuente: Silva-Yumi et al. (2021).

Químicamente la partícula de alofán puede ser expresada como $1-2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$ porque está formada por Al y Si en diferentes proporciones $\text{Al/Si} = 2$ o $\text{Al/Si} = 1$. En la pared interna presenta grupos silanol (Si-OH) y en la externa grupos aluminol (Al-OH) responsables del cambio de carga según el pH del medio. Este proceso de adopción de cargas lo muestra la Figura 10 (Silva-Yumi et al., 2021).

Finalmente, los grupos presentes en el alofán tienen la capacidad de formar complejos de esfera interna con los grupos carboxílicos de los compuestos orgánicos (Yuan & Wada, 2012).

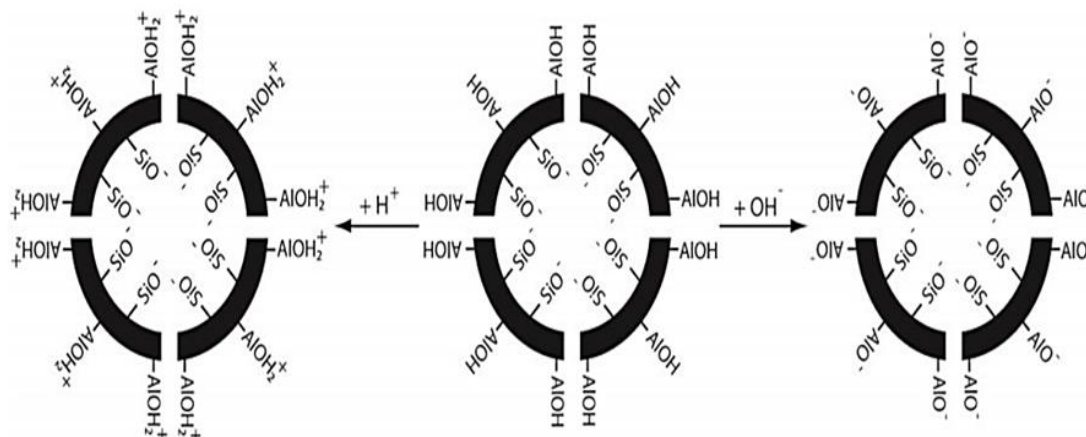


Figura 10. Adopción de carga según el pH del medio.

Fuente: Silva-Yumi et al. (2021).

2.4.3 Carga superficial

El punto isoeléctrico (PIE) en los aluminosilicatos es igual al valor de pH en el cual la carga neta es nula o cero, es decir a ese valor los grupos funcionales del alofán no interfieren con el pH de la solución. Este parámetro es importante en los estudios de adsorción de materiales pues la carga superficial será la encargada de atraer o repeler especies cargadas a la superficie del adsorbente (B. Zhu et al., 2015).

De acuerdo con estudios realizados por Silva-Yumi (2016) el alofán sintético presenta el punto isoeléctrico a un pH 5.6 (Figura 11).

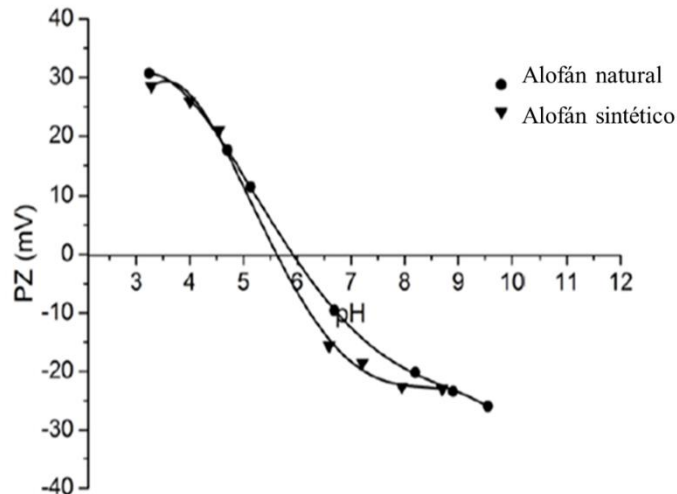


Figura 11. Punto isoeléctrico de alofán sintético y alofán natural.

Fuente: Silva-Yumi (2016)

2.5 Adsorción en el agua

La adsorción en agua es considerado como un método de tratamiento terciario de refino que puede ser usado al final de los tratamientos convencionales porque además de eliminar contaminantes de medios acuosos como metales, colorantes, fármacos; es una tecnología de bajo costo, alta eficiencia y fácil de aplicar (N. G. Rojas et al., 2012; Valladares-Cisneros et al., 2017).

Por lo general, para que se produzca la adsorción en agua se elige un material natural o sintético seco el cual se pone en contacto con el analito en solución acuosa. Este procedimiento se puede realizar por estudio en lotes o por columna de adsorción de lecho fijo (N. G. Rojas et al., 2012).

2.5.1 Adsorción por lotes.

Este método es usado para remover analitos que se encuentran presentes en cantidades trazas en las soluciones acuosas como los CE de la industria farmacéutica. En este estudio se requiere una relación de equilibrio que se alcanza cuando la cinética de adsorción y desorción es la misma, es decir, que la cantidad de moléculas del adsorbato

que entra e interacciona con la superficie del adsorbente es igual a la cantidad de moléculas que salen de la superficie (Moyano, 2016; N. G. Rojas et al., 2012).

La cantidad de adsorbente se establece de acuerdo a la capacidad de éste para captar, retener y adsorber. De forma general, la cantidad de antibiótico adsorbido se determina a través de un balance de concentraciones del analito en estudio, de tal manera todo lo que se reduce de la solución debe estar en el adsorbente (Moyano, 2016).

2.5.2 Columnas de adsorción de lecho fijo.

La cromatografía de adsorción es una técnica instrumental en donde la separación se produce entre una fase móvil líquida (solución con el analito) y una fase estacionaria (adsorbente). La fase móvil desciende de forma continua a través de un lecho previamente empacado y su eficiencia depende de dos aspectos a) del grado de solubilidad del soluto y b) de la transferencia de masa para alcanzar el equilibrio entre la solución y la fase estacionaria (Flores, 2017; Valladares-Cisneros et al., 2017).

La adsorción a través de este método se da por una competencia entre la fase móvil, el soluto, solvente y sitios activos de la superficie de la fase estacionaria. De tal manera cuando pasa el disolvente a través de la fase estacionaria durante el empaquetamiento se forma una monocapa denominada fase adsorbida. Cuando la fase móvil que contiene el soluto pasa a través de la columna se da un proceso de competencia con los sitios activos ocupados por la monocapa formada por el disolvente en la fase estacionaria es así que se establecen equilibrios de adsorción y desorción los cuales están influenciados principalmente por número de sitios activos de la fase estacionaria, fuerza electrostática y relación entre fases (Figura 12) (Museo Nacional de Ciencias Naturales, 2018).

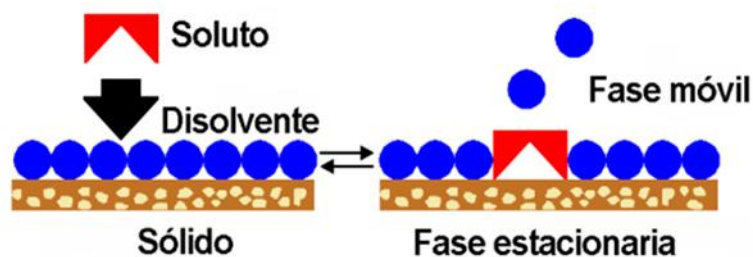


Figura 12. Mecanismo de desplazamiento en cromatografía de adsorción.

Fuente: Museo Nacional de Ciencias Naturales (2018).

2.6 Normativa

Los Estados Unidos de Norteamérica y la Unión Europea son un ejemplo de países comprometidos con la prevención y disminución de vertimientos de compuestos emergentes en los recursos hídricos. De esta manera en los Estados Unidos de Norteamérica se han implementado varias políticas regulatorias sobre productos farmacéuticos que están descritos en la Ley de Agua Limpia, Ley de Control de Sustancias Tóxicas, Ley Federal de Alimentos, Medicamentos y Cosméticos, y la Política Nacional de Medio Ambiente de 1969 (NEPA por sus siglas en inglés), las cuales están bajo la regencia y supervisión de la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU (EPA por sus siglas en inglés), la Administración de medicamentos y alimentos (FDA por sus siglas en inglés) y por el Consejo de la Casa Blanca de Política y Calidad Ambiental (D. Caviedes et al., 2017; Robledo et al., 2017).

Las políticas de la Unión Europea se relacionan con la prevención y precaución de la presencia de productos farmacéuticos, es así que a través de la Directiva Marco del Agua elaboraron un listado de 33 sustancias altamente peligrosas las mismas que están expuestas en la Decisión 2455/2001/EC. Además, cada estado tiene libertad de designar valores límites para CE que no se encuentran dentro del listado y que constituyen un riesgo para el ambiente y la salud, los estudios para la evaluación del riesgo-beneficio de un producto farmacéutico se basa en la Directiva 2004/27/CE (D. Caviedes et al., 2017; Unión Europea, 2004).

En Sudamérica, se destaca que Colombia ha tomado la iniciativa para la regulación de los compuestos emergentes. En su legislación hace referencia al proceso de prevención y gestión durante el ciclo comercial y productivo de fármacos o medicamentos vencidos y está descrito en la Resolución 1164 de 2002 que habla sobre la disposición de residuos hospitalarios y en la Resolución 371 de 2009 remitida por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial (MAVDT). Esta legislación busca disminuir los vertimientos de compuestos emergentes y de acuerdo con el Título 6 de la Parte 2 del Libro 2 del Decreto Único 1077 del 2015, Sector Vivienda, Ciudad y Territorio clasifican a los productos farmacéuticos como residuos peligrosos (D. Caviedes et al., 2017).

En Ecuador existe la normativa ambiental TULSMA, Libro VI, Anexo 1, 31/03/2003, Decreto Ejecutivo N° 3516, publicado en el Registro Oficial 387 del 04 de noviembre del 2015; el cual regula la calidad del agua superficial, subterránea, residual y en él se describe los límites permisibles de descargas de contaminantes, así como los métodos y procedimientos para su identificación. Sin embargo, en el país no existe ninguna ley que regule las concentraciones de contaminantes emergentes como los antibióticos en las fuentes hídricas (Chicaiza & Ramos, 2018; Moyano, 2016).

En base a estos datos en Ecuador se están llevando a cabo investigaciones de detección de contaminantes emergentes para alertar su presencia y despertar el interés de las instituciones rectoras de calidad del agua para que establezcan e incorporen concentraciones límites (Leiva, 2019; Quinga, 2017).

CAPITULO III

METODOLOGÍA

En este capítulo se describirá los materiales, equipos, métodos de síntesis, caracterización, experimentos de adsorción, análisis estadísticos.

3.1 Ubicación

Esta investigación se realizó en el Laboratorio de Investigación, ubicado en la Facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (ESPOCH), situada a 2754 m s. n. m, a una temperatura promedio de 14°C-23°C, presión atmosférica 540 mm Hg y humedad relativa de 30-40%.

3.2 Tipo de investigación

El proyecto de investigación tiene un enfoque cuantitativo pues se determina capacidades de adsorción, pH, concentraciones y también se caracteriza el nanomaterial y antibiótico. Además, es una investigación de tipo correlacional ya que se determina la relación entre cada uno de los parámetros mencionados, y se compara los resultados de la caracterización con los espectros reportados por varios autores.

3.2.1 Tipo de variables

- **Variables independientes**
 - pH
 - Dosis de alofán
 - Concentración de soluciones de SA

- **Variable dependiente o variable respuesta**
 - Capacidad de adsorción del alofán sintético.

3.3 Prueba de Hipótesis

3.3.1 Hipótesis nula (H_0)

El alofán sintético tiene la capacidad de adsorber sulfanilamida a través de sus grupos funcionales y cargas superficiales.

3.3.2 Hipótesis alternativa (H_A)

El alofán sintético No tiene la capacidad de adsorber sulfanilamida a través de sus grupos funcionales y cargas superficiales.

3.4 Equipos y Materiales

Materiales

- Piseta
- Probetas
- Espátula
- Kitasato
- Magneto
- Jarra de teflón
- Pinzas metálicas
- Soporte metálico
- Varilla de agitación
- Corcho de caucho
- Embudo de separación
- Vasos de precipitación
- Balones de aforo
- Tubos falcon 25 mL
- Bandejas de aluminio

- Perlas de vidrio 7 mm, Glassco
- Recipientes plásticos 250 y 1000 mL
- Filtro PVDF-L 0.45 micras, 25 mm, Thermo Scientific Choice
- Jeringuilla de vidrio de 5 ML, Micromate Interchangeable Syringes

Reactivos

- Alopán sintético
- Difenilamina ($C_{12}H_{11}N$)
- Agua destilada (H_2O) Alcolimex
- Ácido Clorhídrico 37.1%, Merck
- Hidróxido de sodio ($NaOH$) > 97%, Fisher
- Sulfanilamida ($C_6H_8N_2O_2S$) \geq 99%, Sigma Aldrich.
- Ortosilicato de sodio (Na_2SiO_3) extra puro, Merck
- Nitrato de aluminio noahidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$) > 99%, Merck

Instrumento

- Bomba al vacío
- pHmetro BT-675 Boeco
- Baño ultrasónico GE505 Daigger
- Liofilizador capacidad 5 Kg 110 V
- Espectrómetro FT-IR-4100 JASCO
- Detector EDS Bruker X-Flash 6|30
- Centrifuga Digtor 21 C 110 V Orto Alresa
- Baño ultrasónico Sonica 3200L ETH Soltec
- Balanza analítica EX224 Ohaus corporation
- Incubadora agitadora de sobremesa Orbicult Esco
- Agitador magnético 500 Watt model Sonica Sweep System
- Espectrofotómetro UV-Vis Evolution 220 Thermo Scientific

3.5 Metodología

3.5.1 Síntesis de Alofán

Procedimiento

El alofán se sintetizó por el método de co-precipitación descrito por Silva-Yumi (2016) para obtener alofán con características similares al alofán natural. Para lo cual bajo agitación constante se colocó 100 mL de ortosilicato de sodio (Na_2SiO_3) 1.3 M en 200 mL de agua destilada hasta alcanzar un pH 12, luego se colocó simultáneamente a la solución 74.1 mL de nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) 0.9 M y 65 mL de hidróxido de sodio (NaOH) 2 M hasta pH 5, la variación de pH se controló con NaOH 0.1 M; esta mezcla se agitó durante 45-60 min a una velocidad de 400 r.p.m. Posteriormente, se colocó en los tubos de plástico falcon 35 mL de la mezcla y se centrifugó por 15 min a una velocidad de 1500 r.p.m, el sobrenadante se desechó y se conservó el precipitado.

Para identificar la presencia de NO_3^- en el sobrenadante se realizó la prueba de nitrato, colocando unas gotas del reactivo de difenilamina. A continuación, se eliminó este compuesto del precipitado a través de tres lavados, el proceso consistió en completar con agua destilada el volumen eliminado anteriormente (35 mL), mezclar, sonicar por 10 min y centrifugar (Figura 13).

Al final se obtuvo una porción gelatinosa blanca que corresponde al alofán, en este estado las nanopartículas se encontraban hidratadas por lo que para realizar la caracterización y los estudios de adsorción se sometió a un proceso de liofilización.

Para la liofilización se colocaron 150 g de muestra en bandejas y se congeló, luego se introdujo en el liofilizador por un tiempo aproximado de 9 horas. Como producto se obtuvo nanopartículas de alofán en forma de polvo de color blanco y de textura suave.

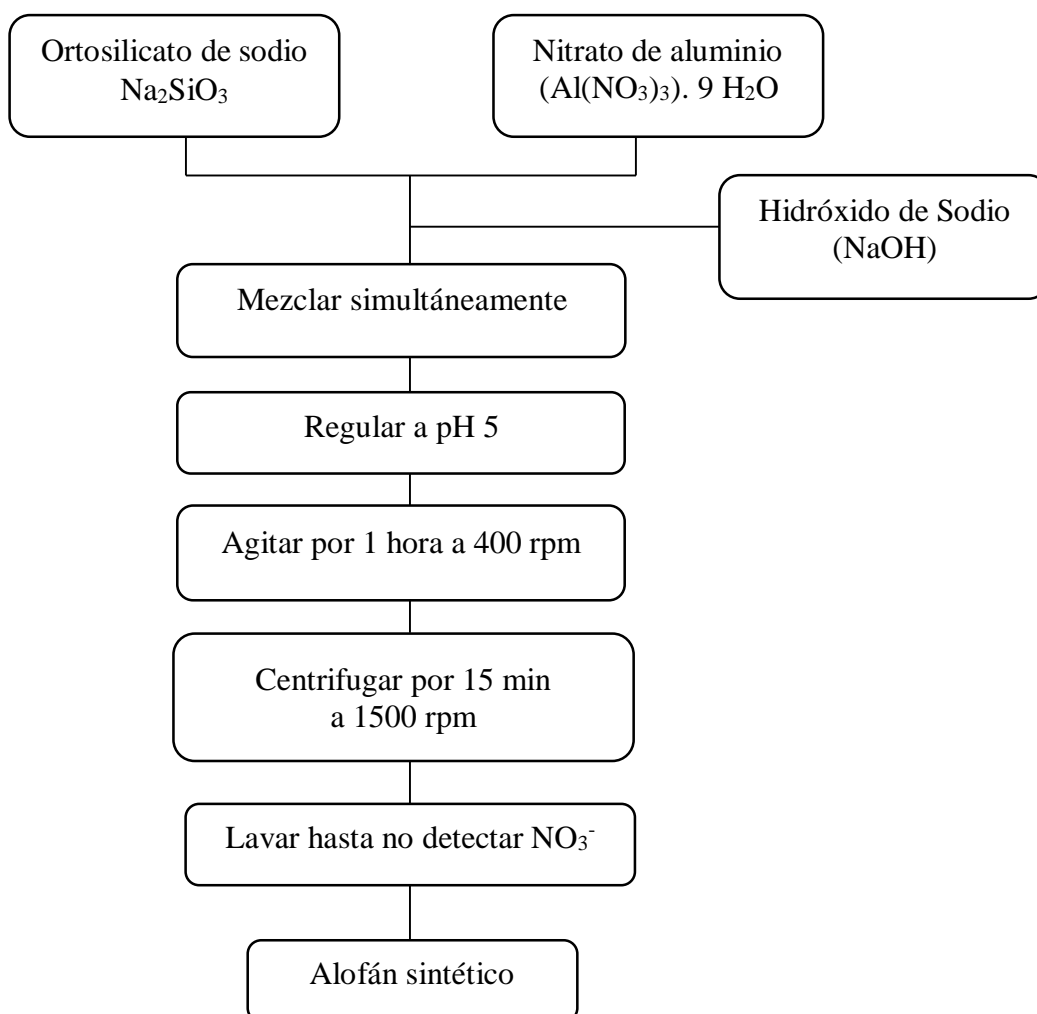


Figura 13. Esquema síntesis de alofán.

3.5.2 Caracterización de compuestos orgánicos y nanomateriales.

Las diferentes técnicas de caracterización de materiales tales como la espectroscopía UV-vis, la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica con detector EDS (SEM-EDS) son instrumentos valiosos para el estudio de la composición y estructura de materiales naturales y artificiales por lo que se lo utiliza para el análisis de compuestos orgánicos y nanomateriales. La información generada puede ser cuantitativa o cualitativa y está en función de las propiedades físico-químicas (Prüßner et al., 2001).

3.5.2.1 Técnicas para la caracterización y cuantificación de sulfanilamida.

- **Espectroscopía de absorción UV-VIS**

La espectroscopía UV- Vis es una técnica analítica que se basa en la interacción electromagnética de la radiación con las moléculas de la materia, es así que la cantidad de luz absorbida está en función de la concentración, es un método simple, exacto, preciso y económico con respecto a otros métodos. De acuerdo con varios estudios este método puede ser implementado para análisis de rutina de muestras que contengan compuestos emergentes como fármacos y para estudios de la capacidad de adsorción de materiales adsorbentes como óxidos de grafeno y metálicos, carbón activado y sólidos mesoporosos (B. Wang et al., 2020; Yang & Yu, 2020).

Caracterización: se preparó una solución diluida colocando 10 mg de sulfanilamida que tiene una pureza $\geq 99\%$ en 2 mL de agua destilada y se realizó un barrido en el Espectrofotómetro UV-Vis Evolution 220 Thermo Scientific dentro de las longitudes de onda 190-400 nm para obtener el espectro y la longitud de onda característica (Figura 14).

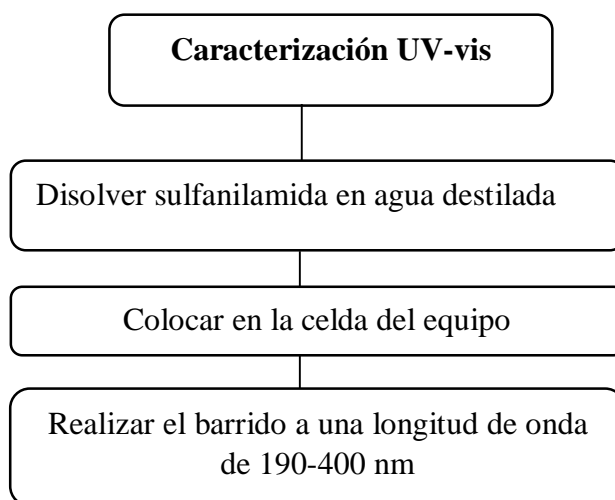


Figura 14. Esquema caracterización en Uv-vis de SA.

Cuantificación: para construir las curvas de calibración para la cuantificación del antibiótico se tomó como referencia los ensayos realizados por Bajpai et al. (2000), Ji et al. (2013), Tade et al. (2018) y Zuo et al. (2020).

- Preparación de solución madre estándar: se disolvió 0.1g de sulfanilamida con pureza $\geq 99\%$ en 100mL de agua destilada y se sonicó por 5 min (Tade et al., 2018).
- Preparación de solución madre básica: se disolvió 0.1 g de sulfanilamida con pureza $\geq 99\%$ en 100mL de NaOH 0.1 M y se sonicó por 5 min (Tade et al., 2018).
- Preparación de solución madre ácida: se disolvió 0.1g de sulfanilamida con pureza $\geq 99\%$ en 100mL de HCl 0.1 M y se sonicó por 5 min (Tade et al., 2018).
- Preparación de soluciones estándares: A partir de la solución madre (1000 pm) se preparó 5 soluciones estándares diluyendo con agua destilada, NaOH o HCl según el caso (Ji et al., 2013; Zuo et al., 2020). Las disoluciones estándares fueron a las concentraciones de 2, 4, 6, 8 y 10 mg L⁻¹ de SA.

Las lecturas de los estándares se realizaron a la longitud de onda determinada en la caracterización (Figura 15). Con los resultados de las curvas de calibración por el método de regresión lineal y las fórmulas descritas por Skoog et al. (2015) y Christian, G. (2009) se determinó el límite de detección probable (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ), también se construyó los parámetros para cuantificación de sulfanilamida descritos en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros para la cuantificación de sulfanilamida

Parámetros	Valor
λ_{\max}	258 nm
Rango de concentración	2-20 mg L ⁻¹
Coefficiente de correlación (R)	0.999
Pendiente	0.090
Intercepto	0.032
Límite de detección	0.434 mg L ⁻¹
Límite de cuantificación	4.339 mg L ⁻¹

Los controles de calidad de las curvas de calibración se realizaron empleando un estándar de antibiótico de 8 mg L^{-1} y comparando el error práctico con el error teórico obtenido en la regresión lineal (Christian, 2009; Skoog et al., 2015).

No se trabajó con materiales de referencia porque este proyecto de desarrollo es la primera etapa en la que se desea conocer si el alofán sirve para adsorber o no sulfanilamida, y en caso de ser los resultados favorables se puede continuar con la segunda etapa en otro proyecto de investigación en donde se trabaje con muestras reales y materiales de referencia certificados.

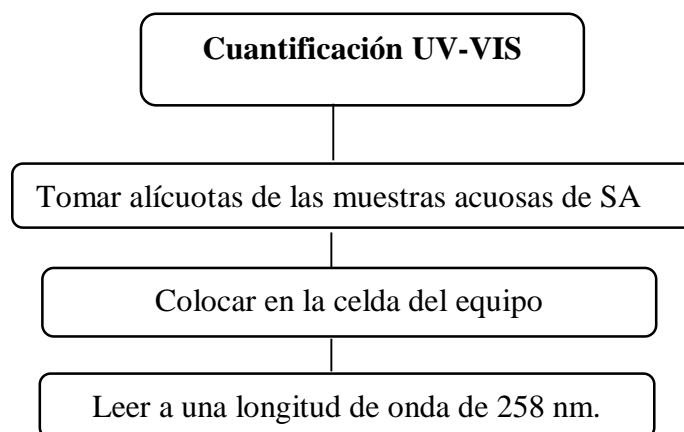


Figura 15. Esquema cuantificación en Uv-vis de SA.

- **Espectroscopía FT-IR**

El FT-IR es una técnica no destructiva que permite identificar los grupos funcionales de los analitos porque mide las interacciones moleculares detectando las bandas características. Un haz de radiación infrarroja atraviesa la muestra siendo absorbida una parte y la porción restante es transmitida a un detector que genera un espectro de la absorción o transmitancia de radiación versus el número de onda (Silva-Yumi, 2016; Xiong et al., 2017).

El análisis por FT-IR se realizó colocando directamente 5 mg de sulfanilamida con pureza $\geq 99\%$ en el accesorio FT-IR-4100 JASCO, los espectros se midieron en la región de 4000 cm^{-1} - 500 cm^{-1} , los resultados se exportaron y guardaron para su posterior análisis (Figura 16).

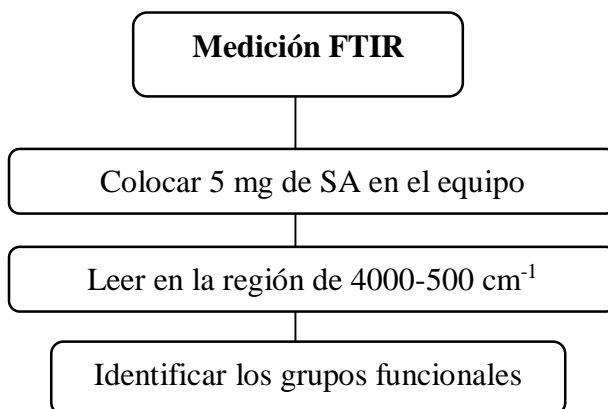


Figura 16. Esquema medición FT-IR SA.

3.5.2.2 Técnicas para la caracterización de nanomateriales.

- **Espectroscopía Uv-vis:** para la caracterización de alofán se preparó una dispersión colocando 10 mg de la nanopartícula en 2 mL de agua destilada, se colocó en la celda de cuarzo y se realizó el barrido en el Espectrofotómetro UV-Vis Evolution 220 Thermo Scientific dentro de las longitudes de onda 190-400 nm para obtener el espectro y la longitud de onda (Figura 17).

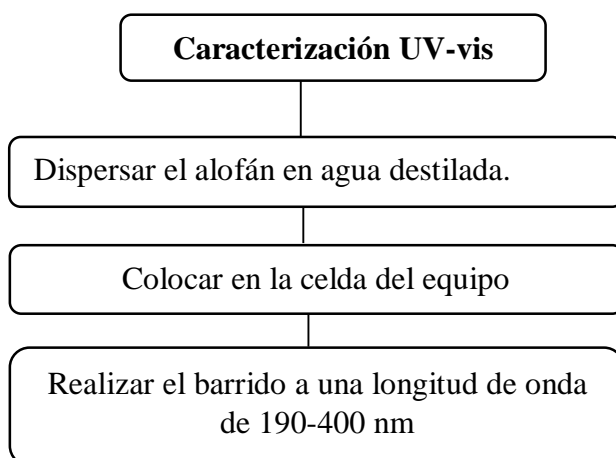


Figura 17. Esquema caracterización en Uv-vis alofán.

- **Espectroscopía FTIR:** el análisis por FT-IR se realizó colocando directamente 5 mg de alofán liofilizado en el accesorio FT-IR-4100 JASCO, los espectros se midieron en la región de 4000 cm^{-1} - 500 cm^{-1} , los resultados se exportaron y guardaron para su posterior análisis (Figura 18).

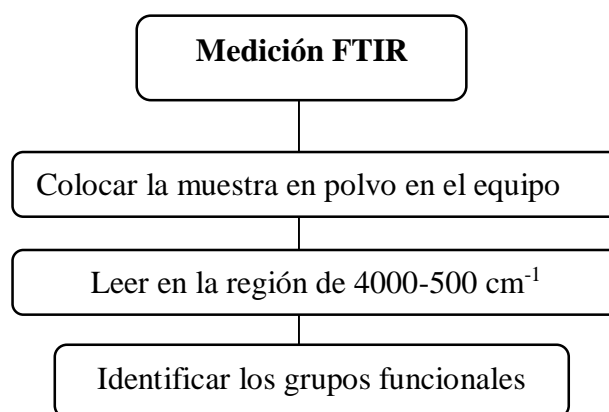


Figura 18. Medición FTIR alofán.

- **SEM-EDS**

La microscopía electrónica de barrido (SEM) genera micrografías tridimensionales de alta resolución de las muestras para poder observar morfologías, tamaños y estructuras. Para generar las imágenes el equipo barre un área de la muestra con un haz de electrones los cuales interactúan con la superficie enviando la información generada a un detector que emite la imagen. Esta técnica acoplada a EDS determina la distribución elemental de la muestra (Shoaib et al., 2021).

Para este estudio se envió a realizar los análisis de las muestras de alofán en el laboratorio CENCINAT de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE y se siguió la siguiente metodología. Para EDS cada una de las muestras secas fue colocada sobre una doble capa de cinta de carbono de doble faz en un portamuestra para microscopía electrónica de barrido y a continuación fueron introducidas en el SEM. El EDS se realizó usando un detector Bruker X-Flash 6|30 con una resolución de 123 eV a MnK α operando a 25kV.

Para la obtención de las micrografías de la muestra de alofán se realizó al polvo una dispersión en alcohol absoluto y se sónico por 1 minuto a 72% de amplitud en un baño

ultrasónico GE505 DAIGGER. A continuación, se colocó 1 mL de cada dispersión sobre una oblea de silicio y se fijó al portamuestra de SEM con cinta de carbono doble faz.

3.5.3 Experimentos de adsorción

- **Adsorción por lotes**

Los estudios de adsorción se realizaron por el sistema batch en base a los ensayos realizados por Bajpai et al. (2000), Ji et al. (2013), Tade et al. (2018) y Zuo et al. (2020). Se trabajó a varios pH (5.6, 7 y 13) con diferentes dosis de material adsorbente (5 mg, 10 mg, 20 mg, 40 mg, 50 mg, 80 mg, 100 mg, 250 mg, 500 mg, 1000 mg) y antibiótico previamente cuantificado por espectroscopía UV-vis (8 mg L⁻¹, 10 mg L⁻¹, 20 mg L⁻¹), se prepararon varias muestras en tubos falcon de tapa rosca hasta completar un volumen de 25 mL y se preparó un blanco formado solo por antibiótico. El pH se reguló con HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M. Las muestras se colocaron en un agitador incubador de sobremesa a una temperatura de 30°C por 4 horas y 300 r.p.m, posteriormente se centrifugó a 1500 r.p.m. por 15 min.

A continuación, el sobrenadante de la muestra se filtró a través de una membrana PVDF-L de 0.45 µm y se cuantificaron las concentraciones iniciales y residuales en las muestras acuosas, previamente filtradas con una membrana de 0.45 µm mediante espectrofotometría UV-vis bajo los parámetros descritos en la Tabla 5 (B. Wang et al., 2020). Con la información obtenida se calculó la capacidad de adsorción en función a la siguiente ecuación 1.

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

Ecuación 1. Capacidad de adsorción.

Donde Q_t (%) es el porcentaje de antibiótico adsorbido en cualquier momento t , C_0 (mg L⁻¹) es la concentración inicial de antibiótico; C_t (mg L⁻¹) es la concentración residual de antibióticos en el tiempo t (Dai & Jiang, 2017).

- **Adsorción por columna de lecho fijo**

Los estudios de adsorción se realizaron por cromatografía en una columna de lecho fijo en base a los estudios realizados por Kumar et al. (2011), Madan et al. (2019) y Patel (2019). Se trabajó con diferentes dosis de antibiótico (4 mg L^{-1} y 8 mg L^{-1}) a pH 5.6 y 7 como fase móvil y con 1000 mg de alofán como fase estacionaria. El pH se reguló con HCl 0.1 M.

La columna se construyó con una jeringuilla de vidrio de 5 mL, en el fondo se colocó una capa de algodón (0.5 cm) y una capa de perlas de vidrio (20 unidades) luego se agregó 1000 mg de alofán y se cubrió con una capa de perlas de vidrio (30 unidades), para completar el empaquetamiento se añadió agua destilada en la columna. Para que fluya la solución se utilizó una bomba al vacío (Figura 19) (R. Kumar et al., 2011; Madan et al., 2019; Patel, 2019).

Se hizo pasar 20 mL de solución de SA (4 mg L^{-1} , 8 mg L^{-1}) a través de la columna y se aforó a 25 mL para conocer el valor real con el que se trabajó, las soluciones acuosas obtenidas fueron filtradas con una membrana de $0.45 \mu\text{m}$ y cuantificadas por espectroscopía UV-vis de acuerdo a los parámetros de la Tabla 5. Con esta información se calculó la capacidad de adsorción con la ecuación 1.

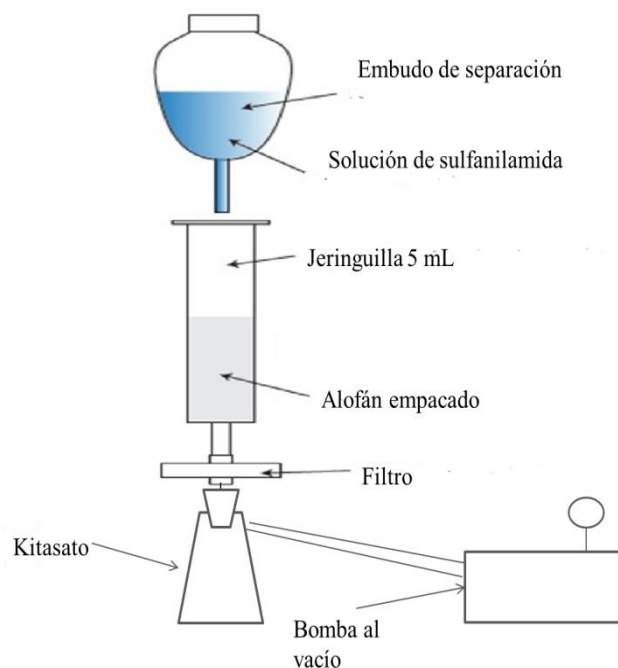


Figura 19. Esquema columna de adsorción en lecho fijo.

3.6 Procesamiento de la información y análisis estadístico

El propósito de este estudio es determinar si el alofán sintético presenta capacidad de adsorción y si está influenciada por los factores de la investigación. Para lo cual los resultados fueron analizados mediante el programa estadístico IBM SPSS Statistics v22 para Windows.

Para evaluar el efecto de cada factor como dosis de alofán, concentración de sulfanilamida y pH sobre la capacidad de adsorción, se realizó un Diseño Factorial Mixto pues este sirve para estudiar el efecto individual y de interacción de varios factores sobre una o varias respuestas. De tal manera se trabajó con un nivel de significancia $\alpha=0.05$ y se realizó el análisis de varianza ANOVA en donde se evaluó la influencia que tiene cada factor sobre la variable respuesta o capacidad de adsorción (Gutierrez & Salazar, 2008).

Para determinar la mejor dosis de alofán que adsorbe sulfanilamida y la concentración de sulfanilamida que más es adsorbida, se realizó un Gráfico de Cajas en donde cada caja representa un conjunto de datos que consiste en una línea que va desde el valor mínimo hasta el máximo, y una caja con líneas trazadas en cada cuartil Q1, Q2 y Q3 (Gutierrez & Salazar, 2008).

Para determinar cuál es el mejor método de adsorción si por sistema batch o por columna de lecho fijo se realizó una Regresión Múltiple, la cual es una ecuación que relaciona el efecto de cada variable independiente sobre la variable respuesta como resultado se genera una tabla de resumen que incluye al método más significativo y excluye al no significativo, se considera como significativo al método que presenta un nivel de significancia menor a $\alpha=0.05$ (Gutierrez & Salazar, 2008).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describe todos los datos obtenidos de la experimentación con su respectiva discusión.

4.1 Rendimiento de la síntesis de alofán

La cantidad de alofán que se generó por cada síntesis por el método de co-precipitación utilizando como reactivos 33.762 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 15.868 g Na_2SiO_3 fue alrededor de 10 g con una desviación estándar de 0.606 g, por lo que para conseguir la dosis de 200 g necesaria para los estudios de adsorción se realizaron 20 síntesis. Para determinar el porcentaje de rendimiento de la síntesis se dedujo el rendimiento teórico a través de los siguientes cálculos:



- Cálculo de moles:

$$33.762 \text{ g Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}}{375.19 \text{ g Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}} = 0.090 \text{ moles Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$$

$$15.868 \text{ g Na}_2\text{SiO}_3 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SiO}_3}{122.06 \text{ g Na}_2\text{SiO}_3} = 0.13 \text{ moles Na}_2\text{SiO}_3$$

- Cálculo de reactivo limitante y en exceso:

$$0.090 \text{ moles Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} \times \frac{2 \text{ moles Na}_2\text{SiO}_3}{2 \text{ moles Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}} = 0.090 \text{ moles Na}_2\text{SiO}_3$$

$$0.13 \text{ moles Na}_2\text{SiO}_3 \times \frac{2 \text{ moles Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}}{2 \text{ moles Na}_2\text{SiO}_3} = 0.13 \text{ moles Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$$

El reactivo limitante es $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y el reactivo en exceso es Na_2SiO_3 .

- Cálculo del rendimiento teórico de alofán:

$$0.13 \text{ moles Al(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2}{2 \text{ moles Al(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}} = 0.065 \text{ moles Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$$

$$0.065 \text{ moles Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \times \frac{162.045 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2} = 10.533 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$$

El rendimiento teórico de alofán fue: 10.53 g Al₂O₃·2SiO₂.

- Cálculo del rendimiento de síntesis:

$$\% \text{Rendimiento síntesis} = \frac{\text{Cantidad de alofán experimental}}{\text{Cantidad de alofán teórico}} \times 100$$

Ecuación 2. Rendimiento de síntesis.

$$\% \text{Rendimiento síntesis} = \frac{10 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2}{10.533 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2} \times 100 = 95\%$$

El rendimiento de la síntesis de alofán fue del 95% por el método de co-precipitación, lo que indica que los reactivos fueron consumidos y por ende la cantidad de alofán sintetizada fue la esperada teóricamente con una pérdida mínima de productos, con ello se determina que el método de síntesis es idóneo y el rendimiento de producción es aceptable a escala de laboratorio.

Estos resultados concuerdan con lo reportado por Silva-Yumi (2016) el cual obtuvo por cada síntesis 29.65 g de alofán con apariencia y textura de polvo blanco, el cual fue posteriormente utilizado para adsorber metales como cadmio, plomo, cobre y zinc. Es así que se comprobó que mediante este proceso de síntesis se obtiene alofán sintético similar al alofán natural cuya superficie tiene cargas electrostáticas y no electrostáticas que permiten los procesos de adsorción de iones o moléculas desde medios acuosos y es influenciado por la elevada área superficial (>300 m² g⁻¹), el

alofán es conocido también como nanobola y tiene capacidad de ligando anfótero (Baldermann et al., 2018).

El método de co-precipitación propuesto tiene varias ventajas sobre otros procedimientos como en el estudio realizado por Reinert et al. (2011) en donde sintetizaron nanopartículas al mezclar una solución de ortosilicato de sodio (Na_4SiO_4) y una solución de cloruro de aluminio (AlCl_3) posteriormente lo lavaron, filtraron y secaron a $40\text{ }^\circ\text{C}$ y $100\text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo alofán con textura cristalina que afecta las cargas superficiales, la disposición de los poros y sitios activos; en cambio con el método propuesto al liofilizar la muestra se origina partículas con menor tamaño que aumenta la superficie de contacto y por ende aumenta la capacidad de adsorción al existir mayor número de poros, además al liofilizar se evita la pérdida de material por secado en estufa.

También el método de co-precipitación es más sencillo y rápido en comparación con el método hidrotermal utilizado por Iyoda et al. (2012) para el cual necesitaron que los precursores formados a partir de Na_4SiO_4 y $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ estén en contacto a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 horas para dar lugar a la formación de nanopartículas.

4.2 Caracterización de alofán.

4.2.1 Espectrofotometría Uv-vis

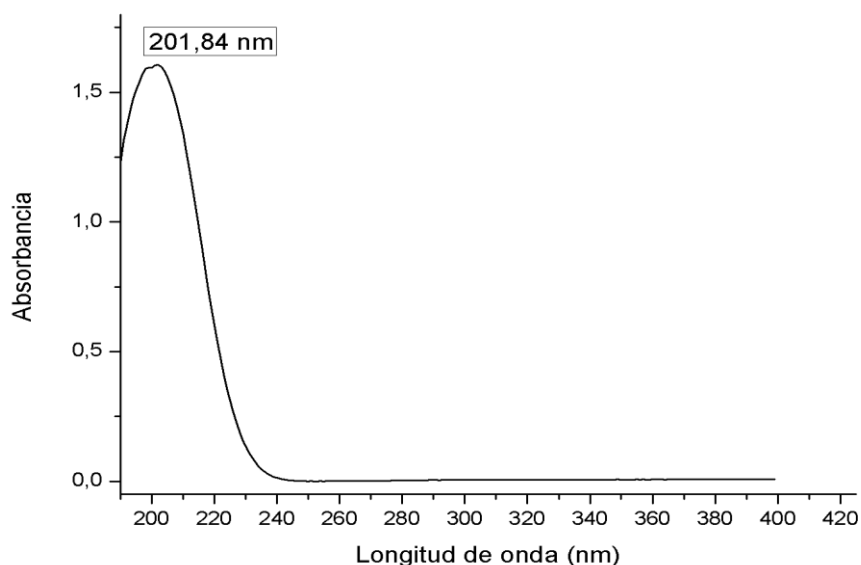


Figura 20. Espectro Uv-vis del alofán.

La longitud de onda máxima absorbida por la molécula de alofán fue 201.84 nm, valor obtenido del barrido. Este pico se genera por la presencia de grupos cromóforos provenientes del oxígeno unidos a grupos auxocromos OH⁻ dentro del aluminosilicato, los cuales producen en ese punto una transición electrónica de tipo $n\sigma^*$ en una región cercana a 200 nm, entre más auxocromos estén presentes mayor será el comportamiento batocrómico e hipercrómico porque la energía y la longitud de onda se ven modificadas (Figura 20) (Ríos, 2011).

El espectro de alofán obtenido concuerda con el estudio realizado por García Gómez (2004) el cual indica que los aluminosilicatos generan bandas de absorción menores a 220 nm. En otras investigaciones sobre compuestos y soluciones acuosas de alofanos se generan espectros en las longitudes de onda comprendidas entre 210-274 nm, esta diferencia se debe a que en el presente ensayo de caracterización se analizó una dispersión solo de alofán en cambio en los estudios realizados por Nishikiori et al. (2009) se obtuvo el espectro de alofán de muestras mezcladas con compuestos orgánicos como ácido benzoico y benzaldehído, y en el caso de Cayambe & Castañeda (2019) se observó el espectro de alofán con propilenglicol. Sin embargo, se aprecia que en todos los estudios el espectro característico se encuentra en la región Uv-vis.

4.2.2 FT-IR

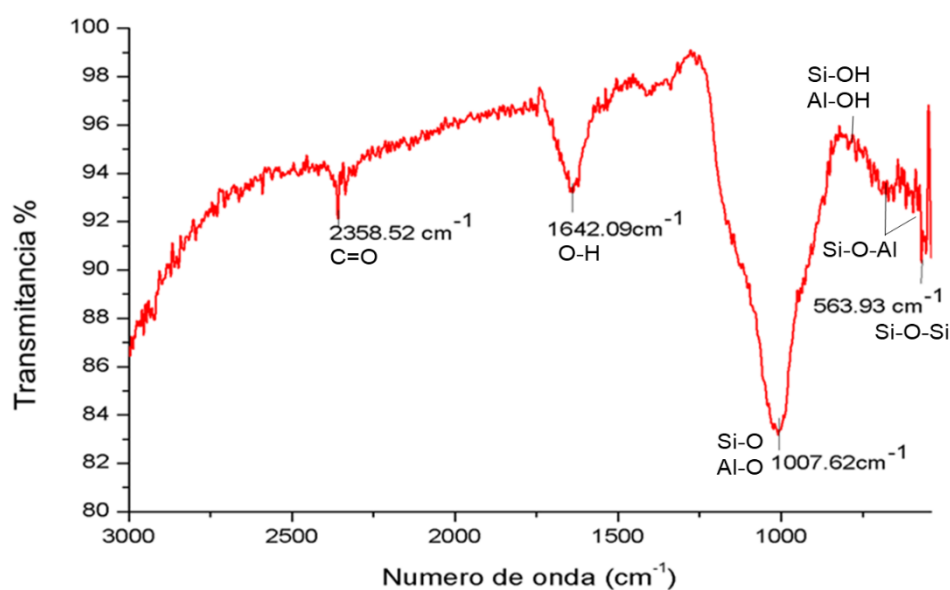


Figura 21. Espectro IR del alofán.

En el espectro IR del alofán se identifica una banda en la región 2358.52 cm^{-1} que corresponde a una señal background de CO_2 por el uso del accesorio ATR y porque la muestra al ser en polvo encierra entre las partículas el CO_2 ambiental. La banda en la región 1642.09 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del grupo OH, las bandas entre de 1007.62 cm^{-1} y 800 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O y Al-O y también de Si-OH y Al-OH, las bandas entre 700 cm^{-1} y 500 cm^{-1} se deben a la presencia de vibraciones de estiramiento de los enlaces de los esqueletos Si-O-Al y Si-O-Si, en este caso las bandas comprendidas entre 563.93 cm^{-1} - 500 cm^{-1} hacen alusión a las vibraciones simétricas de tetraedros de silicio polimerizados del tipo -Si-O-Si-, lo cual se correlaciona con el análisis elemental por EDS que muestra que hay mayor contenido de silicio en la estructura y por ende más silicio polimerizado. Las bandas obtenidas concuerdan con los estudios realizados por Reinert et al. (2011), Iyoda et al. (2012), Levard et al. (2012), Silva-Yumi (2016), Nugroho et al (2016), Baldermann et al. (2018), S. Wang et al. (2020) en donde los picos que están entre las regiones 1500 cm^{-1} y 400 cm^{-1} son consideradas como la huella dactilar de la partícula de alofán (Figura 21).

4.2.3 SEM-EDS

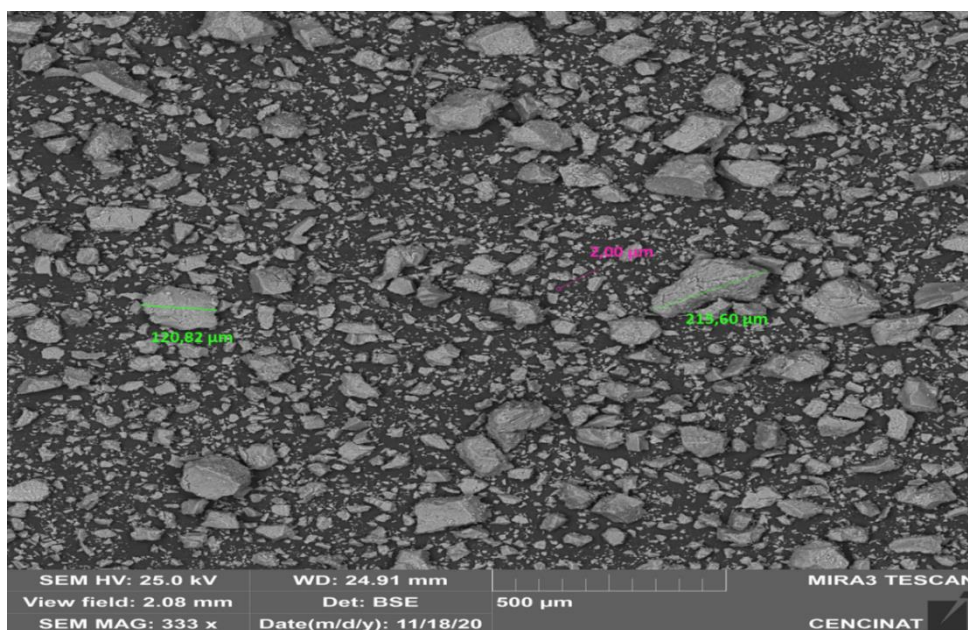


Figura 22. SEM de alofán liofilizado.

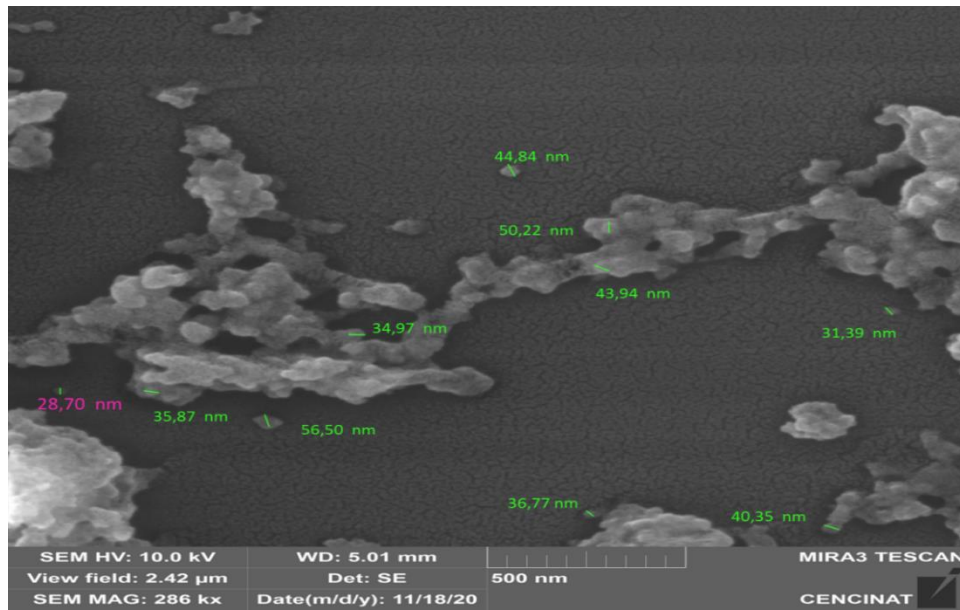


Figura 23. SEM de alofán baño ultrasónico.

En el caso del alofán liofilizado se observa una micrografía tomada a 333x con una escala de 500 μm , en donde se identifica al alofán formando agregados de distintas formas y tamaños que van en un orden de 2 y 215.60 μm en escala micrométrica y nanométrica (Figura 22), esto puede afectar la disposición de sitios activos libres en el alofán causando la disminución del área superficial del material, la presencia de conglomerados se aprecia también en las micrografías tomadas por Hojamberdiev, Makinose et al. (2014). Cabe destacar que los agregados son partículas que se adhieren fuertemente e interactúan entre sí y los aglomerados son la agrupación de partículas en partículas más grandes o voluminosas (Silva-Yumi, 2016).

En la micrografía del alofán sometido a baño ultrasónico, tomada a 286 kx con una escala de 500 nm, se observa la forma esférica y el tamaño del alofán en escala nanométrica con diámetros comprendidos entre 28.70 nm y 56.50 nm generando una media de 40.35 nm (Figura 23), este tamaño es superior al reportado por Huang et al. (2016) cuyo diámetro de partícula fue de 10 y 15 nm obtenido por síntesis hidrotérmal con Na_2SiO_3 y NaOH , además se aprecia en la micrografía que el alofán tiene estructura esférica al igual que lo reportado por Cheng et al. (2020).

También se observa la formación de aglomerados lo cual es una característica propia del alofán y ha sido reportado por varios autores como Matsuura et al. (2013) y Hojamberdiev, Katsumata et al. (2014). Posteriormente se analizó la composición del

alofán a través de EDS para lo cual se tomó una fotografía a la imagen en diferentes puntos (Figura 24).

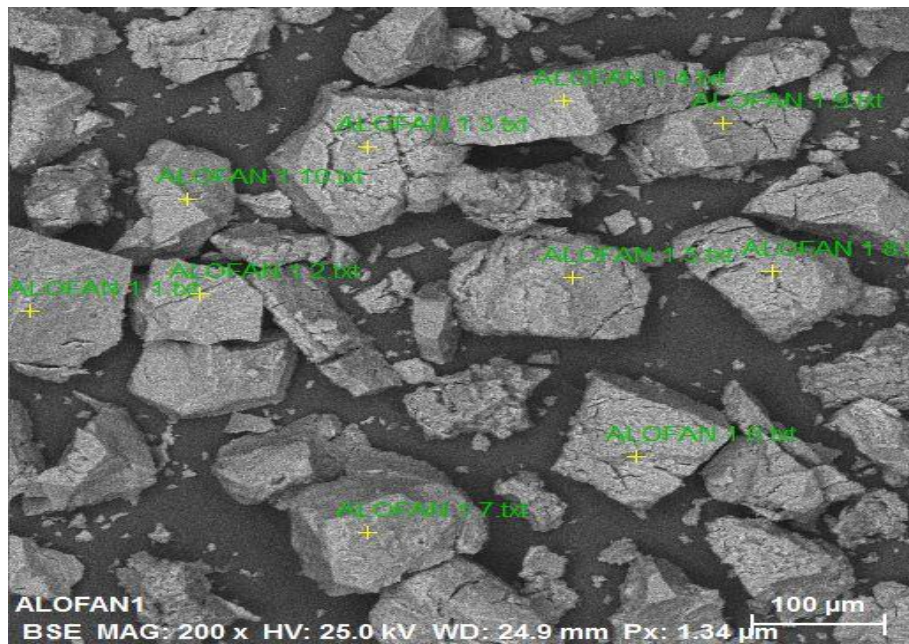


Figura 24. Análisis de elementos presentes en el alofán sintético.

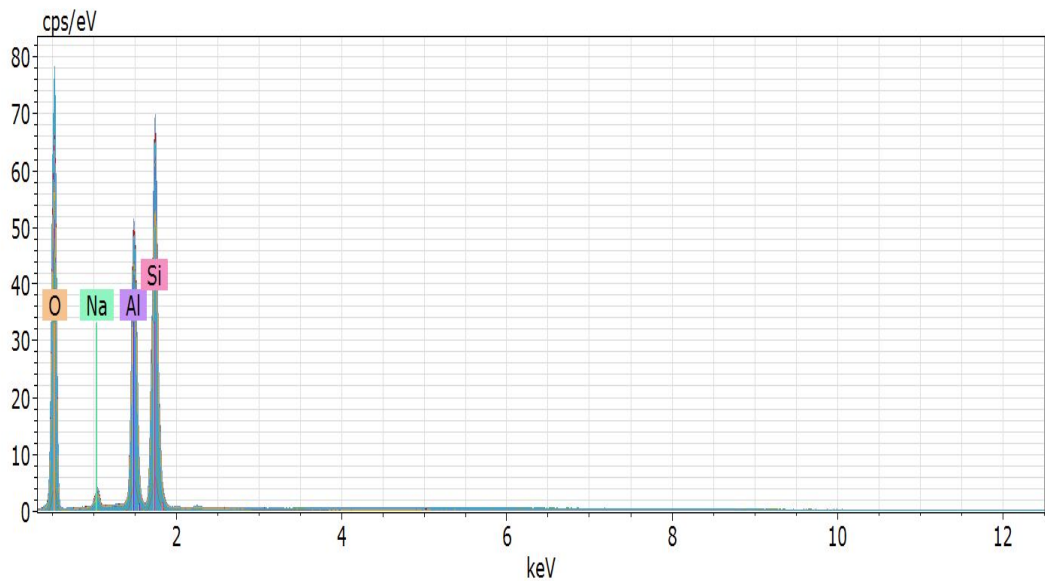


Figura 25. Elementos presentes en el alofán sintético mostrados por espectroscopía dispersiva de rayos x.

Tabla 6. Análisis elemental alofán sintético mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos x.

Fórmula	% Masa	Sigma
O	59.02	1.06
Na	1.73	0.14
Al	17.71	1.04
Si	21.53	0.81
Total	99.99	

En el espectro del alofán los elementos presentes son principalmente Al, Si, O (Figura 25). Existe un porcentaje alto de oxígeno 59.02% resultado de la presencia de óxidos de aluminio y silicio. Los porcentajes de los demás elementos que componen al alofán están descritos en la Tabla 6. Se aprecia que el silicio está en mayor proporción con respecto al aluminio por lo que se determina que se obtuvo alofán rico en silicio con estructuras tetraédricas de silicio polimerizadas, este resultado concuerda con los estudios realizados por Silva-Yumi (2016) y Baldermann et al. (2018).

4.3 Caracterización de Sulfanilamida

4.3.1 Espectrofotometría Uv-vis

CARACTERIZACIÓN A pH NEUTRO

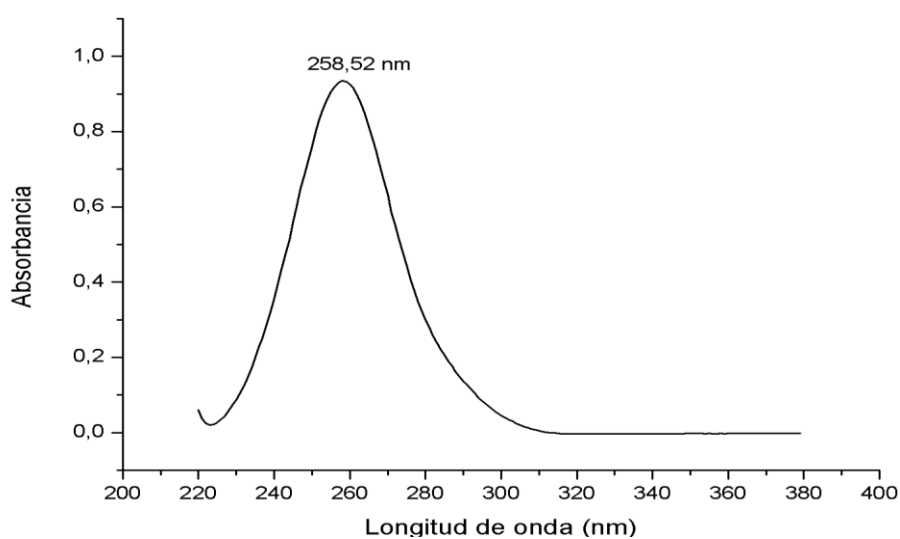


Figura 26. Espectro Uv-vis Sulfanilamida pH neutro

El espectro de absorción de SA obtenido del barrido muestra una banda intensa a aproximadamente a 258 nm (Figura 26). Esta longitud de onda concuerda con lo reportado por Korzh et al. (2016), Darweesh (2017), Ahmed et al. (2017), Tade et al. (2018) y Dai & Jiang (2017) y es resultado de que el cromóforo central de SA tiene un anillo de benceno con una absorbancia máxima de aproximadamente 255 nm que por la presencia de grupos amino y pares de electrones libres derivados del nitrógeno, pueden generar un cambio batocrómico de la banda de absorción principal de SA por lo que puede llegar incluso a los 260 nm (Petrović et al., 2017).

En soluciones acuosas la sulfanilamida no tiene bloqueada la resonancia entre el grupo amino y sulfonamida por lo que la absorción de luz es treinta veces mayor que cuando está bloqueada. El espectro está asociado principalmente a la contribución de las formas de resonancias dadas por los grupos aminos que se encuentran en posición meta en el anillo y que resuenan como en la Figura 27 (Kumler & Strait, 1943; Tade et al., 2018).

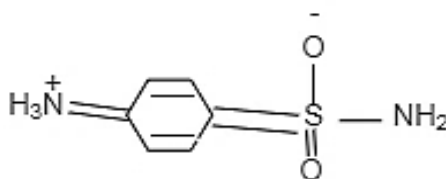


Figura 27. Resonancia de sulfanilamida en solución acuosa.

CARACTERIZACIÓN A pH BÁSICO

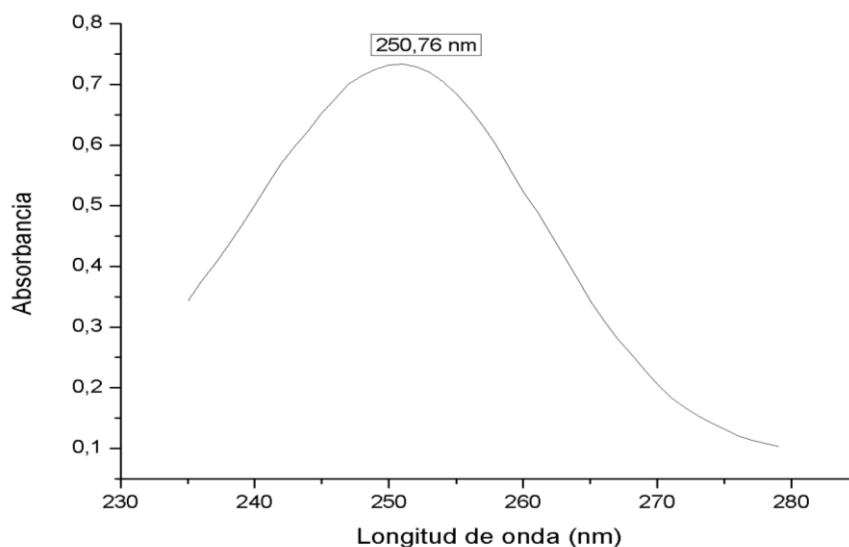


Figura 28. Espectro Uv-vis pH básico

La molécula de sulfanilamida a pH básico presenta un mayor coeficiente de extinción a una longitud de onda de 250 nm en comparación con el pH neutro en donde la característica principal es una banda en la longitud de onda de 258 nm, esto se debe a que en medio básico ocurre un proceso de ionización ácida que ocasiona un movimiento del pico hacia una longitud de onda más corta y con un leve cambio de intensidad, este fenómeno se atribuye a la contribución de la resonancia principal en el ion y no en la molécula no dissociada (Figura 28) (Tade et al., 2018).

Cuando SA está en forma de ion la carga tiende a colocarse en los átomos de oxígeno dando lugar a la forma resonante que presenta un doble enlace entre el nitrógeno y el azufre, el mismo que actúa como un cromóforo fuerte que disminuye los coeficientes de extinción de las otras bandas (Figura 29) (Jeliński et al., 2019; Kumler & Strait, 1943; Tade et al., 2018).

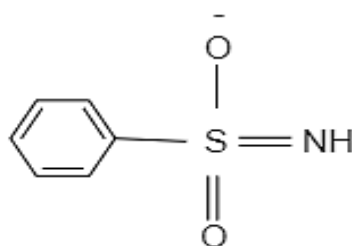


Figura 29. Resonancia de sulfanilamida en pH básico.

También el pH básico produce en la sulfanilamida un aumento de cargas negativas que induce a que el azufre adquiera una carga positiva, la cual hace que los electrones del nitrógeno N4 sean atraídos hacia el anillo ocasionando un proceso de neutralización de cargas que genera una estructura quinoidal (Figura 30) (Kumler & Strait, 1943; Tade et al., 2018)

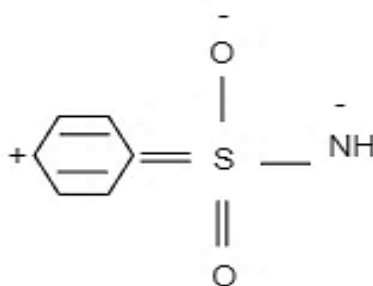


Figura 30. Estructura quinoidal resultado de la neutralización de cargas en la sulfanilamida.

CARACTERIZACIÓN A pH ÁCIDO

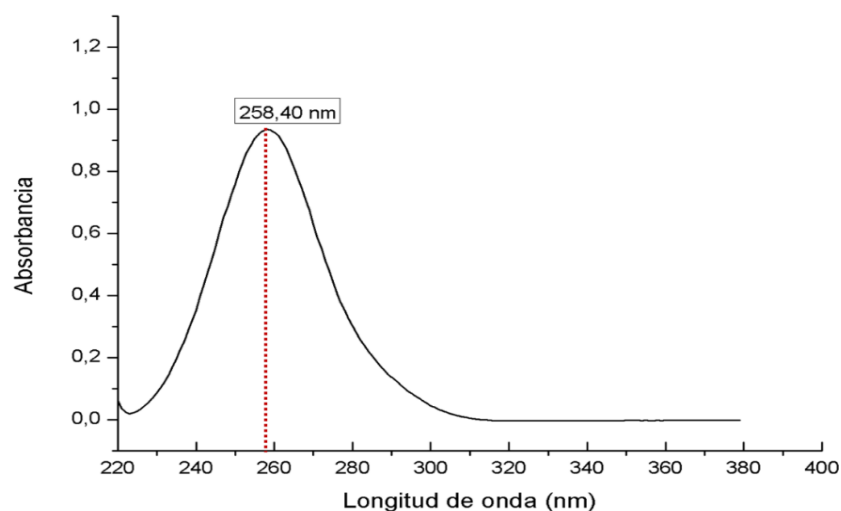


Figura 31. Espectro Uv-vis pH ácido

Cuando la sulfanilamida está en una solución ligeramente ácida como a pH 5.6 no se bloquea la resonancia entre grupo amino y el grupo sulfonamida, por lo que el espectro es similar en agua y en ácido (Figura 31). Las resonancias que se producen en medio ácido están descritas en la Figura 32 (Ji et al., 2013; Kumler & Strait, 1943; Tade et al., 2018).

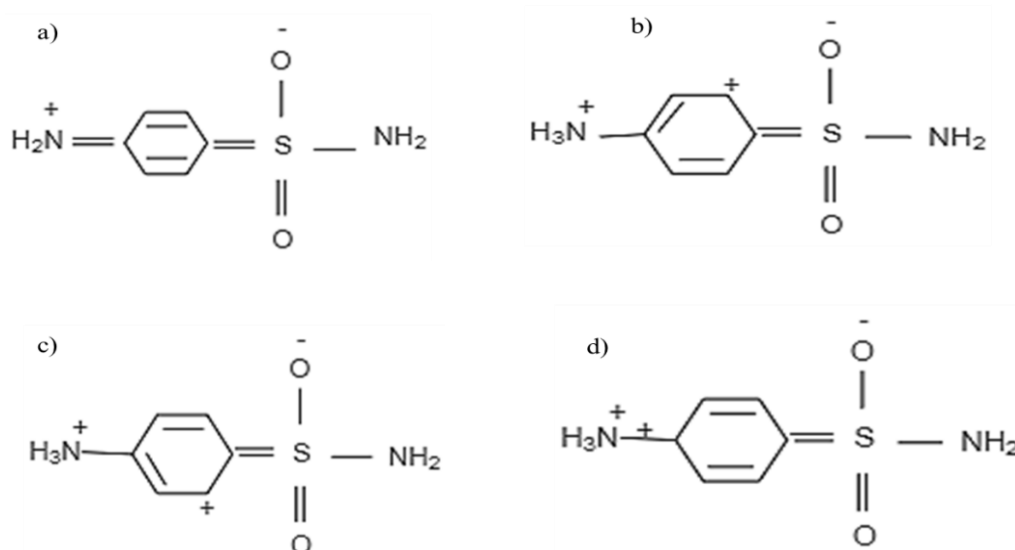


Figura 32. a) Resonancia de sulfanilamida más estable en ácido b), c), d) resonancias menos estables.

El espectro de SA cambia si se lo coloca en presencia de un ácido lo suficientemente fuerte como para convertir en sal al antibiótico y bloquear todas las resonancias reduciendo la intensidad de la banda y desapareciendo la longitud de onda (Kumler & Strait, 1943).

4.3.2 FT-IR

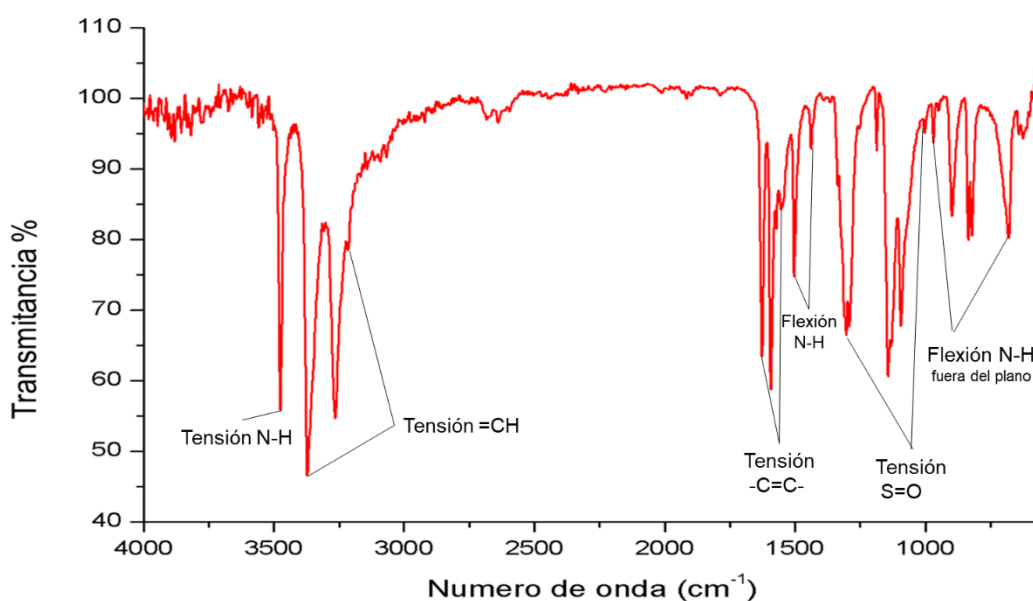


Figura 33. Espectro IR sulfanilamida.

Los grupos funcionales del compuesto sulfanilamida forman picos característicos correspondientes al grupo amino, bencénico y sulfonil. El pico que se encuentra en la región 3475.1 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento asimétricas de las bandas del grupo amino primario. Las vibraciones de flexión del enlace N-H están presentes entre las regiones 1501.72 y 1440.80 cm^{-1} , también se observa vibraciones de flexión de N-H fuera del plano entre las regiones 969.055 y 680.749 cm^{-1} . Las bandas características del grupo bencénico están en las regiones 3371.02 cm^{-1} , 3264.89 cm^{-1} y 3215.72 cm^{-1} . También se puede apreciar las vibraciones de tensión -C=C- en las bandas comprendidas entre las regiones 1626.66 y 1563.04 cm^{-1} . El grupo sulfonil corresponde a las regiones 1337.39 cm^{-1} y 1143.58 cm^{-1} , que de acuerdo a bibliografía estos son los picos característicos, por lo que se determina que la sulfanilamida

seleccionada para el estudio cumple con la estructura reportada por Bordier et al. (2007) y Chemicalbook (Figura 33) (2017).

4.3.3 SEM-EDS

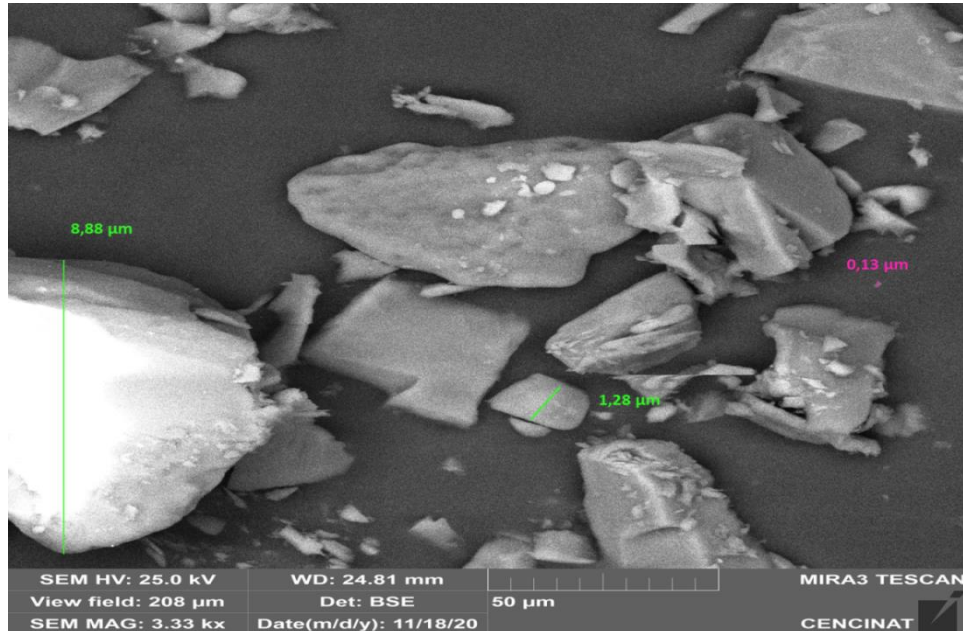


Figura 34. SEM de sulfanilamida.

La micrografía tomada al polvo de sulfanilamida con un aumento de 333x y una escala de 50 μm, muestra estructuras con morfología irregular y con diferentes tamaños micrométricos que van en el orden de 0.13 μm y 8.88 μm (Figura 34). Para el análisis elemental se capturó una imagen y se analizó a través de EDS (Figura 35).

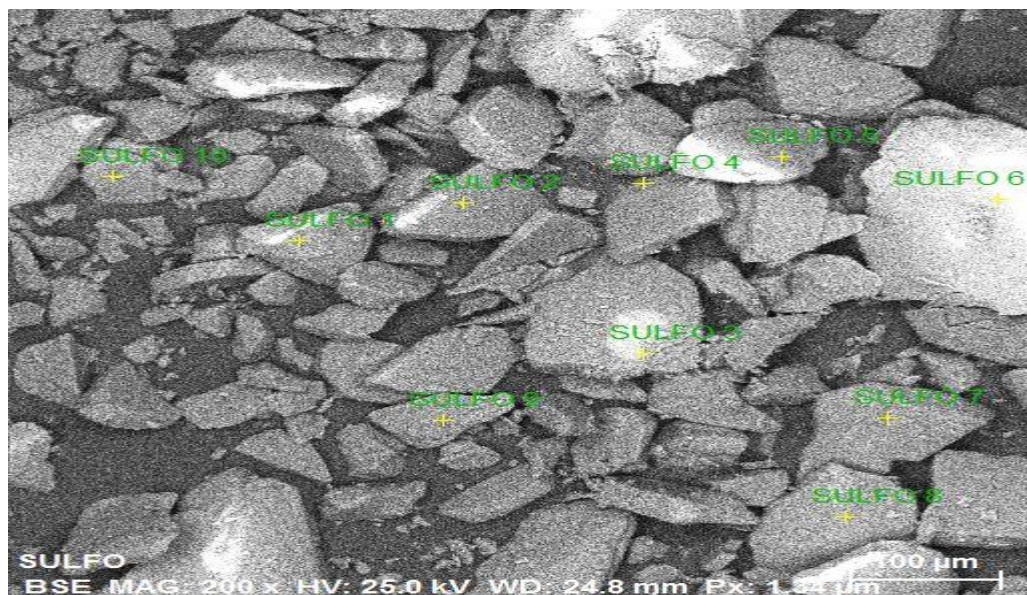


Figura 35. Análisis de elementos presentes en la sulfanilamida.

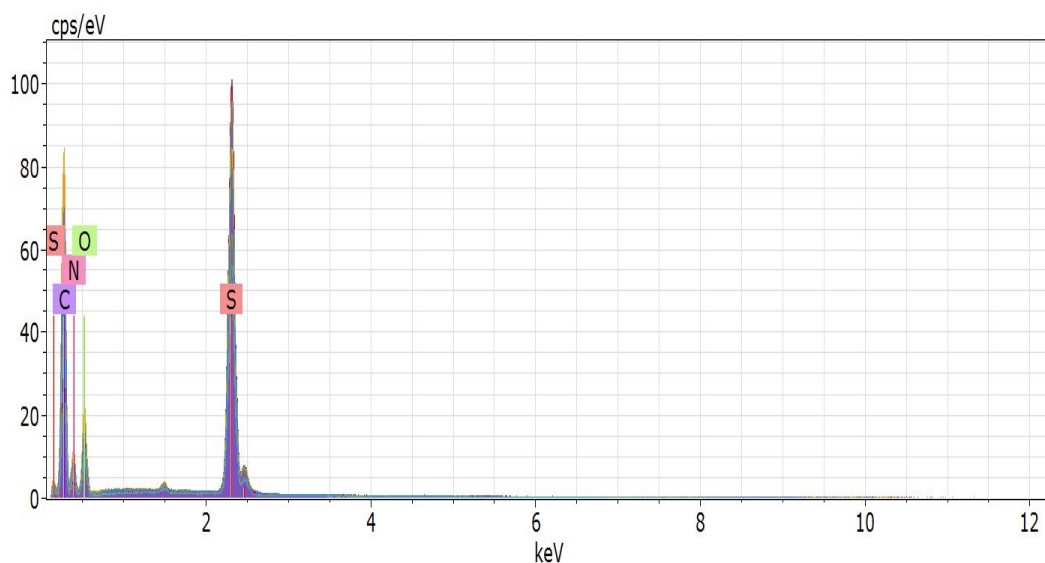


Figura 36. Elementos presentes en la sulfanilamida mostrados por espectroscopía dispersiva de rayos x.

Tabla 7. Análisis elemental sulfanilamida mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos x.

Fórmula	% masa	Sigma
C	49.51	0.54
N	19.08	0.83
O	21.80	0.83
S	9.61	0.99
Total	100	

Los elementos presentes en el espectro de la sulfanilamida son principalmente C, N, O y S (Figura 36). Existe un porcentaje alto de carbono 49.51% por la presencia del grupo bencénico, el cual se encuentra unido a un grupo sulfonilamida dándole la actividad antimicrobiana al antibiótico. Los porcentajes de los demás elementos que componen a la sulfanilamida están descritos en la Tabla 7 con lo que se observa que la SA utilizada en el estudio presenta todos los elementos de los grupos funcionales reportados en bibliografía (Chemicalbook, 2017; Ferraz et al., 2018; Merck Millipore, 2020).

4.4 Estudios de adsorción

Para la cuantificación de la sulfanilamida se construyeron curvas de calibración con los datos descritos en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados de las lecturas de las soluciones de sulfanilamida

pH básico						
N°	Estándar mg L ⁻¹	Absorbancia	Estándar mg L ⁻¹	Absorbancia	Estándar mg L ⁻¹	Absorbancia
1	2	0.205	2	0.210	2	0.211
2	4	0.412	4	0.384	4	0.401
3	6	0.567	6	0.567	6	0.582
4	8	0.763	8	0.743	8	0.767
5	10	0.942	10	0.915	10	0.943

Tabla 9. Resumen de cálculos de linealidad y función respuesta

pH	m	sm	m(min)	m(max)	Lo	sLo	Lo(min)	Lo(max)	sPL	LD regresión	LOQ regresión
neutro	0.091	0.002	0.085	0.098	0.030	0.013	-0.011	0.072	0.136	0.434	4.339
básico	0.088	0.001	0.087	0.090	0.033	0.003	0.022	0.044	0.036	0.115	1.151
ácido	0.092	0.001	0.089	0.094	0.032	0.004	0.018	0.046	0.045	0.143	1.431
CONJUNTO	0.090	0.001	0.085	0.098	0.032	0.007	-0.011	0.072	0.136	0.231	2.307
0.0341											

Donde m= pendiente, sm=desviación estándar pendiente, m(max)= pendiente máximo, m(min)= pendiente mínima, Lo=intercepto, Lo(min)= intercepto mínimo, sLo= desviación estándar intercepto, Spl=error de curva, LD regresión= límite de detección, LOQ= límite de la cuantificación de la regresión.

Tabla 10. Datos para el control de la curva

pH	ESTANDARES mg L ⁻¹									
	2		4		6		8		10	
	Lectura	% Error	Lectura	% Error	Lectura	% Error	Lectura	% Error	Lectura	% Error
neutro	1.915	4.274	4.183	4.575	5.882	1.973	8.030	0.370	9.991	0.088
básico	2.000	0.000	3.967	0.820	6.036	0.603	8.026	0.325	9.971	0.294
ácido	1.958	2.077	4.035	0.874	6.013	0.219	8.035	0.437	9.958	0.415
Máximo error		4.274		4.575		1.973		0.437		0.415

El límite de detección o regresión es de 0.434 mg L^{-1} es decir hasta ese valor el equipo genera una señal, y el límite de cuantificación es 4.339 mg L^{-1} es decir a partir de este valor los resultados tienen un error bajo (Tabla 9) (Christian, 2009; Skoog et al., 2015). También según la Tabla 10 el error máximo de la curva es 4.575%.

Con los resultados obtenidos se construyó los parámetros para la cuantificación de las soluciones descritos en la Tabla 5 en la sección de metodología.

Análisis de las curvas de calibración

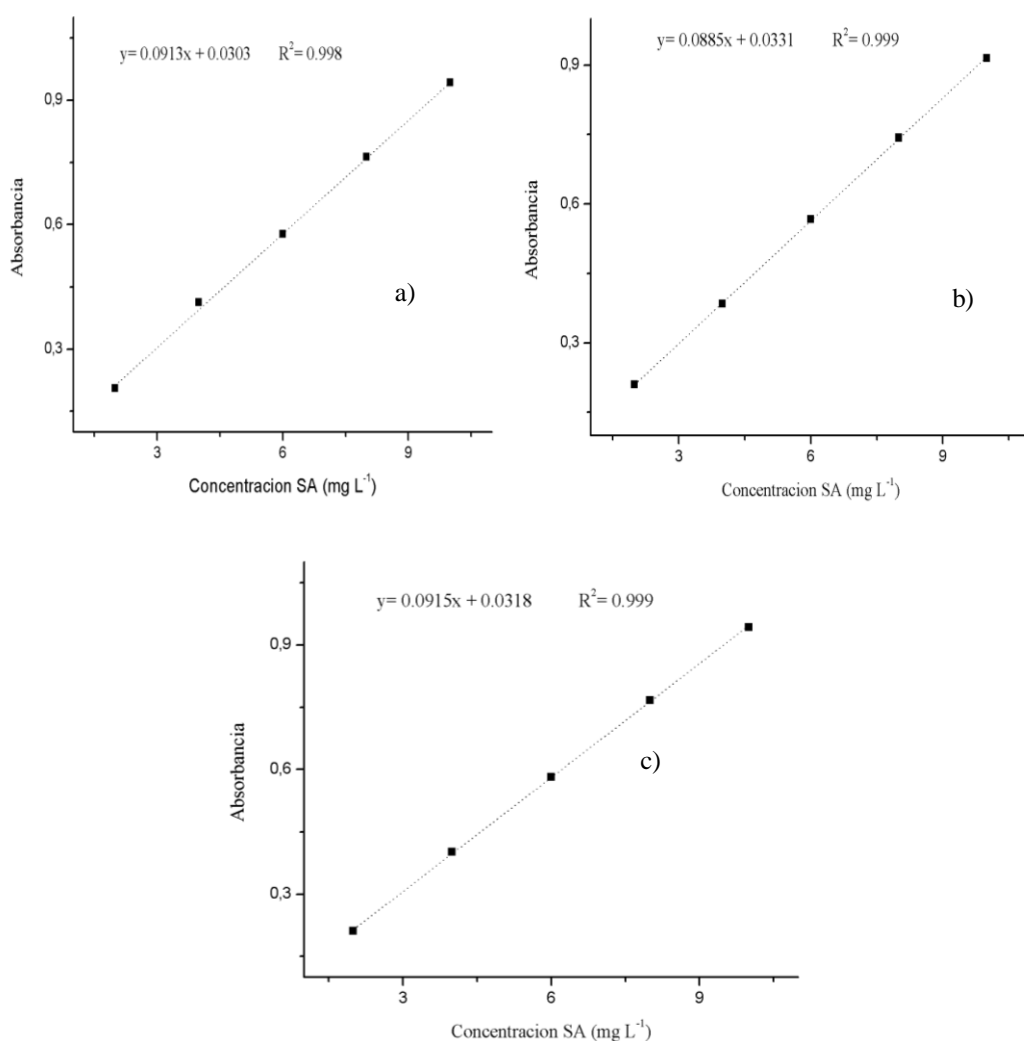


Figura 37. Curvas de calibración de sulfanilamida a) pH neutro, b) pH básico y c) pH ácido

Las curvas de calibración del valor de absorbancia frente a la concentración de SA mostraron una variación lineal dentro del rango de concentración experimental de 2 a 10 mg L⁻¹ con un coeficiente de correlación R² entre 0.998 y 0.999 (Figura 37).

Además, de acuerdo a los estudios realizados por Ji et al. (2013) este rango puede extenderse hasta 20 mg L⁻¹, y este dato ha sido corroborado mediante la construcción de una gráfica con concentraciones de SA hasta 228 mg L⁻¹ (Tabla 11), es así que en la Figura 38 se aprecia que después de la concentración de 20 mg L⁻¹ se pierde linealidad y no se cumple la Ley de Beer-Lambert, este resultado también concuerda con los estudios realizados por S. Ahmed et al. (2017).

Tabla 11. Lecturas para la determinación del límite de rango lineal.

N°	Estándares (mg L ⁻¹)	Absorbancias
1	5	0.576
2	20	2.728
3	57	3.628
4	114	3.772
5	228	3.890

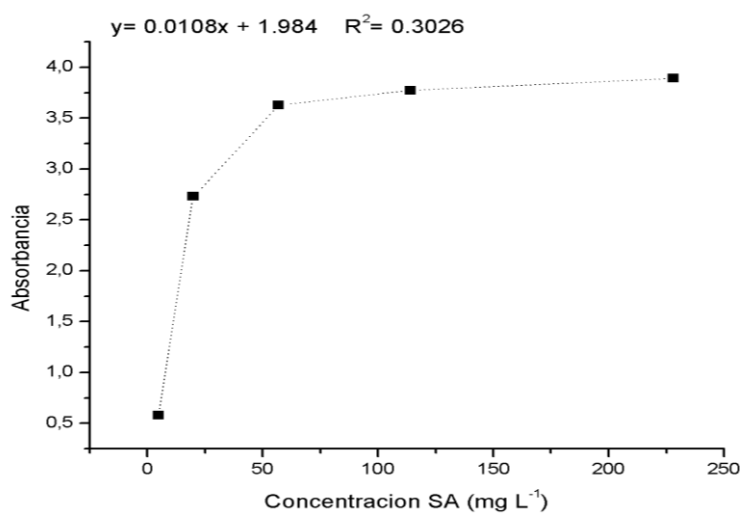


Figura 38. Determinación del límite del rango lineal.

Control de calidad de la curva de calibración

El control de calidad se realizó mediante el cálculo del porcentaje de error con los datos descritos en la Tabla 12.

Tabla 12. Datos para el cálculo de error.

pH	Concentración experimental	Concentración teórica	%Error Experimental	%Máximo Error Teórico
Neutro	8.059	8.030	0.361	4.575
Básico	8.050	8.026	0.299	4.575
Ácido	8.004	8.035	0.386	4.575

El porcentaje de error presentado al realizar el control de calidad con el estándar 8 mg L⁻¹ de sulfanilamida a pH neutro, pH básico y pH ácido fue de 0.361%, 0.299% y 0.386% respectivamente, los cuales son menores al máximo error teórico 4.575% lo que indica que el método es adecuado para la cuantificación de sulfanilamida.

Los resultados concuerdan con el estudio realizado por Ahmet et al. (2018), quienes concluyeron que el método espectrofotométrico es preciso y exacto para determinar sulfacetamida sódica y esto sucede porque las sulfanilamidas al ser una primera clase de benceno sulfonamida muestran marcados cambios en el patrón de absorción de los rayos UV debido a sus grupos funcionales de azufre y amina por lo que pueden ser determinada por espectroscopía UV- Vis, a su vez en base a esta información realizaron un estudio de validación del método de UV-vis para el análisis de sulfanilamida en muestras líquidas y en derivados oftálmicos obteniendo un límite de detección de 3.57×10^{-6} M y un límite de cuantificación de 1.08×10^{-5} M a una longitud de onda de 258 nm, con un coeficiente de correlación de 0.999 dentro de un rango de concentración de 1.0 - 5.0×10^{-5} M.

La aplicabilidad del método espectrofotométrico para la cuantificación en estudios de adsorción también ha sido comprobada por varios autores como por Dai & Jiang (2017) quienes determinaron que las microesferas de carbono magnéticas (MCM)

adsorben sulfanilamidas del agua mediante espectroscopía UV-vis con el equipo UV-vis, Modelo 759S, realizando mediciones a una longitud de onda de 258 nm y la capacidad de adsorción de MCM fue determinada por diferencia de concentraciones. A su vez Darweesh (2017) determinó las concentraciones de sulfanilamida en soluciones acuosas con un espectrómetro UV-vis Shimadzu 1800, en donde se construyó curvas de calibración con concentraciones de SA entre 1 y 35 $\mu\text{g mL}^{-1}$ medidas a una longitud de onda de 258 nm.

En el estudio sobre cinéticas de adsorción de sustancias farmacéuticas de soluciones acuosas en carbón activado realizados por Korzh et al. (2016) las concentraciones de las sustancias se determinaron en un espectrofotómetro Shimadzu UV2450 con una precisión de hasta 0.2 mg dm^{-3} mediante el máximo de absorción en la región UV a la longitud de onda de 258 nm para la sulfanilamida y el sulfatiazol.

También en el estudio de determinación de sulfanilamidas en agua de mar, el método espectrofotométrico generó un límite de detección y cuantificación de 0.019 - 0.05 y 0.06 - 0.16 $\mu\text{g mL}^{-1}$ respectivamente, con lo que se comprobó que este método es sensible a la detección de sulfanilamida (SA) y sus derivados como la sulfadiazina (SDZ), la sulfacetamida (SCT), el sulfametoxazol, entre otros (Ait et al., 2017).

Con respecto a los estudios de adsorción Tade et al. (2018) determinaron a través de mediciones por espectroscopía UV-vis a una longitud de onda de 257 nm que el óxido de aluminio tiene capacidad de adsorber sulfanilamida. También Nishikiori et al. (2009) y Yang & Yu (2020) midieron los espectros de absorción UV de las soluciones claras de SA utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-2500PC y SP-752 respectivamente, y las cantidades de los compuestos adsorbidos tanto por alofán como por fibra de carbón activado modificado se estimaron a partir de las diferencias de concentración.

Por lo tanto, este método proporciona datos cualitativos y cuantitativos fiables y eficaces para la identificación del antibiótico. La información cualitativa se presenta

en forma gráfica a través de espectros y picos fáciles de distinguir e interpretar, cada pico da información de las longitudes de onda donde se da la máxima o mínima absorción, además detecta variaciones por cambios de condiciones como la concentración. La información cuantitativa está conformada por valores de concentración y absorbancia que permiten determinar la interacción del antibiótico con la luz, también estos datos sirven para estudios de adsorción y para determinar el estado de contaminación de agua de diferente naturaleza.

4.4.1 Adsorción por lotes Sistema batch

ESTUDIOS DE ADSORCIÓN A pH NEUTRO.

Para conocer la dosis de alofán que adsorbe antibiótico se estableció varios experimentos en el sistema batch con concentraciones de 8, 10 y 20 mg L⁻¹ de sulfanilamida (Tabla 13), las experimentaciones se realizaron por triplicado y en las tablas de resultados se describen los promedios de las lecturas.

Las condiciones experimentales fueron pH 7, agitación por 4 horas a 300 r.p.m., temperatura 30 °C, centrifugación 1500 r.p.m. x 15 min, filtración con membrana de 0.45 µm, lectura en el espectrofotómetro Uv-vis bajo los parámetros de la Tabla 5.

Tabla 13. Experimentos de adsorción a pH neutro.

N°	Volumen sulfanilamida(SA)	SA (mg L ⁻¹)	Dosis alofán (mg)							
			0	5	10	50	80	100	500	1000
1	25 mL SA	8	0	5	10	50	80	100		
2	25 mL SA	10	0	50	80	100	500	1000		
3	25 mL SA	20	0	10	20	50	80	100	500	1000

Experimento SA 8 mg L⁻¹ pH neutro

Tabla 14. Resultados experimentos 8 mg L⁻¹ SA con 5; 10; 50; 80 y 100 mg alofán.

Experimentos	Absorbancia	Concentración	Desviación estándar
	Abs(y)	mg L ⁻¹ (x)	mg L ⁻¹
Sulfanilamida (SA) 8 mg L ⁻¹	0.766	8.059	0.010
SA-8 mg L ⁻¹ +Alofán-5 mg	0.750	7.889	0.008
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán -10 mg	0.772	8.130	0.008
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán -50 mg	0.777	8.183	0.009
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán -80 mg	0.784	8.257	0.009
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán -100 mg	0.794	8.370	0.008

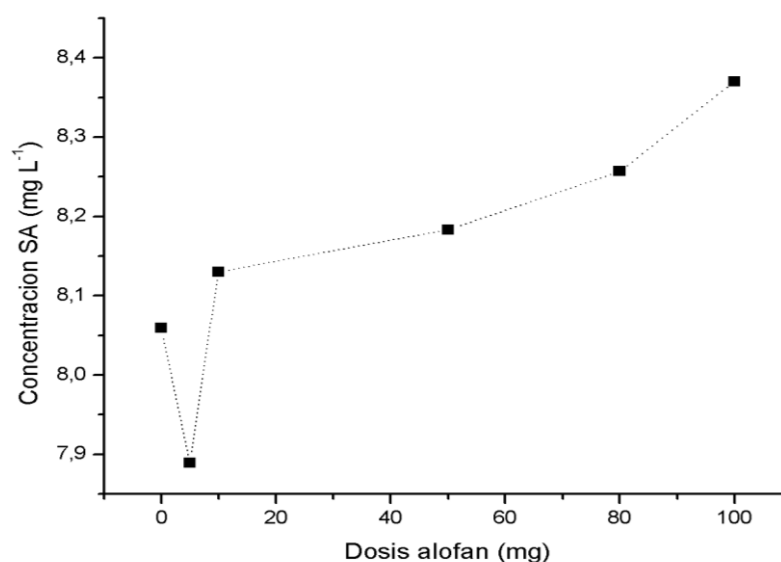


Figura 39. Relación dosis 0; 5; 10; 50; 80 y 100 mg alofán vs concentraciones de SA.

Las lecturas de los experimentos con diferentes dosis de alofán no se encuentran dentro de la desviación estándar de sulfanilamida de 8 mg L⁻¹, la misma que fue de 0.010 mg L⁻¹, por lo que se comprueba que las lecturas obtenidas si corresponden a una interferencia o interacción con alofán y mas no errores de lectura (Tabla 14).

En los resultados obtenidos se observa que la concentración de SA disminuye con 5 mg de alofán alrededor de 0.17 mg L⁻¹ y presenta una capacidad de adsorción del

2.11% obtenida a través de la ecuación 1. El porcentaje de adsorción es bajo, sin embargo, al compararlo con los resultados del experimento con 10 y 20 mg L⁻¹ de SA es superior, esto puede ser consecuencia de que se trabaja con una concentración de antibiótico menor, es decir no está sobresaturada la solución en estudio.

A partir de la dosis de 10 mg de alofán incrementan las lecturas de concentración de SA en el sobrenadante, resultado de que los picos del antibiótico y alofán se superponen generando interferencias en la cuantificación por lo que no se puede determinar si existe adsorción (Figura 39).

La capacidad de adsorción de 5 mg de alofán es baja en comparación al estudio realizado por Ji et al. (2013) con un material adsorbente similar al alofán, para lo cual trabajaron por el sistema batch con dosis de óxido de aluminio de 4, 40 y 80 mg para adsorber sulfanilamida con una concentración de 10 mg L⁻¹ a una temperatura de 30°C, en este experimento las relaciones de remoción fueron de 11.27% y 12.99%, es decir 5 veces mayor al valor obtenido con alofán sintético. Esta diferencia puede ser resultado del adsorbente utilizado pues el óxido de aluminio a 30°C permite una penetración rápida de las moléculas de SA que presentan un elevado potencial químico.

Otro estudio que presenta mejor capacidad de adsorción en comparación con 5 mg de alofán sintético fue el realizado por Dai & Jiang (2017) para lo cual utilizaron microesferas de carbono magnéticas para adsorber sulfanilamidas, el proceso de adsorción fue a través del sistema batch o por lotes con la diferencia de que se envolvió con papel aluminio los tubos cónicos para evitar la degradación del antibiótico, además una vez finalizada la adsorción la separación del material adsorbente se dio a través de un imán y se midió la concentración de SA con el espectrofotómetro UV-vis obteniendo que la capacidad de adsorción con este material fue del 94.28% o 23.6 mg g⁻¹.

Si se compara la capacidad de adsorción de 2.11% determinada por lotes y cuantificada por espectroscopía UV-vis en relación a la capacidad determinada a través de lotes y

cuantificada a través de un análisis termogavimétrico o HPLC como es en el caso del estudio de "Eliminación de antibióticos sulfonamídicos (sulfadiazina, sulfametazina y sulfacloropiridazina) del agua con una zeolita de faujasita altamente aluminada" se puede decir que es baja, pues en ese estudio la adsorción fue en una proporción de 18% a 26%, lo cual puede ser resultado de que la zeolita es un aluminosilicato cristalino que tiene tamaños de canales o jaulas similares a las dimensiones de las sulfonamidas (Braschi et al., 2014).

En base a los estudios analizados se determina que el método utilizado para la separación del material adsorbente de la solución acuosa y la velocidad de centrifugación son aspectos importantes para poder cuantificar a través de espectroscopía UV-vis y que no exista interferencia. Otra opción es cuantificar por HPLC, sin embargo, en la presente investigación no se pudo utilizar el equipo por el tamaño y características físico-químicas del alofán, pues podría tapar las columnas y provocar un daño.

Experimento SA 10 mg L⁻¹ pH neutro

Tabla 15. Resultados experimentos 10 mg L⁻¹ SA con 50; 80; 100; 500; 1000 mg alofán.

Experimentos	Absorbancia	Concentración	Desviación estándar
	Abs(y)	mg L ⁻¹ (x)	mg L ⁻¹
Sulfanilamida (SA) 10 mg L ⁻¹	0.953	10.270	0.102
SA-10 mg L ⁻¹ + Alofán -50 mg	0.986	10.626	0.095
SA-10 mg L ⁻¹ + Alofán -80 mg	0.994	10.714	0.095
SA-10 mg L ⁻¹ + Alofán -100 mg	1.001	10.791	0.094
SA-10 mg L ⁻¹ + Alofán -500 mg	1.003	10.817	0.090
SA-10 mg L ⁻¹ + Alofán -1000 mg	1.004	10.832	0.092

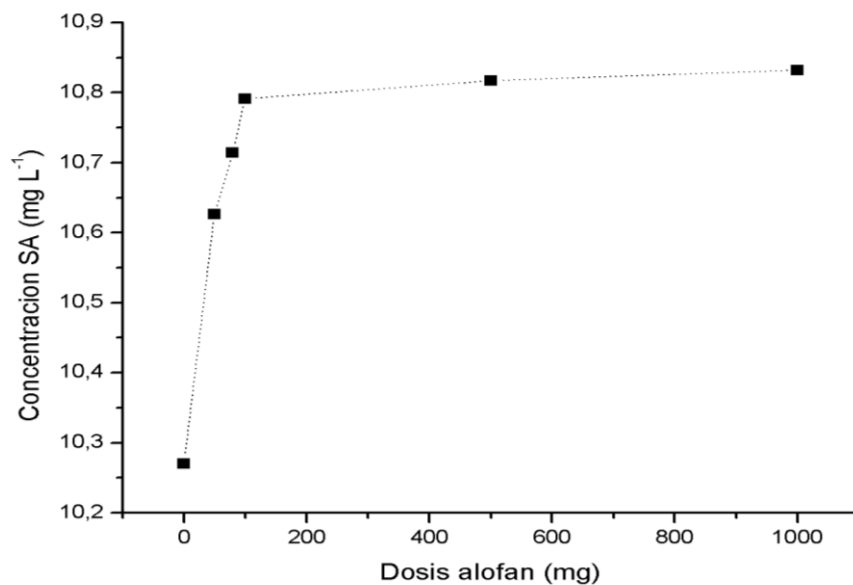


Figura 40. Relación dosis 0; 50; 80; 100; 500 y 1000 mg de alofán vs concentraciones de SA.

La lectura de la concentración de 10 mg L^{-1} SA aumenta al añadir alofán, es decir el alofán después de la centrifugación y filtración no ha podido ser separado de la muestra acuosa y por ende causa interferencia en la lectura aumentando la concentración en vez de disminuir (Figura 40).

Las lecturas de los experimentos con diferentes dosis de alofán no se encuentran dentro de la desviación estándar de sulfanilamida de 10 mg L^{-1} , la misma que fue de 0.102 mg L^{-1} , por lo que se comprueba que las lecturas obtenidas si corresponden a una interferencia o interacción con alofán (Tabla 15).

Este comportamiento se presentó también en el estudio sobre agregación y carga de arcilla alófana natural realizado por Maolin Li (2021) en donde se comprobó a través de experimentos electroforéticos que el alofán presenta comportamientos de agregación-dispersión dependientes de la carga que afectan a la usabilidad de los suelos, en este caso ese compartimiento afecta a la cuantificación del antibiótico por espectroscopía UV-vis, lo cual puede revertirse usando contraiones que cambien las cargas u otro método de separación del adsorbente de la solución.

Una opción para detectar adsorción a pH neutro con una concentración problema de 10 mg L^{-1} sería cuantificando por HPLC, como en el estudio de sorción de antibióticos sulfonamidas por alto contenido de sílice ZSM-5 realizado por Zuo et al. (2020) en donde determinaron que a pH neutro el aluminosilicato tiene una eficiencia de adsorción del 28.5%, y es resultado de la presencia de moléculas neutras de SA, hidrofiliidad e interacciones electrostáticas.

Experimento SA 20 mg L^{-1} pH neutro

Tabla 16. Resultados experimentos 20 mg L^{-1} SA con 10; 20; 50; 80; 100; 500; 1000 mg de alofán.

Experimentos	Absorbancia	Concentración	Desviación
	Abs(y)	mg L^{-1} (x)	mg L^{-1}
Sulfanilamida (SA) 20 mg L^{-1}	1.867	20.257	0.113
SA- 20 mg L^{-1} + Alofán-10 mg	1.861	20.198	0.110
SA- 20 mg L^{-1} + Alofán -20 mg	1.893	20.540	0.110
SA- 20 mg L^{-1} + Alofán -50 mg	1.864	20.231	0.109
SA- 20 mg L^{-1} + Alofán -80 mg	1.905	20.673	0.109
SA- 20 mg L^{-1} + Alofán -100 mg	1.916	20.796	0.109
SA- 20 mg L^{-1} + Alofán -500 mg	1.925	20.894	0.100
SA- 20 mg L^{-1} + Alofán -1000 mg	1.932	20.976	0.100

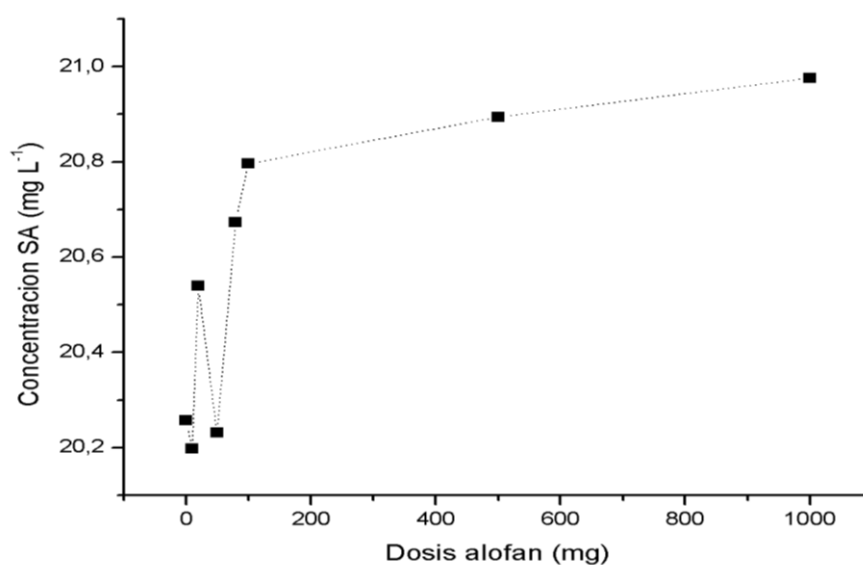


Figura 41. Relación dosis 0; 10; 20; 50; 80; 100; 500 y 1000 mg alofán vs concentraciones de SA.

En los resultados de los experimentos se observa una disminución de concentración de SA con 10 mg y 50 mg de alofán. Con la dosis de 10 mg de alofán baja la concentración de SA alrededor de 0.059 mg L^{-1} y aplicando la ecuación 1 se obtiene una capacidad de adsorción de 0.29%. Con la dosis de 50 mg de alofán baja la concentración de SA alrededor de 0.026 mg L^{-1} y aplicando la ecuación 1 se obtiene una capacidad de adsorción de 0.13% (Figura 41).

Sin embargo, con 20 mg de alofán y a partir de 80 mg aumenta la lectura de la concentración de SA en el sobrenadante. Por lo que al analizar la desviación estándar de sulfanilamida de 20 mg L^{-1} se observó que las lecturas de los experimentos con 10 mg y 50 mg de alofán se encuentran dentro de los valores de desviación estándar mientras que los valores restantes no, por lo que la disminución de la concentración en ambos puntos puede ser resultado de un error experimental que se produjo por encontrarse la concentración del antibiótico en el límite del rango lineal (Tabla 16). No obstante, de acuerdo a lo reportado en bibliografía y al comportamiento similar al de los otros experimentos no se descarta la existencia de interferencia o interacción con alofán.

De tal manera al comparar los resultados con el estudio realizado por Wang et al. (2020) la capacidad de adsorción de alofán entre 0.13% y 0.29% es baja, ya que en ese estudio al realizar experimentos de adsorción por el sistema batch a partir de soluciones antibióticas de sulfadiazina 30 mg L^{-1} y dosis de carbón mesoporoso a base de glucosa (GMC) bajo las condiciones de agitación a 210 r.p.m., $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 120 min obtuvieron una máxima adsorción en el rango de 94.25-96.59%, esta diferencia es resultado del tipo y dosis del adsorbente, pH y la especiación del antibiótico.

La presencia de la capacidad de adsorción de una concentración de sulfanilamida de 20 mg L^{-1} también se vio expresado en el estudio "Evaluación del rendimiento del carbón activado en polvo para eliminar 28 tipos de antibióticos del agua" realizado

por Zhang et al. (2016) en donde el material adsorbente estudiado mostró una capacidad de adsorción del 99.6%, que es superior al reportado por el alofán.

Comportamiento espectrofotométrico entre sulfanilamida y alofán

Para entender el comportamiento entre SA y alofán se realizó el análisis de los barridos de cada compuesto y de algunos experimentos y se puede observar lo siguiente:

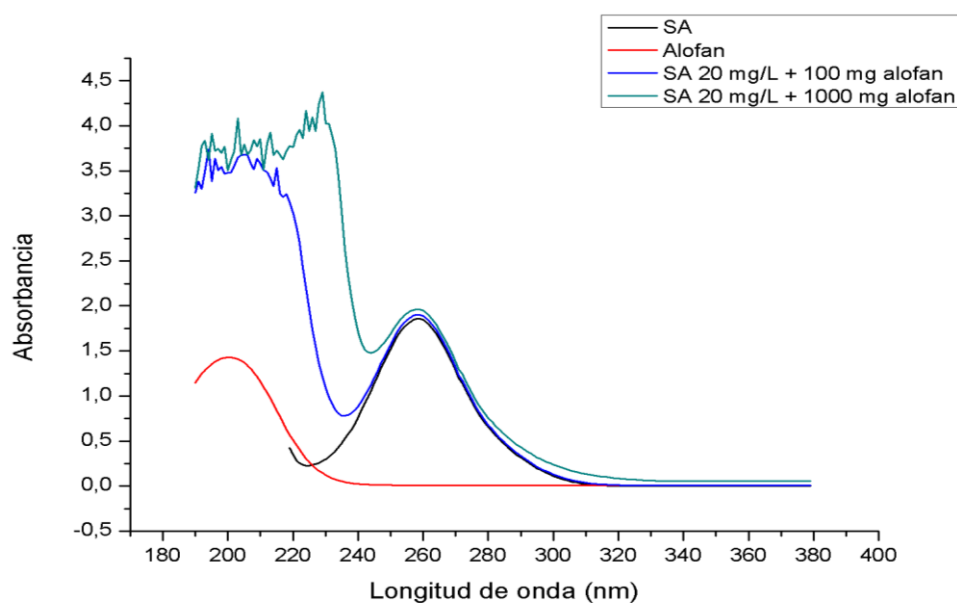


Figura 42. Espectro SA vs alofán vs experimento SA 20 mg L⁻¹ con 100 y 1000 mg alofán.

Se observa que el pico de la sulfanilamida (258 nm) tiene un margen de separación estrecho con respecto al pico del alofán (201 nm), de tal forma al analizar ambos espectros se determina que a la longitud de onda de 226 nm se unen y tienen una absorbancia similar 0.234 para SA y 0.231 para alofán, esto explica porque el alofán ejerce interferencia al momento de la cuantificación por espectrofotometría UV-vis, además dicho fenómeno se ve incrementado por la capacidad que tiene el alofán de dispersarse en agua y se ve expresado en el espectro en donde se observa mayor cantidad de picos los cuales aumentan mientras más alofán se añade, es decir entre más cantidad de alofán mayor dispersión mayor interferencia y por ende aumento en la lectura de la concentración (Figura 42).

Análisis de pH

Se realizó la medición del pH de varias soluciones de SA con y sin alofán, antes y después de la agitación en el shaker y se generó los datos descritos en la Tabla 17.

Tabla 17. Lecturas de pH antes y después de la agitación en el shaker.

Soluciones	pH	
	Inicial	Final
Agua destilada	7	7
Sulfanilamida	7.06	8.78
SA+ alofán	7.13	7.15

Las soluciones de SA con alofán conservaron el pH neutro (7) del agua destilada utilizada para la preparación. Sin embargo, en la solución solo de sulfanilamida aumento el pH casi en dos unidades después de someter al shaker, esto es resultado de que la agitación mecánica simula la degradación metabólica local generando subproductos derivados del grupo NH_2 de la amina y del grupo sulfonilamida los cuales actúan como bases incrementando el pH del medio (Bordier et al., 2007; Jeliński et al., 2019).

ESTUDIO DE ADSORCIÓN A pH BÁSICO

Para conocer la dosis de alofán que adsorbe antibiótico a pH básico, se estableció experimentos en el sistema batch con una concentración de SA 8 mg L^{-1} y dosis de alofán de 5 mg, 10 mg, 20 mg, 40 mg, 100 mg, 500 mg y 1000 mg, cada experimento se realizó por triplicado y en las tablas de resultados se describen los promedios de las lecturas. Las condiciones experimentales fueron: pH 13, agitación por 4 horas, 300 r.p.m., temperatura 30°C , centrifugación 1500 r.p.m. x 15 min, filtración con membrana de 0.45μ y lectura en el espectrofotómetro Uv-vis bajo los parámetros de la Tabla 5.

Tabla 18. Resultados del experimento 8 mg L⁻¹ SA con 5; 10; 20; 40; 100; 500 y 1000 mg alofán.

Experimentos	Absorbancia	Concentración	Desviación estándar
	Abs(y)	mg L ⁻¹ (x)	mg L ⁻¹
Sulfanilamida (SA) 8 mg L ⁻¹	0.745	8.050	0.009
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán-5 mg	0.725	7.823	0.008
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán-10 mg	0.749	8.095	0.008
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán-20 mg	0.746	8.061	0.007
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán-40 mg	0.740	7.993	0.006
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán-100 mg	0.765	8.274	0.007
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán-500 mg		Fuera de rango	
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán-1000 mg		Fuera de rango	

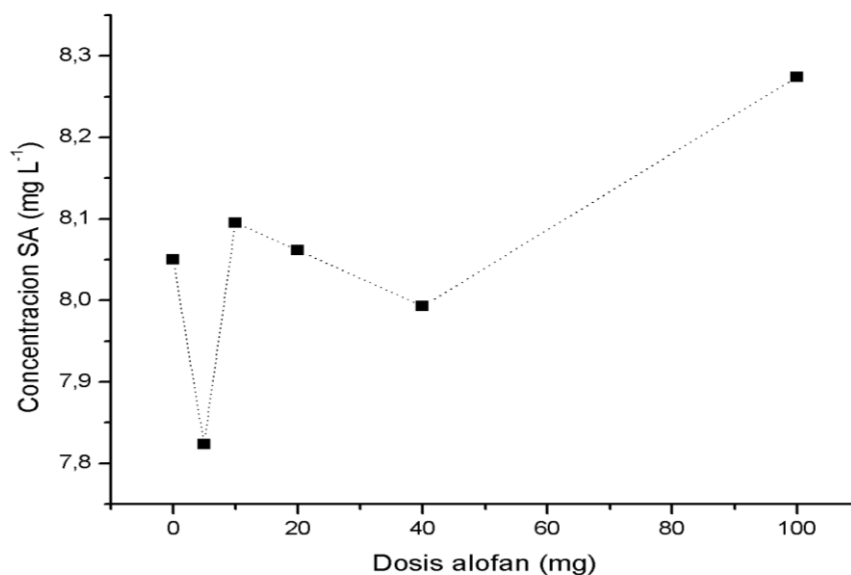


Figura 43. Relación dosis 0; 5; 10; 20; 40 y 100 mg alofán vs concentraciones de SA.

Las lecturas de los experimentos con diferentes dosis de alofán no se encuentran dentro de la desviación estándar de sulfanilamida de 8 mg L⁻¹ a pH básico, la misma que fue de 0.009 mg L⁻¹, por lo que se comprueba que las lecturas obtenidas si corresponden a una interferencia o interacción con alofán (Tabla 18).

De tal manera, se observa una disminución de concentración de SA con 5 mg y con 40 mg de alofán. Con la dosis de 5 mg de alofán baja la concentración de SA alrededor

de 0.230 mg L^{-1} y la capacidad de adsorción fue 2.82%. Con la dosis de 40 mg de alofán baja la concentración de SA alrededor de 0.057 mg L^{-1} y la capacidad de adsorción fue 0.71% (Figura 43).

Es así que tiene una mejor capacidad de adsorción a pH básico la dosis de 5 mg de alofán con un porcentaje de 2.82%. Si se compara esta adsorción con la del pH neutro se determina que es similar y puede ser resultado de la interacción entre el grupo $-\text{NH}_2$ de la sulfanilamida desprotonada y el grupo aluminol OH^- del alofán (Bajpai et al., 1997; Kumler & Strait, 1943; S. Wang et al., 2018)

Sin embargo, con 10-20 mg y a partir de 100 mg de alofán aumenta la concentración de SA en el sobrenadante hasta tal punto que al añadir 500 mg de alofán la lectura se encuentra fuera de rango. Es decir, mientras aumento la dosis de alofán aumenta la concentración de SA en el sobrenadante ya sea por fenómenos de dispersión o por disolución de la nanopartícula.

De acuerdo al estudio "Cambios en la estructura y porosidad del alofán esférico hueco en condiciones alcalinas" realizado por S. Wang et al. (2018) el alofán presenta una estabilidad estructural débil cuando está a pH mayor a 11.0 pues se da reacciones de desilicación y desaluminación que ocasiona la destrucción de algunos poros y formación de materiales amorfos que permiten el acceso al nitrógeno. Sin embargo, la mayoría de las esferas colapsan mientras aumenta el pH cambiando parámetros de la textura, es así que pueden romperse y disolverse en condiciones alcalinas, este mecanismo explica la baja adsorción de sulfanilamida en alofán a pH alrededor de 13.

La baja adsorción en medio básico también se evidenció en otro estudio (Ribeiro de Sousa et al., 2018), en donde analizaron la capacidad de adsorción que tienen dos zeolitas en una dosis de 500 mg L^{-1} para eliminar sulfametoazol (SMX), mediante estudios de adsorción por lotes y análisis de muestras utilizando HPLC acoplado a un espectrómetro de masas de triple cuádruplo equipado con una fuente de electropulverización (ESI), y determinaron que a pH básico a partir de 8.5 la eficiencia de adsorción disminuye considerablemente en comparación a pH ácido entre 2.5 y 6.5,

y esto es resultado de la protonación y desprotonación que se da en el grupo funcional silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) terminal el cual se encuentra en la superficie de la zeolita y se puede protonar en condiciones ácidas ($\equiv\text{Si-OH}_2^+$) y desprotonar en condiciones básicas ($\equiv\text{Si-O}^-$), lo que resulta en un aumento de cargas negativas en la superficie de la zeolita y sumado a la alta ionización de antibiótico a este pH se produce una interacción electrostática repulsiva, además se ha observado una característica similar para otros antibióticos de sulfonamida adsorbidos en zeolita (Braschi et al., 2014).

Comportamiento espectrofotométrico entre sulfanilamida y alofán en pH básico

Para entender el comportamiento entre SA y alofán se realizó el análisis de los barridos de SA de algunos experimentos.

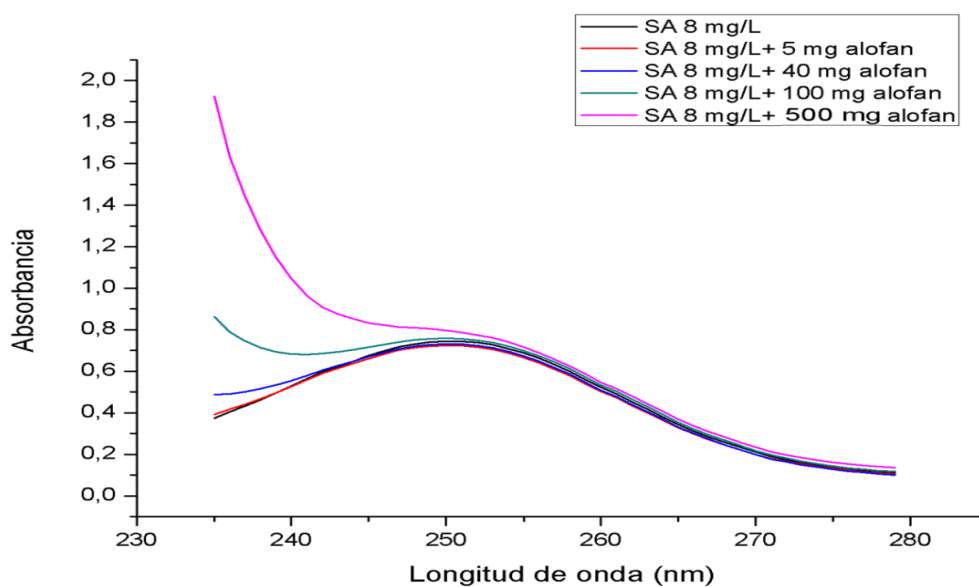


Figura 44. Espectro SA 8 mg L⁻¹ vs experimento SA 8mg L⁻¹ con 5; 40; 100 y 500 mg alofán.

En el espectro se observa que con 5 y 40 mg de alofán existe una disminución de la concentración de SA con un ensanchamiento de la banda que se ve afectado por la dosis de alofán y se hace más notoria cuando se agrega 100 mg hasta llegar a 500 mg, en donde se genera una absorbancia alta de alrededor de 1.915 que se traduce en un incremento excesivo de concentración de SA que no se detecta por el equipo ya que esta fuera del rango (Figura 44).

Análisis de pH

Se realizó la medición del pH de varias soluciones de SA con y sin alofán, antes y después de la agitación en el shaker, y los resultados están descritos en la Tabla 19.

Tabla 19. Lecturas de pH antes y después de someter al shaker.

Soluciones	pH	
	Antes	Después
Agua destilada alcalinizada con NaOH 0.1 M	12.50	12.50
Sulfanilamida	12.54	12.77
SA + 40 mg alofán	12.53	12.76
SA + 100 mg alofán	12.51	12.74
SA + 500 mg alofán	12.45	12.58

El pH con el que se trabajo fue básico, alrededor de 13, el mismo que no varió de forma significativa después de someterse a agitación en el shaker. La dosis de alofán en cada solución controla la variación de pH, pues entre mayor dosis de alofán el valor de pH se mantiene.

ESTUDIOS DE ADSORCIÓN A pH ÁCIDO

El punto isoeléctrico del alofán sintético es a pH 5.6, es decir a este valor la carga neta es cero y presenta en la superficie grupos aluminol protonados y desprotonados (Nishikiori et al., 2009; Silva-Yumi et al., 2021; Yuan & Wada, 2012; Xinlin Zhao et al., 2019). También a este pH la sulfanilamida está presente en una mayor proporción en forma aniónica en comparación al pH neutro (Braschi et al., 2014). Además, no se puede trabajar con pH menor a 3.0 porque de acuerdo a otros estudios (S. Wang et al., 2020) el alofán se solubiliza, se destruye la estructura octaédrica y disminuye la porosidad. Por tal motivo se realizó la experimentación llevando a pH 5.6 la solución de SA con HCl 0.1 M.

Para conocer la dosis de alofán que adsorbe antibiótico a pH ácido, se estableció experimentos en el sistema batch con una concentración de SA 8 mg L⁻¹ y con dosis de alofán de 5 mg, 10 mg, 40 mg, 50 mg, 100 mg, 250 mg y 1000 mg, cada experimento

se realizó por triplicado y en las tablas de resultados se describió los promedios de las lecturas.

Las condiciones experimentales fueron: pH 5.6, agitación por 4 horas, 300 r.p.m., temperatura 30°C, centrifugación 1500 r.p.m. x 15 min, filtración con membrana de 0.45 μ y lectura en el espectrofotómetro Uv-vis bajo los parámetros de la Tabla 5.

Tabla 20. Resultados de la lectura de las concentraciones de los experimentos 8 mg L⁻¹ SA con 5; 10; 40; 50; 100; 250 y 1000 mg alofán.

Experimentos	Absorbancia	Concentración	Desviación
	Abs (y)	mg L ⁻¹ (x)	mg L ⁻¹
Sulfanilamida (SA) 8 mg L ⁻¹	0.732	8.004	0.010
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán-5 mg	0.730	7.978	0.009
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán-10 mg	0.705	7.705	0.009
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán-40 mg	0.704	7.692	0.010
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán-50 mg	0.703	7.682	0.008
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán-100 mg	0.700	7.649	0.008
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán-250 mg	0.743	8.122	0.010
SA-8 mg L ⁻¹ + Alofán-1000 mg	0.765	8.359	0.009

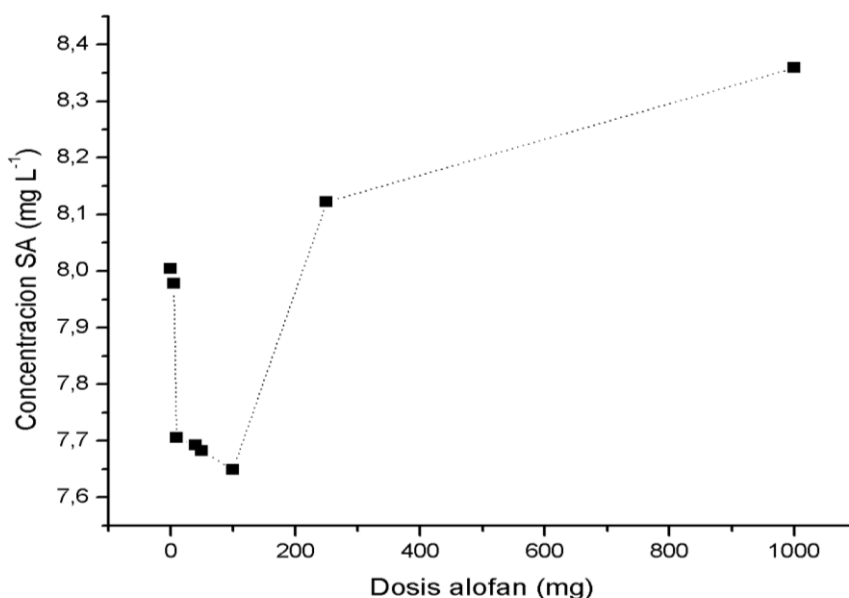


Figura 45. Relación dosis 0; 5; 10; 40; 50; 100; 250 y 1000 mg alofán vs concentraciones de SA.

Tabla 21. Resultados de la capacidad de adsorción de alofán en pH ácido.

Sulfanilamida (mg L ⁻¹)	Dosis alofán (mg)	Capacidad de adsorción (%)
8	5	0.33
	10	3.74
	40	3.90
	50	4.02
	100	4.43
	250	0
	1000	0

Las lecturas de los experimentos con diferentes dosis de alofán no se encuentran dentro de la desviación estándar de sulfanilamida de 8 mg L⁻¹ a pH ácido, la misma que fue de 0.010 mg L⁻¹, por lo que se comprueba que las lecturas obtenidas si corresponden a una interferencia o interacción con alofán (Tabla 20). Para conocer la capacidad de adsorción de las diferentes dosis se realizaron los cálculos con la ecuación 1 y se obtuvieron los resultados descritos en la Tabla 21.

Es así que se observa que disminuye la concentración de SA en el sobrenadante con las dosis de alofán comprendidas entre 5 y 100 mg generando capacidades de adsorción de hasta 4.43%, de igual manera que en el caso del pH neutro la adsorción se produce por la interacción entre el grupo -NH₂ de la sulfanilamida desprotonada y el grupo aluminol OH⁻ del alofán (Bajpai et al., 1997; Kumler & Strait, 1943; S. Wang et al., 2020). En este caso es mayor porque hay mayor disponibilidad de sulfanilamida en forma aniónica.

Sin embargo, a partir de la dosis de 250 mg el alofán ejerce influencia sobre SA y empieza a aumentar la lectura, es decir sube la concentración en vez de bajar (Figura 45). Puede ser resultado de un exceso de alofán que no permite uniones con sitios activos, que se estén formando otros compuestos o que no exista la cantidad suficiente de especies iónicas de SA que permitan establecer las interacciones y por ende la adsorción es nula.

Un comportamiento similar en donde se dan mejores porcentajes de adsorción de sulfanilamidas en pH ácido se puede evidenciar en los estudios realizados por Ribeiro de Sousa et al. (2018) y Dai & Jiang (2017).

De acuerdo a Ribeiro de Sousa et al. (2018) el pH juega un papel importante en la determinación de la eficiencia de adsorción, primero por la especiación del antibiótico y segundo por la disponibilidad de cargas negativas en la superficie de la zeolita, es así que se da un mayor porcentaje de adsorción a pH ácido comprendido entre 2.5 y 6.5, porque el número creciente de iones SMX continúan adsorbiéndose a través de la interacción electrostática entre los enlaces de H de las moléculas ionizadas y no ionizadas de los grupos SMX y ($\equiv\text{Si-O}^-$) en la superficie de la zeolita.

Según Dai & Jiang (2017) la sulfanilamida puede adsorberse más fácilmente en las microesferas de carbono magnéticas (MCM) en pH ácido en el rango de 4.0-6.0, porque cuando está en condición alcalina la carga positiva de los MCM cambia a negativa y existe más especiación de sulfanilamida en formas negativas, lo que lleva al efecto de repulsión electrostática entre especies de sulfonamidas y MCM debido a su mismo tipo de cargas. Además, la sulfanilamida a partir de pH 10 se disuelve fácilmente en la solución alcalina en lugar de ser absorbido por los MCM. Un fenómeno similar sucede con las nanopartículas de alofán en solución alcalina pH 13.

También en el experimento por lotes realizado con fibra de carbono modificada (ACF) para adsorber sulfanilamida de aguas residuales usadas para la acuicultura se comprobó que la capacidad de adsorción del antibiótico es mejor a un pH bajo porque mejora la combinación de cargas positivas y negativas, en cambio a pH más alto el número de cargas y la repulsión electrostática entre SA y ACF aumentan (Yang & Yu, 2020).

Análisis de pH

Se midió el pH antes y después de la agitación en el shaker de varias soluciones de SA y los resultados se describen en la Tabla 22.

Tabla 22. Lecturas de pH después de la agitación en el shaker.

Soluciones	pH	
	Antes	Después
Sulfanilamida (SA) 8 mg L ⁻¹	5.675	7.289
SA-8 mg L ⁻¹ + Alopán-5 mg	5.675	7.287
SA-8 mg L ⁻¹ + Alopán -10 mg	5.675	7.151
SA-8 mg L ⁻¹ + Alopán - 40 mg	5.675	5.755
SA-8 mg L ⁻¹ + Alopán - 50 mg	5.675	5.747
SA-8 mg L ⁻¹ + Alopán -100 mg	5.675	5.713
SA-8 mg L ⁻¹ + Alopán -250 mg	5.675	5.693
SA-8 mg L ⁻¹ + Alopán -1000 mg	5.675	5.678

Se observa que entre más dosis de alopán se añade más se mantiene el pH ácido, esto se debe a que la sulfanilamida sola al estar sometida a agitación sufre procesos de degradación originando otras moléculas secundarias como el N4-acetil-sulfonamida o N1- glucorónico que aumentan el pH (Jeliński et al., 2019). El hecho de que el alopán impida que aumente el pH sugiere que si se produce interacción y uniones entre alopán y SA.

4.4.2 Adsorción por columna de lecho fijo

Se evaluó la capacidad de adsorción de alopán por la técnica instrumental de cromatografía en columna de lecho fijo, porque permite que el analito de la fase estacionaria sea retenido por la fase móvil cuando entran en contacto y además porque es una técnica muy utilizada en los procesos de separación de sustancias como colorantes en agua (A. Kumar & Jena, 2016).

Para cuantificar las concentraciones de SA en las soluciones acuosas después de atravesar la columna y previa filtración con una membrana de 0.45 µm se utilizó los parámetros descritos en la Tabla 5, además cada experimento se realizó por triplicado y en las tablas de resultados se describieron los promedios de las lecturas.

EXPERIMENTO EN COLUMNA SA pH NEUTRO

En este experimento se trabajó con una concentración de 20 mg L⁻¹ de SA a pH 7, la misma que se hizo pasar a través de una columna empacada con 1000 mg de alofán.

Tabla 23. Resultados experimento en columna a pH neutro.

Experimentos	Concentración (mg L ⁻¹)	Desviación estándar (mg L ⁻¹)	Tiempo (min)
SA sin pasar	19.987	0.100	0
SA Columna (en contacto con alofán)	20.123	0.060	20

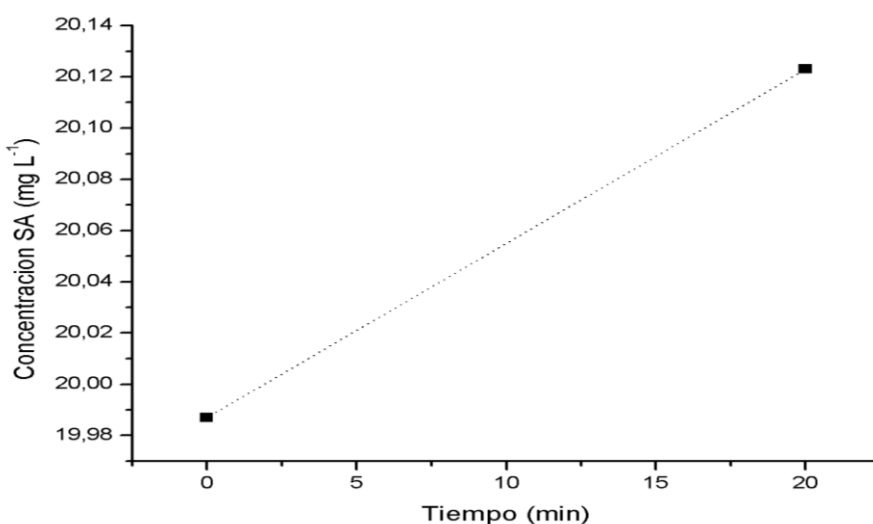


Figura 46. Tiempo vs concentración de sulfanilamida.

Las lecturas de los experimentos no se encuentran dentro de la desviación estándar de sulfanilamida de 20 mg L⁻¹ a pH neutro, la misma fue de 0.100 mg L⁻¹, por lo que se comprueba que las lecturas obtenidas si corresponden a una interferencia o interacción con alofán (Tabla 23).

También se observó que el alofán ejerce influencia sobre SA por lo que en vez de disminuir la concentración aumenta, esta variación puede ser resultado de que el pH provoca que el alofán se disperse, no se elimine por centrifugación e interfiera en las lecturas del antibiótico, además de que la sulfanilamida no presente la suficiente

cantidad de formas iónicas que permitan las interacciones, también puede ser consecuencia de repulsiones electrostáticas (Figura 46).

En el estudio sobre adsorción de nitrato en columna de lecho fijo empacada con zeolita recubierta de polidopamina, tampoco se observó adsorción a pH 7 de soluciones con nitratos a concentraciones de 25, 50, 100 and 150 mg L⁻¹, es decir el pH es un factor importante en el proceso de adsorción, es así que al aumentar el pH del afluente la capacidad de adsorción disminuyó por la repulsión de cargas entre el adsorbente zeolita y las formas iónicas de los nitratos (Gouran-Orimi et al., 2018).

Para evitar interferencias por parte del material adsorbente en el estudio sobre eliminación de diclofenaco del agua por adsorción utilizando carbón activado en columna de lecho fijo y cuantificado mediante un espectrofotómetro UV-vis a una longitud de onda de 276 nm, recomiendan centrifugar y filtrar adecuadamente las soluciones para minimizar la interferencia de las partículas finas de carbono en el análisis (de Franco et al., 2018).

Comportamiento espectrofotométrico entre sulfanilamida 20 mg L⁻¹, sulfanilamida columna, agua, agua columna.

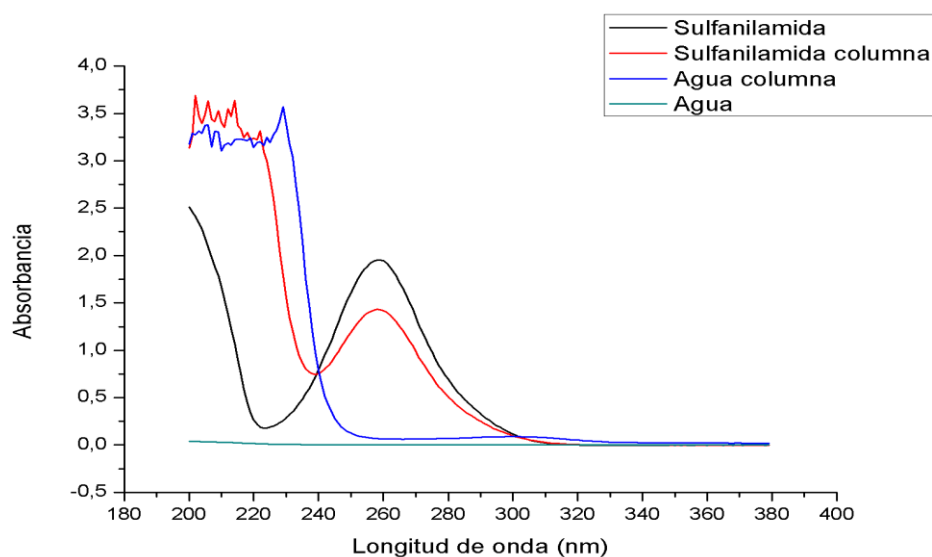


Figura 47. Relación sulfanilamida 20 mg L⁻¹, sulfanilamida columna, agua, agua columna.

Se observa que la solución de antibiótico que pasa a través de la columna presenta una curva ensanchada, además existen más picos lo que indica que el alofán se dispersó y disolvió causando interferencias, se llega a esa conclusión porque el agua utilizada para la preparación de la solución del antibiótico no genera ningún pico (Figura 47).

EXPERIMENTOS EN COLUMNA SA pH ÁCIDO

En este experimento se trabajó con concentraciones de SA de 4 y 8 mg L⁻¹ a pH 5.6, las mismas que se hicieron pasar a través de una columna empacada con 1000 mg de alofán, cada experimento se realizó por triplicado y en las tablas de resultados se describieron los promedios de las lecturas.

Experimento en columna SA 4 mg L⁻¹

Tabla 24. Resultados experimento en columna SA 4 mg L⁻¹ con 1000 mg alofán a pH ácido.

Experimentos	Concentración (mg L ⁻¹)	Desviación estándar (mg L ⁻¹)	Tiempo (min)
SA sin pasar	4.050	0.008	0
SA Columna (en contacto con alofán)	4.064	0.006	20

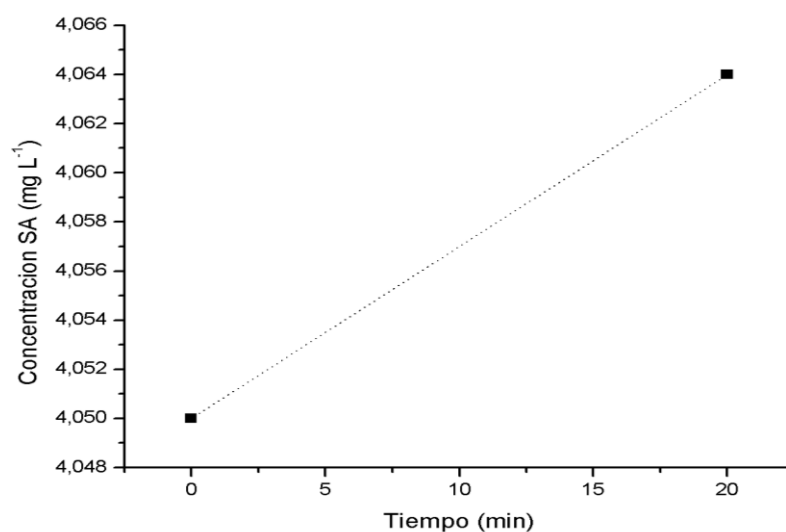


Figura 48. Tiempo vs concentración de sulfanilamida.

Las lecturas de los experimentos no se encuentran dentro de la desviación estándar de sulfanilamida de 4 mg L^{-1} a pH ácido, la misma fue de 0.008 mg L^{-1} , por lo que se aprecia que las lecturas obtenidas si corresponden a una interferencia o interacción con alofán (Tabla 24).

En este caso, se observa que no hubo disminución de la concentración más bien subió 0.014 mg L^{-1} , es decir el alofán se dispersó y generó interferencia en la lectura, la presencia de dispersión a pH ácido concuerda con el estudio realizado por Kaufhold et al. (2018) quienes explican que posiblemente se produce este comportamiento porque los grupos aluminol se vuelven positivos y baja la fuerza iónica. Según Patel (2019) la adsorción pudo verse afectada por la concentración inicial del adsorbato, tamaño de partículas del adsorbente, la altura del lecho, la temperatura y el pH (Figura 48).

La falta de adsorción también pudo generarse porque al momento de empaquetar la columna el agua quedo adsorbida en la superficie del sólido a través de puentes de hidrógeno, de tal manera forma una monocapa por lo que al pasar la fase móvil que contenía una baja concentración de SA en forma iónica no pudo desplazar el eluyente y por ende no se adsorbió el antibiótico. En este caso se podría utilizar otro solvente en el que el alofán no se disuelva, porque dependiendo de las condiciones como pH, estructura, exposición a iones o moléculas, aumenta o disminuye la hidrofiliidad del aluminosilicato (Takeshita et al., 2019).

Experimento en columna SA 8 mg L^{-1}

Tabla 25. Resultado experimento en columna SA 8 mg L^{-1} con 1000 mg alofán a pH ácido.

Experimentos	Concentración (mg L^{-1})	Desviación estándar (mg L^{-1})	Tiempo (min)
SA sin pasar	8.010	0.012	0
SA Columna (en contacto con alofán)	6.832	0.010	20

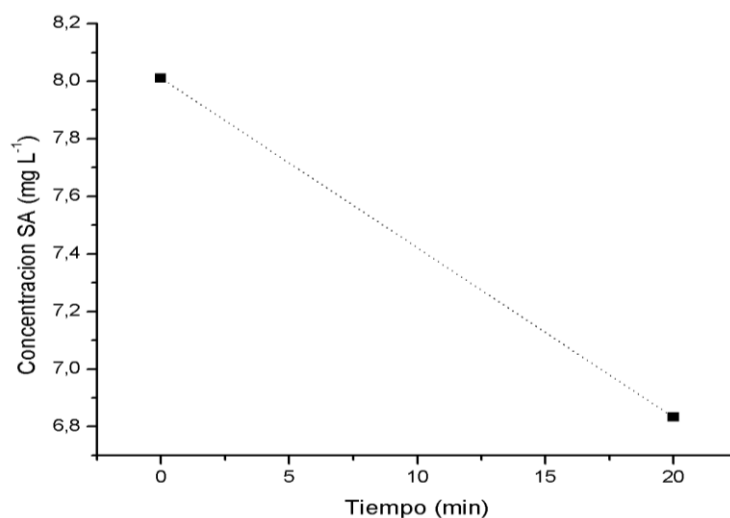


Figura 49. Tiempo vs concentración de sulfanilamida.

Las lecturas de los experimentos no se encuentran dentro de la desviación estándar de sulfanilamida de 8 mg L^{-1} a pH ácido, la misma fue de 0.012 mg L^{-1} , por lo que se aprecia que las lecturas obtenidas si corresponden a una interferencia o interacción con alofán (Tabla 25).

De tal manera se observó que existe una disminución en la concentración de SA al pasar por la columna empaquetada con alofán, esta variación es resultado de que la solución de SA se encontró en medio ácido pH 5.603, lo cual favoreció la presencia de especies aniónicas que interactuaron con el grupo aluminol protonado y no protonado del alofán (Figura 49). Además, a ese pH el alofán no se dispersó totalmente en agua por lo que no existe mucha interferencia en la lectura en el equipo.

La capacidad de adsorción calculada por la ecuación 1 fue de 15%, y es mayor en comparación con la adsorción por lotes, además concuerda con el estudio realizado por Robinson et al. (2002) quien obtuvo una mayor adsorción de colorantes sobre cáscara de cebada por el método en columna de lecho fijo. Esto es resultado de que no existió agitación mecánica por lo que la dispersión del alofán fue menor, además el pH ácido de 5.6 favoreció la interacción entre la superficie de la nanopartícula y las formas aniónicas del antibiótico.

Sin embargo, la capacidad de adsorción de 15% de alofán es baja en comparación a otros estudios como el realizado por Almajed et al. (2021), los cuales obtuvieron adsorciones del antibiótico sulfatiazol del 64.7% a 87.9% utilizando como adsorbente en la columna de lecho fijo arena incrustada con biocarbón o agentes aglutinantes y cuantificado mediante HPLC. También en el estudio realizado por Kumar & Jena (2016) obtuvieron un rendimiento de adsorción de azul de metileno y fenol con carbón activado del 99.19%, este valor fue cuantificado a través de espectrofotometría Uv-vis.

Xiaoqing Zhao et al. (2018) y Kumar & Jena (2016) afirman que la adsorción mediante columna de lecho fijo se puede ver incrementada si se aumenta la altura de la cama y genera mejores resultados que el estudio por lotes porque en este último la velocidad de agitación afecta la distribución del soluto en la solución masiva. También se evidenció que a medida que el pH aumenta de 3.0 a 6.0 la fuerza de repulsión estática disminuye y la adsorción de compuestos como el fenol aumenta, esto tiene relación con la sulfanilamida ya que ambos presentan un grupo aromático en su estructura.

Cabe destacar que en el estudio realizado por Xiaoqing Zhao et al. (2018) se utilizó el método de columna de lecho fijo para determinar la capacidad de adsorción de levofloxacina sobre cuatro tipos de biocarbones impregnados de magnesio (Mg), para lo cual una vez pasadas las soluciones por la columna se cuantificó la cantidad del antibiótico por HPLC obteniendo una capacidad de adsorción en el rango de 78.3% y 94.2%, superior a la capacidad de adsorción de alofán 15%.

El porcentaje de adsorción generado por 1000 mg de alofán empacado en una columna de lecho fijo permite considerar a este método como una alternativa de remoción de antibióticos de soluciones acuosas. De acuerdo con otros estudios (M. J. Ahmed & Hameed, 2018) este método a comparación del proceso por lotes es de fácil operación, bajo costo, alta eficiencia y sin riesgo de generación de subproductos tóxicos, además es capaz de tratar grandes volúmenes de soluciones con fármacos y generar una eficiente remoción.

4.4.3 Análisis SPSS

Tabla 26. Resultados de la capacidad de adsorción de sulfanilamida a diferentes dosis, pH y métodos.

pH	Sulfanilamida (mg L ⁻¹)	Dosis Alofán (mg)	Capacidad de adsorción (Q _i)	Método columna	Método batch
7	8	5	2.11	-	+
7	8	10	0	-	+
7	8	50	0	-	+
7	8	80	0	-	+
7	8	100	0	-	+
7	10	50	0	-	+
7	10	80	0	-	+
7	10	100	0	-	+
7	10	500	0	-	+
7	10	1000	0	-	+
7	20	10	0.29	-	+
7	20	20	0	-	+
7	20	50	0.13	-	+
7	20	80	0	-	+
7	20	100	0	-	+
7	20	500	0	-	+
7	20	1000	0	-	+
13	8	5	2.82	-	+
13	8	10	0	-	+
13	8	20	0	-	+
13	8	40	0.71	-	+
13	8	100	0	-	+
13	8	500	0	-	+
5.6	8	5	0.33	-	+
5.6	8	10	3.74	-	+
5.6	8	40	3.9	-	+
5.6	8	50	4.02	-	+
5.6	8	100	4.43	-	+

5.6	8	250	0	-	+
5.6	8	1000	0	+	-
7	20	1000	0	+	-
5.6	4	1000	0	+	-
5.6	8	1000	15	+	-

Donde (-) significa que no se realizó los estudios de adsorción por ese método y (+) significa que si se realizó por ese método los estudios de adsorción.

DISEÑO FACTORIAL MIXTO

Prueba de hipótesis

1) Planteamiento de hipótesis:

H₀: El alofán sintético tiene la capacidad de adsorber sulfanilamida a través de sus grupos funcionales y cargas superficiales.

H_A: El alofán sintético No tiene la capacidad de adsorber sulfanilamida a través de sus grupos funcionales y cargas superficiales.

2) Nivel de significancia:

$$\alpha=0.05$$

3) Cálculo estadístico:

Tabla 27. ANOVA (Análisis de varianza)

Pruebas de efectos inter-sujetos

Variable dependiente: Capacidad de Adsorción						
Origen	Tipo III de suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.	
Modelo corregido	148.033 ^a	30	4.934	.088	1.000	
Intersección	4.376	1	4.376	.078	.807	
Sulfanilamida	37.520	3	12.507	.222	.875	
DosisAlofán	24.493	9	2.721	.048	1.000	
pH	19.578	2	9.789	.174	.852	
Sulfanilamida * DosisAlofán	.034	7	.005	.000	1.000	
Sulfanilamida * pH	.000	0	.	.	.	
DosisAlofán * pH	19.289	6	3.215	.057	.997	

Sulfanilamida * DosisAlofán * pH	.000	0	.	.	.
Error	112.500	2	56.250		
Total	303.101	33			
Total corregido	260.533	32			

4) Decisión:

Como el valor de significancia es mayor a $\alpha=0.05$, no se rechaza H_0 y se concluye que hay evidencia suficiente para afirmar que el alofán sintético tiene capacidad de adsorber sulfanilamida a través de sus grupos funcionales y cargas superficiales (Tabla 27).

GRÁFICOS DE CAJA

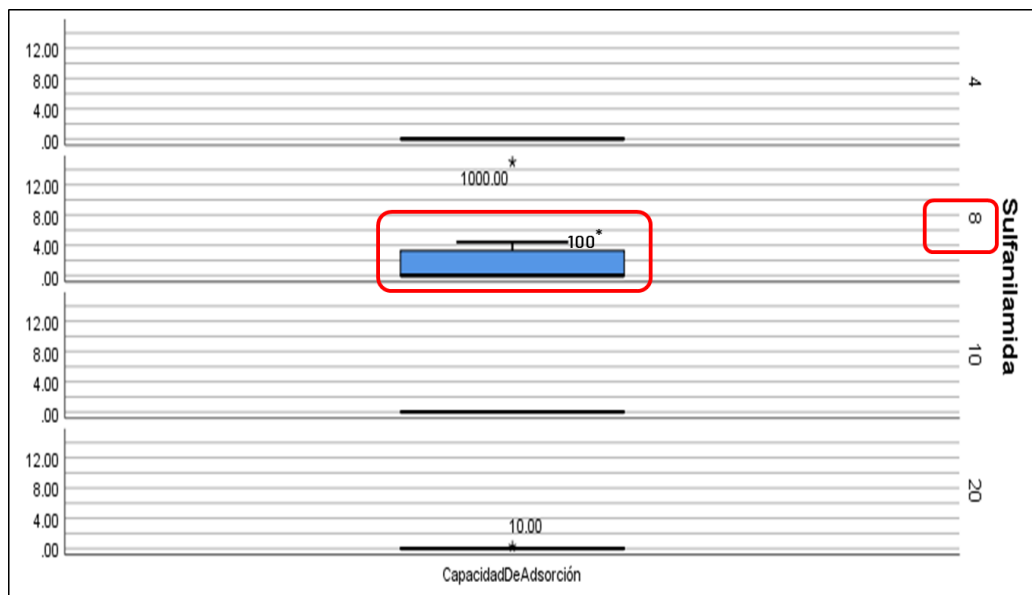


Figura 50. Gráfico de caja concentración de sulfanilamida vs dosis de alofán y capacidad de adsorción

De acuerdo al gráfico de caja la concentración de sulfanilamida que más es adsorbida es 8 mg L^{-1} , y la dosis de alofán que genera más adsorción es 100 mg con una capacidad de adsorción mayor a 4% (Figura 50).

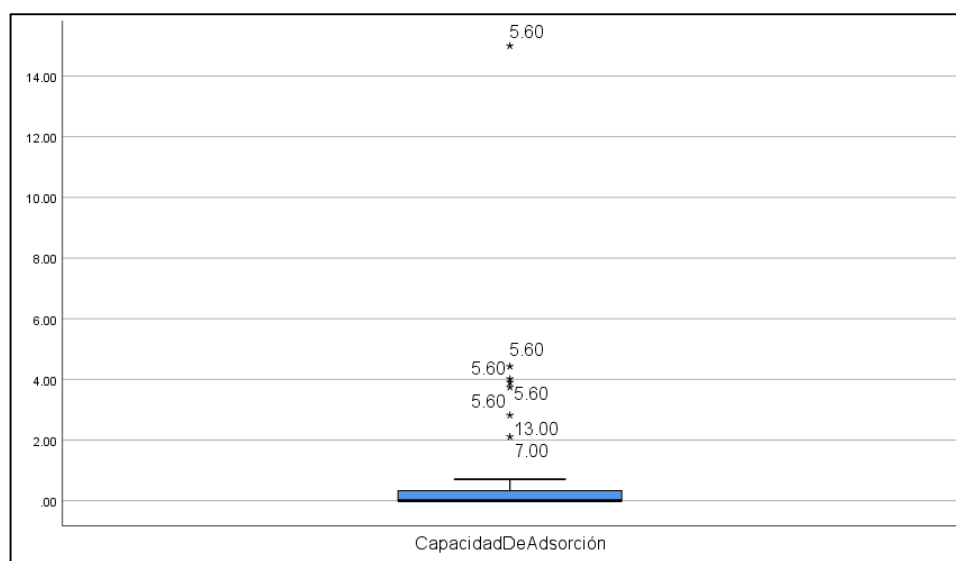


Figura 51. Gráfico de caja pH vs capacidad de adsorción

De acuerdo al gráfico de caja el pH en el que se produce mayores capacidades de adsorción es el ácido (5.6) (Figura 51).

REGRESION MULTIPLE

$$\text{capacidad de adsorción} = \beta_0 + \beta_1 (\text{Sulfanilamida}) + \beta_2 (\text{DosisAlofán}) + \beta_3 (\text{PH}) + \beta_4 (\text{MétodoColumna}) + E$$

Ecuación 3. Ecuación de regresión múltiple.

Tabla 28. Resumen de resultados regresión múltiple.

Modelo	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.
	B	Desv. Error	Beta		
(Constante)	3.960	1.962		2.019	.053
Sulfanilamida	-.128	.089	-.234	-1.430	.164
DosisAlofán	-.001	.002	-.159	-.760	.454
PH	-.197	.183	-.180	-1.076	.291
MétodoColumna	4.804	2.030	.492	2.367	.025

Si Sig < 0.05: Entonces el método es significativo para la capacidad de absorción

Si Sig > 0.05: Entonces el método No es significativo para la capacidad de absorción

Se observa que el factor “MétodoColumna” es parte de la ecuación de regresión, además que tiene un valor P de significancia menor a $\alpha=0.05$. Por lo tanto, se concluye que el método es significativo para determinar la capacidad de adsorción (Tabla 28).

Tabla 29. Variables excluidas de la regresión múltiple

Variables excluidas					
Modelo	En beta	t	Sig.	Correlación parcial	Estadísticas de colinealidad
					Tolerancia
MétodoBatch	. ^b000

El factor “MétodoBatch” fue excluido del modelo de regresión debido a que no aportaba variabilidad suficiente para explicar la capacidad de adsorción (Tabla 29).

4.4.4 Discusión de resultados

Fenómeno de agregación, aglomerados y dispersión

Con los datos obtenidos en el análisis estadístico se determina que el alofán presenta capacidad de adsorción al igual que en los estudios realizados por Hojamberdiev et al., (2014), quienes comprobaron que la superficie del alofán puede adsorber contaminantes polares y de origen iónico gracias a procesos de intercambio iónico anfotérico y por tener una amplia superficie específica, además Nishikiori et al., (2009) demostraron que el alofán tienen la capacidad de adsorber compuestos derivados del benceno como ácido benzoico, ácido ftálico, benzaldehído, benzoato de etilo y ftalato de dietilo. Cabe destacar que el alofán ha sido poco estudiado como adsorbente de fármacos como la sulfanilamida, por lo que el presente estudio es una contribución relevante para la comunidad científica.

Sin embargo, luego de analizar las mediciones y comparar los resultados de capacidades de adsorción de alofán sintético con estudios similares realizados con otros aluminosilicatos por autores como Ji et al. (2013), Kumar & Jena (2016), Dai & Jiang (2017), Zuo et al. (2020), Almajed et al. (2021), entre otros; se determinó que los porcentajes de capacidad de adsorción de alofán sintético son bajos y es resultado de la existencia de partículas dispersas que no permiten observar el valor exacto o real de concentración de sulfanilamida, es así que durante la cuantificación se apreció un aumento en la lectura de la concentración de SA mientras se añadió diferentes dosis de alofán y se evidenció en la mayoría de los resultados.

Según Gallardo et al. (2018) este comportamiento se debe a que el alofán tiene una reactividad al agua muy alta, se hidrata y se dispersa rápidamente en medios acuosos; eso significa que en los experimentos realizados el alofán se dispersó, además este fenómeno se vio favorecido en el método batch por la agitación mecánica en el shaker, como resultado los agregados, aglomerados y conglomerados del alofán se dividieron en partículas de menor tamaño que se distribuyeron por toda la muestra y que a su vez no pudieron ser separados a través de centrifugación, puesto que el equipo solo alcanzó 1500 r.p.m., e incluso las partículas no fueron retenidas por el filtro de 0.45 μm . Es así que se sumó la cantidad de alofán añadida a la cantidad de antibiótico, incrementando las lecturas y causando interferencias que impidieron evidenciar el grado de adsorción (Segarra, 2020). Estos inconvenientes de aglomeración, agregación y dispersión también estuvieron presentes en el estudio sobre adsorción de ADN por alofanos nanocristalinos realizado por Huang et al. (2016), en donde se evidenció la formación natural de agregados de un diámetro de 500 μm y microagregados de alofán poroso de hasta 100 nm, los cuales solo permitieron una adsorción física del 80% de ADN, por lo que los autores indican que se debe estabilizar los nanoagregados para reducir las dispersiones y aumentar la adsorción física ya que las moléculas de ADN quedan retenidos en los espacios entre agregados, un mecanismo similar de retención de ADN pudo ocurrir en los estudios de adsorción de alofán y sulfanilamida, por lo que es importante una adecuada separación del adsorbente para la cuantificación.

En el estudio "Efecto de las especies de aniones monovalentes sobre la agregación y carga de nanopartículas de arcilla alófana", también observaron la dispersión de alofán

y determinaron que está relacionado con la carga en presencia de aniones y el nivel de agregación, los resultados experimentales demostraron que el alofán se agrega en mayor proporción alrededor del punto isoeléctrico en torno a pH 6 y que el fenómeno de dispersión-agregación se basa en la teoría Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) (Takeshita et al., 2019).

Estos resultados concuerdan con el estudio "Comparación de las concentraciones críticas de coagulación del alofano y las esmectitas", en donde describen que las arcillas como el alofán están constituidas por partículas finas capaces de dispersarse en agua formando dispersiones estables y dependen del pH, concentración de iones, relación sólido/líquido y carga de los grupos funcionales superficiales (Stephan Kaufhold et al., 2018). De tal manera el alofán a pH ácido y básico forman dispersiones con los grupos aluminol positivos o negativos respectivamente y las fuerzas que determinan su estabilidad son la atracción de Van der Waals, la repulsión electrostática y la repulsión debida a las grandes moléculas adsorbidas, se puede desestabilizar a través de procesos físicos o por floculación o coagulación.

En el estudio "Síntesis y caracterización de nanopartículas de dióxido de titanio obtenidas por el método sol-gel", indicaron que el grado de aglomeración que presentan las nanopartículas se puede modificar o eliminar usando diferentes precursores, reactivos y solventes, o modificando los procesos de síntesis, es así que los lavados con etanol permiten obtener nanomateriales de menor tamaño, bajo grado de aglomeración y morfología uniforme, además indicaron que uno de los factores que favorece la aglomeración es el tiempo de envejecimiento y el tiempo en que las nanopartículas están en suspensión en un solvente (Mosquera et al., 2015).

Otra alternativa para superar el fenómeno de agregación es el expuesto por Deng et al. (2019), los cuales sugieren la síntesis de un nuevo nanocompuesto de alofano/diatomita mediante un método hidrotermal in situ, esta nanopartícula presenta una gran superficie específica y una estructura porosa compuesta por microporos y macroporos, los estudios de adsorción de benceno demostraron que esta nueva nanopartícula presenta una capacidad de adsorción de 121.6 mg g⁻¹, la cual es mayor a la adsorción con alofano sintético sin combinar que presentó una capacidad de 105.9 mg g⁻¹.

Según Nishikiori et al. (2020) el fenómeno de dispersión es propia del alofán ya que es una arcilla naturalmente hidrofílica y gracias a esta propiedad es utilizado para la elaboración de films de titanita con capacidades adsorbentes de acetaldehído, su inclusión en estos modelos también genera otras ventajas como el aumento de la capacidad de absorción de agua y la capacidad de retención de la titanita.

En base a estos datos se puede decir que el fenómeno de dispersión puede ser positivo dentro de los estudios de adsorción, más bien lo que dificulta la posterior cuantificación es el proceso de separación de la mezcla, sabiendo que en una dispersión el soluto está inmerso dentro del solvente de tal manera que no se distingue y se debe usar un método de separación físico para no alterar la composición química, es por esa razón que se utilizó en la investigación los procesos de centrifugación y posterior filtración (Cayambe & Castañeda, 2019).

Sin embargo, al ver que los resultados son bajos se sugiere que para próximos estudios se utilice para la separación una centrífuga de mayor capacidad, como la usada en el estudio de adsorción de metales realizado por Silva-Yumi (2016) cuyo equipo alcanzaba la velocidad de 9000 r.p.m., otra opción es experimentar con otro método de cuantificación como HPLC acoplada a un detector de masas cuádruplo (MS) y basarse en ensayos validados para compuestos emergentes como el descrito por el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (2016), en donde las condiciones experimentales para la detección de algunas clases de sulfanilamidas como sulfadiazina, sulfamerazina, sulfametazina y sulfametaxazol en HPLC están expuestas en la Tabla 30.

Tabla 30. Parámetros para la cuantificación de sulfanilamidas por HPLC

Parámetros instrumentales	Contaminantes emergentes
Columna	Luna C18 3 μm 150 x 2.0 mm
Fase móvil	Fase A: Agua-Buffer formato amonio pH 4.5 Fase B: acetonitrilo
Flujo	0.4 mL min ⁻¹
Método	Gradiente
Volumen inyección	15 μL
Temperatura horno	40 °C

Una metodología similar a la sugerida fue realizada por Pan & Chu (2016), para lo cual estudiaron la adsorción y degradación de sulfametazina en suelos agrícolas obteniendo una capacidad de adsorción de $27.7 \mu\text{g kg}^{-1}$ a través de un análisis por lotes, con posterior centrifugación a una velocidad de 8820 r.p.m., filtración y análisis con HPLC-MS.

También se puede realizar RAMAN para determinar si se formó nuevas especies químicas como complejos metálicos entre sulfanilamida y aluminio proveniente de alofán (Srivastav et al., 2021; X. Zhu et al., 2009), con evidencia de que el pH se mantiene mientras más cantidad de alofán se añade durante los estudios por lotes lo que significa que hay una interacción entre alofán y sulfanilamida.

Comparación capacidad de adsorción método batch y columna

Los porcentajes de adsorción a pH neutro, básico y ácido calculados con la ecuación 1 son bajas. Se destaca que a pH ácido hay disminución de concentración de antibiótico mientras se añade alofán de forma proporcional hasta una dosis de 100 mg, además comparando con el método en columna se aprecia que la ausencia de agitación permitió determinar la adsorción hasta obtener un 15% porque el alofán no estuvo completamente disperso y no causó muchas interferencias (Tabla 26).

Con ello se puede decir que el proceso en columna de lecho fijo es más factible que el tratamiento por lotes lo cual concuerda con lo descrito por Khan & Rao (2017), para lo cual obtuvieron mejores resultados al realizar el tratamiento en columna para la eliminación de níquel(II) y cobre(II) utilizando *Curcubita moschata* químicamente modificada. Sin embargo, debido a que no se pudo determinar una concentración constante o real de sulfanilamida por la presencia de nanopartículas dispersas no se consiguió aplicar en estricto rigor los modelos cinéticos y de adsorción, además al no disponer de condiciones adecuadas no se pudo realizar los estudios de isothermas de adsorción.

Mecanismos de posible interacción entre sulfanilamida y alofán sintético

La baja o nula adsorción del antibiótico se da por un conjunto de factores como: repulsiones electrostáticas entre sulfanilamida y alofán a diferentes pH, presencia de bajas cantidades de SA en forma catiónica, aniónica y/o neutra, impedimentos estéricos, la formación de nuevos compuestos y no se debe descartar que durante la síntesis por el método de co-precipitación pudo haberse bloqueado los poros por la presencia de partículas precipitadas reduciendo de esa manera la cantidad de sitios activos disponibles (Bajpai et al., 1997; Braschi et al., 2014; Hojamberdiev, Makinose, et al., 2014; X. Zhu et al., 2009).

Los resultados obtenidos concuerdan con lo reportado en otros estudios (Braschi et al., 2014; Ji et al., 2013), en donde comprobaron la adsorción del antibiótico con diferentes adsorbentes de naturaleza aluminosilicato como óxido de aluminio y zeolita a través de espectrofotometría Uv-vis y por columna respectivamente. Los procesos de adsorción pueden ser resultado de las características de la nanopartícula del alofán y de las resonancias que sufre el antibiótico a distintos pH y cuya explicación se detalla a continuación:

Las sulfanilamidas en soluciones acuosas a pH entre 7 u 8 están presentes como una mezcla de moléculas aniónicas, catiónicas y neutras (Braschi et al., 2014). En donde las resonancias de la sulfanilamida entre los grupos amino y anillo producen la ionización de la molécula, generando diferentes mecanismos de adsorción y repulsión que también se ven influenciados por la variación del pH que de acuerdo con Bajpai et al., (1997) entre un rango de 2 a 7 la sulfanilamida y el alofán pueden presentar adsorción y dependen de las formas moleculares de la sulfanilamida y de la carga de los grupos funcionales del alofán, el cual a este pH presenta especies superficiales neutras y cargadas positivamente (Figura 52) (Stephan Kaufhold et al., 2018; Nishikiori et al., 2020).

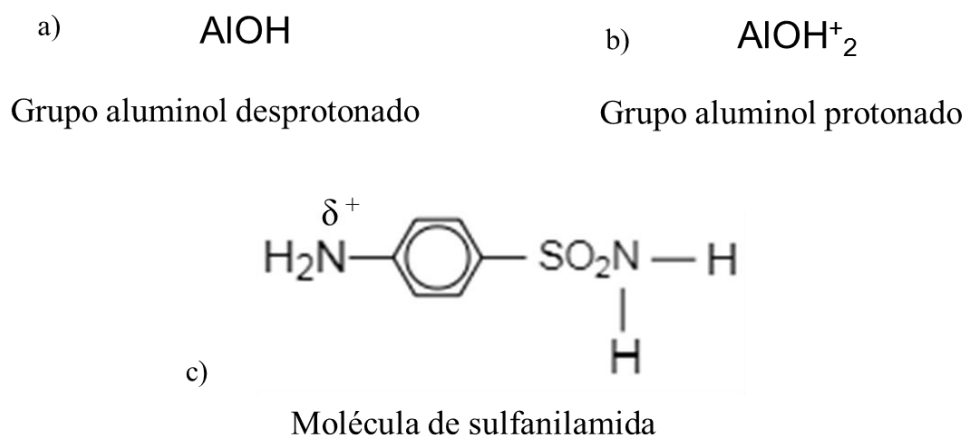


Figura 52. Grupos funcionales del alofán a), b) y molécula de sulfanilamida c) en pH entre 2-7.

Se debe tener en cuenta que entre más ácido es el medio mayor es la adsorción pero también mayor es la repulsión, es así que de acuerdo a la Tabla 26 en pH ligeramente ácido con un valor de 5.6 por el método espectrofotométrico se observa una adsorción de hasta 4.43% con una dosis de 100 mg, a diferencia del pH neutro en donde hay una adsorción máxima de 2.11% con 5 mg de alofán, esta diferencia es resultado de que en el medio ligeramente ácido hay mayor número de interacciones entre el grupo $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ de las moléculas de SA a través del oxígeno con grupos aluminos protonados y desprotonados de la superficie del alofán (Figura 53 y Figura 54). Además, a este pH se evita interferencias por parte del alofán porque de acuerdo a Silva-Yumi et al. (2021) presenta carga neta cero, sin embargo, la adsorción fue baja.

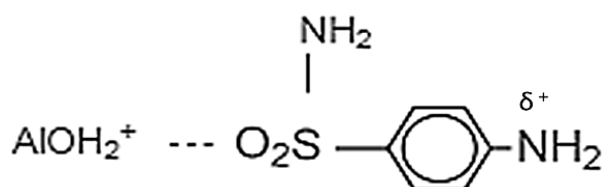


Figura 53. Posible interacción entre el grupo aluminol protonado y el grupo $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ de la molécula de SA.

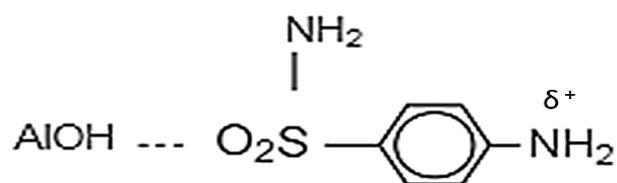


Figura 54. Posible interacción entre el grupo aluminol desprotonado y el grupo -SO₂NH₂ de la molécula de SA.

De acuerdo a la Tabla 26 a pH básico alrededor de 13, la máxima adsorción es de 2.82% que en comparación al pH ácido es una capacidad de adsorción baja pero similar a la adsorción a pH neutro, este valor es consecuencia de varios procesos como la ionización de la molécula de sulfanilamida descrita en la Figura 55.

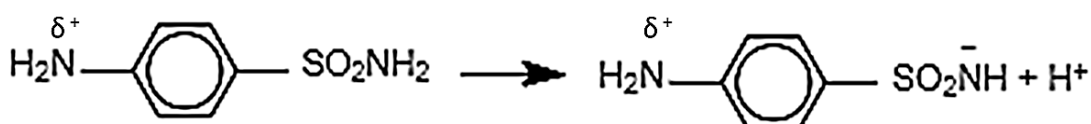


Figura 55. Proceso de ionización de la molécula de sulfanilamida en pH básico.

A pH básico los grupos aluminol protonados (AlOH)₂⁺ del alofán siguen cambiando a grupos aluminol (AlOH), lo que genera una reducción de la interacción electrostática con el grupo negativo -SO₂NH₂ de las moléculas de SA; como resultado disminuye la adsorción (Bajpai et al., 1997). Entonces, la superficie del alofán se carga negativamente por la formación de grupos del tipo AlO⁻ (Figura 56).

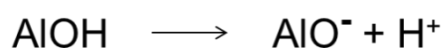


Figura 56. Formación de grupos AlO⁻

A este pH las moléculas de SA se ionizan casi en su totalidad por lo que se generan repulsiones electrostáticas entre las moléculas del antibiótico y la superficie del alofán y por consiguiente no hay adsorción (Figura 57).

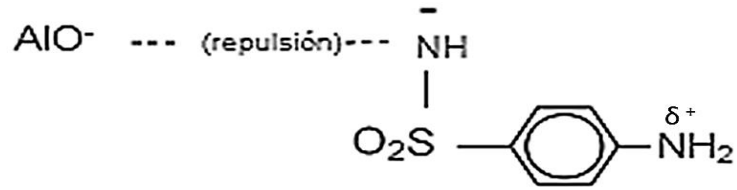


Figura 57. Repulsión entre la molécula de SA y la superficie de alofán.

También debe considerarse otras alternativas de adsorción en pH básico, de tal manera puede darse una ligera adsorción por interacción entre el grupo δ^+ NH_2 y el grupo AlO^- (Figura 58).

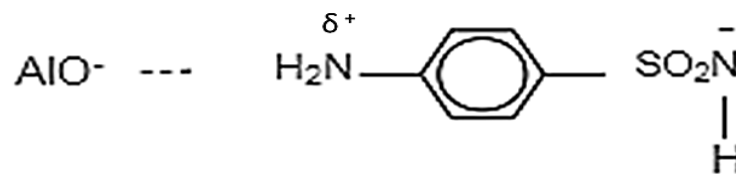


Figura 58. Posible interacción entre el grupo δ^+ NH_2 de SA y el grupo AlO^- de la superficie del alofán.

Si se considera la adsorción de SA por la interacción entre el grupo $-\text{NO}_2\text{S}$ y el grupo AlOH se tendría el siguiente comportamiento (Figura 59).

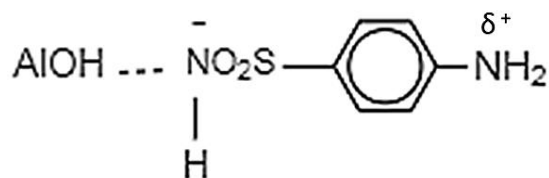


Figura 59. Posible interacción entre el grupo negativo $-\text{NHSO}_2$ y el grupo AlOH de la superficie del alofán.

Según bibliografía el mecanismo de adsorción de la Figura 59 es el más probable, porque la adsorción se da en el grupo sulfonamida de la molécula de SA, lo que resulta en un menor número de moléculas de SA adsorbidas debido al impedimento estérico del grupo sulfonamida (Bajpai et al., 1997)

En cambio, si la adsorción tiene lugar mediante la interacción de la Figura 58, el grupo δ^+ NH_2 de la molécula de SA tiene mayor tamaño y está orientado hacia la superficie por lo que un mayor número de moléculas de SA pueden ocupar los sitios activos en

la superficie del alofán (Bajpai et al., 1997). Entonces de acuerdo con los resultados obtenidos la adsorción a pH básico se da por el mecanismo de la Figura 59 es por ello que no se ve disminución significativa del antibiótico a las diferentes dosis.

De acuerdo a estudios realizados en Raman se ha determinado que las sulfanilamidas a pH 7 u 8 pueden adsorberse en adsorbatos como los metales a través del grupo $S^{10}O_2$ y los grupos $N^{13}H_2$ y N^7H_2 . A pH básico alrededor de 13 y pH ácido 5.6 forma monocapas en la superficie mediante el grupo N^7H_2 y el anillo (X. Zhu et al., 2009).

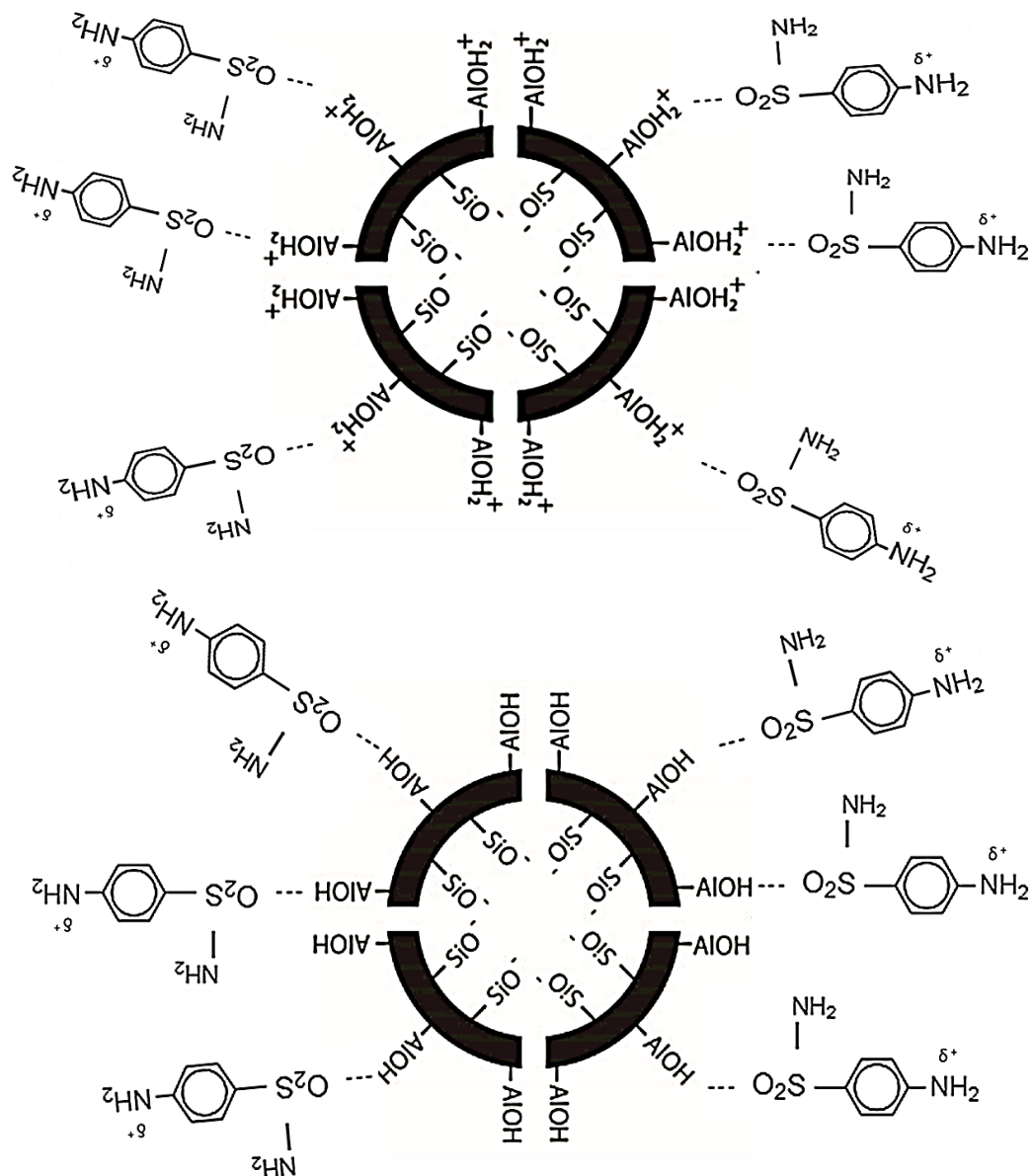


Figura 60. Posibles interacciones entre sulfanilamida y alofán a pH neutro y ácido.

Fuente: Adaptación Bajpai et al. (1997) y Silva-Yumi et al. (2021).

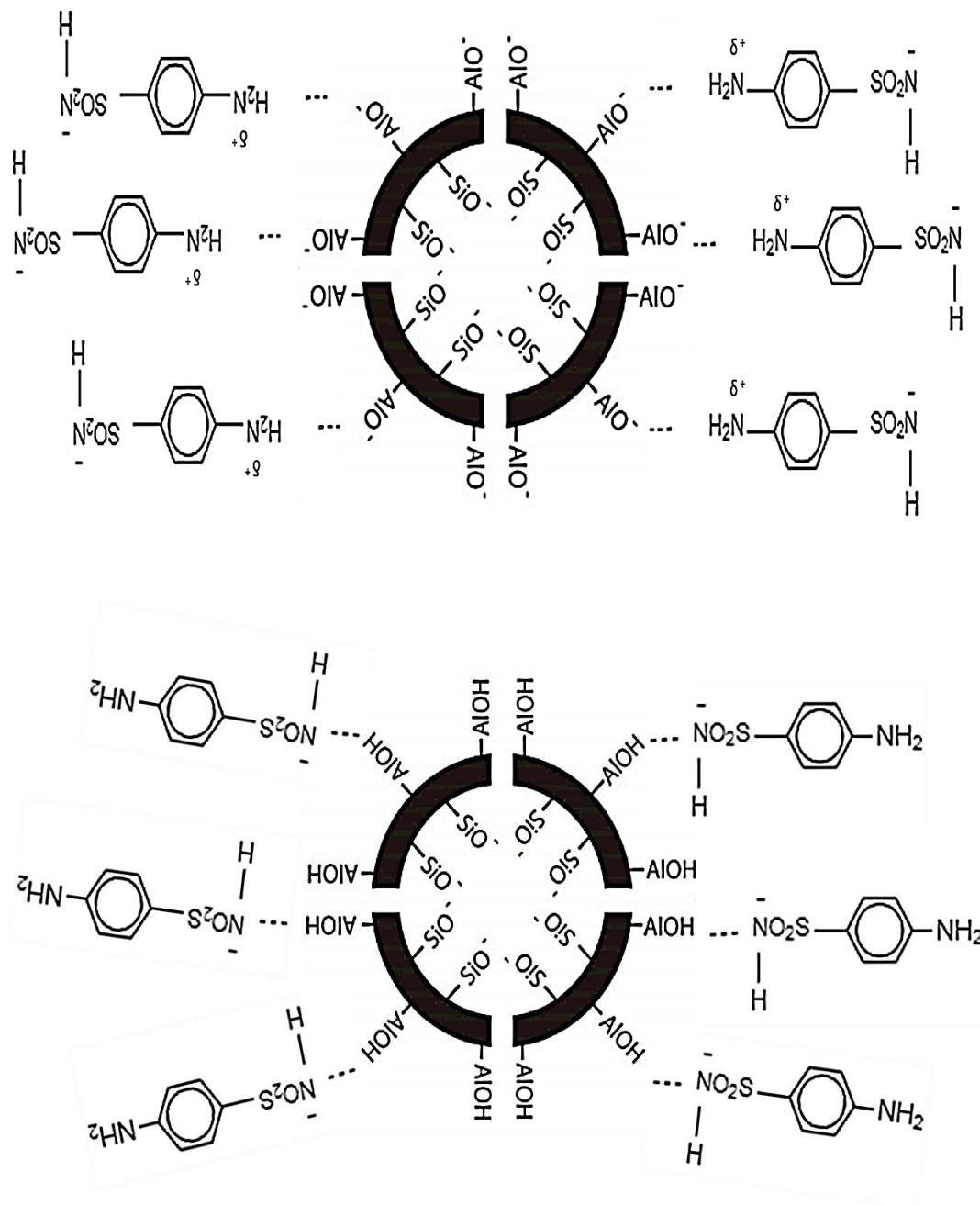


Figura 61. Posibles interacciones entre sulfanilamida y alofán a pH básico.

Fuente: Adaptación Bajpai et al. (1997) y Silva-Yumi et al. (2021).

El alofán ofrece grupos OH que según el pH cambian de carga y permite que las especies de la sulfanilamida se adhieran a la superficie (Figura 60 y Figura 61). Sin embargo, los grupos OH también reaccionan con las moléculas de agua ocupando los sitios activos, en consecuencia, las formas iónicas del antibiótico no pueden ser

adsorbidas. También el alofán se dispersa en agua lo que genera interferencias en las lecturas.

Además, no se descarta la existencia de solubilización de alofán durante la agitación en el sistema bath, lo cual puede dar lugar a la formación de complejos quelantes o complejos metálicos de aluminio con sulfanilamida. La formación de estos compuestos es resultado de la deslocalización de los electrones del esqueleto de la forma aniónica de la sulfanilamida que en este caso actuaría como un ligando con tres moléculas bidentadas capaces de unirse a los sitios de coordinación del átomo central que sería el aluminio (J. Zhao et al., 2007).

La unión del ligando al átomo central se da entre el oxígeno del grupo sulfonilo, los átomos de nitrógeno y azufre, generando anillos de 6 miembros de tipo quelato, con disposición espacial octaédrica como lo reportado por Bordier et al. (2007), para lo cual sintetizaron N1-acetilsulfanilamida de hierro(III) (Figura 62). Según Ensuncho & Robles (2020) las estructuras de coordinación termodinámicamente estables son aquellas formadas por 4 o 5 ligandos y se muestran en la Figura 63 y Figura 64.

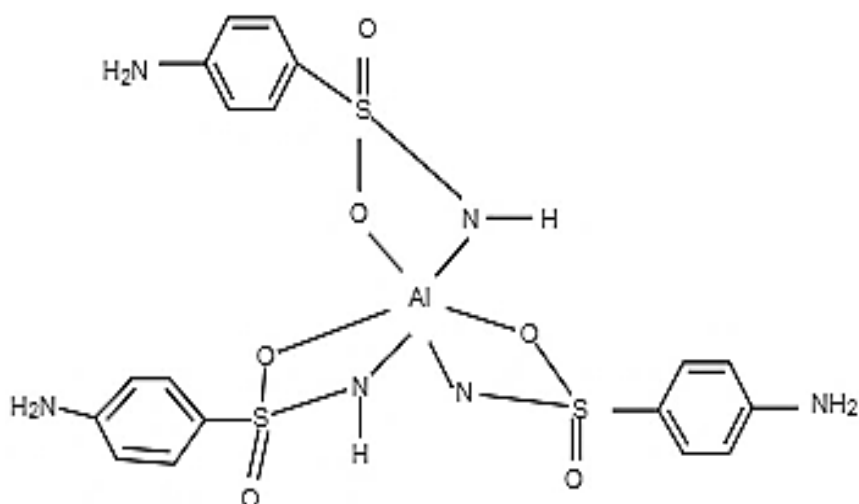


Figura 62. Complejo metálico de aluminio sulfanilamida n= 6.

Fuente: Adaptación Bordier et al. (2007)

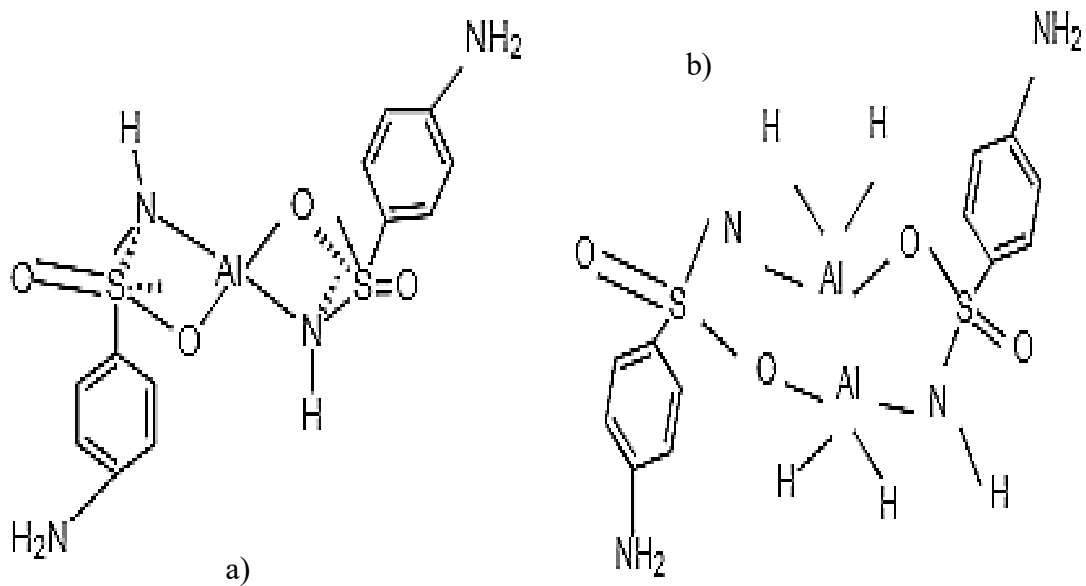


Figura 63. Complejos metálicos de aluminio sulfanilamida n= 4 diferente geometría.

Fuente: Adaptación J. Zhao et al. (2007).

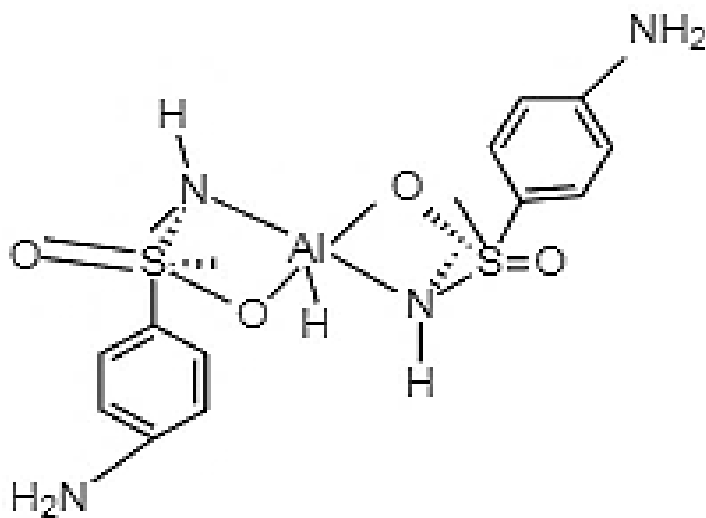


Figura 64. Complejos metálicos de aluminio sulfanilamida n= 5.

Fuente: Adaptación J. Zhao et al. (2007).

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

El método de co-precipitación utilizando sales de silicato de sodio (Na_2SiO_3) y nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) permite obtener nanopartículas de alofán ricas en silicio con un diámetro promedio de 40.35 nm y una textura de polvo fino blanco, con un espectro característico a la longitud de onda de 201 nm.

Las capacidades de adsorción de alofán sintético son bajas y los estudios en el sistema batch que las presentan son: a pH neutro 7, a partir de una solución de SA 8 mg L⁻¹ con 5 mg de alofán una adsorción del 2.11% y a partir de una solución de SA 20 mg L⁻¹ se genera una adsorción de 0.29 % y 0.13% con dosis de 10 y 50 mg de alofán respectivamente. A pH básico alrededor de 13, a partir de una solución de 8 mg L⁻¹ existe una adsorción de 2.82% con 5 mg de alofán y una adsorción de 0.71% con 40 mg de alofán.

A pH ácido 5.6 por el sistema batch, a partir de una solución de 8 mg L⁻¹ existen adsorciones de 0.33% con 5 mg de alofán, 3.74% con 10 mg de alofán, 3.90% con 40 mg de alofán y 4.43% con 100 mg de alofán. Siendo 100 mg de alofán la dosis que genera la mayor capacidad de adsorción luego de agitación constante por 4 horas, 300 r.p.m., temperatura 30 °C, centrifugación 1500 r.p.m. x 15 min, filtración con membrana de 0.45 μm y lectura en el espectrofotómetro Uv-vis.

El método de columna en lecho fijo genera una adsorción del 15%, a pH 5.6 a partir de una solución de SA 8 mg L⁻¹ y una dosis de alofán empaquetada de 1000 mg, a temperatura ambiente, sin agitación, filtración con membrana de 0.45 μm y lectura en el espectrofotómetro Uv-vis. A pH 5.6 se reducen las interferencias y las repulsiones

electrostáticas entre las moléculas de sulfanilamida y la superficie de la nanopartícula de alofán.

En base a las mediciones de concentración de SA obtenidas, desviaciones estándares y análisis de los espectros de absorción entre sulfanilamida y alofán, se determina que no se cuenta con valores reales puesto que están dispersas nanopartículas de alofán que generan interferencias significativas en las lecturas y por ende no se pueden establecer modelos cinéticos de adsorción de sulfanilamida, a su vez al no contar con las condiciones óptimas no se pueden realizar isothermas de adsorción.

Los modelos de adsorción teóricos propuestos se basan en la capacidad de la superficie del alofán de cambiar las cargas del OH y las resonancias de la molécula de sulfanilamida según el pH, de tal manera a pH neutro y ácido se adsorbe alofán a través de interacciones entre el grupo aluminol protonado (AlOH_2^+) y desprotonado del alofán (AlOH) con el grupo sulfonamida ($-\text{O}_2\text{SNH}_2$) de la molécula de SA y a pH básico se produce adsorción a través de interacciones entre el grupo AlO^- del alofán y el grupo amino ($\delta^+\text{NH}_2$) de la posición 4, también se adsorben a través de la interacción del grupo aluminol desprotonado del alofán (AlOH) con el nitrógeno del grupo sulfonamida ($-\text{NHO}_2\text{S}$).

5.2 Recomendaciones

Para evidenciar la adsorción de sulfanilamida con alofán se deben realizar cuantificaciones a través de otros métodos analíticos como por HPLC acoplado a un espectrómetro de masas. También si se desea trabajar por espectroscopía Uv-vis se debe utilizar centrífugas que alcancen una mayor velocidad (r.p.m.) para lograr la separación de las partículas dispersas, además se debe usar equipos que permitan regular y mantener un pH ligeramente ácido estable, con ello se conseguirá los valores y condiciones óptimas para realizar isothermas de adsorción y mecanismos cinéticos.

En próximos estudios se puede utilizar alofán para la formulación de nanofluidos por la alta capacidad de dispersión que presenta.

Se recomienda realizar el estudio de formación de nuevos compuestos porque se aprecia que el pH se mantiene mientras más cantidad de alofán se añade, eso sugiere la presencia de otros compuestos como complejos de aluminio de sulfanilamida los cuales en la actualidad son de gran interés porque son utilizados para la síntesis de catalizadores de reacciones de Diels Alder.

5.3 Bibliografía

- Ahmed, M. J., & Hameed, B. H. (2018). Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 149(October 2017), 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.012>
- Ahmed, S., Anwar, N., Sheraz, M. A., & Ahmad, I. (2017). Validación de un método espectrométrico indicador de estabilidad para la determinación de sulfacetamida sódica en forma pura y preparaciones oftálmicas. 9(2), 126–134. https://doi.org/10.4103/jpbs.JPBS_184_16
- Ait, S., Ait, A., Idrissi, L., Marcoaldi, C., Chiavarini, S., & Amine, A. (2017). Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy A sensitive method for the determination of Sulfonamides in seawater samples by Solid Phase Extraction and UV – Visible spectrophotometry. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 181, 276–285. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.03.061>
- Almajed, A., Ahmad, M., Usman, A. R. A., & Al-Wabel, M. I. (2021). Fabrication of sand-based novel adsorbents embedded with biochar or binding agents via calcite precipitation for sulfathiazole scavenging. *Journal of Hazardous Materials*, 405, 124249. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124249>
- Álvarez, C. (2014). Evaluación de los riesgos ambientales de contaminantes de preocupación emergente en la Unión Europea. (Tesis de Pregrado). Universidad Politécnica de Valencia. <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/86387/ÁLVAREZ - Evaluación de los riesgos ambientales de contaminantes de preocupación emergente en lapdf?sequence=1>
- AME-INEC. (2016). Estadística de información ambiental económica en gobiernos autónomos descentralizados municipales 2015. http://www.ecuadorencifras.gob.ec/documentos/webinec/Encuestas_Ambientales/Municipios_2015.

- Arancibia-Miranda, N., Silva-Yumi, J., & Escudey, M. (2015). Effect of cations in the background electrolyte on the adsorption kinetics of copper and cadmium and the isoelectric point of imogolite. *Journal of Hazardous Materials*, 299, 675–684. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.007>
- Arias, C., & Escudero, A. (2011). Las aguas residuales del Hospital Universidad del Norte. *Universidad Del Norte*, 275–279. [http://www.redisa.net/doc/artSim2011/ImpactoYRiesgoAmbiental/Estudio preliminar de la presencia de compuestos emergentes en las aguas residuales del Hospital Universidad del Norte.pdf](http://www.redisa.net/doc/artSim2011/ImpactoYRiesgoAmbiental/Estudio%20preliminar%20de%20la%20presencia%20de%20compuestos%20emergentes%20en%20las%20aguas%20residuales%20del%20Hospital%20Universidad%20del%20Norte.pdf)
- Bairán, G. (2017). Oxidación biocatalítica de antibióticos sulfonamidas como contaminantes emergentes. (Tesis posgrado). Benemérita Universidad autónoma de Puebla. <https://repositorioinstitucional.buap.mx/handle/20.500.12371/566>
- Bajpai, A. K., Rajpoot, M., & Mishra, D. D. (1997). Studies on the Adsorption of Sulfapyridine at the Solution – Alumina Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 104(187), 96–104. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4655>
- Baldermann, A., Griebbacher, A., Baldermann, C., Purgstaller, B., Letofsky-Papst, I., Kaufhold, S., & Dietzel, M. (2018). Removal of Barium, Cobalt, Strontium, and Zinc from Solution by Natural and Synthetic Allophane Adsorbents. *Geosciences*, 8(9), 309. <https://doi.org/10.3390/geosciences8090309>
- Bordier, M. C., De Morán, J. A., Navarro, E. A., & Gómez, M. I. (2007). Preparación y propiedades fisicoquímicas de la N1-acetilsulfanilamida de hierro(III). *Información Tecnológica*, 18(2), 77–82. <https://doi.org/10.4067/s0718-07642007000200012>
- Bradley, P. M., Kolpin, D. W., Romanok, K. M., Smalling, K. L., Focazio, M. J., Brown, J. B., Cardon, M. C., Carpenter, K. D., Corsi, S. R., Decicco, L. A., Dietze, J. E., Evans, N., Furlong, E. T., Givens, C. E., Gray, J. L., Griffin, D. W., Higgins, C. P., Hladik, M. L., Iwanowicz, L. R., ... Wilson, V. S. (2018). Reconnaissance of Mixed Organic and Inorganic Chemicals in Private and Public Supply Tapwaters at Selected Residential and Workplace Sites in the United States. *Environmental Science and Technology*, 52(23), 13972–13985. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04622>
- Braña, M., Cacho, M., & Guisado, C. (2009). Sulfonamida: el grupo mágico. *Anales de La Real Academia de Farmacia*, 4, 317–341. https://www.researchgate.net/publication/39273931_Sulfonamida_el_grupo_magico
- Braschi, I., Blasioli, S., Gigli, L., Gessa, C. E., Alberti, A., & Martucci, A. (2014). Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1–3), 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.066>
- Camacho, D., Caviedes, D., & Delgado, D. (2017). Tratamientos para la remoción de antibacteriales y agentes antimicrobiales presentes en aguas residuales. *Revista Logos, Ciencia & Tecnología*, 9(1), 43–62. <https://doi.org/10.22335/rclct.v9i1.370>
- Carrasco, J. del C. R., Delgado, C. Y. S., & Cobos, D. F. O. (2017). Contaminantes emergentes y su impacto en la salud. Emerging contaminants and its impact on

- the health. *Revista de La Facultad de Ciencias Médicas de La Universidad de Cuenca*, 35(2), 55–59.
<https://publicaciones.ucuenca.edu.ec/ojs/index.php/medicina/article/view/1723>
- Cartagena, C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: Productos farmacéuticos. *Revista Lasallista de Investigación*, 8(2), 143–153.
- Caviedes, D., Delgado, D., & Olaya, A. (2017). Environmental normativity to regulate the presence of residual pharmaceutical products in aquatic environments. *Revista Jurídica Piélagus*, 16(1), 121–130.
<https://journalusco.edu.co/index.php/pielagus/article/view/1445/3604>
- Caviedes, D. I., Muñoz, R., Perdomo, A., Rodríguez, D., & Sandoval, I. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Ingeniería y Región*, 13(1), 73.
<https://doi.org/10.25054/22161325.710>
- Cayambe, E., & Castañeda, A. (2019). Recuperación de nanopartículas de alofán del refrigerante secundario propilenglicol mediante varios métodos de separación de mezclas. (Tesis Pregrado). Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.
<http://dspace.esPOCH.edu.ec/handle/123456789/11543>
- Central Ecuatoriana de Servicios Agrícolas, C. (2015). Aportes a la planificación para la gestión integral de los recursos hídricos. <http://cesa.org.ec/wp-content/uploads/2018/07/aportes-a-la-planificac3b3n-para-la-girrh-presentado-3.pdf>
- Chemicalbook. (2017). Sulfanilamida (63-64-1) IR2.
https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_63-74-1_IR2.htm
- Cheng, Y., Wang, Y., Sang, H., Wu, Y., & Wei, Y. (2020). Study on the immobilization of cesium absorbed by copper ferrocyanide using allophane through pressing/sintering method. *Journal of Nuclear Materials*, 532, 152008.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152008>
- Chicaiza, S., & Ramos, A. (2018). Detección de antibióticos betalactámicos, tetraciclinas y sulfamidas como contaminantes emergentes en los ríos San Pedro y Pita del cantón Rumiñahui. (Tesis pregrado). In Tesis. Universidad Politécnica Salesiana.
<http://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/5081/1/UPS-CYT00109.pdf>
- Christian, G. D. (2009). *Química Analítica* (6a ed.). McGraw-Hill Interamericana
- Dai, K., Wang, F., Jiang, W. et al. (2017) Magnetic Carbon Microspheres as a Reusable Adsorbent for Sulfonamide Removal from Water. *Nanoscale Res Lett* 12, 528. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2295-2>
- Darweesh, S. A. (2017). Simultaneous Determination of Sulfanilamide and Furosemide by Using Derivative Spectrophotometry. *Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Science*, 29(2), 240–253.
- de Franco, M. A. E., de Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., de Pelegrini Soares, R., & Féris, L. A. (2018). Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Journal of Cleaner Production*, 181, 145–

154. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.138>

- Deng, L., Du, P., Yu, W., Yuan, P., Annabi-Bergaya, F., Liu, D., & Zhou, J. (2019). Novel hierarchically porous allophane/diatomite nanocomposite for benzene adsorption. *Applied Clay Science*, 168, 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.007>
- Denguir, F., Vadillo, I., Jiménez, P., & Aranda, J. L. (2018). Estudio sobre la Presencia y distribución de contaminantes emergentes en los acuíferos detríticos Del Río Guadalhorce. *Universidad de Málaga*, 2(1). https://riuma.uma.es/xmlui/bitstream/handle/10630/16770/106_CONTAMINANTES_EMERGENTES_GUADALHORCE_Definitiva.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Doretto, K. M., & Rath, S. (2013). Sorption of sulfadiazine on Brazilian soils. *Chemosphere*, 90(6), 2027–2034. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.084>
- Du, J., Xiao, G., Xi, Y., Zhu, X., Su, F., & Kim, S. H. (2020). Periodate activation with manganese oxides for sulfanilamide degradation. *Water research*, 169, 115278.
- Ferraz, B. R., Profeti, D., & Profeti, L. P. (2018). Sensitive detection of sulfanilamide by redox process electroanalysis of oxidation products formed in situ on glassy carbon electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22(2), 339–346.
- Flores, M. (2017). Unidad 2-Cromatografía-Complemento Teórico 1-Cromatografía de adsorción en columna. *Cromatografía, Unidad 2 –(FCN-UNPSJB)*, 1–11. www.fcn.unp.edu.ar/sitio/farmacognosia/
- Gaffney, V., Cardoso, V., Rodrigues, A., Ferreira, E., Benoliel, M., & Almeida, C. (2014). Análise de fármacos em águas por SPE-UPLC-ESI-MS/MS. *Química Nova*, 37(1), 138–149. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422014000100023>
- Galván-Ramírez, Ma & Mondragón, R. (2017). Toxoplasmosis humana. https://www.researchgate.net/figure/Figura-34-Estructura-de-las-sulfonamidas-A-Sulfadiazina-B-Sulfanilamida-C_fig30_320404110
- García Gómez, H. (2004). Fotoquímica de compuestos orgánicos en el interior de zeolitas. *Anales de La Real Sociedad Española de Química*, 3, 33–42. <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/990458.pdf>
- Garza, R., & Martínez, A. (2013). Adsorción y su aplicación en tratamientos de efluentes industriales. *Revista de Divulgación Científica CienciaCierta*. <http://www.posgradoeinvestigacion.uadec.mx/CienciaCierta/CC34/1.html#.XklSDDJKjIU>
- Gouran-Orimi, R., Mirzayi, B., Nematollahzadeh, A., & Tardast, A. (2018). Competitive adsorption of nitrate in fixed-bed column packed with bio-inspired polydopamine coated zeolite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2232–2240. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.049>
- Gutierrez, H., & Salazar, R. de la V. (2008). Análisis y diseño de experimentos (Segunda Ed). McGrawHill
- Hilario, K. (2018). Presencia de residuos de antibióticos en agua potable en lima metropolitana. (Tesis pregrado). Universidad Alas Peruanas.

http://repositorio.uap.edu.pe/bitstream/uap/8305/1/T059_70883790_T.pdf

- Hojamberdiev, M., Katsumata, K. I., Matsushita, N., & Okada, K. (2014). Preparation of Bi₂WO₆- and BiOI-allophane composites for efficient photodegradation of gaseous acetaldehyde under visible light. *Applied Clay Science*, 101, 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.007>
- Hojamberdiev, M., Makinose, Y., Katsumata, K. I., Isobe, T., Matsushita, N., & Okada, K. (2014). Hydrothermal synthesis and visible-light-driven photocatalytic activity of allophane-wakefieldite-(Ce) composite. *Advanced Materials Research*, 896, 545–548. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.896.545>
- Huang, Y. T., Lowe, D. J., Churchman, G. J., Schipper, L. A., Cursons, R., Zhang, H., Chen, T. Y., & Cooper, A. (2016). DNA adsorption by nanocrystalline allophane spherules and nanoaggregates, and implications for carbon sequestration in Andisols. *Applied Clay Science*, 120, 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.11.009>
- Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. (2016). Métodos analíticos para determinación de compuestos emergentes en agua. Catálogo Institucional, 22. <http://repositorio.imta.mx/bitstream/handle/20.500.12013/1760/TC-1602.1.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Iyoda, F., Hayashi, S., Arakawa, S., John, B., Okamoto, M., Hayashi, H., & Yuan, G. (2012). Synthesis and adsorption characteristics of hollow spherical allophane nano-particles. *Applied Clay Science*, 56, 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.025>
- Jeliński, T., Przybyłek, M., & Cysewski, P. (2019). Solubility advantage of sulfanilamide and sulfacetamide in natural deep eutectic systems: experimental and theoretical investigations. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 45(7), 1120–1129. <https://doi.org/10.1080/03639045.2019.1597104>
- Ji, Y. X., Wang, F. H., Duan, L. C., Zhang, F., & Gong, X. D. (2013). Effect of temperature on the adsorption of sulfanilamide onto aluminum oxide and its molecular dynamics simulations. *Applied Surface Science*, 285(PARTB), 403–408. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.067>
- Jurado, S., Muñoz, R., & Molano, W. (2007). Obtención de polvos cerámicos del sistema SBN por el método de coprecipitación. *Scientia et Technica*, 36. https://www.researchgate.net/publication/26544542_Obtencion_de_polvos_ceramicos_del_sistema_SBN_Sr05Ba05Nb2O6_por_el_metodo_de_coprecipitacion/citation/download
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., Abidin, Z., Henmi, T., Matsue, N., Eichinger, L., Kaufhold, A., & Jahn, R. (2010). Allophane compared with other sorbent minerals for the removal of fluoride from water with particular focus on a mineable Ecuadorian allophane. *Applied Clay Science*, 50(1), 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.06.018>
- Kaufhold, Stephan, Kaufhold, A., & Dohrmann, R. (2018). Comparison of the critical coagulation concentrations of allophane and smectites. *Colloids and Interfaces*, 2(1). <https://doi.org/10.3390/colloids2010012>

- Kaufhold, Stephan, Kaufhold, A., Jahn, R., Brito, S., Dohrmann, R., Hoffmann, R., Gliemann, H., Weidler, P., & Frechen, M. (2009). A new massive deposit of allophane raw material in Ecuador. *Clays and Clay Minerals*, 57(1), 72–81. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570107>
- Khan, U., & Rao, R. A. K. (2017). A high activity adsorbent of chemically modified Cucurbita moschata (a novel adsorbent) for the removal of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solution: Synthesis, characterization and metal removal efficiency. *Process Safety and Environmental Protection*, 107(Ii), 238–258. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.02.008>
- Korzh, E. A., Smolin, S. K., & Klymenko, N. A. (2016). Kinetics of adsorption of pharmaceutical substances from aqueous solutions on activated carbons. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 38(4), 187–193. <https://doi.org/10.3103/S1063455X16040019>
- Kumar, A., & Jena, H. M. (2016). Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from Fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column. *Journal of Cleaner Production*, 137, 1246–1259. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.177>
- Kumar, R., Bhatia, D., Singh, R., Rani, S., & Bishnoi, N. R. (2011). Sorption of heavy metals from electroplating effluent using immobilized biomass *Trichoderma viride* in a continuous packed-bed column. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 65(8), 1133–1139. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.09.003>
- Kumler, W. D., & Strait, L. A. (1943). The Ultraviolet Absorption Spectra and Resonance in Benzene Derivatives—Sulfanilamide, Metanilamide, p-Aminobenzoic Acid, Benzenesulfonamide, Benzoic Acid and Aniline. *Journal of the American Chemical Society*, 65(12), 2349–2354. <https://doi.org/doi:10.1021/ja01252a027>
- Leiva, D. (2019). Evaluación del desempeño de un método analítico para la determinación de fármacos en agua de consumo por cromatografía de líquidos con detección ultravioleta (HPLC-UV). (Tesis pregrado). Pontificia Universidad Católica del Ecuador. <http://repositorio.puce.edu.ec/bitstream/handle/22000/17400/dLeivaT6.0.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Levard, C., Doelsch, E., Basile-Doelsch, I., Abidin, Z., Miche, H., Masion, A., Rose, J., Borschneck, D., & Bottero, J. Y. (2012). Structure and distribution of allophanes, imogolite and proto-imogolite in volcanic soils. *Geoderma*, 183–184, 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.03.015>
- Li, Y., Li, L., & Yu, J. (2017). Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. *Chemosphere*, 3(6), 928–949. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.10.009>
- Madan, S. S., De, B. S., & Wasewar, K. L. (2019). Adsorption performance of packed bed column for benzylformic acid removal using CaO₂ nanoparticles. *Chemical Data Collections*, 23, 100267. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2019.100267>
- Madera-Parra, C. A., Jiménez-Bambague, E. M., Toro-Vélez, A. F., Lara-Borrero, J. A., Bedoya-Ríos, D. F., & Duque-Pardo, V. (2018). Estudio exploratorio de la presencia de microcontaminantes en el ciclo urbano del agua en Colombia: Caso

- de estudio Santiago de Cali. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 34(3), 475–487. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.03.10>
- Malgor, V. (2014). Sulfonilamidas y Nitrofuranos. https://med.unne.edu.ar/sitio/multimedia/imagenes/ckfinder/files/files/cap33_sulfyquinol.pdf
- Mandaric, L., Celic, M., Marcé, R., & Petrovic, M. (2016). Introduction on emerging contaminants in rivers and their environmental risk. *In Handbook of Environmental Chemistry* (Vol. 46). https://doi.org/10.1007/698_2015_5012
- Maolin Li, M. K. (2021). The aggregation and charging of natural clay allophane: Critical coagulation ionic strength in the presence of multivalent counter-ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 626. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127021>.
- Matsuura, Y., Iyoda, F., Arakawa, S., John, B., Okamoto, M., & Hayashi, H. (2013). DNA adsorption characteristics of hollow spherule allophane nano-particles. *Materials Science and Engineering C*, 33(8), 5079–5083. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.08.040>
- Merck Millipore. (2020). Sulfanilamida. https://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Sulfanilamide,MDA_CHEM-111799?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F
- Ministerio de Agricultura y Ganadería Ecuador, S. (2017). Mapa De Órdenes De Suelos Del Ecuador. http://metadatos.sigtierras.gob.ec/pdf/MEMORIA_MAPA_DE_ORDENES_DE_SUELOS_MAG_SIGTIERRAS.pdf
- Montanarella, L., Cruz Gaistardo, C., Barceló, S., Vargas, R., Mendonça Santos Brefin, M. ., Comerma, J., Angelini, M., Jones, A., Ravina da Silva, M., Encina Rojas, A., Gardi, C., Vara Rodríguez, M. ., Schad, P., Muñiz Ugarte, O., & Krasilnikov, P. (2014). Atlas de suelos de America Latina y el Caribe. Comisión Europea - Oficina de Publicaciones de la Unión Europea.
- Mosquera, E., Rosas, N., Debut, A., & Guerrero, H. (2015). Síntesis y caracterización de nanopartículas de Dióxido de Titanio obtenidas por el método sol-gel. *Revista Politécnica*, 36(3), 7. https://www.revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/525/pdf
- Moyano, D. (2016). Estudio de adsorción y desorción de Cadmio (II) por un andosol rico en alofán tomado de un yacimiento ubicado en la provincia de Santo Domingo de los Tsáchilas. (Tesis pregrado). Universidad Politécnica de Chimborazo. <http://dspace.esoch.edu.ec/handle/123456789/6227>
- Museo Nacional de Ciencias Naturales. (2018). Cromatografía líquida de alta eficacia. https://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia_liquida_de_alta_eficacia.pdf
- Nishikiori, H., Shindoh, J., Takahashi, N., Takagi, T., Tanaka, N., & Fujii, T. (2009). Adsorption of benzene derivatives on allophane. *Applied Clay Science*, 43(2), 160–163. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.024>

- Nishikiori, H., Watanabe, M., Nakase, M., Kikuchi, A., Yamakami, T., & Teshima, K. (2020). Water retentivity of allophane–titania nanocomposite films. *Applied Catalysis B: Environmental*, 266(October 2019), 118659. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118659>
- Nugroho, Y. A., Utami, T., Bintantias, B., Prajanira, L. B., & Nirmala, R. D. (2016). Abrikasi material adsorben berbasis zeolit/alofan/tawas (z.a.t) sebagai material penyerap logam berat krom (cr) pada limbah tekstil. Universitas Sebelas Maret. <https://eprints.uns.ac.id/id/eprint/25975>
- Objetivos de desarrollo sostenible, (2015). <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/>
- Pan, M., & Chu, L. M. (2016). Adsorption and degradation of five selected antibiotics in agricultural soil. *Science of the Total Environment*, 545–546, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.040>
- Parlamento Europeo, C. de la U. E. (2008). Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. Diario Oficial de La Unión Europea. Serie L, 348, 24 de diciembre, 84–97.
- Patel, H. (2019). Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, 9(3). <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>
- Petrović, S., Tačić, A., Savić, S., Nikolić, V., Nikolić, L., & Savić, S. (2017). Sulfanilamida en solución y vesículas de liposomas; estudios de liberación in vitro y estabilidad UV. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 1–22. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jsps.2017.09.003>
- Prüßner, K., Pingel, K., Dressel, H.-P., Becker, J., Reiner, C., Schlosser, M., & Christ, H.-J. (2001). La Enseñanza De Técnicas De Caracterización De Materiales: Un Método Interdisciplinario Para Desarrollar Software Interactivo Multimedia Para La Enseñanza/Aprendizaje Basado En La Red. *Journal of Materials Education*, 23(3), 105–111. <https://www.redalyc.org/pdf/266/26623317.pdf>
- Quinga, M. (2017). Contaminación del Río Machángara y el Derecho al Buen Vivir de los habitantes del Barrio de Guápulo del DMQ en el 2015. (Tesis de pregrado). Universidad Central del Ecuador. <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/8341>
- Reinert, L., Ohashi, F., Kehal, M., Bantignies, J. L., Goze-Bac, C., & Duclaux, L. (2011). Characterization and boron adsorption of hydrothermally synthesised allophanes. *Applied Clay Science*, 54(3–4), 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.10.002>
- Ribeiro de Sousa, D. N., Insa, S., Mozeto, A., Mira, P., Thiago, F., & Pedro Sergio, F. (2018). Estudios de equilibrio y cinéticos de la adsorción de antibióticos desde soluciones acuosas sobre zeolitas en polvo. *Chemosphere*, 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.085>
- Ríos, Y. (2011). Espectroscopia UV-Visible. Compuestos Orgánicos Por Espectroscopia UV-VIS, 31–65. <http://www.yolandarios.net/materiales/UVTeoria.pdf>

- Robinson, T., Chandran, B., Sathya Naidu, G., & Nigam, P. (2002). Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-batch mode and in a continuous flow, packed-bed, reactor. *Bioresource Technology*, 85(1), 43–49. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00070-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00070-6)
- Robledo, V., Velázquez, M., Montañez, J. L., Pimentel, J. L., Vallejo, A. A., López, M. D., & Venegas, J. (2017). Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbanas industriales de Morelia, Michoacán, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33(2), 221–235. <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.02.04>
- Rojas, C. L. M. (2012). Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método sol-gel. Universidad Nacional de Educación a Distancia. https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/47949081/Librosolgel.pdf?1470844992=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DA_MEDIDA_MEDIANTE_EL_METODO_DE_SOL_GEL.pdf&Expires=1619551259&Signature=TDrLE8qAjqdHxKKloZ-BJmD~YPJmdLfpd84GAbiFY6BctHo5i1gwgVF2-b
- Rojas, N. G., Díaz, P. V., Medina, E. C., & Rodríguez, A. V. (2012). Análisis de la adsorción como método de pulimiento en el tratamiento de aguas residuales. Quivera. *Revista de Estudios Territoriales*, 14(1), 109–129. <https://www.redalyc.org/pdf/401/40123894007.pdf>
- Rubio, C., Chica, E., & Peñuela, G. (2013). Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes. *Revista Ambiente e Agua*, 11. <http://www.scielo.br/pdf/ambiagua/v8n3/v8n3a08.pdf>
- Rubio, I., Adolfo, R., Calderón, A., & Gualtero, A. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. *Revista Ingeniería y Región*, 13(1), 73–90. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5432290>
- Secretaría Nacional de Planificación y Desarrollo. (2017). Plan Nacional de Desarrollo 2017-2021. Proceedings of the IEEE Conference on Decision and Control. <https://doi.org/10.1109/CDC.2014.7039974>
- Segarra, M. (2020). Estudio de la dispersión de nanopartículas en medio acuoso para su posterior aplicación como fluido térmico. (Tesis posgrado). Universitat Jaume I de Castelló. <https://www.tesisenred.net/handle/10803/670239>
- Serna, J. (2020). Eliminación multicomponente de sulfonamidas del agua mediante carbon activado. (Tesis posgrado). Universidad Autónoma de San Luis Potosí. <https://ninine.uaslp.mx/xmlui/bitstream/handle/i/7308/TesisM.FCQ.2020.Eliminación.Serna.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Shoab, M., Naz, A., Abdulrhman, F., Hussain, S., Uroos, S., Ahmed, F., Shah, M. R., & Zeeshan, A. (2021). Green synthesis and characterization of silver-entecavir nanoparticles with stability determination. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(3), 102974. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.102974>
- Silva-huilcapi, C., Alvarado-alvarado, H. M., & Mariscal-santi, W. E. (2017). Estero salado- Evaluation of the physical-chemical and microbiological contamination of salty estuary waters. *Dialnet*, 3, 672–691.

<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6255082>

- Silva-Yumi, J. (2016). Estudio comparativo del potencial de alofán sintético y natural en la captura de contaminantes de origen antropogénico. (Tesis Doctorado). Universidad de Santiago de Chile.
- Silva-Yumi, J., Escudey, M., Gacitua, M., & Pizarro, C. (2018). Kinetics, adsorption and desorption of Cd(II) and Cu(II) on natural allophane: Effect of iron oxide coating. *Geoderma*, 319(June 2017), 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.12.038>
- Silva-Yumi, J., Martínez, R. C., Medina, C., & Lescano, C. (2021). Alofán, una nanopartícula natural presente allophane, a natural nanoparticle present in andisoles of Ecuador, properties and applications. *La Granja Revista de Ciencias de La Vida*, 33(1), 53–66.
- Silva-Yumi, J., Veloz, N., & Moyano, D. (2018). Adsorption of cadmium onto an Ecuadorian andosol Adsorción de cadmio sobre un andosol ecuatoriano. In P. Perez, P. Parra, & A. Vásquez (Eds.), 4to. Congreso Internacional de Ciencia, Tecnología e Innovación para la Sociedad (p. 143). https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=2ahUKEwjXqqHLsXjAhWhiOAKHRWHAc4QFjACegQIAxAC&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Fprofile%2FJoe_Llerena_Izquierdo%2Fpublication%2F327426671_Recordings_Resources%2Fdata%2F5b8ece1f4585
- Silvestre Albero, J., Silvestre Albero, A., Casco, M., & Rodríguez Reinoso, F. (2014). Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO₂. *Anales de La Real Sociedad Española de Química*, 110(1), 30–34.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2015). Fundamentos de química analítica (9a. ed. --.). México D.F.: Cengage Learning. (9 a). Cengage Learning.
- Soliman, N. K., & Moustafa, A. F. (2020). Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 10235–10253. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.045>
- Srivastav, G., Yadav, B., Yadav, R. K., & Yadav, R. A. (2021). Vibrational spectra and molecular structure of sulfanilamide: IR and Low temperature Raman studies and DFT investigation of monomeric and dimeric forms. *Vibrational Spectroscopy*, 112, 103199. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103199>
- Su, T., Deng, H., Benskin, J. P., & Radke, M. (2016). Biodegradation of sulfamethoxazole photo-transformation products in a water/sediment test. *Chemosphere*, 148, 518–525. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.049>
- Taboada, T., Rodríguez-Lado, L., Ferro-Vázquez, C., Stoops, G., & Martínez Cortizas, A. (2016). Chemical weathering in the volcanic soils of Isla Santa Cruz (Galápagos Islands, Ecuador). *Geoderma*, 261, 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.07.019>
- Tade, R., Kshirsagar, S., Chaudhari, J., Rajput, S., Kumavat, S., & Vanjari, J. (2018). Spectrophotometric Determination of Sulfanilamide and Effect of pH on its Absorption Spectrum. *International Journal of Pharma Research and Health*

Sciences, 6(2), 2369–2373. <https://doi.org/10.21276/ijprhs.2018>

- Takeshita, C., Masuda, K., & Kobayashi, M. (2019). The effect of monovalent anion species on the aggregation and charging of allophane clay nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 577(May), 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.054>
- Tejada, C., Quiñonez, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes Emergentes en Aguas: Metabolitos de Fármacos. Una Revisión. *Revista Facultad De Ciencias Básicas*, 10(1), 80–101. <https://doi.org/https://doi.org/10.18359/rfcb.341>
- Unión Europea. (2004). Directive 2004/27/EC of the European Parliament and of the Council of 31 March 2004 amending Directive 2001/83/EC on the Community code relating to medicinal products for human use. Official Journal of the European Union., L136, 34–57.
- Valladares-Cisneros, M. G., Valerio Cárdenas, C., de la Cruz Burelo, P., & Melgoza Alemán, R. M. (2017). Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 16(31), 55–73. <https://doi.org/10.22395/rium.v16n31a3>
- Varo, J., López, C., Cases, V., & Ramírez, M. (2016). Presencias contaminantes emergentes en aguas naturales [Universidad de Alicante]. http://www.agroambient.gva.es/documents/163005665/163975683/UA_Presencia+contaminantes+emergentes+en+aguas+naturales.pdf/bd71c431-e80b-4810-9870-03fad0420fa4
- Vega, L. (2010). Fenómenos de superficie. Adsorción. Apuntes de Físicoquímica, 1–10. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion_19664.pdf
- Wang, B., Xu, X., Tang, H., Mao, Y., Chen, H., & Ji, F. (2020). Highly efficient adsorption of three antibiotics from aqueous solutions using glucose-based mesoporous carbon. *Applied Surface Science*, 528, 147048. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147048>
- Wang, S., Du, P., Yuan, P., Liu, Y., Song, H., Zhou, J., Deng, L., & Liu, D. (2020). Structural alterations of synthetic allophane under acidic conditions: Implications for understanding the acidification of allophanic Andosols. *Geoderma*, 376(March), 114561. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114561>
- Wang, S., Du, P., Yuan, P., Zhong, X., Liu, Y., Liu, D., & Deng, L. (2018). Changes in the structure and porosity of hollow spherical allophane under alkaline conditions. *Applied Clay Science*, 166(September), 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.028>
- Wang, T., Zhou, Y., Cao, S., Lu, J., & Zhou, Y. (2019). Degradation of sulfanilamide by Fenton-like reaction and optimization using response surface methodology. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 172(130), 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.106>
- Xiong, J., Li, Q., Shi, Z., & Ye, J. (2017). Interactions between wheat starch and cellulose derivatives in short-term retrogradation: Rheology and FTIR study. *Food Research International*. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.07.061>
- Yang, H., Yu, X., Wang, L., Guo, M., & Liu, J. (2020). Adsorption of Sulfanilamide

from Aquaculture Wastewater Using Modified Activated Carbon Fiber: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic. Specific and Informative: Surface Modification. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 55(6), 684–691. <https://doi.org/10.3103/S1068375519060127>

- Yuan, G., & Wada, S.-I. (2012). Allophane and Imogolite Nanoparticles in Soil and Their Environmental Applications. *Nature's Nanostructures*, February 2012, 485–508. <https://doi.org/10.1201/b11618-24>
- Zhang, X., Guo, W., Ngo, H. H., Wen, H., Li, N., & Wu, W. (2016). Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water. *Journal of Environmental Management*, 172, 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.02.038>
- Zhao, J., Song, H., & Cui, C. (2007). Synthesis and reactions of aluminum sulfonamide alkyls and hydride. *Organometallics*, 26(8), 1947–1954. <https://doi.org/10.1021/om0611296>
- Zhao, Xiaoqing, Yi, S., Dong, S., Xu, H., Sun, Y., & Hu, X. (2018). Removal of levofloxacin from aqueous solution by magnesium-impregnated biochar: Batch and column experiments. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 30(1), 68–75. <https://doi.org/10.1080/09542299.2018.1487775>
- Zhao, Xinlin, Yuan, G., Wang, H., Lu, D., Chen, X., & Zhou, J. (2019). Effects of full straw incorporation on soil fertility and crop yield in rice-wheat rotation for silty clay loamy cropland. *Agronomy*, 9(3). <https://doi.org/10.3390/agronomy9030133>
- Zhu, B., Xia, P., Ho, W., & Yu, J. (2015). Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄. *Applied Surface Science*, 344, 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.086>
- Zhu, X., Wang, N., Zhang, R., Song, W., Sun, Y., Duan, G., Ding, W., Zhang, Z., & Yang, H. (2009). scattering observation of sulfanilamide on the silver surface. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40, 1838–1843. <https://doi.org/10.1002/jrs.2330>
- Zúñiga, F., Buenaño, M., & Risco, D. (2016). Caracterización física y química de suelos de origen volcánico con actividad agrícola, próximos al volcán. *Revista Ecuatoriana de Investigaciones Agropecuarias*, 1(1), 5–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.31164/reiagro.v1n1.2>
- Zuo, X., Qian, C., & Xiong, J. (2020). Sulfonamide antibiotics sorption by high silica ZSM-5: Effect of pH and humic monomers (vanillin and caffeic acid). *Chemosphere*, 248, 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126061>

5.4 Anexos

5.4.1 Informe de resultados de análisis SEM-EDS de alofán y sulfanilamida.



ACTA DE ENTREGA

ACTA N°:	SEM20_NOV_15
Número de páginas:	2
Solicitado por:	Lisette Alejandra Segovia Tello
Autor Informe:	Karla Sofia Vizuete Armendáriz, Ing.
Dirección:	Av. General Rumíñahui S/N
Fecha de emisión:	18/11/2020

GENERALIDADES:

En referencia a la Factura N° 001-001-000077514 emitida por la empresa pública INNOVATIVA de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, se completó la 1 hora de uso contratada por el cliente para la observación y análisis EDS de 3 muestras en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) marca TESCAN modelo MIRA 3 del Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales del CENCINAT.

METODOLOGÍA:

Para EDS, cada una de las muestras entregadas por el solicitante fueron colocadas sobre una doble capa de cinta de carbono doble faz en un portamuestra para microscopía electrónica de barrido y a continuación introducidas en el SEM. El EDS fue realizado usando un detector Bruker X-Flash 6|30 con una resolución de 123 eV a MnKa operando a 25kV. Para la obtención de imágenes de las muestras ALOFAN 1 y ALOFAN 2 se realizó una dispersión de las mismas en etanol absoluto y se ultrasónico por 1 minuto a 72% de amplitud en el procesador ultrasónico marca DAIGGER modelo GE505. A continuación se colocó 1 mL de cada dispersión sobre una oblea de silicio y se fijó al portamuestra de SEM con cinta de carbono doble faz.

RESULTADOS: Se obtuvieron varias microfotografías a diferentes magnificaciones y el espectro EDS de cada una de las muestras entregadas.

OBSERVACIONES

- Las muestras ensayadas fueron proporcionadas por el solicitante.
- Los resultados fueron entregados en formato electrónico al e-mail:

Ensayo supervisado por:



Alexis Debut, Ph.D.
Jefe de Laboratorio de Caracterización de
Nanomateriales
Centro de Nanociencia y Nanotecnología CENCINAT
Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE

Ensayo elaborado por:

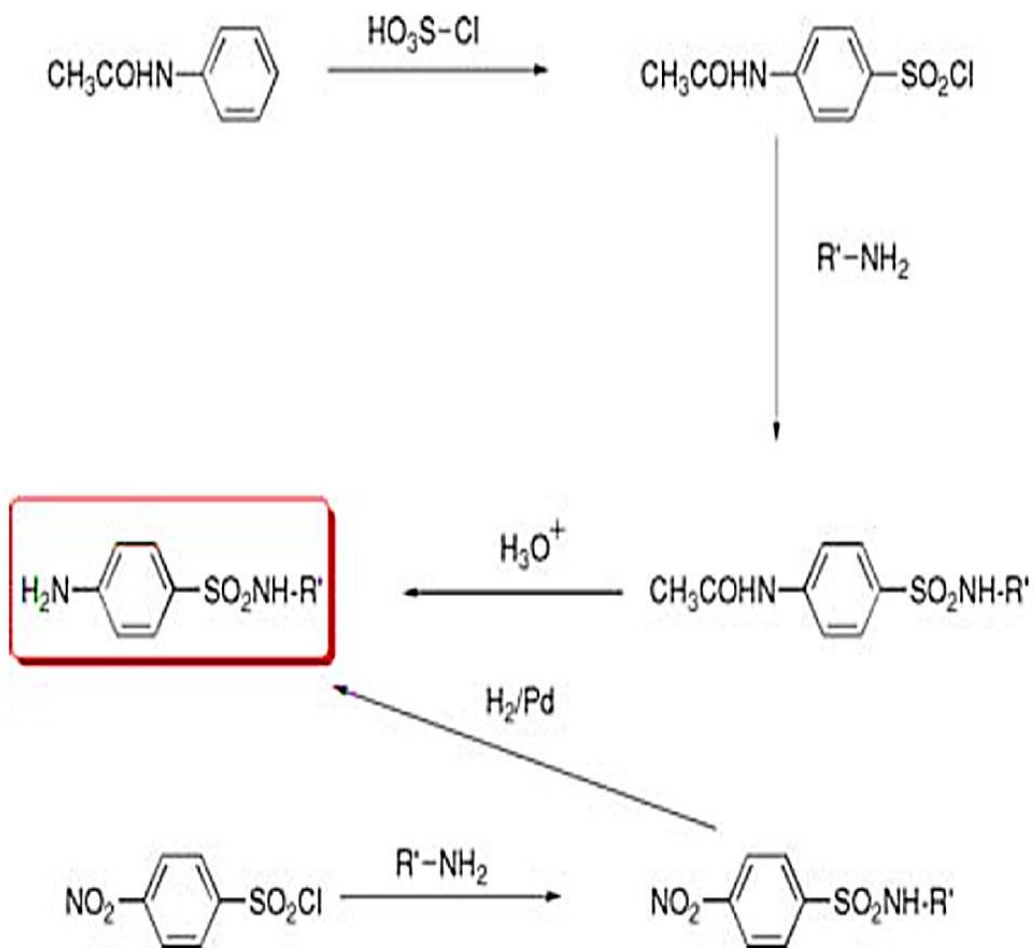
Karla Vizuete, Ing.
Técnico del Laboratorio de Caracterización de
Nanomateriales
Centro de Nanociencia y Nanotecnología CENCINAT
Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE

5.4.2 Montaje de columna en lecho fijo.



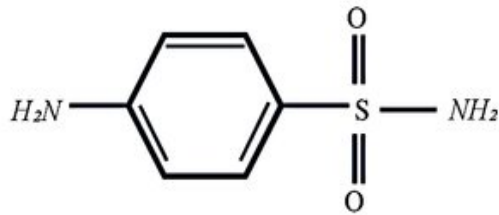
Foto 1. Columna de adsorción de lecho fijo.

5.4.3 Síntesis de sulfas a partir de la sulfanilamida.

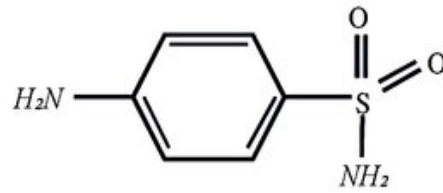


Fuente: (Braña et al., 2009)

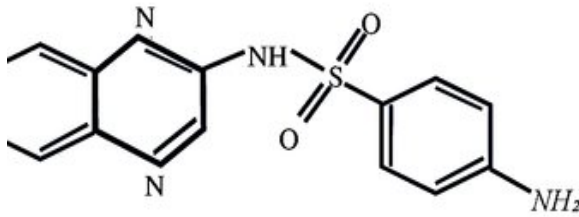
A) Sulfadiazina



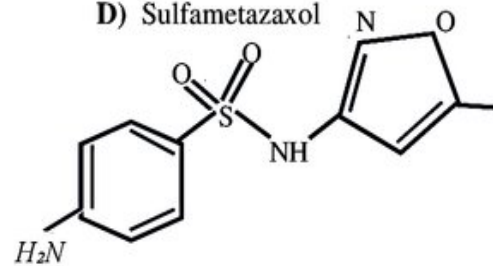
B) Sulfanilamida



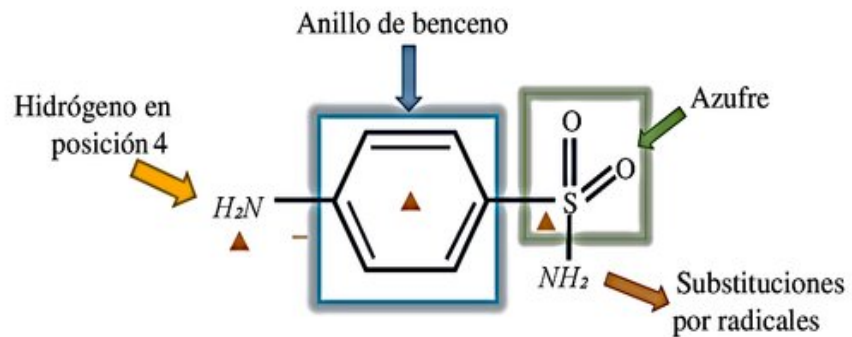
C) Sulfaquinoleina



D) Sulfametazaxol



E) Estructuras Químicas comunes en los derivados de las sulfonamidas



Fuente: (Galván-Ramírez, Ma & Mondragón, 2017)

5.4.4 Listado de sustancias en el ámbito de la política de aguas de la Unión Europea.

Número	Nº CAS (¹)	Nº UE (²)	Nombre de la sustancia prioritaria (³)	Identificada como sustancia peligrosa prioritaria
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alacloro	
(2)	120-12-7	204-371-1	Antraceno	X
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazina	
(4)	71-43-2	200-753-7	Benceno	
(5)	no aplicable	no aplicable	Difeniléteres bromados (DEB) (⁴)	X (⁵)
	32534-81-9	no aplicable	Pentabromodifeniléter (congéneres n ^{os} 28, 47, 99, 100, 153 y 154)	
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmio y sus compuestos	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	Cloroalcanos, C ₁₀₋₁₃ (⁴)	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Clorfenvinfós	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Clorpirifós (clorpirifós-etil)	
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-dicloroetano	
(11)	75-09-2	200-838-9	Diclorometano	
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-etilhexil)ftalato (DEHP)	
(13)	330-54-1	206-354-4	Diurón	
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfán	X
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoranteno (⁶)	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexaclorobenceno	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexaclorobutadieno	X
(18)	608-73-1	210-158-9	Hexaclorociclohexano	X
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturón	
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plomo y sus compuestos	
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercurio y sus compuestos	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naftaleno	
(23)	7440-02-0	231-111-14	Níquel y sus compuestos	
(24)	25154-52-3	246-672-0	Nonilfenol	X
	104-40-5	203-199-4	(4-Nonilfenol)	X
(25)	1806-26-4	217-302-5	Octilfenol	
	140-66-9	no aplicable	(4-(1,1',3,3' tetrametilbutilfenol))	
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentaclorobenceno	X
(27)	87-86-5	231-152-8	Pentaclorofenol	

Fuente: (Parlamento Europeo, 2008)

Número	Nº CAS (1)	Nº UE (2)	Nombre de la sustancia prioritaria (3)	Identificada como sustancia peligrosa prioritaria
(28)	no aplicable	no aplicable	Hidrocarburos aromáticos policíclicos	X
	50-32-8	200-028-5	(Benzo(a)pireno)	X
	205-99-2	205-911-9	(Benzo(b)fluoranteno)	X
	191-24-2	205-883-8	(Benzo(g,h,i)perileno)	X
	207-08-9	205-916-6	(Benzo(k)fluoranteno)	X
	193-39-5	205-893-2	(Indeno(1,2,3-cd)pireno)	X
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazina	
(30)	no aplicable	no aplicable	Compuestos de tributilestaño	X
	36643-28-4	no aplicable	Catión de tributilestaño	X
(31)	12002-48-1	234-413-4	Triclorobencenos	
(32)	67-66-3	200-663-8	Triclorometano (cloroformo)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluralina	

(1) CAS: Chemical Abstracts Service.

(2) Número UE: Número de registro del Catálogo Europeo de Sustancias Químicas Comercializadas (EINECS) o de la Lista Europea de Sustancias Químicas Notificadas (ELINCS).

(3) En los casos en que se han seleccionado grupos de sustancias, se añaden los compuestos individuales representativos y característicos como parámetros indicativos (entre paréntesis y sin número). Para estos grupos de sustancias, el parámetro indicativo deberá definirse a partir del método analítico.

(4) Estos grupos de sustancias incluyen normalmente un número considerable de distintos compuestos. En la actualidad, no pueden darse parámetros indicativos apropiados.

(5) Solo pentabromodifeniléter (nº CAS: 32534-81-9).

El fluoranteno figura en la lista como indicador de otros hidrocarburos aromáticos policíclicos más peligrosos

Fuente: (Parlamento Europeo, 2008)