



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

**“REMOCIÓN DE DICLOFENACO EN SOLUCIÓN
ACUOSA, MEDIANTE CARBÓN ACTIVADO DE
CÁSCARA DE NUEZ PECANA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA Y GESTIÓN DEL AGUA

P R E S E N T A:

I.Q. ALEJANDRA KIARAYALETZI JIMÉNEZ PEÑA

DIRECTOR:

DRA. MARÍA SELENE BERBER MENDOZA

CO-DIRECTOR:

DRA. PAOLA ELIZABETH DÍAZ FLORES



SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P.

SEPTIEMBRE DE 2017



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO



REMOCIÓN DE DICLOFENACO EN SOLUCIÓN ACUOSA, MEDIANTE CARBÓN ACTIVADO DE CÁSCARA DE NUEZ PECANA.

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN TECNOLOGÍA Y GESTIÓN DEL AGUA

PRESENTA:

I.Q. ALEJANDRA KIARAYALETZI JIMÉNEZ PEÑA

DIRECTOR:

DRA. MARÍA SELENE BERBER MENDOZA
DRA. PAOLA ELIZABETH DÍAZ FLORES

SINODALES:

Dra. María Selene Berber Mendoza

Director

Firma

Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores

Co-director

Firma

Dr. Cesar Nieto Delgado

Sinodal

Firma

Dr. Nahúm Andrés Medellín Castillo

Sinodal

Firma

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P., SEPTIEMBRE DE 2017

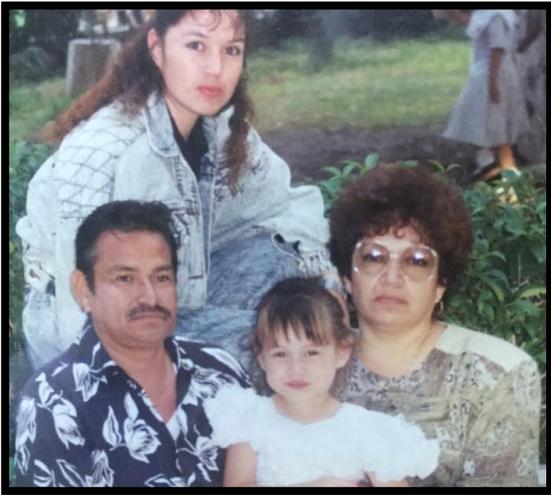
DEDICATORIA

A mis MADRES:

*Sra. Amparito Puente García
Sra. Norma Lidia Peña Puente*

A mis PADRES:

*Sr. Armando Peña Coronado
Sr. Mario Alejandro Jiménez Peña*



*A ti que me diste tu vida, tu amor y tu espacio,
A ti que cargaste en tu vientre dolor y cansancio,*

*A ti que peleaste con uñas y dientes
Valiente en tu casa y en cualquier lugar.*

*A ti rosa fresca de abril, a ti mi fiel querubín
A ti te dedico mis versos, mi ser, mis victorias*

A ti mi respeto Señora, Señora, Señora.

A ti mi guerrera invencible,

A ti luchadora incansable

A ti mi amiga constante de todas las horas.

*Tu nombre es un nombre común como las margaritas,
Siempre en mi poca presencia constante en mi mente,*

Y para no hacer tanto alarde,

Esa mujer de quien hablo

Es linda mi amiga gaviota, su nombre es

MI MADRE

“Mirar el cielo de noche y no sentirme sola porque tú estás conmigo”

ARMANDO PEÑA CORONADO “El Vaso”

13/04/1945 - 10/09/2012

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios todo poderoso por haberme guiado y acompañado a lo largo de mi vida, por la fortaleza que me proporcionó en esta etapa y por las pruebas y bendiciones que me han hecho madurar como persona.

Con todo el amor y admiración a mi mamá Norma Lidia y mamá Amparito, quienes son mi ejemplo de una mujer guerrera, fuerte y sobre todo amorosa. Gracias por respetar mis decisiones y apoyarme en ellas. Les doy las gracias porque nunca me soltaron de la mano y me impulsaron a superarme día con día.

A mi papá Mario Jiménez, por sus oraciones, apoyarme en todo momento, quererme como una hija y sobre todo por creer en mí.

A mi papá Armando Peña, quien siempre fue un hombre trabajador y ejemplar. Gracias por criarme como tu hija y enseñarme a ser fuerte. Te extraño y te amo.

A mis hermosas hermanas Paloma Isamar y Norma Azeneth, por aceptarme como soy, apoyarme, hacerme reír y darme ánimos.

A mi güerito, por estos tres años en los que ha estado conmigo compartiendo alegrías y tristezas. Por cuidarme y por todas sus enseñanzas. Gracias por esas aventuras inolvidables y carnes asadas. Gracias por todo tu amor tan bello. *I love you.*

A mis asesoras de Tesis la Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores y la Dra. María Selene Berber Mendoza, por abrirme las puertas nuevamente de su grupo de investigación y por ser un ejemplo de trabajo y esfuerzo. Gracias por el apoyo y los consejos tanto en el ámbito

profesional como personal. Gracias por los desayunos y las largas pláticas. Esto no sería posible sin ustedes.

A todos los miembros de mi comité: Dr. Cesar Nieto y Dr. Nahúm Medellín por siempre buscar mi mejora de manera continua y por enriquecer esta investigación.

A mis amigas incondicionales: Aurora, Iliana, Mariela y Yessica, que siempre estamos juntas en el alma y en el corazón y que a pesar de la distancia nuestra amistad sigue floreciendo cada día.

A la Miwi Yajaira Rodríguez, por abrirme las puertas de su casa con tanto cariño y por regañarme (porque es bien enojona). Gracias por tu hermosa amistad tan inigualable, por mi sobri Valentina y por tantas bonitas anécdotas.

A mis amigas Vian, mi Querida Sonia y a Candy, que durante esta etapa siempre me brindaron palabras de aliento y me hacían ver que todo es posible. Les agradezco sus consejos, noches de cine y su amistad.

A mis compañeros de maestría Susana Díaz, Juan Carlos y Pachicano, quienes me brindaron su amistad y me enseñaron algo de Geomática, con quienes compartí momentos inolvidables a lo largo de estos dos años de maestría.

A Susanita, Brenda, David, Víctor, Juve y Rogelio, por apoyarnos en las clases sobre todo en Química. De igual manera a mis compañeros de laboratorio Areli, Laura, y Sergio y a todas esas personas que conocí durante mi maestría, que de alguna u otra manera han contribuido en mi vida.

Agradecimientos por apoyo técnico:

A la M. C. Adriana Moral por su apoyo en llevar a cabo la técnica de caracterización de fisisorción de nitrógeno (propiedades de textura).

A la M. C. Dulce Partida del IPICYT, por realizar los análisis termogravimétricos de los carbones utilizados en esta tesis.

Al M. C. Francisco Galindo Murillo del Instituto de Metalurgia de la UASLP, por la determinación de la morfología de los materiales a través de un análisis de microscopia de barrido electrónico.

A la M. C. Sonia Segovia, M. en I. Aurora Acosta y I.A. Sergio Cruz por su ayuda en el trabajo del laboratorio, principalmente para llevar a cabo la metodología experimental de algunos experimentos de adsorción.

Al Dr. Raúl Ocampo Pérez por su apoyo al prestar su laboratorio para estudios de esta investigación.

Agradecimientos a las instituciones

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Facultad de Ingeniería

Y

Facultad de Ingeniería Química

Universidad Autónoma de Coahuila

Facultad de Ingeniería Química

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

(CONACYT)

Beca Nacional No. 430835

Beca Mixta No. 430835

Instituto de Investigación Científica y Tecnológica

(IPICYT)

ÍNDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
Agradecimientos por apoyo técnico:	iv
Agradecimientos a las instituciones.....	v
ÍNDICE	vi
ÍNDICE DE TABLAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE GRÁFICAS	xiv
RESUMEN	xv
INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES	3
1.1 CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR EMERGENTES	3
1.2 PRODUCTOS FARMACÉUTICOS	5
1.3 CLASIFICACIÓN DE FÁRMACOS	6
1.3.1 Analgésicos y antiinflamatorios.....	6
1.3.1.1 Antiinflamatorios no esteroideos (AINEs)	7
1.3.1.2 Antiinflamatorio esteroideo	7
1.3.2 Antibióticos.....	8
1.3.3 Antiepilépticos	8
1.3.4 Antihistamínico.....	8
1.3.5 β -bloqueadores.....	9
1.4 PRODUCCIÓN DE FÁRMACOS EN EL MUNDO	10
1.4.1 Producción de fármacos en México.....	10
1.4.1.1 Consumo de fármacos en México.....	11
1.5 DETECCIÓN DE FÁRMACOS EN AGUAS	12
1.6 IMPACTOS AMBIENTALES Y A LA SALUD HUMANA	15
1.7 FÁRMACO MODELO: DICLOFENACO	16

1.7.1	Propiedades físicas y químicas del Diclofenaco.....	17
1.7.2	Daños ecológicos y toxicidad del Diclofenaco.....	18
1.8	TECNOLOGÍAS PARA LA REMOCIÓN DE FARMACÉUTICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA.....	19
1.8.1	Tratamientos biológicos.....	20
1.8.2	Procesos de oxidación avanzada.....	20
1.8.3	Procesos con membrana.....	22
1.8.4	Desinfección con cloro.....	22
1.8.5	Adsorción.....	23
1.9	FUNDAMENTOS DE ADSORCIÓN.....	23
1.9.1	Isotermas de adsorción.....	24
1.9.1.1	Langmuir.....	24
1.9.1.2	Freundlich.....	25
1.9.2	Factores que afectan la adsorción.....	26
1.9.2.1	Efecto del pH.....	26
1.9.2.2	Temperatura.....	26
1.9.2.3	Propiedades de textura y área específica.....	26
1.9.2.4	Sitios activos.....	27
1.9.2.5	Naturaleza del solvente.....	27
1.9.3	Materiales adsorbentes.....	27
1.10	CARBÓN ACTIVADO.....	28
1.11	LA NUEZ.....	30
1.11.1	Cáscara de nuez pecana (<i>Carya illinoensis</i>) como precursor de carbón activado.....	30
1.12	ADSORCIÓN DE FÁRMACOS SOBRE CARBONES ACTIVADOS PROVENIENTES DE CÁSCARA DE NUEZ Y OTROS LIGNOCELULÓSICOS.....	32
1.13	DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS.....	33
1.13.1	Descripción del problema.....	33
1.14	OBJETIVO GENERAL.....	35
1.14.1	Objetivos particulares.....	35

2. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO SINTETIZADO A PARTIR DE LA CÁSCARA DE NUEZ PECANA.....	36
2.1 INTRODUCCIÓN	36
2.1.1 El carbón activado.....	36
2.1.2 Estructura física del carbón activado.....	37
2.1.3 Química superficial del carbón activado.	37
2.1.4 Métodos de activación del carbón.	39
2.1.4.1 Activación física.....	39
2.1.4.2 Activación química.....	40
2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	41
2.2.1 Adsorbente (Carbón activado).....	41
2.2.2 Reactivos.....	41
2.2.3 Análisis por fisisorción de nitrógeno	42
2.2.4 Análisis de la superficie del adsorbente por microscopía electrónica de barrido (MEB)	46
2.2.5 Análisis termogravimétrico (TGA)	47
2.2.6 Determinación de la concentración de los grupos superficiales	47
2.2.7 Distribución de la carga superficial y punto de carga cero (PCC)	49
2.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	50
2.3.1 Propiedades de textura.....	50
2.3.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB).....	52
2.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	55
2.3.4 Concentración de sitios activos.....	57
2.3.5 Distribución de carga superficial y punto de carga cero (PCC)	58
2.4 CONCLUSIONES DE CAPÍTULO	61
3. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE DICLOFENACO EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE CAVA Y CAAF.....	62
3.1 INTRODUCCIÓN	62
3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	65
3.2.1 Adsorbente y reactivos	65
3.2.2 Determinación de la concentración de DCF en solución acuosa.....	65

3.2.3	Método para la obtención de los datos experimentales del equilibrio de adsorción de diclofenaco en solución acuosa.	66
3.2.4	Reversibilidad de la adsorción de DCF sobre CAVA y CAAF.	67
3.3	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	68
3.3.1	Equilibrio de adsorción de Diclofenaco sobre carbón activado.	68
3.3.2	Efecto del pH sobre la capacidad del CA para adsorber DCF.	72
3.3.2.1	Adsorción de DCF en carbón activado sin control de pH.	75
3.3.3	Efecto del tipo de material sobre la adsorción de DCF.	76
3.3.4	Efecto de temperatura sobre la capacidad del CA para adsorber DCF.	77
3.3.5	Efecto de la fuerza iónica sobre la capacidad del carbón activado para adsorber DCF.	80
3.3.6	Reversibilidad de la adsorción de DCF sobre CA.	82
3.3.7	Mecanismo de adsorción.	86
3.3.8	Microanálisis EDAX de energía dispersa en CAVA y CAAF.	86
3.4	CONCLUSIONES DE CAPÍTULO.	88
4. VELOCIDAD GLOBAL DE ADSORCIÓN DE DICLOFENACO SOBRE CARBÓN ACTIVADO.		
4.1 INTRODUCCIÓN.		
4.2 MODELOS CINÉTICOS.		
4.2.1	Modelo cinético de Pseudo primer orden.	92
4.2.2	Modelo cinético de segundo orden.	93
4.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.		
4.3.1	Adsorbentes y reactivos.	95
4.3.2	Cuantificación de los compuestos farmacéuticos.	95
4.3.3	Adsorbedor de canastillas rotatorias.	95
4.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.		
4.5 CONCLUSIONES DE CAPÍTULO.		
CONCLUSIONES.		
REFERENCIAS.		

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Analgésicos y Antiinflamatorios de amplio uso.....	7
Tabla 1.2 Antibióticos reportados en matrices ambientales.....	8
Tabla 1.3 Antidepresivos, antiepilépticos y antihistamínicos más recetados.	9
Tabla 1.4 β -bloqueadores de mayor frecuencia.	10
Tabla 1.5 Presencia de fármacos en agua residual, superficial y potable.	15
Tabla 1.6 Toxicidad de productos farmacéuticos en el medio acuático.....	16
Tabla 1.7 Características del Diclofenaco	18
Tabla 1.8 Producción de nuez en México, 2010.....	31
Tabla 2.1 Datos para la preparación de carbón activado.....	41
Tabla 2.2 Reactivos y soluciones estándares utilizados en este trabajo.....	42
Tabla 2.3 Propiedades de textura de la CAVA Y CAAF.....	51
Tabla 2.4 Datos experimentales para la determinación de la concentración de sitios ácidos totales (SAT) presentes en el CAG.....	58
Tabla 2.5 Datos experimentales para la determinación de la concentración de sitios básicos totales (SBT) presentes en el CAG.....	58
Tabla 3.1 Valores de los parámetros de las isotermas de adsorción de Langmuir Y Freundlich para la adsorción de DCF en solución acuosa sobre CAVA a diferente pH.....	70
Tabla 3.2 Valores de los parámetros de las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de DCF en solución acuosa sobre CAAF a diferente pH.	70
Tabla 3.3 Valores de los parámetros de las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de DCF sobre CAVA a diferente temperatura.	70

Tabla 3.4 Valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de DCF sobre CAAF a diferente temperatura.....	71
Tabla 3.5 Valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de DCF sobre CAVA a diferente fuerza iónica.....	71
Tabla 3.6 Valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de DCF sobre CAAF a diferente fuerza iónica.	71
Tabla 3.7 Porcentajes de desorción de los experimentos de adsorción (pH 7) y desorción de DCF sobre CAVA y CAAF a 25°C.	85
Tabla 3.8 Microanálisis elemental en % peso.....	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Introducción de los contaminantes emergentes al medio ambiente.....	14
Figura 1.2 Estructura molecular del DCF.....	17
Figura 1.3 Diagrama de especiación de DCF en solución acuosa, C_T 1000 mg/L.	18
Figura 1.4 Estructura porosa del carbón activado.	29
Figura 1.5 a) Morfología del árbol de Nuez pecana y b) Nuez pecana.....	31
Figura 2.1 Representación esquemática de un carbón activado.	37
Figura 2.2 Grupos funcionales presentes en la estructura del plano grafénico el carbón activado.....	38
Figura 2.3 Tipos de isotermas de fisisorción de gas según la clasificación de la IUPAC.	46
Figura 2.4 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K sobre CAVA y CAAF.	50
Figura 2.5 Micrografía de la cáscara de nuez pecana.....	53
Figura 2.6 Micrografía de CAVA.....	54
Figura 2.7 Micrografías de CAAF.....	54
Figura 2.8 Análisis termogravimétrico (TGA). a) CAVA y b) CAAF.	56
Figura 2.9 Curvas de titulación potenciométricas. a) CAVA y b) CAAF.	59
Figura 2.10 Distribución de carga superficial.....	60
Figura 3.1 Adsorbedor de lote.....	66
Figura 3.2 Efecto de pH en la isoterma de adsorción de DCF sobre CAVA a 25°C. Las líneas representan el modelo de Freundlich.	73
Figura 3.3 Efecto de pH en la isoterma de adsorción de DCF sobre CAAF a 25°C. Las líneas representan el modelo de Freundlich.	74
Figura 3.4 Isoterma de adsorción de CAVA Y CAAF sin control de pH a 25°C. Las líneas representan el modelo de Langmuir.....	75

Figura 3.5. Isoterma de adsorción de DCF sobre CAVA y CAAF a pH 7 y 25°C. Las líneas representan el modelo de Freundlich. 76

Figura 3.6 Efecto de la temperatura en la adsorción de DCF sobre CAVA a pH 7. Las líneas representan el modelo de Freundlich. 78

Figura 3.7 Efecto de la temperatura en la adsorción de DCF sobre CAAF a pH 7. Las líneas representan el modelo de Langmuir..... 79

Figura 3.8 Efecto de la Fuerza de ionización en la adsorción de DCF sobre CAVA a pH 7 y 25°C. Las líneas representan el modelo de Freundlich. 81

Figura 3.9 Efecto de la Fuerza de ionización en la adsorción de DCF sobre CAAF a pH 7 y 25°C. Las líneas representan el modelo de Langmuir..... 82

Figura 3.10 Isotermas de adsorción y desorción de DCF presente en solución acuosa sobre CAVA a pH 7 y 25°C..... 83

Figura 3.11 Isotermas de adsorción a pH 7 y desorción a) pH 3 y 8 b) pH 7 de DCF presente en solución acuosa sobre CAAF a 25°C..... 84

Figura 3.12 Microanálisis por fluorescencia de rayos X correspondiente al análisis puntual en una partícula de CAVA. 87

Figura 3.13 Microanálisis por fluorescencia de rayos X correspondiente al análisis puntual en una partícula de CAAF..... 87

Figura 4.1 Adsorbedor de lote de canastillas rotatorias..... 96

Figura 4.2 Curvas de decaimiento de la concentración de DCF sobre CAVA a Ci 300ppm, pH 7 y 25°C..... 97

Figura 4.3 Curvas de decaimiento de la concentración de DCF sobre CAAF a Ci 300ppm, pH 7 y 25°C..... 97

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1.1. Producción de fármacos en México 2010-2014 (mmd)	11
Gráfica 1.2. Consumo de farmacéuticos en México 2010-2014 (mdd).....	11
Gráfica 1.3. Publicaciones a partir del año 2000 sobre la presencia de fármacos en aguas residuales, superficiales y subterráneas.....	12

RESUMEN

En este estudio se investigó la adsorción de diclofenaco (DCF) en solución acuosa, mediante carbón activado de cáscara de nuez pecana (*Carya Illinoensis*). Se prepararon 2 muestras de carbones activados uno por agente físico (vapor de agua) y otro por agente químico (H_3PO_4), esto para determinar cuál carbón activado presentaría una mejor capacidad para remover al ion diclofenaco en solución acuosa.

Los experimentos de adsorción y desorción de diclofenaco sobre el carbón activado con vapor de agua (CAVA) y ácido fosfórico (CAAF) se realizaron en un adsorbedor de lote, y los datos experimentales se ajustaron al modelo de isoterma de Freundlich y Langmuir. La caracterización se hizo por las técnicas de: fisisorción de nitrógeno a 77K, microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis termogravimétrico (TGA) y además, se determinaron los sitios activos, punto de carga cero y la carga superficial de ambos carbones activados.

El análisis de fisisorción de nitrógeno mostró un área específica relativamente alta para CAAF de $1123.53 \text{ m}^2/\text{g}$, pero para CAVA el área específica fue de $375.47 \text{ m}^2/\text{g}$. El diámetro promedio de poros para esos materiales se encontró cercano a 2.2 nm , por lo que ambos carbones son microporosos. La morfología de la superficie de la cáscara de nuez no presentó rugosidad, sin embargo, la morfología de los carbones activados procedentes de la cáscara de nuez mostró una estructura heterogénea, en donde se hizo evidente la rugosidad de los mismos por la irregularidad de sus partículas, esto debido a que la cáscara de nuez pecana sufrió alteraciones significativas sobre su superficie al ser sometida a procesos de activación. El TGA demostró que CAAF es mucho más hidrófilo que CAVA con una pérdida de peso de agua del 22%, y que ambos carbones contienen bajo contenido de cenizas (7% para CAVA y 6% para CAAF). Finalmente la pérdida prolongada de masa en el intervalo entre 640 y 800°C se atribuye a la descomposición de los sitios fenólicos del carbón y los carbonatos.

La carga superficial de CAAF es mayormente negativa y por el contrario para CAVA es mayormente positiva; sin embargo, el punto de carga cero es de 2.7 y 8.9 para CAAF y CAVA, respectivamente. Lo que se ve reflejado en los sitios ácidos, dado que CAAF contiene 4.8 meq/L, que son 4 veces más que los que contiene CAVA.

Los resultados para la adsorción de diclofenaco sobre CAVA y CAAF mostraron que la isoterma que mejor ajustó los datos experimentales en la mayoría de los casos fue la de Freundlich para CAVA y Langmuir para CAAF.

La capacidad de adsorción de los carbones para el DCF disminuyó al incrementarse el pH de 7 a 10, caso contrario en el efecto de la temperatura, ya que al incrementar la temperatura de 15 a 35°C, la capacidad de adsorción de DCF sobre CAVA y CAAF aumentó 1.7 y 1.53 veces, respectivamente. En el caso del incremento del pH, la capacidad de adsorción aumenta debido a que el pH se encuentra por encima del punto de carga cero, por lo que, el mecanismo de adsorción predominante son las interacciones π - π , a excepción de la adsorción en CAVA a pH 7, donde el mecanismo fueron las interacciones electrostáticas.

El aumento de la fuerza iónica en la adsorción de DCF sobre CAAF mostró una mejora en la capacidad máxima de adsorción, la cual fue 1.24 veces, esto debido a que los iones Na^+ se adsorben en la superficie de CAAF balanceando la carga negativa y reduciendo la repulsión entre el DCF y la superficie del CAG, además la adición de iones Na^+ provocó la disminución de la solubilidad del DCF en agua incrementando las interacciones hidrofóbicas. En el caso de CAVA la adsorción aumenta 1.73 veces al aumentar la concentración de NaCl de 0.001 a 0.01 M, lo que corrobora que el mecanismo de adsorción de DCF sobre CAVA a pH 7 es por interacciones electrostáticas.

En la comparación del carbón comercial F-400 con CAVA y CAAF para remover diclofenaco, el F-400 resultó ser más eficiente en un 84% y 28.8%, respectivamente. Por otra parte, en los experimentos de adsorción del ion DCF sobre carbones activados de cáscara de nuez pecana, el carbón activado con ácido fosfórico fue el que presentó una mejor capacidad de adsorción de DCF de 271.67 y CAVA solo de 60.58 mg/g.

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural limitado, cada vez más deteriorado debido al aumento del desarrollo e industrialización. La síntesis de productos químicos ha ido en aumento, por lo que se ha estado generando una serie de nuevos contaminantes emergentes (CE) y con ello el número de compuestos considerados potencialmente peligrosos para el medio ambiente y la salud humana (Patiño et al., 2014). Estos compuestos se han detectado en fuentes de abastecimiento de agua superficial, aguas subterráneas e incluso en agua potable (Solis, 2013).

Los denominados CE (o microcontaminantes) son compuestos de diverso origen y naturaleza química, cuya presencia y consecuencias en el medio ambiente han pasado inadvertidas, es decir, no están regulados por ninguna legislación ambiental, por lo que han despertado un notable interés. Entre los CE destacan los productos farmacéuticos, que son moléculas relativamente grandes y químicamente complejas y se pueden clasificar de varias maneras según su estructura química, funcionalidad, formas de sales, tipo de acción o su espectro de actividad (Arbeláez, 2015).

La aparición de nuevas enfermedades han incrementado el consumo de compuestos farmacéuticos por los seres humanos y los animales; más aún, se estima que el consumo de medicamentos se acrecienta anualmente entre 3 y 4%, por lo tanto, miles de toneladas de farmacéuticos se liberan al medio ambiente a través de la excreción por el hombre y los animales, hospitales, industria farmacéutica, etc. (Moral et al., 2015), consecuentemente se encuentran presentes en aguas en bajas concentraciones del orden de ng/L a µg/L y pueden causar diversos efectos en los organismos, tales como toxicidad crónica, disrupción endocrina y bioacumulación (Virikutyte et al., 2010).

Dentro de estos compuestos farmacéuticos, la variedad más consumida son los productos Antiinflamatorios no esteroideos (AINEs), como el Diclofenaco (DCF) (Rodríguez et al., 2013), comúnmente empleado en el tratamiento de la artritis y dolores crónicos. Uno de los principales problemas de este tipo de contaminantes

radica en que las actuales plantas de tratamiento de aguas residuales no consiguen eliminarlos. Recientemente han surgido diversas tecnologías para la eliminación de CE tal como: tratamientos químicos convencionales y oxidación avanzada, que son eficaces para la remoción de compuestos farmacéuticos; sin embargo, el alto costo de operación y en algunas circunstancias el incremento de la toxicidad del medio son algunas de las desventajas que presentan.

Hoy por hoy, la aplicación de adsorción sobre carbón activado se considera como la mejor tecnología para la eliminación de compuestos aromáticos del agua debido a su fácil manejo, elevada capacidad de adsorción y costo asequible (Álvarez, 2015). En las últimas décadas se han explorado una gran variedad de materiales provenientes de residuos agrícolas y subproductos para activar materiales carbonosos para la eliminación de orgánicos. Estos pueden ser cáscaras y huesos de diferentes frutos o bien partes de plantas, como tallos, hojas, raíces y flores (Segovia, 2015).

La cáscara de nuez, es un residuo que se genera en gran volumen ya que la única parte comestible es la almendra, tiene poco valor económico, buena estabilidad y fuerza mecánica, es fácil de procesar y por su dureza no es una opción para destinarlo como alimento para ganado (Cao et al., 2014).

El objetivo de esta tesis es investigar la cinética y equilibrio de adsorción del fármaco diclofenaco en solución acuosa sobre carbón activado sintetizado a partir de la cáscara de Nuez Pecana. Además de investigar el mecanismo de adsorción, el efecto de pH, temperatura y fuerza iónica sobre la capacidad de CAVA y CAAF para adsorber DCF.

1. ANTECEDENTES

1.1 CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR EMERGENTES

La preservación de agua dulce es un desafío importante tanto para el medio ambiente como para los seres humanos. Sin embargo, este valioso recurso es constantemente contaminado por compuestos orgánicos de diferentes familias químicas. Entre los compuestos orgánicos se encuentran los contaminantes emergentes, los cuales se encuentran en cantidades variables que van desde $\mu\text{g/L}$ a ng/L , por lo que se les llama microcontaminantes (Jerome et al., 2016; Sloboda et al., 2013). El término de contaminantes emergentes (CE) generalmente se utiliza para referirse a compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que pasan inadvertidos (Gil et al., 2012). La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) los define como compuestos exógenos que provocan disrupción en el sistema endócrino, fundamentalmente en el sistema reproductivo de los seres vivos (Vallejo et al., 2012; US-EPA, 2008).

En la actualidad la contaminación por CE es una de las líneas prioritarias de investigación en las políticas medioambientales y de salud pública, ya que la introducción de CE en el medio ambiente es continua debido a su elevada producción y consumo en la actividad humana (Petrovic et al., 2003). Para la mayoría de estos CE, la incidencia, contribución de riesgo y datos ecotoxicológicos no están disponibles. Por lo tanto, es difícil predecir los efectos que pueden tener sobre la salud en seres humanos, animales y organismos acuáticos (Barceló, 2003).

El término genérico de CE incluye una amplia variedad de compuestos de diferentes estructuras y usos como también metabolitos y productos de transformación, los cuales se exponen a continuación (Arbeláez, 2015; Moral, 2014; Patiño et al., 2014.).

- a) Retardantes de llama bromados (BFRs): son compuestos empleados como aditivos o reactivos en polímeros-espumas de poliestireno, poliestireno de elevado impacto y resinas de epoxy-. También se utilizan en una gran variedad de productos de consumo, como pueden ser el material electrónico y los materiales de construcción. En la actualidad se producen unas 20-25 clases de BFRs, las mas importantes son tres de ellas: Tetrabromobisfenol A, Hexabromociclododecano y Difenil-éteres polibrominados.
- b) Productos de higiene personal (PPCP): Perfumes (Fragancias nitro, policíclicas y macrocíclicas), protectores solares (Benzofenonas, cinamato, bencilidenos, derivados del alcanfor), repelentes de insectos, parabenos (Metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno) y otros más.
- c) Subproductos de desinfección del agua: Como bromoácidos, bromoaldehídos o bromatos.
- d) Aditivos de gasolina: Como dialquil éteres y metil terbutil éter.
- e) Pesticidas o plaguicidas: Son sustancias químicas utilizadas para exterminar determinados organismos considerados perjudiciales para bienes materiales y alimentos. Algunos plaguicidas de uso común son insecticidas, acaricidas, fungicidas, parasiticidas y herbicidas.
- f) Drogas de abuso: Cocaínicos (Cocaína, benzoilecgonina), Opiáceos (Morfina, codeína) y Opioides (Heroína, metadona).
- g) Tensioactivos: son compuestos químicos que tienen diversas aplicaciones industriales. Algunos de los ejemplos de surfactantes son los etoxilados de alquilfenol y los sulfonatos de alquilbenceno, y se utilizan tanto a nivel industrial como doméstico, en detergentes domésticos, en aplicaciones técnicas e industriales, en limpieza industrial y en productos de higiene corporal.
- h) Fármacos: Se incluyen todas las sustancias de uso humano y veterinario empleados para prevenir y curar enfermedades. En estas sustancias destacan antibióticos,

analgésicos y antiinflamatorios, psiquiátricos, antiepilépticos, reguladores lipídicos, β -bloqueadores, medios de contraste, esteroides y hormonas. Posiblemente, los fármacos sean los contaminantes emergentes más importantes. Los fármacos se vierten continuamente, y los sistemas convencionales de tratamiento de aguas no son capaces de eliminarlos, esto exige que se desarrollen nuevos sistemas de tratamiento para eliminarlos.

Los contaminantes emergentes son de gran interés científico, ya que sus emisiones en el medio ambiente puede aumentar la presencia de bacterias resistentes, además, debido a sus propiedades físico-químicas (alta solubilidad en agua y poco biodegradable) son capaces de llegar a cualquier medio natural y representar un grave riesgo para el consumo de agua potable (García et al., 2011). Por estas razones, es necesario incrementar el conocimiento sobre el origen, la transformación y los efectos de esta nueva generación de contaminantes, para proponer los mecanismos de tratamiento del agua, con el fin de garantizar una calidad idónea y sin efectos para la salud humana y los organismos acuáticos (Tejada et al., 2014).

1.2 PRODUCTOS FARMACÉUTICOS

Los hábitos de consumo actuales en nuestra sociedad están generando una serie de residuos o microcontaminantes que hace tan solo unos años no existían, entre estas nuevas sustancias aparecen los productos farmacéuticos que son un amplio grupo de compuestos químicos utilizados en medicina veterinaria, prácticas agrícolas, salud humana y cosmetología (Cortacans et al., 2016).

Los productos farmacéuticos o fármacos son compuestos medicinales utilizados para el tratamiento de enfermedades humanas y animales (Deng et al., 2016), son sustancias sintéticas o naturales que proporcionan ventajas significativas a la sociedad (Nazari et al., 2016). Estos productos farmacéuticos se diseñan para que sean persistentes, lo que significa que pueden mantener su estructura química durante un tiempo

suficientemente grande para ejercer su actividad terapéutica, por lo tanto, pueden persistir en los cuerpos de agua (Sun et al., 2015).

Según las propiedades físico-químicas de los fármacos, sus metabolitos, productos de degradación, y las características de los suelos, pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los acuíferos o bien quedar retenidas en el suelo y acumularse pudiendo afectar al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica (Tejada et al., 2014). Además, los compuestos farmacéuticos se producen en cientos de toneladas debido a la demanda de consumo anual en todo el mundo por diversos factores tales como: (i) crecimiento de la población; (ii) surgimiento de nuevas enfermedades; y (iii) vencimiento de patentes resultando en una mayor disponibilidad de medicamentos genéricos más baratos (Daughton, 2003). Dentro de los grupos farmacéuticos se encuentran los antibióticos, antiácidos, esteroides, antidepresivos, analgésicos, antiinflamatorios, antipiréticos, beta-bloqueantes, antilipemiantes, tranquilizantes, estimulantes y antineoplásicos (Cortacans et al., 2016; Sun et al., 2015).

1.3 CLASIFICACIÓN DE FÁRMACOS

Dentro de las sustancias farmacológicamente activas, pueden considerarse como más representativos los siguientes grupos terapéuticos (Nikolaou et al., 2007; Cortacans et al., 2016; Jiménez, 2011):

1.3.1 Analgésicos y antiinflamatorios

Los medicamentos clasificados como analgésicos y antiinflamatorios se emplean fundamentalmente para combatir el dolor, su forma de acción es inhibiendo la síntesis de compuestos involucrados en la respuesta inflamatoria, además, la mayoría de estos fármacos tienen propiedades antipiréticas, por lo que son uno de los fármacos de mayor consumo mundial y son considerados los de mayor automedicación. Estos medicamentos se dividen en antiinflamatorios esteroideos y no esteroideos.

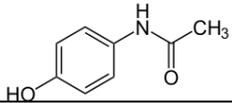
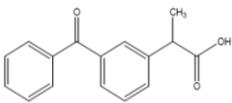
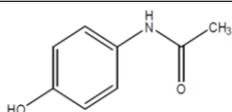
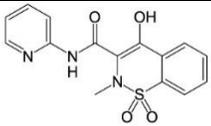
1.3.1.1 Antiinflamatorios no esteroideos (AINEs)

Los AINEs son antiinflamatorios ampliamente utilizados para tratar enfermedades humanas y animales, se caracterizan por compartir, en mayor o menor medida, tres acciones: analgésicas, antiinflamatorias y antipiréticas. Actualmente se utilizan muchos antiinflamatorios no esteroideos como el ibuprofeno, diclofenaco o el naproxeno, que suelen administrarse para la eliminación de dolores musculares o para bajar la fiebre.

1.3.1.2 Antiinflamatorio esteroideo

Los antiinflamatorios esteroideos son clasificados como corticosteroides o corticoides, son hormonas presentes en el organismo humano, pero que producidas artificialmente se usan como medicamentos y son muy potentes. Algunos de ellos se utilizan para actuar de forma urgente en las crisis respiratorias al eliminar la inflamación de las vías respiratorias. También se utilizan para actuar contra el propio sistema inmunitario en el caso de las enfermedades autoinmunes, para obtener este tipo de medicamento se necesita una receta. En la Tabla 1.1 se muestran los anti-inflamatorios y analgésicos más utilizados en el sector farmacéutico.

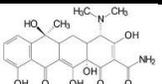
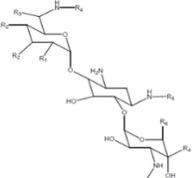
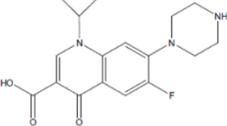
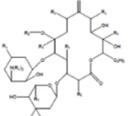
Tabla 1.1 Analgésicos y Antiinflamatorios de amplio uso.

Compuesto	Estructura	Concentración (µg/L)	Bibliografía
Paracetamol		Agua residual 0.01	Moral, 2014
Ketoprofeno		Agua superficial y agua residual pH 2= 28, pH 7= 53	Farré, 2001
Ácido mefenámico		Agua superficial 3.35 - 15.7 Efluentes de hospitales 186.5	Han et al., 2006 Lin y Tsai, 2009
Piroxicam		Agua superficial 1.128	Pinê et al., 2015

1.3.2 Antibióticos

Los antibióticos son fármacos de amplio uso en el mundo; su efecto contra microorganismos patógenos en animales y humanos, así como su uso para la preservación de alimentos y piensos, ha incrementado su producción y consumo, permitiendo grandes descargas sobre los cuerpos de agua con manifestaciones de resistencia microbiana en las zonas de estudio, entre los antibióticos de mayor reporte en los cuerpos de agua están las tetraciclinas, los aminoglicósidos, los macrólidos, los betalactámicos y la vancomicina, los cuales se muestran en la Tabla 1.2 (Jiménez, 2011).

Tabla 1.2 Antibióticos reportados en matrices ambientales.

Compuesto	Estructura	Concentración (µg/L)
Tetraciclinas		Agua residual doméstica: 0.06–0.21 Agua de río: 0.08 a 0.30
Aminoglicósidos		Residuos hospitalarios gentamicina: 0.4 y 7.6
Ciprofloxacina		Planta de tratamiento: 2.3 Efluentes: 0.002
Macrólidos		Plantas de tratamiento Baja eliminación

1.3.3 Antiepilépticos

El antiepiléptico más común es la carbamazepina. La carbamazepina evita el cúmulo excesivo, rápido y repetitivo de impulsos eléctricos, manteniendo normal la actividad cerebral.

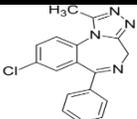
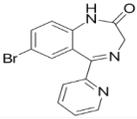
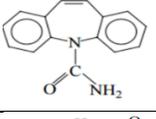
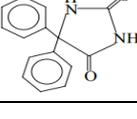
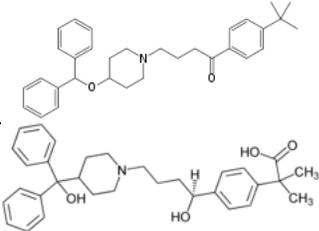
1.3.4 Antihistamínico

Los antihistamínicos son medicamentos que sirven para disminuir los efectos causados por las reacciones alérgicas como estornudos, hinchazón de ojos y picores. Su forma de

actuar es impidiendo los efectos provocados por la histamina, algunos de los principios activos con efecto antihistamínico son la ebastina o la fexofenadina.

En la Tabla 1.3 se observan los Antidepresivos, Antiepilépticos y antihistamínicos más recetados en el mundo.

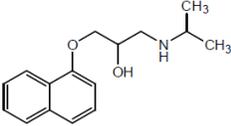
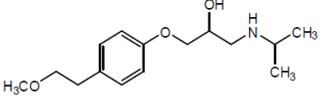
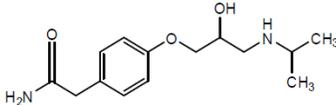
Tabla 1.3 Antidepresivos, antiepilépticos y antihistamínicos más recetados.

Grupo terapéutico	Compuesto	Estructura	Bibliografía
Antidepresivos	Alprazolam		Nikolaou et al., 2007
	Bromazepam		
Antiepilépticos	Carbamazepina		Bustamante, 2003
	Fenitoína		
Antihistamínicos	ebastina		Benedí, 2005
	fexofenadina		

1.3.5 β-bloqueadores.

Los β-bloqueadores son medicamentos que bloquean los receptores beta que existen en el corazón, consiguiendo disminuir la necesidad de oxígeno del corazón, reducir el ritmo cardíaco, disminuir la fuerza de contracción del corazón y reducir la contracción de los vasos sanguíneos. Están indicados para combatir la hipertensión arterial, angina de pecho, arritmias cardíacas, etc. Los más utilizados son el atenolol, propanolol y metoprolol, los cuales son mostrados en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4 β -bloqueadores de mayor frecuencia.

Compuesto	Estructura	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	Bibliografía
Propranolol		Planta de tratamiento: 2.41	Gabet et al., 2010
Metoprolol		Planta de tratamiento: 0.27	Gabet et al., 2010
Atenolol		Lodos activados 0.54	Pinê et al., 2015

1.4 PRODUCCIÓN DE FARMACOS EN EL MUNDO

La producción mundial de fármacos, que para 1980 se estimó en 84,000 millones de dólares (mdd) (Gereffi, 1983), en el 2015 fue de 1,228 miles de millones de dólares (mmd) concentrándose en los países avanzados de economía de mercado y se espera que para el periodo 2015-2020, esta tenga una tasa media de crecimiento anual de 8.3% y alcance un valor de 1,831 mmd en el último año (ProMéxico, 2016). Se estima que el consumo global de productos farmacéuticos en el mundo entero es de 100,000 ton/año (esta cifra corresponde al consumo promedio per cápita mundial de 15 g/per cápita* Año) (Quesada, 2009).

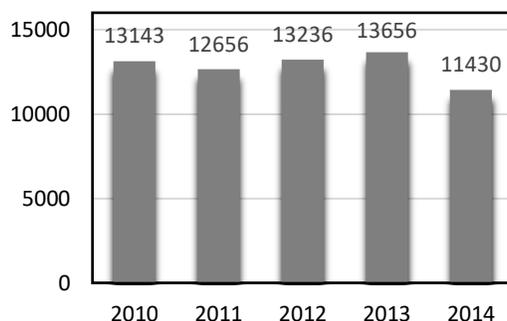
1.4.1 Producción de fármacos en México

El mercado farmacéutico mexicano es actualmente el más grande de toda Latinoamérica, representa aproximadamente el 2.7% del Producto interno bruto (PIB) de Manufactura y el 0.5% del PIB del país y es el noveno mercado farmacéutico a nivel mundial (KPMG, 2006). México es un importante productor de medicinas de alta tecnología, incluyendo antibióticos, antiinflamatorios, tratamientos contra el cáncer, entre otros (ProMéxico, 2016), según la Asociación Nacional de Fabricantes de Medicamentos (ANAFAM), es el líder latinoamericano distribuyendo 8,360 mdd para el 2004. La producción de 86% de los medicamentos con los cuales los mexicanos

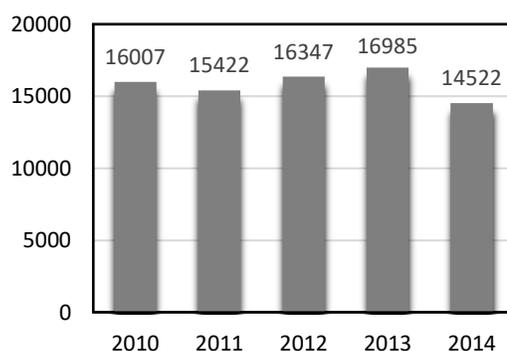
combatimos las enfermedades se lleva a cabo por la industria farmacéutica de nuestro país, mientras que sólo 14% son importados. En cuanto a la oferta de la planta fármaco-química, actualmente se producen más de 4,200 medicamentos en nuestro país y de acuerdo al rumbo de crecimiento que toma esta industria, se espera que esta cifra se incremente sustancialmente en los próximos años. Para el 2014 la producción de fármacos ya era de 11,430 mdd y se proyecta que para el periodo 2015-2020 crezca un 5.2% (ProMéxico). La Grafica 1.1 muestra la producción de fármacos en México.

1.4.1.1 Consumo de fármacos en México.

El consumo mexicano de la industria farmacéutica fue de 14,522 mdd en 2014, se espera que tenga una tasa media de crecimiento anual de 5.5% para el periodo 2015-2020 (ProMéxico, 2016). En la Gráfica 1.2 se observa el consumo de fármacos en el periodo 2010-2014.



Gráfica 1.1 Producción de fármacos en México 2010-2014 (mdd)



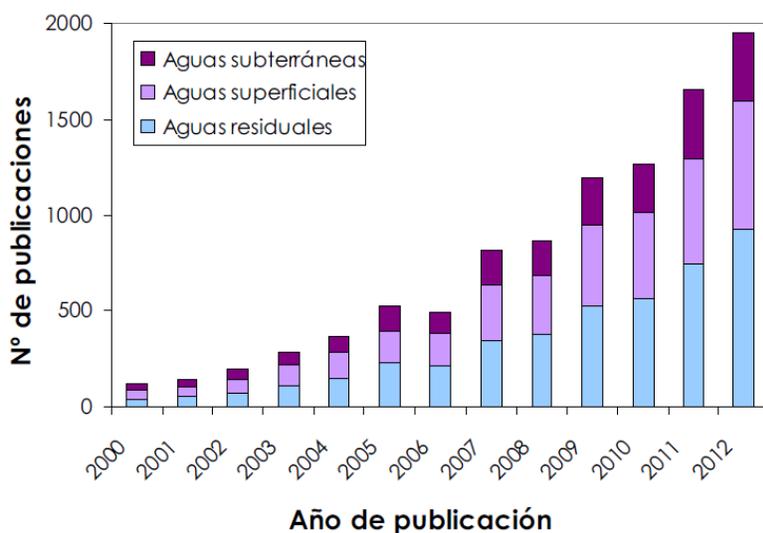
Gráfica 1.2 Consumo de farmacéuticos en México 2010-2014 (mdd).

Fuente: INEGI

1.5 DETECCIÓN DE FÁRMACOS EN AGUAS

Cada año aparecen nuevos reportes sobre la presencia de medicamentos en el medio ambiente lo que indica que debe seguirse trabajando en la determinación de productos farmacéuticos en aguas residuales, cuerpos de agua y agua potable, pero este monitoreo es una tarea difícil debido al gran número de fármacos y metabolitos con diferentes estructuras químicas y propiedades físico-químicas (Zuccato et al., 2005), en la Gráfica 1.3 se muestran los estudios realizados a partir del año 2000 sobre productos farmacéuticos encontrados en cuerpos de agua.

Los productos farmacéuticos, en su mayoría, son compuestos que se caracterizan por su compleja estructura química, de forma general (existen algunas excepciones) son moléculas hidrofílicas y pueden estar cargadas, incluso pueden poseer más de un grupo funcional ionizable (Quesada, 2009). Enseguida se definen algunas particularidades de los fármacos que los hacen diferentes de los demás contaminantes químicos, desde el punto de vista medio ambiental (Moral, 2014; Quesada et al., 2009).



Gráfica 1.3 Publicaciones a partir del año 2000 sobre la presencia de fármacos en aguas residuales, superficiales y subterráneas.

Fuente: De la Cruz (2013).

- Los fármacos son sustancias farmacológicamente activas, principalmente compuestos formados por moléculas grandes, los pesos moleculares varían típicamente entre 200 a 1000 unidades Dalton (Da) y químicamente complejas, pero diferentes en peso molecular, estructura, funcionalidad, forma, etc.
- El grado de ionización y las propiedades del fármaco dependen del pH de la solución.
- Los fármacos pueden ser una molécula hidrofílica, lo que significa que se disuelve en grasa, pero no en agua, esta característica les permite pasar a través de las membranas de la célula y actuar dentro de ellas. También significa que una vez que han entrado en los cuerpos de agua, entran a la cadena alimentaria.
- Los fármacos pueden persistir en el medio ambiente durante periodos mayores de 1 año; por ejemplo, la eritromicina, ciclofosfamida, naproxeno y sulfametoxazol y en algunos casos por varios años como el ácido clofíbrico. Por esta razón, se pueden acumular alcanzando niveles biológicamente activos.

Cabe destacar que los productos farmacéuticos son formulaciones complejas y que sus coayudantes también generan metabolitos y productos de transformación, que interactúan con la materia orgánica y bajo las condiciones propias del ecosistema, pueden ser potencialmente más tóxicos, más recalcitrantes e incluso más bioacumulables (Jiménez, 2011).

Existen distintas formas en la que los productos farmacéuticos se distribuyen en los sistemas acuosos, tales como:

- I. Tratamiento ineficiente de las plantas de tratamiento de agua
- II. Descarga intencionada de los fármacos en las aguas residuales
- III. Lixiviación en rellenos sanitarios
- IV. Excreción por los seres humanos y animales ya que alrededor de 90% de la dosis ingerida es excretada por la orina, y hasta 75% por las heces de los animales (Lienert et al., 2007). Cabe mencionar que en el caso de los productos farmacéuticos de uso veterinario, estos son excretados al suelo o directamente a las aguas superficiales, sin pasar por las plantas de tratamiento de aguas.

V. Hospitales, industrias farmacéuticas, aguas domésticas, etc. (De la Cruz, 2013).

En la Figura 1.1 se puede ver la distribución y los destinos de los productos farmacéuticos en el medio ambiente.

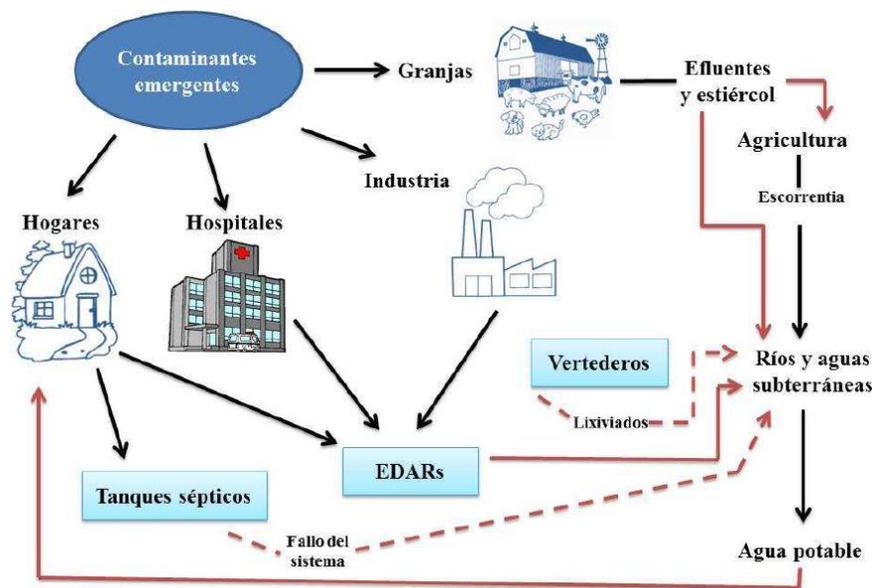


Figura 1.1 Introducción de los contaminantes emergentes al medio ambiente.

Fuente: Álvarez, (2014)

La presencia de fármacos fue reportada por primera vez en el año de 1976 en Estados Unidos, en donde se detectó ácido clofíbrico en un intervalo de concentración de 0.8 a 2 µg/L en agua residual tratada, subsecuentemente, fueron detectados en ríos del Reino Unido en 1981, en donde las concentraciones se encontraron por arriba de 1µg/L. El ibuprofeno y el naproxeno fueron identificados en aguas residuales en Canadá. Sin embargo, los fármacos han sido detectados en el ambiente con mayor frecuencia a partir de 1990 (Silva, 2008). En la Tabla 1.5 se presentan estudios recientes en materia de fármacos en agua residual, agua superficial y agua potable en diversos países.

Tabla 1.5 Presencia de fármacos en agua residual, superficial y potable.

País	Tipo de Agua	Contaminante emergente	Concentración (ng/L)	Referencia
Alemania	Agua de grifo	Ácido clofbrico	165-270	Heberer, 2002
	Agua superficial	Gemfibrozil	52	Quesada, 2009; Silva, 2008
		Ácido clofbrico	66	
		Diclofenaco	150	
		Ibuprofeno	70	
Brasil	Agua residual	Diclofenaco	800	Quesada, 2009
		Ketoprofeno	500	
		Naproxeno	600	
Estados Unidos	Agua potable	Ibuprofeno	1,000	Verliefde et al., 2006
	Lodos	Carbamazepina	145-1,100	Quesada, 2009; Silva, 2008; Henriquez, 2012
		difenhidramina		
		fluoxetina.		
México	Agua superficial	Ácido salicílico	29,800	Murillo, 2012
		Naproxeno	13,600	
		Diclofenaco	1,607	González et al., 2014
		Ibuprofeno	4.27	
Finlandia	Agua residual	Ibuprofeno	13,100	Silva, 2008
		Naproxeno	49,000	
		Ketoprofeno	2,000	

1.6 IMPACTOS AMBIENTALES Y A LA SALUD HUMANA

Los compuestos emergentes presentan efectos significativos alterando al sistema endocrino y bloqueando o perturbando las funciones hormonales, afectan a la salud de los seres humanos y de especies animales aún cuando se encuentran en tan bajas concentraciones (García et al., 2011). Estos compuestos son llamados disruptores endocrinos, que por definición son sustancias químicas capaces de alterar el equilibrio hormonal, actúan a dosis muy bajas, presentan distintos mecanismos de actuación y comprenden a un gran número de sustancias (Moreno, 2012), los cuales han alcanzado un gran interés para la comunidad científica debido, por un lado, a sus múltiples aplicaciones industriales y domésticas y por otro, a los potenciales efectos adversos sobre los organismos (Deblonde et al., 2011).

En los últimos años se ha descubierto una asociación entre la exposición a disruptores endocrinos y determinados cambios en el metabolismo, desarrollo, crecimiento y reproducción de los organismos. Entre los efectos observados se incluyen reducción de fertilidad, feminización, anomalías en los órganos reproductores y cambios en el comportamiento sexual de varios organismos acuáticos (peces, algas, anfibios, organismos bentónicos, etc.) (Pal et al., 2010). Debido a su impacto en multitud de actividades hormonales, los estudios más recientes en humanos se han centrado en los potenciales efectos que estos compuestos pueden producir sobre el sistema reproductivo y los sistemas fisiológicos, como el inmune, el cardiovascular y el sistema nervioso. La exposición a estas sustancias durante el embarazo o la infancia puede alterar el desarrollo de determinados órganos y circuitos de regulación y puede conducir a efectos tóxicos permanentes que pueden manifestarse en etapas posteriores de la vida (García, 2013). La Tabla 1.6 muestra la toxicidad de productos farmacéuticos en el medio acuático.

Tabla 1.6 Toxicidad de productos farmacéuticos en el medio acuático.

Sustancia	Extremadamente tóxico $C_e < 0.1 \text{ mg/L}$	Muy tóxico $C_e 0.1-1 \text{ mg/L}$	Tóxico $C_e 1-10 \text{ mg/L}$	Dañino $C_e 10-100 > \text{ mg/L}$	No tóxico $C_e > 100 \text{ mg/L}$
Analgésicos			D	D/E	
Antibióticos	A	B			
Antidepresivos		D			
Antiepilépticos			C		D/E
Cardio-vasculares		D			

Donde: A-microorganismos; B-algas; C-Cinarias; D-crustáceos; E-peces (Miceli et al., 2014).

1.7 FÁRMACO MODELO: DICLOFENACO

El diclofenaco fue creado por Novartis en 1973 e introducido por primera vez en el Reino Unido en 1979. El diclofenaco sódico se desarrolló en la búsqueda de un fármaco antiinflamatorio con alta actividad y a su vez mayor tolerancia (Ayala, 2011).

El DCF es un derivado del ácido fenilacético creado específicamente como antiinflamatorio sistémico, encontrándose que es un inhibidor de la ciclooxigenasa que transforma el ácido araquidónico en prostaglandinas, prostaciclina y tromboxanos (Jiménez, 1998). Además, se considera un AINE debido a sus propiedades analgésicas, antipiréticas y antiinflamatorias, también es uno de los analgésicos que se prescribe con mayor frecuencia. Se absorbe con rapidez después de su administración oral, y tiene una vida media de una a dos horas (Cid et al., 2016; González, 2014). El fármaco se recomienda para las afecciones inflamatorias crónicas, como artritis reumatoide y osteoartritis y para el tratamiento del dolor musculoesquelético agudo.

1.7.1 Propiedades físicas y químicas del Diclofenaco.

La denominación química del DCF es: (2 - [(2,6-diclorofenil) amino] acetato de fenilo) (véase la Figura 1.2), el diclofenaco es una molécula que se conforma de los grupos fenilacético, amina secundaria y fenilo con dos átomos de cloro en posición orto de la amina que causan una máxima torsión del grupo fenilo. La presencia de heteroátomos como nitrógeno (N), oxígeno (O), cloro (Cl) y sodio (Na) en su estructura causan una alta polarizabilidad de la molécula. Además, las interacciones específicas con diferentes solventes afectan considerablemente la solubilidad del fármaco, debido a la presencia del grupo amino (NH) que puede actuar como donador o aceptor de protones hacia los solventes y de la misma forma, puede afectar la presencia del grupo carboxílico (Cid et al., 2016; Moral, 2014). El DCF es un polvo cristalino blanco o ligeramente amarillento poco higroscópico, es moderadamente soluble en agua, soluble en metanol y etanol (96%) y ligeramente soluble en acetona. Su punto de fusión es de 280°C, con descomposición (Ayala, 2011).

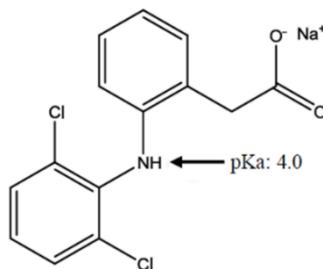


Figura 1.2 Estructura molecular del DCF.

La molécula que conforma el diclofenaco tiene una constante de acidez de 4.0 y un coeficiente de partición de 13.4 (Herman, 2004), es un ácido débil y su solubilidad depende del pH (Moral, 2014). En la Tabla 1.7 se muestran las características del DCF. Posteriormente en la Figura 1.3 se observan el diagrama de especiación del DCF, donde se puede ver una especie neutra y una especie cargada negativamente.

Tabla 1.7 Características del Diclofenaco

Propiedad	Valor	Referencia
Formula química	$\text{Cl}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NNaO}_2$	Soumaya y Abdeslam, 2016
Peso molecular	318.1 g/mol	Soumaya y Abdeslam, 2016
pK _a	4.15	Cid et al., 2016
	4.2	Soumaya y Abdeslam, 2016
	4.2	Nath et al., 2016
Constante de Henry	4.73×10^{-12} (atm·m ³ /mol)	Miceli et al., 2014
Solubilidad en agua	2.43 (g/L) a 25°C	

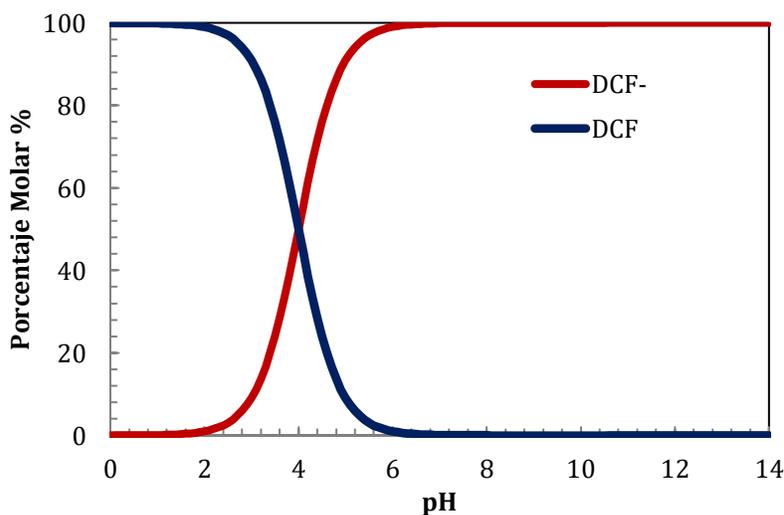


Figura 1.3 Diagrama de especiación de DCF en solución acuosa, C_T 1000 mg/L.

1.7.2 Daños ecológicos y toxicidad del Diclofenaco

En diversas investigaciones se han reportado los efectos adversos de los contaminantes farmacéuticos en la vida acuática y humana, se ha constatado que el uso veterinario (aplicado en la ganadería) de diclofenaco, aparte de afectar al funcionamiento del

hígado y riñones en mamíferos y peces (Álvarez, 2014), se asocia a un decrecimiento importante en la población de buitres de 95% en ciertas áreas del subcontinente indio, también se ha visto un riesgo potencial para otras aves carroñeras. El mecanismo de la muerte es probablemente la insuficiencia renal, un conocido efecto secundario del diclofenaco (Oaks y Meteyer, 2012; Barceló y López, 2007).

Otra derivación derivación del DCF es que afecta a los tejidos de las branquias y riñones de peces de agua dulce, lo que provoca un posible riesgo para estas poblaciones (Miceli et al, 2014; García, 2011). En la trucha arcoíris, luego de 28 días de exposición, se encontraron efectos histopatológicos crónicos, la concentración más baja a la cual se observó efecto fue de 5 µg/L y se observaron lesiones renales (degeneración de epitelio tubular, nefritis intersticial); alteraciones de las branquias y sutiles efectos subcelulares incluso a concentraciones de 1 µg/L. En seres humanos se han observado efectos colaterales adicionales del diclofenaco, en particular en el hígado, con alteraciones degenerativas e inflamatorias, así como también en el tracto gastrointestinal inferior y en el esófago (Álvarez, 2014; Henríquez, 2012).

1.8 TECNOLOGÍAS PARA LA REMOCIÓN DE FARMACÉUTICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA

A lo largo de la historia las plantas de tratamiento de aguas residuales han sido diseñadas para la eliminación de materia orgánica y ciertos tipos de contaminantes, especialmente los que se especifican en las normas oficiales. Sin embargo, el estudio de nuevos contaminantes como los emergentes, los cuales poseen una amplia gama de propiedades químicas, requieren de tratamientos avanzados para una segura incorporación de las aguas residuales al medio ambiente.

El grado en que un compuesto puede ser eliminado durante el tratamiento del agua está influenciado no sólo por las propiedades químicas y biológicas del compuesto, sino también por las características del agua, condiciones de operación, y proceso de

tratamiento utilizado. A continuación se discuten brevemente varios métodos para el tratamiento de las aguas y su efecto sobre los fármacos y productos secundarios.

1.8.1 Tratamientos biológicos.

Tratamientos convencionales como sistemas de lodos activados o filtros biológicos percoladores pueden rápidamente convertir diversos compuestos orgánicos en biomasa que posteriormente por medio de clarificadores pueden ser separados. Sin embargo no sucede lo mismo con moléculas como los emergentes, ya que sólo producen una eliminación parcial. Es por esta razón que hoy en día se busca tecnología más eficiente no solo para el tratamiento de aguas residuales, sino también para agua de consumo (Roig, 2014; García et al., 2011).

Clemente et al., (2013), utilizaron el proceso de lodos activos para la eliminación de fármacos como el diclofenaco y el ibuprofeno, transformándose en especies iónicas y permaneciendo en la línea de aguas. Para su eliminación, se requirió el empleo de condiciones ácidas, condiciones en las que no es posible llevar a cabo procesos de degradación biológica, por lo que solo obtuvieron alrededor de 10% de remoción de estos fármacos. Otros estudios recientes han demostrado que los sistemas de tratamientos biológicos convencionales, basados principalmente en el uso de microorganismos, resultan inapropiados para destruir de forma efectiva compuestos farmacéuticos, debido a su compleja estructura molecular y a las bajas concentraciones a las que se encuentran. En algunos casos, se logran porcentaje de eliminación del fármaco inferior al 10% (Jones et al., 2005b; Stackelberg et al., 2004).

1.8.2 Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (PAOs) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. La base de estos procesos es la generación de radicales libres como el radical hidroxilo HO•. Estas especies son altamente reactivas y son capaces de atacar a la mayor parte de las moléculas orgánicas e inorgánicas, con constantes de velocidad de reacción que oscilan entre 10^6 y 10^9 M⁻¹ s⁻¹. Algunos PAOs, como la fotocatálisis heterogénea, la

radiólisis y otras tecnologías avanzadas, recurren, además, a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados. Algunas de las ventajas que presentan son: transforman químicamente al contaminante, generalmente se consigue la mineralización completa, usualmente no generan lodos, son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico, sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, $\mu\text{g/L}$), etc. (Ocampo, 2011). Estos procesos tienen la gran desventaja en los costos de operación, uso de agentes altamente oxidantes, equipos y escalamiento, además, para el caso de tratamiento de ozonización es que el ozono se debe generar in situ por medio de un proceso relativamente caro, la vida media de las moléculas de ozono es corta y no existe una protección residual en el agua purificada que la pueda proteger de futuros contaminantes. Asimismo, la reacción del ozono con compuestos como el Br puede conducir a la formación de compuestos orgánicos tóxicos y hasta compuestos cancerígenos.

Peréz et al., (2005), degradaron diclofenaco mediante procesos foto-Fenton, el cual obtuvo una rápida y completa oxidación en menos de 60 min y la total mineralización (desaparición del carbón orgánico disuelto) se alcanzó después de 100 minutos de exposición a la luz solar. El tratamiento con photo-Fenton comenzó a pH neutro, pero varió durante el experimento de 6.5 a 3.7 debido a la descloración de la molécula de diclofenaco y la formación de ácidos carboxílicos. Aunque el diclofenaco precipita durante el proceso a pH bajo, su degradación tiene lugar en la fase homogénea gobernada por un proceso de degradación de la redisolución de la precipitación. Vogna et al. (2004) investigaron la degradación del DCF mediante el sistema UV/H₂O₂. Los resultados indican que el DCF fue degradado por fotólisis directa logrando conversiones > 45%, a una concentración inicial de DCF de 296 mg/L y tiempo de 1.5h. Este porcentaje de degradación ha sido considerablemente mejorado adicionando 170mg/L de H₂O₂ y se alcanzaron conversiones mayores de 90 %.

1.8.3 Procesos con membrana

De manera general, la filtración con membranas es el proceso de separación, que consiste en hacer pasar el agua a través de una membrana delgada, la cual actúa como una barrera entre dos fases (Gamze, 2007). Es otra alternativa para la eliminación de microcontaminantes orgánicos; con este fin se emplea la nanofiltración y la ósmosis inversa. Este método tiene la capacidad de clarificar, concentrar y sobre todo de separar el compuesto en forma continua del efluente. Tiene algunas características especiales inalcanzables por otros métodos, como son la resistencia a la temperatura, el efecto de un ambiente químico adverso y el ataque microbiano. Sin embargo, sus desventajas son el un alto costo asociado y la posibilidad de obstrucción y el consecuente reemplazo de la membrana (González, 2014; Ávila, 2011).

González (2014), estudió la remoción de 5 compuestos farmacéuticos (ácido salicílico, ibuprofeno, diclofenaco, nonilfenoles y triclosán) sobre un reactor con membrana y determinó que los compuestos que poseen en su estructura química grupos como hidroxilo o estructuras no sustituidas (ácido salicílico, ibuprofeno) tienen una alta factibilidad a la biodegradación; a diferencia de los compuestos que contienen grupos como el ácido carboxílico, la amina o el alquilo (diclofenaco, nonilfenoles, triclosán) que tiene menor factibilidad a la biodegradación. La estrategia de operación establecida consistió en trabajar a condiciones sustentables de 19 a 27 L/m² h y a una Presión Transmembrana de 3.2bars, obteniendo porcentajes de remoción de: 97.9, 93.2, 100, 98.4 y 98.7% para ácido salicílico, diclofenaco, ibuprofeno, nonilfenoles y triclosán, respectivamente. Otro estudio realizado por Dolar et al., (2012) reportó porcentajes de eliminación de compuestos farmacéuticos del 99 % utilizando membranas de ultrafiltración.

1.8.4 Desinfección con cloro

Diversos estudios relacionados con la cloración de compuestos aromáticos han demostrado que la velocidad de reacción del cloro puede ser significativamente afectada por la presencia de distintos grupos funcionales en el anillo bencénico. Los productos farmacéuticos que contienen aminas reaccionan rápidamente formando

compuestos clorados; por ejemplo, fármacos como el metoprolol y el sulfametoxazol producen cloraminas como uno de los productos de oxidación (Moral, 2014). Cuando se emplea el tratamiento de desinfección con ozono o con cloro, ocurren remociones de los compuestos estrogénicos como del estadiol, de la estrona y del etinilestradiol del 80 al 100%. Un inconveniente de estos procesos, es que el resultado es la mineralización incompleta y la formación en ciertos casos de productos más dañinos que los compuestos originales, los cuales pueden tener propiedades cancerígenas y mutagénicas (González, 2014).

Se ha evaluado el potencial del dióxido de cloro para oxidar productos farmacéuticos persistentes en el medioambiente, detectando que la aplicación del ClO_2 solamente es efectiva para ciertos antibióticos como el 17α -etinilestradiol, sulfametoxazol, roxitromicina y diclofenaco (Huber et al., 2005).

1.8.5 Adsorción

Las tecnologías explicadas anteriormente se pueden aplicar eficientemente en la eliminación de materia orgánica en solución acuosa; sin embargo, la adsorción se prefiere debido a su alta eficacia y rentabilidad, así como por la disponibilidad de diversos adsorbentes, ya que es versátil y ampliamente utilizado para el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales y para potabilizar el agua (Padilla, 2013).

1.9 FUNDAMENTOS DE ADSORCIÓN

La adsorción es uno de los métodos de remoción de contaminantes orgánicos ampliamente aplicado en plantas de tratamiento de aguas. La adsorción se define como un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de moléculas en fase líquida o gas sobre la superficie o interface de un sólido. La molécula que se fija en la superficie del sólido se denomina soluto o adsorbato, mientras que al sólido se le designa como adsorbente (Cooney, 1998). La adsorción ocurre por la acción de fuerzas superficiales, que se originan por la falta de compensación de fuerzas de atracción moleculares o falta de enlaces en los átomos (Delgadillo, 2011). Entonces la adsorción

es el resultado de la atracción entre moléculas de la superficie del sólido y las del fluido (adsorbato). Esta atracción puede ser de dos tipos: adsorción física o química. La primera ocurre cuando las interacciones electrostáticas son debidas a las fuerzas de Van del Waals como las interacciones tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido o fuerzas de dispersión. En este tipo de adsorción, la molécula adsorbida no se encuentra fija en un lugar específico de la superficie, sino que está libre para moverse en la interfase (Segovia, 2015; Moral, 2014). En la mayoría de los casos la adsorción física es fácilmente reversible y está acompañada por el decrecimiento en la energía libre y en la entropía de adsorción del sistema, por lo que el proceso es exotérmico (Ávila, 2011).

Por otra parte, la adsorción química o quimisorción es debida a fuerzas de naturaleza química, llevándose a cabo por enlaces covalentes. En la quimisorción, el adsorbato forma enlaces fuertes en los centros activos del adsorbente, asemejándose a una reacción química, de tal manera que en este proceso se requiere una transferencia de electrones entre adsorbente y adsorbato (Álvarez, 2015).

La adsorción, como método físico-químico, ha mostrado ser una alternativa de tratamiento altamente eficiente, económica y de fácil operación para la separación de contaminantes disueltos, que además posibilita la recuperación, reciclamiento y reutilización del material adsorbente (Hormaza et al., 2012).

1.9.1 Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es la relación matemática entre la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante. Los modelos de isotermas más usados en sistemas líquido-sólido son Langmuir y Freundlich (Cooney, 1998).

1.9.1.1 Langmuir

El modelo de la ecuación de Langmuir se fundamenta en las cuatro suposiciones siguientes (Cooney, 1998):

1. La adsorción ocurre solamente en sitios específicos de la superficie.

2. En cada sitio se adsorbe una molécula del adsorbato.
3. La superficie es homogénea, la energía de adsorción es la misma en cada sitio.
4. No existen fuerzas de interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes.

Este modelo, establece un equilibrio dinámico en el que, la velocidad a la cual las moléculas se adsorben es igual a la velocidad a la que las moléculas dejan la superficie.

La isoterma de Langmuir se representa con la ecuación siguiente:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K C_e}{1 + K C_e} \quad \mathbf{1.1}$$

Donde:

- $q_{m\acute{a}x}$ = Máxima capacidad de adsorción del soluto, mg/g.
 K = Constante relacionada con el calor de adsorción, L/mg.
 C_e = Concentración del soluto en el equilibrio, mg/L.

1.9.1.2 Freundlich

La isoterma de Freundlich se propuso considerando que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea; en otras palabras, la superficie del adsorbente tiene diferentes tipos de sitios activos. La representación matemática es (Cooney, 1998):

$$q = k C_e^{\frac{1}{n}} \quad \mathbf{(1.2)}$$

Donde:

- q_e es la cantidad adsorbida, mmol/g.
 C_e es la concentración de equilibrio del adsorbato, mmol/L.
 K es constante relacionada con la capacidad de adsorción, (mmol/g)*(L/mmol^{1/n}).
 n es la constante que indica que tan favorable es el proceso de adsorción.

Este modelo de isoterma es generalmente utilizado en la adsorción en sistemas líquido-sólido y se basa en que la distribución de la energía de adsorción en los sitios es exponencial; es decir, existe una interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes ocasionando que se forme una multicapa (Álvarez, 2015).

1.9.2 Factores que afectan la adsorción

La adsorción en fase líquida-sólido se debe a las interacciones entre el soluto en solución y los grupos funcionales o sitios activos en la superficie del adsorbente sólido. La capacidad de adsorción depende de todos aquellos parámetros que afectan estas interacciones y estos factores están relacionados a las características del adsorbente, soluto y solución (Segovia, 2015). Los principales factores que afectan la adsorción son: pH, temperatura, propiedades de textura, propiedades fisicoquímicas del adsorbente y propiedades del adsorbato.

1.9.2.1 Efecto del pH

El pH de la solución influye en las características de adsorción debido a que casi todos los productos farmacéuticos tienen grupos funcionales ionizables con hidrofilia o hidrofobicidad que depende del pH, además, el pH puede afectar la carga de la superficie del material, el grado de ionización y especiación de los fármacos (Lorphensri et al., 2006). Es decir, si el pH de la solución incrementa, la adsorción de fármacos catiónicos se incrementa, mientras que la adsorción de fármacos aniónicos disminuye.

1.9.2.2 Temperatura

La isoterma de adsorción representa el equilibrio termodinámico entre el soluto adsorbido y el soluto en solución y por esta razón, es dependiente de la temperatura. La temperatura afecta el equilibrio porque las interacciones entre la superficie y las moléculas en solución dependen de la temperatura (Leyva, 2007). Tiago et al., (2017) reportan que un aumento de temperatura implica una disminución en la cantidad adsorbida de diclofenaco. Por otro lado, Moral et al., (2016), encontraron que la capacidad del carbón activado granular (CAG) para adsorber Sulfametoxazol presentó una capacidad máxima de adsorción a 40°C, y disminuyó gradualmente mientras se redujo la temperatura de 40 a 10°C.

1.9.2.3 Propiedades de textura y área específica

Las capacidad de adsorción depende de las propiedades de textura (área específica, volumen de poros y diámetro promedio de poros), ya que afectan la disponibilidad y accesibilidad de la superficie en donde se llevará a cabo la adsorción (Álvarez, 2015).

1.9.2.4 Sitios activos

La química superficial juega un papel importante en la adsorción de fármacos sobre adsorbentes. Dependiendo del pH de la solución los grupos funcionales de la superficie del adsorbente ceden o aceptan protones. A los primeros se les conoce como sitios ácidos y los segundos como sitios básicos. Así, los sitios ácidos imparten carga negativa a la superficie del adsorbente y los sitios básicos carga positiva. Por lo tanto, la carga de la superficie de un adsorbente depende de las concentraciones superficiales de los sitios ácidos y básicos (Leyva, 2007).

1.9.2.5 Naturaleza del solvente

El solvente tiene un efecto importante porque compite con la superficie del adsorbente por la atracción del adsorbato. Un aumento en la fuerza iónica de la solución reduce la capacidad del sorbente para remover el contaminante ya que existirá una competencia por los sitios activos del sorbente. Si en la solución se encuentran presentes algunas sales inorgánicas como el NaCl, se ha demostrado que estas mejoran la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos, mientras que la presencia de otros solutos en la solución pueden ocasionar una competencia por la superficie del adsorbente. El adsorbato que finalmente se adsorba será en función de las condiciones de operación así como de la naturaleza del soluto y la solución (Cooney, 1998).

1.9.3 Materiales adsorbentes

Una gran diversidad de adsorbentes se han aplicados en la eliminación de contaminantes farmacéuticos, entre los adsorbentes más comúnmente empleados se encuentran las arcillas, zeolitas, alúmina activada, silicio poroso, resinas poliméricas y materiales carbonosos.

Zhuo et al., (2017), investigaron la adsorción del ácido benzoico (BEN), ibuprofeno (IBU) y cetoprofeno (KET)) sobre dos compositos (Cr/SA) y (Cr/CS). Los compositos de (Cr/CS) exhiben una capacidad de adsorción mucho mayor que (Cr/SA). Los fármacos se adsorbieron en el siguiente orden KET>IBU>BEN, obteniendo un tiempo de equilibrio de 180 min. El proceso se llevó a cabo mediante los mecanismos de interacciones π - π y de las interacciones electrostáticas que no solo se dieron en los

grupos aminos sino también el Cr de los adsorbentes. Carrales et al., (2014), estudiaron un antibiótico prescrito para tratar infecciones causadas por protozoos anaerobios y bacterias. La adsorción de metronidazol fue en diferentes materiales: carbón activado (F400), tela de carbón activado (TCA), carbón activado mesoporoso (CAM) y nanotubos de carbono (CANT), variando la capacidad de adsorción notablemente en función del material de carbono, disminuyendo en el siguiente orden: F400> TCA> CAM> CANT> y depende no sólo de la superficie y distribución de tamaño de poro del material, sino también de su naturaleza química. La adsorción fue influenciada por el pH de la solución, en donde la capacidad de adsorción más baja fue a pH 2 y la capacidad máxima de adsorción de los tres materiales a pH 12. A diferencia del pH, la capacidad de adsorción no se vio afectada significativamente por la fuerza iónica y la temperatura.

El ácido nalidíxico es un antibiótico del grupo de las quinolonas y la adsorción de este antibiótico sobre montmorillonita y caolinita fue investigada por Wu et al. (2013), quienes evaluaron el efecto del pH en la capacidad de adsorción y elucidaron el mecanismo de adsorción. De acuerdo a los resultados, la adsorción de ácido nalidíxico se disminuyó incrementando el pH de la solución, debido interacciones electrostáticas con carácter repulsivo. Yang et al., (2011), estudiaron la cinética y mecanismo de adsorción de sulfonamidas (sulfadiazina y sulfadimidina) sobre tres resinas porosas, y evaluaron el efecto de pH, fuerza iónica, temperatura. Los resultados mostraron que el comportamiento de las tres resinas fue muy similar en el proceso de adsorción a pesar de presentar diferentes propiedades químicas y de textura. La adsorción de las sulfonamidas en las tres resinas dependió del pH de la solución lo que implica la participación de interacciones electrostáticas en este proceso.

1.10 CARBÓN ACTIVADO

El término de carbón activado se aplica a materiales de carbono porosos sintetizados mediante diversos procedimientos para que exhiban un elevado grado de porosidad. Su alto grado de porosidad y la posibilidad de controlar el tamaño y la distribución de poros en la estructura carbonosa son las principales características responsables de sus

propiedades adsorbentes (Álvarez, 2014). Las propiedades físicas y químicas del carbón activado son función principalmente del precursor, temperatura y método de activación seleccionado. Una de las características del carbón activado es su estructura porosa que se origina en la etapa de activación. La estructura porosa está conformada por una distribución aleatoria de poros, los cuales se deben a las láminas de grafito con diversos defectos estructurales y apilados de forma desordenada. Las cavidades resultantes del apilamiento de las láminas constituyen la porosidad del carbón, estas características son las responsables de su elevada área específica. La mayoría de los CAG comerciales tienen áreas específicas entre 500 y 1500 m²/g (Moral, 2014).

Los tamaños de los poros se clasifican de acuerdo a su comportamiento en los procesos de adsorción y en función de sus dimensiones, como microporos (diámetro < 2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (diámetro > 50 nm). Asimismo, los microporos pueden ser clasificados como ultramicroporos (diámetro < 0,7 nm), microporos (0,7-1,4 nm) y supermicroporos (1,4-3,2 nm). En la Figura 1.4 se ilustra la estructura porosa del carbón activado (Álvarez, 2014).

El carbón activado se puede producir a partir de cualquier material que contenga un alto contenido de carbono y bajo contenido en sustancias inorgánicas, ejemplos de este tipo de materiales son la madera, carbón de piedra, lignito, turba, cascara de coco, cáscara de nuez, huesos de aceituna, huesos de durazno, cáscaras de almendra, antracita, lignito, polímero sintético y cualquier tipo de residuo lignocelulósico.

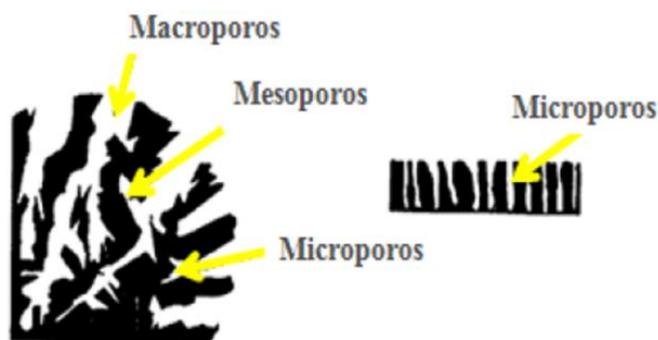


Figura 1.4 Estructura porosa del carbón activado.

Fuente: Amézquita, (2010).

1.11 LA NUEZ

La nuez es el fruto del nogal y pertenece a la familia de las juglandáceas. Su árbol crece en todos los climas templados del mundo. Se trata de un fruto con cáscara leñosa y dura, que al partirlo por la mitad presenta una pulpa seca de color marrón amarillento y con forma de cerebro.

1.11.1 Cáscara de nuez pecana (*Carya illinoensis*) como precursor de carbón activado

El nogal pecanero es una planta angiosperma dicotiledónea leñosa de hábito arbóreo de 30 a 45 m de alto y 2 m de diámetro, caducifolio con hojas compuestas sésiles imparipinnadas, con foliolos opuestos de 5 a 10 cm de largo, donde cada hoja puede tener entre 9 y 17 foliolos de borde aserrado (Ver Figura 2, inciso a) (Reyes y Urrea, 2016). Este nogal, está considerado como nativo de la franja norte de México y Sureste de los Estados Unidos. México y Estados Unidos son los dos principales productores de nuez en el mundo, con un 98.2% de la producción total (Álvarez, 2015), cabe mencionar que el primer productor de nuez pecana (NP) es Estados Unidos (con más de 100,000 toneladas producidas anualmente) seguido por México (Torres y Soria, 2015). México está constituido como el segundo país exportador a nivel mundial de nuez pecanera en cáscara, ya que exporta cerca de la mitad de las nueces producidas, así lo confirman las 52 mil toneladas producidas en el 2013, que le representaron un valor de 259 mdd.

Las exportaciones nacionales de este tipo de nuez han crecido a un ritmo de 6% anual entre el 2000 y el 2013, como consecuencia de la demanda del producto por parte de Estados Unidos, su principal destino. La producción de nuez en México ha aumentado en cerca de un 80% en los últimos trece años, alcanzando actualmente alrededor de 110 mil toneladas (SIAP-Sagarpa, 2010). El principal productor de NP en México es Chihuahua con el 54% del volumen nacional. La producción de nuez en México a nivel de entidades federativas para el año 2010 se presenta en el Tabla 1.8 (Orona et al., 2013).

Tabla 1.8 Producción de nuez en México, 2010.

Entidad federativa	Producción (ton)
Coahuila	10, 247.5
Chihuahua	39, 764.9
Durango	3, 652.1
Hidalgo	2, 389.2
Nuevo León	1, 679.0
San Luis Potosí	466.0
Sonora	16, 102.9
Tamaulipas	165.6
Zacatecas	69.8

La abundancia de la cáscara de nuez pecana es una gran motivación para la producción de carbón activado, ya que las cáscaras de nuez (Figura 1.5, inciso b) pesan aproximadamente el 50% de la fruta (Bello et al., 2015) y Según Mora, (2004), la cáscara de la nuez es uno de los desechos más encontrados en los mercados mexicanos, y menciona que estos desechos sólo son utilizados en un 5%, por lo que todo lo demás es desechado. También recalca que en nuestro país, el 95% de la cáscara de nuez se desecha, lo que provoca un alto volumen de basura, de manera que si se le encontrara un buen uso se reduciría el volumen de basura e impulsaría la creación de nuevas fuentes de trabajo.

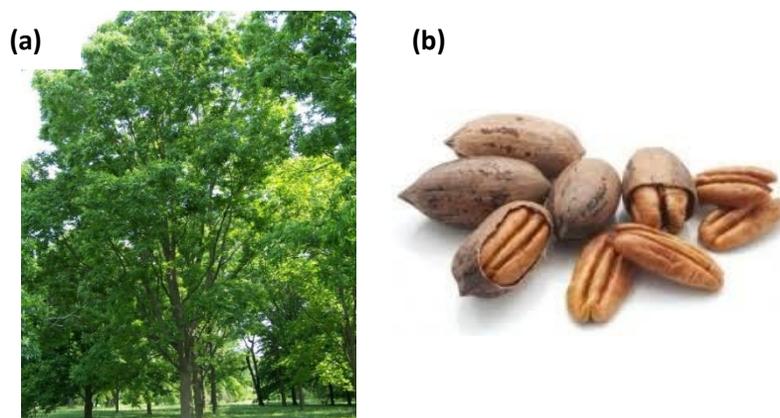


Figura 1.5 a) *Morfología del árbol de Nuez pecana y b) Nuez pecana.*

1.12 ADSORCIÓN DE FÁRMACOS SOBRE CARBONES ACTIVADOS PROVENIENTES DE CÁSCARA DE NUEZ Y OTROS LIGNOCELULÓSICOS.

La adsorción en lotes para la remoción del antibiótico cefalexina (CFX) sobre el carbón activado (CAG) de cáscara de nuez fue investigada por Ghadir et al., (2016). En esta investigación el adsorbente se activó con $ZnCl_2$ y la capacidad máxima de adsorción fue de 233.1 mg/g basado en el modelo de Langmuir a pH 7. Los datos cinéticos fueron representados por el modelo de pseudo-segundo orden y el análisis termodinámico mostró la naturaleza endotérmica de la adsorción de CFX sobre CAG.

Ming et al., (2016). Produjeron un carbón activado proveniente del algarrobo mediante la activación con ácido fosfórico para remover Cefalexina. El CAG presentó un área específica de 736.3 m²/g y un tamaño de poro promedio de 4.05 nm, que fueron los responsables de la excelente capacidad de adsorción. La capacidad máxima de adsorción que obtuvieron fue de 45 mg/g. En este estudio el pH no tuvo ningún efecto sobre la capacidad de adsorción del CAG para remover Cefalexina. Los datos experimentales se ajustaron al modelo cinético de pseudo-segundo orden. Soumaya y Abdeslam, (2016), adsorbieron diclofenaco sobre carbón activado procedente del hueso de aceituna. La máxima capacidad de adsorción fue de 4 mg/g, dicha capacidad disminuye con el aumento del pH. Los datos de adsorción se ajustaron al modelo de pseudo-segundo orden y alcanzó rápidamente el equilibrio en 30 minutos a pH 4.2.

Martins et al., (2015), realizaron la activación de un carbón procedente de cáscara de nuez de macadamia para la remoción de Tetraciclina, los resultados demostraron que el CAG está compuesto principalmente de microporos (78.2%), presentando una superficie BET de 1524 m²/g. Observaron que el proceso de adsorción de Tetraciclina es dependiente del pH de la solución, ya que la capacidad de adsorción aumenta hasta 55.33 mg/g cuando el pH disminuye de 5 a 3. El modelo isotérmico que mejor ajustó a los datos experimentales fue Temkin, mientras que en la cinética el mejor ajuste fue el modelo de Elovich.

En la adsorción de seis fármacos (ibuprofeno, paracetamol, ácido acetilsalicílico, ácido clofírico, cafeína e iopamidol), Mestre et al., (2014) utilizaron carbón (precursor: gránulos de corcho) activado químicamente con K_2CO_3 y KOH y un carbón activado físicamente con vapor, los cuales alcanzaron superficies específicas mayores a $900\text{m}^2/\text{g}$. El CAG con vapor elimina todos los compuestos farmacéuticos con eficiencias de entre 40-90% y los activados químicamente remueven con eficiencia de 80-90%. Las isotermas de adsorción de equilibrio de ibuprofeno mostraron que la muestra químicamente activada con KOH a 800°C presenta mayor capacidad de adsorción (174.4 mg/g) y afinidad por esta molécula en comparación con los demás fármacos.

Xiang et al., (2014), estudió la remoción de Tetraciclina (TC) mediante carbón de cáscara de arroz modificado con metanol (BioC) y sin modificar (OriC), encontraron que la capacidad de adsorción del BioC es 45.6% mayor que el OriC, esto debido al cambio en los grupos que contienen Oxígeno en el BioC, lo que afecta a las interacciones π - π entre dador-aceptor. La cantidad de adsorbida a pH 2 y 100 ppm de TC en el punto de ruptura de la columna de OriC y BioC fue de 10.25 y 18.53 mg/g, respectivamente.

Varios materiales lignocelulósicos se han empleado para remover farmacéuticos. El bagazo de uva Isabel se ha aplicado para adsorber diclofenaco sódico en solución acuosa (Antunes et al., 2012). En base a los resultados se encontró que el bagazo tiene estructura macroporosa y un área específica bastante baja ($\sim 2\text{ m}^2/\text{g}$) y presentó porcentajes de remoción de diclofenaco sódico que variaron entre 16.4 y 22.8%.

1.13 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS

1.13.1 Descripción del problema

El agua es uno de los recursos más importantes para el mantenimiento de la vida en el planeta, su funcionalidad biológica la hace indispensable para la creación y la sobrevivencia de los seres vivos, por lo que el problema del deterioro de la calidad del

agua no puede ser pasada por alto (Monforte y Cantú, 2009). Hoy en día, una de las preocupaciones sobre la calidad del agua se debe a los productos farmacéuticos, los cuales son compuestos que se producen comercialmente para prevenir y curar enfermedades. Estos compuestos son utilizados de manera intensiva y extensiva, sobre todo los productos llamados antiinflamatorios no esteroideos (abreviados AINEs) que son un grupo variado y químicamente heterogéneo de fármacos principalmente antiinflamatorios, analgésicos y antipiréticos, por lo que reducen los síntomas de la inflamación, el dolor y la fiebre respectivamente. La razón de su popularidad es porque no se encuentran restringidos, ya que se venden sin receta médica (Cid et. al., 2016).

Los medicamentos AINEs, durante su funcionamiento no son totalmente absorbidos por nuestro cuerpo, se excretan y pasan a aguas residuales y aguas superficiales. Según el informe de la OMS, (2013) sobre “Productos farmacéuticos en el agua potable”, expresa que existen pocos programas de seguimiento sistemático y estudios completos sobre la exposición humana a productos farmacéuticos presentes en el agua potable, lo que conlleva a que no se encuentren regulados por ningún tipo de normativa, y cuyos efectos sobre el medio ambiente en general (seres humanos y biota) no son aun suficientemente conocidos (Henríquez, 2012). Por lo tanto, los compuestos emergentes (todo contaminante previamente desconocido o no reconocido como tal) pueden ser candidatos a regulación futura, sin embargo se requiere de una amplia investigación sobre sus efectos potenciales en la salud (Rocha et al., 2015). Debido a los problemas que existen actualmente sobre los contaminantes en el agua se ha propuesto realizar una evaluación para la remoción de Diclofenaco mediante adsorción en carbón activado sintetizado a partir de un residuo agrícola (cáscara de nuez pecana). La cáscara de nuez se encuentra en abundancia en México, tiene buena estabilidad y dureza en su estructura. Por tanto, se evaluará la capacidad de adsorción del contaminante potencial (DCF) sobre el carbón activado.

1.14 OBJETIVO GENERAL

Investigar el equilibrio de adsorción y la cinética del fármaco diclofenaco (DCF) en solución acuosa sobre diferentes carbones activados granulares (CAG) sintetizados a partir de la cáscara de nuez pecana y activados con vapor de agua (CAVA) y ácido fosfórico (CAAF). Además de investigar el efecto de pH, temperatura y fuerza iónica sobre la capacidad de CAVA y CAAF para adsorber DCF; También se elucidará el mecanismo de adsorción de este Antiinflamatorio.

1.14.1 Objetivos particulares

- I. Determinar las propiedades fisicoquímicas y de textura de los carbones activados.
- II. Evaluar la máxima capacidad de adsorción de DCF en los materiales carbonosos provenientes de la cáscara de nuez pecana.
- III. Evaluar el efecto del pH, temperatura y fuerza iónica de la solución acuosa en la capacidad de adsorción de DCF sobre los materiales carbonosos.
- IV. Investigar la reversibilidad del proceso de adsorción de DCF sobre los carbones activados.
- V. Elucidar los mecanismos de adsorción de diclofenaco sobre carbón activado procedente de la cáscara de nuez en solución acuosa.
- VI. Determinar las curvas de decaimiento de concentración en la adsorción de DCF en los carbones activados.
- VII. Obtener las curvas de decaimiento de concentración de la adsorción a través de modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

2. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO SINTETIZADO A PARTIR DE LA CÁSCARA DE NUEZ PECANA

2.1 INTRODUCCIÓN

Las propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes son fundamentales para determinar su rendimiento para el tratamiento y la purificación del agua. Las propiedades estructurales y la química superficial de carbones activados son parámetros clave para establecer su capacidad de adsorción para un fármaco en específico del agua (Aguayo et al., 2017).

2.1.1 El carbón activado.

La síntesis de carbones activados se lleva a cabo en dos etapas. La primera etapa consta de la carbonización de la materia prima en ausencia de oxígeno a temperaturas menores de 800°C y la segunda etapa consta de la activación a las temperaturas entre 750 y 1,000°C. La preparación del carbón puede ser por activación física o química. Las dos etapas anteriores se realizan en un mismo proceso cuando el carbón se activa químicamente, mientras que en la activación física las dos etapas ocurren en procesos distintos. El carbón activado es considerado como el adsorbente universal debido a sus diversas aplicaciones. De manera que esto lo convierte en un material adsorbente muy versátil y su creciente utilización en actividades relacionadas a la protección del medio ambiente ha provocado la demanda de nuevos materiales adsorbentes eficientes y manipulables en comparación a los encontrados comúnmente en el mercado, como es el caso de los carbones activados provenientes de residuos agrícolas (Álvarez, 2014). Actualmente, la adsorción sobre carbón activado ha sido reconocida por la U.S. Environmental Protection Agency (EPA) como una de las mejores tecnologías disponibles para la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos de las aguas.

2.1.2 Estructura física del carbón activado

La estructura del carbón activado, que se basa en capas de grafeno totalmente desordenadas, se corresponde con la de un material no grafitizable, es decir, un material que no ha pasado por un estado fluido durante el proceso de carbonización. La estructura macromolecular o polimérica del precursor permanece durante el tratamiento térmico, porque se produce un entrecruzamiento que impide la fusión, con sólo la pérdida de pequeñas moléculas por la pirólisis. Ese entrecruzamiento es el que conduce a una estructura rígida, con poca movilidad, lo que evita el ordenamiento que se produce durante el proceso de tratamiento térmico dando lugar a una estructura porosa (Acevedo, 2014). La Figura 2.1 representa el esquema del carbón activado que está definido por el modelo del “papel arrugado”.



Figura 2.1 Representación esquemática de un carbón activado.

Fuente: Acevedo, (2014).

2.1.3 Química superficial del carbón activado.

La superficie de los carbones puede encontrarse combinada, en mayor o menor proporción, con otros átomos o grupos de átomos distintos al carbono (heteroátomos), entre los que figuran los grupos carboxílicos, lactonas y fenólicos como principales grupos de carácter ácido y los grupos básicos que algunos autores lo atribuyen a los grupos carbonilos, pirona, cromeno y electrones π deslocalizados en las capas del grafeno (Hernández et al., 2017). En la Figura 2.2 se muestran los grupos funcionales presentes en la estructura del plano grafénico del carbón activado.

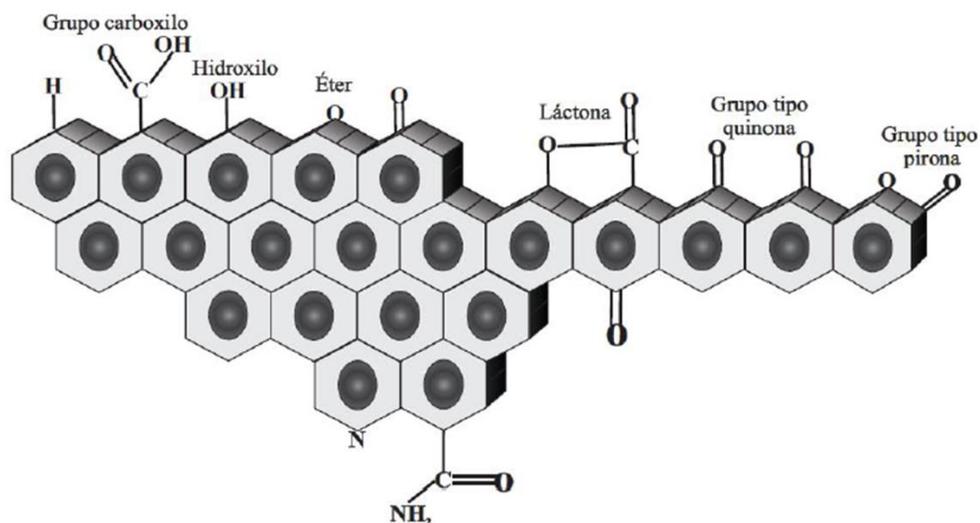


Figura 2.2 Grupos funcionales presentes en la estructura del plano grafénico el carbón activado.

Fuente: Radovic et al., (2000).

La composición elemental del carbón activado es de aproximadamente un 90% C, 0.5% H, 6% O, 0.5% S y el resto de cenizas. Por esta razón, estos materiales contienen una cantidad apreciable de heteroátomos (oxígeno, nitrógeno, azufre, hidrógeno, etc.) que dependen del material precursor, proceso de activación, tratamientos posteriores o incluso exposición al aire (Radovic et al., 2000). Todos los carbones presentan, en principio, un carácter hidrófobo, que puede ser disminuido por la adición de ciertos grupos superficiales, lo que puede conseguirse por oxidación con algún tipo de agente oxidante que crea grupos oxigenados, dando lugar a la adsorción de moléculas de agua, que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno; de esta forma se incrementa el carácter hidrófilo, que resulta beneficioso para la adsorción de compuestos inorgánicos en fase acuosa (Hernández et al., 2017).

Diversos estudios se han efectuado para interpretar el mecanismo de adsorción de los compuestos orgánicos aromáticos sobre carbón activado y se ha demostrado que la interacción entre los compuestos aromáticos y la superficie del carbón involucra

fuerzas dispersivas entre los electrones π del anillo aromático del adsorbato y los electrones π de las láminas de grafeno del carbón activado.

Así, los grupos funcionales, tanto del adsorbato como del carbón activado que sean activantes (donadores de electrones) potenciarán el proceso de adsorción; por el contrario, los grupos desactivantes (aceptores de electrones) disminuirán la adsorción (Radovic et al., 2000). Ovín, (2003) menciona que los carbones activados son materiales carbonosos que poseen distintos sitios ácidos y básicos coexistiendo en su superficie. Añade también que el carácter ácido o básico dependerá del predominio de unos frente a otros, de manera que la química superficial de un adsorbente de este tipo puede condicionar su uso en una determinada aplicación.

2.1.4 Métodos de activación del carbón.

Para activar un carbón hay que elegir un precursor adecuado (buena disponibilidad y bajo costo, bajo contenido en materia mineral, alto contenido en carbono y que el carbón activado resultante posea buenas propiedades mecánicas y capacidad de adsorción) (Gergova et al., 1994). La preparación de carbón activado utilizando residuos de origen vegetal, consiste en dos etapas: Una carbonización y una activación. Estas dos etapas dependen del tipo de activación que se le quiera aplicar al precursor, ya sea activación física o activación química. De manera general, la activación de un carbón es llevada a cabo para aumentar el diámetro de los poros que se forman durante la carbonización y a su vez crear algunos poros nuevos, lo que da lugar a la formación de red porosa bien definida y de fácil acceso, dando como resultado una gran superficie interna al material.

2.1.4.1 Activación física.

El método de activación física abarca dos etapas sucesivas, la primera es la carbonización y la segunda es la activación (cabe la posibilidad de que ambas etapas tengan lugar simultáneamente, simplemente calentando el precursor en presencia del agente activante a una temperatura normal de activación) (Olivares, 2007).

En la primera etapa (la carbonización) se eliminan elementos como el hidrógeno y el oxígeno del precursor para dar lugar a un esqueleto carbonoso con una estructura porosa rudimentaria. En la activación, el carbonizado se gasifica para eliminar la mayor parte de carbono desorganizado presente en el mismo, formándose de esa manera la porosidad en el material, esta etapa se realiza en una atmósfera oxidante (vapor de agua, dióxido de carbono, o mezcla de ambos) que elimina los productos volátiles y átomos de carbono, aumentando el volumen de poros y el área específica. El carbón que se obtiene es llamado carbón primario (Uribe et al., 2013; Luna et al., 2007).

2.1.4.2 Activación química.

La activación química al igual que la activación física se realiza en dos etapas: la primera es la impregnación y la segunda la carbonización/activación. En este proceso el material a base de carbón se impregna con un agente químico, principalmente ácido fosfórico (o cloruro de cinc) y el material impregnado se calienta en un horno a 500–700°C. Los agentes químicos utilizados reducen la formación de materia volátil y alquitranes (Robau, 2006). La porosidad de este tipo de carbones es generada por reacciones de deshidratación química. Los parámetros fundamentales que controlan el proceso de activación química y el producto a obtener son: La relación de impregnación, la temperatura de activación y el tiempo de residencia. La dependencia de la estructura del carbón con estas variables puede ser seguida por los cambios en las formas de las isotermas de adsorción (Álvarez, 2015)). Este carbón es llamado carbón secundario.

Toles et al., (1997), obtuvieron que al activar cáscara de nuez y de almendra con ácido fosfórico se obtenía un mayor rendimiento y área BET que al activar con CO₂. Sarmiento et al., (2004), explica que a mayor temperatura incrementa en mayor grado la proporción de microporos y con el aumento del tiempo de carbonización se crean macroporos y mesoporos, por otra parte, Molina et al., (1995) menciona que en la activación química con H₃PO₄, se ha observado un ensanchamiento de los poros debido al aumento en la proporción de impregnación.

La activación del carbón con vapor de agua y con CO₂ presenta menor área superficial en comparación con la activación realizada con K₂CO₃, además presenta una

disminución significativa en el contenido de cenizas, según lo reportado por Ospina et al., (2014). Mojica et al., (2012), corrobora lo dicho por Ospina, agregando que los carbones activados físicamente contienen baja concentración de grupos ácidos en contraste con los carbones activados químicamente, hecho que se corrobora con el espectro infrarrojo y el pH de punto de carga cero.

2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.2.1 Adsorbente (Carbón activado).

El carbón activado utilizado en este estudio fue activado mediante vapor de agua (CAVA) y ácido fosfórico (CAAF) (las condiciones se muestran en la Tabla 2.1), el precursor de este carbón es la cáscara de nuez pecana (*Carya illinoensis*), procedente de Venado, San Luis Potosí, México. Cabe mencionar que los carbones utilizados en este trabajo fueron activados por Álvarez, (2015).

El Carbón activado granular (CAG), se lavó repetidas veces con HCl diluido y agua desionizada para eliminar polvo e impurezas. Posteriormente, el CAG se secó en una estufa a 110°C durante 24 horas y se almacenó en un recipiente sellado. El diámetro promedio de las partículas del carbón CAAF y CAVA fue de 1.0-1.5 mm.

Tabla 2.1 Datos para la preparación de carbón activado.

Agente activante	Nomenclatura	Impregnación			Carbonización/Activación		
		Masa, g	Tiempo, h	T, °C	Masa, g	T, °C	Tiempo, h
Vapor de agua	CAVA	-	-	-	3.0	750	1
Ácido fosfórico	CAAF	20	7	85	10	450	2

Álvarez, 2015.

2.2.2 Reactivos

En la Tabla 2.2 se enlistan los reactivos de grado analítico empleados en el desarrollo experimental de este trabajo.

Tabla 2.2 Reactivos y soluciones estándares utilizados en este trabajo.

Reactivo o Solución	Fabricante	Aplicación
C₁₄H₁₁Cl₂NNaO₂, Diclofenaco sódico	Sigma-Aldrich	Fármaco de estudio
NaOH	J. T. Baker	Control de pH
NaCl	J. T. Baker	Determinación de PCC, Fza. iónica
KCl	Karal	Fuerza iónica
Sol. valorada 0.1 N de NaOH	Hycel	Determinación de PCC
Sol. valorada 0.1 N de HCl	Hycel	Determinación de PCC

2.2.3 Análisis por fisisorción de nitrógeno

Las propiedades de textura como área específica, volumen de los poros y diámetro promedio de los poros, se determinaron por medio de un equipo de fisisorción Micromeritics, modelo ASAP 2020. El funcionamiento de este equipo se fundamenta en el método de adsorción de nitrógeno a temperatura cercana al punto de ebullición del N₂ (77 K). La determinación del área específica se efectuó por el método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET). En el equipo de fisisorción se determinó el volumen del N₂ adsorbido (V) a diferentes presiones del N₂ en el equilibrio (P). Normalmente, el volumen del N₂ está referido a la temperatura y presión total estándares (0°C y 1 atm) y se grafica contra la presión relativa del N₂ (P/P₀).

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de N₂ sobre el material adsorbente se obtuvieron como se describe a continuación: Un tubo portamuestras limpio y seco se selló con un tapón de hule o “sello filtrante” y enseguida se colocó en una cámara desgasificante y se aplicó vacío hasta alcanzar una presión menor de 100 μm de Hg. Posteriormente se introdujo N₂ y el tubo se retiró de la cámara de desgasificación y se pesó en una balanza analítica. Después se retiró el tapón y el rodillo de relleno y se agregó la muestra del adsorbente secado previamente en una estufa a 110°C, durante 24 horas. Posteriormente, el rodillo de relleno y el tapón se colocaron nuevamente en el portamuestras y se pesó nuevamente con la muestra y se sujetó a uno de los puertos de desgasificación. El portamuestras se calentó por medio de una canastilla de calentamiento a una temperatura de 110°C y se procedió a la

desgasificación automática de la muestra durante 12 horas. Al finalizar este tiempo, el portamuestras se desmontó del puerto de desgasificación y se pesó, mientras que el peso de la muestra después de desgasificación se calculó por diferencia. Por último, el portamuestras se introdujo en la cámara de adsorción de N₂ y se efectuó el análisis automáticamente por medio del software del equipo.

Los datos de la isoterma de adsorción de N₂ sobre el adsorbente (V_{gas} vs P/P₀) se interpretaron con la ecuación de la isoterma de BET expresada en forma lineal que se representa de la siguiente manera (Sparks, 1995):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_{mc} - c} + \left[\left(\frac{c - 1}{V_{mc} - c} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (2.1)$$

$$c = \exp \left[\frac{(E_1 - E_2)}{RT} \right] \quad (2.2)$$

Donde:

- P = Presión del N₂ en equilibrio con el gas adsorbido sobre el adsorbente, atm.
- P₀ = Presión de saturación del N₂ a la temperatura del experimento, atm.
- V = Volumen del N₂ adsorbido referido a presión y temperatura normales, m³/g.
- V_{mc} = Volumen del N₂ adsorbido referido a presión y temperatura normales que se requiere para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente, m³/g.
- E₁ = Calor de adsorción de la primera capa de N₂, cal/mol.
- E₂ = Calor de licuefacción del N₂, cal/mol.
- R = Constante de los gases ideales, cm³ atm/mol K.
- T = Temperatura absoluta, K.

El área específica del adsorbente (S_{BET}) se evaluó a partir de V_{mc} y el área ocupada por una molécula de nitrógeno a las condiciones a las cuales se determinó la isoterma de adsorción. El cálculo de S_{BET} se efectuó con la siguiente ecuación:

$$S_{\text{BET}} = \left(\frac{P_s V_{\text{mc}}}{RT_0} \right) N S_{\text{N}_2} \quad (2.3)$$

Dónde:

N = Número de Avogadro, 6.023×10^{23} moléculas/mol.

P_s = Presión estándar, 1 atm.

S = Área específica del adsorbente, m^2 .

S_{N_2} = Área proyectada que ocupa una molécula de N_2 , $16.2 \text{ nm}^2/\text{molécula}$.

T_0 = Temperatura estándar, 273.15K.

La microporosidad del CAG se evaluó con la isoterma de Dubinin-Radushkevich (DR). Esta isoterma se fundamenta en la teoría del potencial formulada por Polanyi (1963), que considera la existencia de un potencial en la superficie del sólido. Este modelo de isoterma considera la formación de superficies equipotenciales situadas a una misma distancia del sólido. Estas superficies representan volúmenes del N_2 adsorbido a ciertas condiciones de presión P y temperatura T .

Este modelo se caracteriza por el llenado de los microporos con las moléculas de adsorbato en estado similar al de un líquido, lo cual hace diferente al modelo BET, que consiste en la formación de multicapas de adsorbato sobre la superficie del sólido. La interpretación de los datos se realizó utilizando la isoterma de DR, expresada en forma lineal mediante la ecuación 2.4 (Lowell et al., 2004):

$$\ln(V) = \ln(V_{\text{mic}}) - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \left(\frac{\ln P}{P_0} \right)^2 \quad (2.4)$$

Donde:

β = Coeficiente de afinidad, 0.33 para el N_2 a 77 K (Dubinin y Zhukovskaya, 1959).

V_{mic} = Volumen de los microporos, cm^3/g .

E_0 = Energía característica de adsorción, KJ/mol.

R = Constante de los gases, 8.314×10^{-3} KJ/mol K.

Diversas ecuaciones empíricas se han desarrollado para calcular L_0 a partir de E_0 . Stoeckli (1995) propuso la ecuación siguiente:

$$L_0 = \frac{10.8}{E_0 - 11.4 \text{ KJ/mol}} \quad (2.5)$$

Esta ecuación se aplica para valores de E_0 comprendidos entre 20 y 42 KJ/mol. Sin embargo, si el valor de E_0 es menor de este intervalo, entonces se debe usar la ecuación siguiente:

$$L_0 = \frac{24}{E_0 \text{ KJ/mol}} \quad (2.6)$$

Donde

L_0 = Anchura media de los microporos, nm.

En la Figura 2.3 se muestran los diferentes tipos de isothermas BET que se pueden encontrar dependiendo del material adsorbente y las interacciones con el adsorbato.

La isoterma tipo I es aquella en que la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es característica de los sólidos microporosos.

La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos.

La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja.

La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporoso. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado de multicapas.

La isoterma tipo V, como la isoterma III, es característica de interacciones débiles con la única diferencia en que el tramo final no es asintótico.

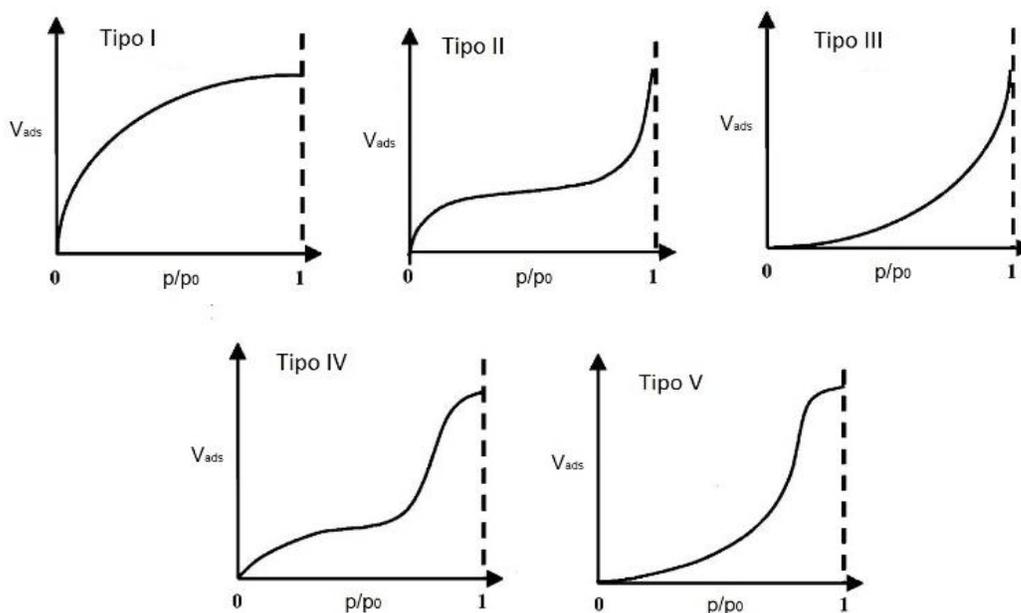


Figura 2.3 Tipos de isothermas de fisorción de gas según la clasificación de la IUPAC.

2.2.4 Análisis de la superficie del adsorbente por microscopía electrónica de barrido (MEB)

La superficie de CAVA y CAAF se analizó por medio de un microscopio electrónico de barrido marca JOEL modelo JSM-6610LV, equipado con un sistema de microanálisis EDAX de energía dispersa, para el análisis cualitativo elemental de la superficie.

Una muestra de CAVA y CAAF se colocó uniformemente distribuida sobre una película de carbón (doble cara) adherida a un portamuestra de aluminio. Posteriormente, el portamuestra se llevó a una cámara en donde se recubrió con una delgada capa de oro volatilizado a vacío, cuyo espesor es del orden de 30 nm. Se utilizó el recubrimiento de oro con el fin de obtener una óptima calidad de imagen, sobre todo a elevadas ampliaciones, ya que este elemento es el de mayor conductividad eléctrica con respecto al carbón por ejemplo. El portamuestra se introdujo en el interior de la cámara del microscopio donde se bombardeó con un haz de electrones. Las señales emitidas por la muestra son recogidas por los detectores correspondientes. Por medio de la fluorescencia de rayos X los elementos se identificaron por las posiciones espectrales

de sus picos característicos, con lo cual se obtuvo información de la composición química elemental puntual de la muestra y de las partículas analizadas. La superficie fue observada mediante el empleo de electrones secundarios, los cuales revelaron los detalles superficiales de las partículas. Las condiciones que se fijaron en el MEB fueron: i) voltaje de aceleración, ii) tamaño de apertura (spotsize), iii) corriente en la muestra y iv) distancia de trabajo.

2.2.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica de caracterización de materiales que mide el peso de una muestra frente al tiempo o temperatura, mientras la muestra es sometida a una temperatura controlada en una atmósfera específica. Una de las características de esta técnica es que sólo es útil para procesos en los que existe una variación de peso; ejemplo de estos procesos son las descomposiciones, desorción, absorción, etc.

El equipo que se utilizó para este experimento fue un Analizador Termogravimétrico de la marca setaram setsus evolution. Este equipo fue calibrado con una muestra de Indio desde una temperatura ambiente hasta los 660°C y posteriormente con una muestra de oro desde temperatura ambiente hasta 1,063°C. En ambos casos con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Previo al análisis, la balanza del TGA se taró colocando cápsulas de platino vacías sobre la balanza y calibrando el peso a cero. Posteriormente se removió una cápsula de la balanza del TGA y se le agregó la muestra de CAVA ó CAAF, según corresponda, hasta llenar en un 80% la cápsula. Luego, la cápsula fue colocada de nuevo en la balanza y se registró el peso inicial de la muestra, una vez que la muestra se colocó dentro del equipo, se seleccionó el intervalo de temperatura para el análisis del CAG que fue de temperatura ambiente hasta aproximadamente 800°C y con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

2.2.6 Determinación de la concentración de los grupos superficiales

Las concentraciones de los grupos funcionales presentes en la superficie del CAG se determinaron empleando el método de titulación ácido-base propuesto por Boehm

(1966). El método está fundamentado en la neutralización de los ácidos y básicos en la superficie del CAG con una solución neutralizante, y luego, la titulación de la solución neutralizante con una solución titulante. Los sitios ácidos se neutralizaron con una solución valorada 0.1 N de NaOH y los sitios básicos se neutralizaron con una solución valorada 0.1 N de HCl (Bandosz y Jagiello, 1992).

La determinación de los sitios activos se realizó experimentalmente agregando 0.05 g de CAG a 20 mL de una solución neutralizante en un tubo de centrífuga de 50 mL. El tubo se sumergió parcialmente en un baño de agua a temperatura constante de 25°C durante 5 días y se agitó con agitador orbital a una velocidad de 100 rpm durante 2 horas dos veces al día. Al transcurrir los 5 días, se tomó una alícuota de 10 mL de la solución neutralizante y se tituló con una solución titulante valorada. La concentración final de la solución neutralizante se determinó por medio de la expresión siguiente:

$$C_f = \frac{V_T C_T}{V_m} \quad (2.7)$$

Donde:

C_T = Concentración de la solución titulante, meq/L.

V_T = Volumen empleado de la solución titulante, L.

V_M = Volumen de la muestra de la solución neutralizante, L.

C_f = Concentración final de la solución neutralizante, meq/L.

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

$$C_{sa} = \frac{V_{in}(C_{in} - C_f)}{m} \times 1000 \quad (2.8)$$

Donde:

C_{sa} = Concentración de los sitios activos, meq/g.

C_{in} = Concentración inicial de la solución neutralizante, meq/L.

C_f = Concentración final de la solución neutralizante, meq/L.

m = Masa del adsorbente, g.

V_{in} = Volumen inicial de solución neutralizante, L.

2.2.7 Distribución de la carga superficial y punto de carga cero (PCC)

El PCC, se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual (Amaringo y Hormaza, 2013).

La carga superficial del CAVA y CAAF se determinó por un procedimiento muy similar al reportado por Babić et al., (2002) que se describe a continuación: En matraces volumétricos de 50 mL se prepararon soluciones neutralizadoras ácidas y básicas colocando volúmenes de 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0 ó 5.0 mL de HCl y NaOH 0.1 N, respectivamente. Posteriormente, el matraz se aforó con una solución de NaCl 0.1 N. Después, en vasos de centrífuga de 15 mL se agregaron 0.02 g de material adsorbente y 5 mL de las soluciones preparadas. Los otros 10 mL se utilizaron como blanco de referencia. Dos veces al día, los viales de 15 mL fueron puestos en agitación a 100 rpm durante 2 hrs, esto se realizó durante 5 días. Después se determinó el pH por medio de un potenciómetro, así como a la solución remanente (blanco).

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

La distribución de carga superficial se estimó de la siguiente manera: se graficaron las curvas potenciométricas para el adsorbente y el blanco (volumen de la solución neutralizante vs pH). El volumen del HCl se considera negativo por mera representación gráfica. Se determinaron gráficamente los volúmenes correspondientes del blanco (V_B) y el adsorbente (V_A) a diferentes valores de pH.

La carga superficial se evaluó por medio de la siguiente ecuación:

$$C_S = \frac{C_N(V_B - V_A)}{m} \times F \quad (2.9)$$

Donde:

C_S = Carga superficial de la cascara de nuez a un valor determinado de pH,
Coulomb/g

- C_N = Concentración de la solución neutralizante, mol/L.
 V_A = Volumen empleado de sol. 0.1N de NaOH o HCl para alcanzar un valor determinado de pH en el experimento con cáscara de nuez, L.
 V_B = Volumen empleado de sol. 0.1N de NaOH o HCl para alcanzar un valor determinado de pH en el experimento sin cáscara de nuez, L.
 m = Masa de la cáscara de nuez, g.
 F = Constante de Faraday, 96485 Coulomb/mol.

2.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.3.1 Propiedades de textura

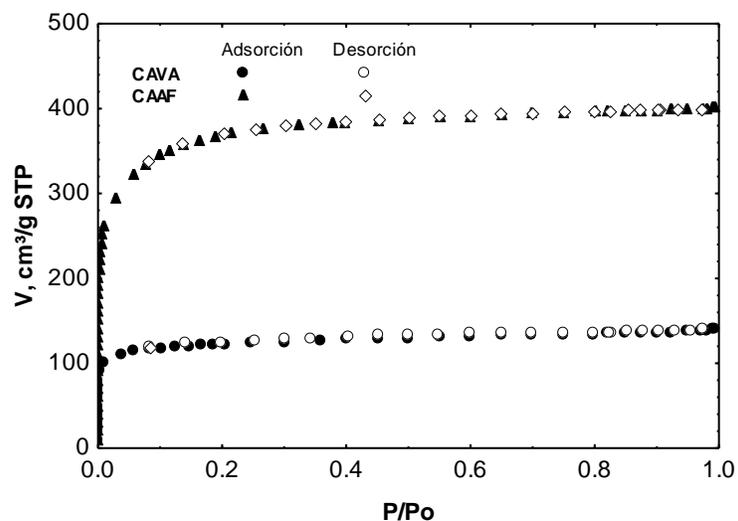


Figura 2.4 *Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K sobre CAVA y CAAF.*

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, la isoterma de adsorción del N_2 proporciona información sobre el tipo de porosidad del material, geometría y forma de los poros. En la Figura 2.4 se muestran las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K sobre CAVA Y CAAF, estas isotermas presentan un comportamiento parecido a la isoterma tipo I que es característica de los sólidos microporosos. Este tipo de isoterma también se denominada isoterma de Langmuir. Lo que corresponde a una adsorción en monocapa

y el valor al que tiende esta isoterma corresponde al recubrimiento de la superficie por una monocapa.

El área específica se calculó a partir de la aplicación de la ecuación de BET en un intervalo de presiones relativas (P/P_0) de 0.058 a 0.32 para asegurar la linealidad de los datos experimentales ($R^2=0.99$). En la Tabla 2.3 se enlistan los valores del área específica (S_{BET}), volumen total de poros (V_o), diámetro promedio de los poros (D_p), volumen de microporos (V_{mic}) y área de microporos (S_{mic}). El carbón activado con ácido fosfórico presentó una mayor área BET de 1123.56 m^2/g . El área y el volumen de microporos fueron determinados mediante el método t-Plot.

Tabla 2.3 Propiedades de textura de la CAVA Y CAAF.

Adsorbente	S_{BET} (m^2/g)	V_o (cm^3/g)	D_p (nm)	V_{mic} (cm^3/g)	S_{mic} (m^2/g)
CAVA	375.47	0.21	2.3	0.14	274.66
CAAF	1,123.56	0.62	2.2	0.37	692.43

Donde: área específica (S_{BET}), volumen total de poros (V_o), diámetro promedio de los poros (D_p), volumen de microporos (V_{mic}) y área de microporos (S_{mic}).

El volumen de los microporos (V_{mic}) representó el 66.6% del volumen total de poros para CAVA y 59.6% para CAAF. Esto demostró los CAG se encuentra principalmente formado por microporos, lo que corrobora que la isoterma sea tipo 1.

El área superficial es un indicativo de la porosidad desarrollada y varía de acuerdo al tipo de preparación del carbón activado (Zapata et al., 2005). Los resultados de esta investigación se atribuyen a la función que ejerce el agente activante. Por ejemplo, el H_3PO_4 , como agente activante de materiales lignocelulósicos, aumenta el volumen de microporos, pero también permite el desarrollo de los demás tamaños de poro de una forma proporcional, lo que produce carbones activados con diferentes volúmenes de microporo pero con una misma distribución de la microporosidad (Martínez, 2012). Entendiéndose a la muestra como un carbón de buenas características, compatible con la calidad de muchos productos ofrecidos en el mercado.

Mestre et al., (2014) activaron carbón con vapor de agua, K_2CO_3 y KOH, obteniendo un área específica de 750, 907 y 948 m^2/g , respectivamente. El volumen de poro fue alrededor de 50 cm^3/g para los tres carbones. Uribe et al., (2013) realizaron la activación de carbón mineral mediante proceso físico con vapor de agua en horno tubular horizontal y atmósfera inerte, encontrando un área específica de 659.45 m^2/g , tamaño de poro de 0.65 nm y volumen de poro de 0.55 cm^3/g . Varrriano et al., (2011), obtuvo un área BET de 980.50 m^2/g en condiciones óptimas para el carbón activado con vapor de agua precedente de la caña de bambú.

Primera et al., (2011), observaron que el área específica del bagazo de caña de azúcar (BC) y zuro de maíz (ZM) aumenta (5 a 778 m^2/g para el ZM y 3 a 369 m^2/g para BC) al ser activados con ácido fosfórico. Teng et al., (1998) en un trabajo similar, obtienen mayores áreas específicas BET y mayor volumen de poros, al emplear una atmósfera de CO_2 en la activación de carbón con H_3PO_4 , produciéndose un aumento de la mesoporosidad en decremento de la microporosidad. Ahmedna et al., (2004) realizaron una investigación con cáscara de nuez pecana (*Carya illinoensis*) obteniendo áreas específicas de 682 m^2/g y 724 m^2/g al realizar la activación con ácido fosfórico y vapor de agua, respectivamente. Cabe destacar que el área específica de CAAF en este trabajo es mayor (1,123.56 m^2/g). Otros autores obtuvieron resultados parecidos al activar un carbón con vapor de agua y ácido fosfórico proveniente del endocarpio de coco (bastidas et al., 2010).

2.3.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

El análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) permite examinar la morfología de la superficie del CAG proveniente de la cáscara de nuez. Para ambos materiales se utilizó un voltaje de 20 kV para obtener una mejor visualización en la imagen y evitar dañar la muestra. En la Figura 2.5, 2.6 y 2.7 se muestran las micrográficas de la cáscara de nuez pecana, CAVA y CAAF, respectivamente.

La Figura 2.5 representa la morfología de la cáscara de nuez, en la cual se ven laminas sobrepuestas una encima de otra, sin embargo, no se observa porosidad. Los depósitos

blancos que se ven en la imagen se deben a impurezas que contiene el material debido a su propio origen. Al realizar una comparación de la Figura 2.5 con las Figuras 3.6 y 3.7, se obtuvo que la cáscara de nuez sufrió alteraciones significativas sobre su superficie al ser sometida a procesos de activación, por lo que, las muestras de CAVA y CAAF tienen aspectos muy diferentes respecto de la cáscara de nuez. En dicha morfología se puede apreciar que la superficie presenta una estructura heterogénea, haciéndose evidente la porosidad del mismo por la irregularidad de sus partículas, lo que indica que la morfología cambió totalmente al realizar la activación. La diferencia en la morfología entre CAVA y CAAF se atribuye a que el proceso de activación fue diferente, ya que uno fue activado físicamente y el otro químicamente.

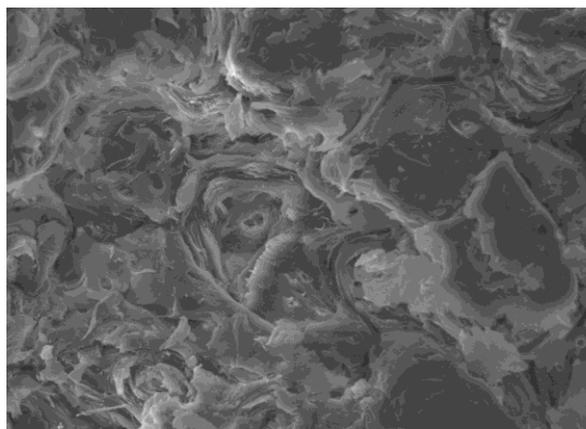


Figura 2.5 Micrografía de la cáscara de nuez pecana.

Fuente: Álvarez, (2015).

En estas Figuras también aparece el tamaño de poro para cada carbón, existiendo poros de distinto tamaño. Si se observa en las Figuras, solamente se pueden ver los macroporos, debido a la escala que maneja el equipo, por ejemplo: a 3,000 aumentos (x3000) para CAVA el tamaño de poro mostrado mide $17.46\ \mu\text{m}$ y a x3500 para CAAF es de $10.46\ \mu\text{m}$, que según la clasificación de la IUPAC son macroporos.

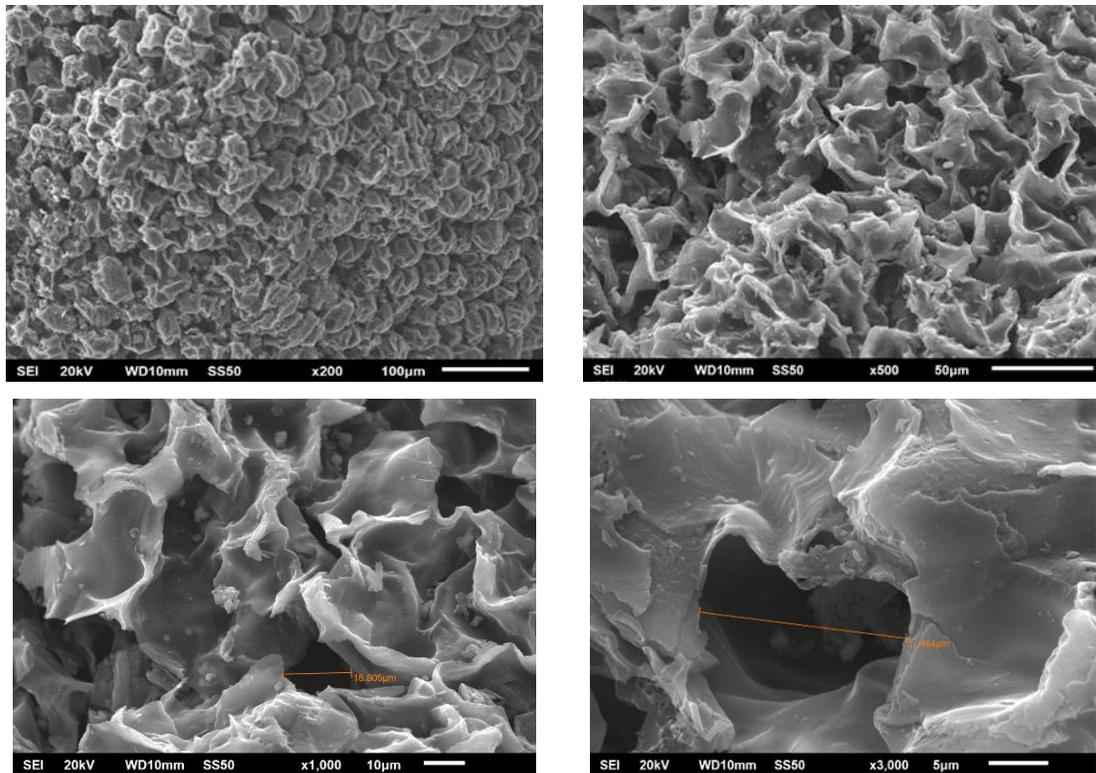


Figura 2.6 Micrografía de CAVA.

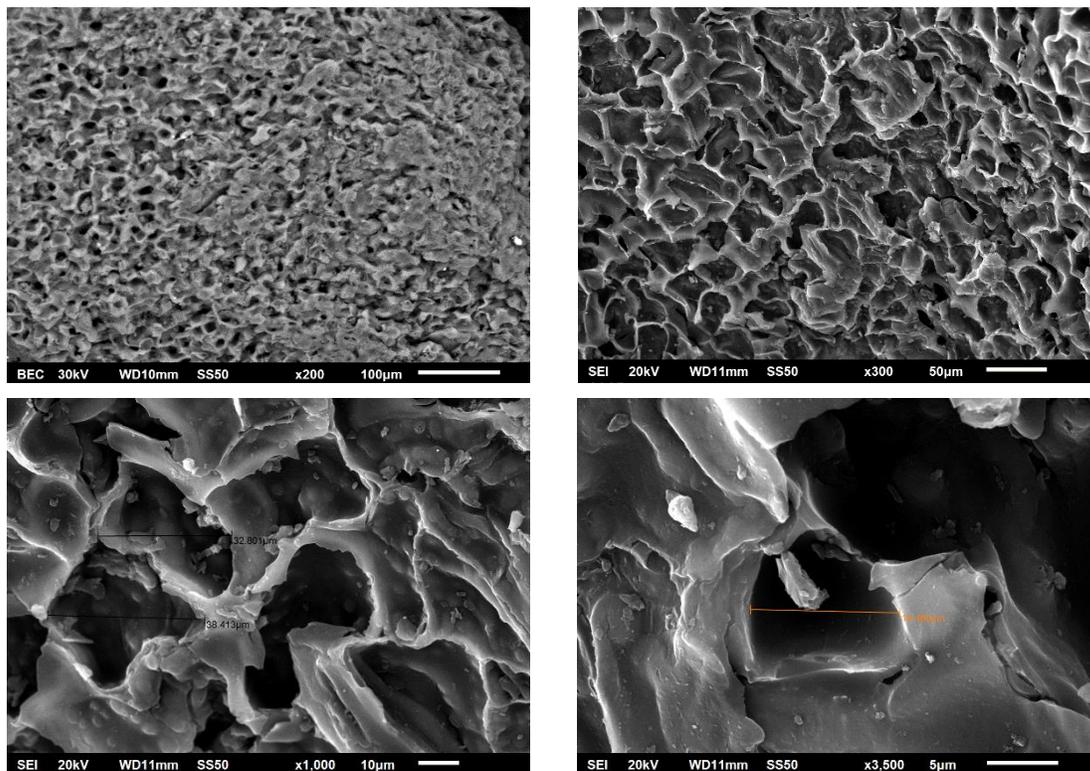


Figura 2.7 Micrografías de CAAF.

2.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

La Figura 2.8 muestra el análisis termogravimétrico (TG) y las curvas de la derivada de la pérdida de peso (DTG) de los carbones CAVA y CAAF en sus diferentes grados de temperatura de calentamiento. Basado en las curvas del TG, el rango de pérdida de peso se puede dividir en diferentes zonas importantes. La primera zona aparece en los 20°C y termina en los 100°C, esta zona indica que hay una pequeña pérdida de peso cercana a un 5 y 22% para CAVA y CAAF, respectivamente, ya que ocurrió una pérdida de agua. La cantidad de agua que se desprende de CAAF es 4.4 veces mayor que para CAVA, esto se puede apreciar con facilidad si se observa la curva DTG de la Figura 2.8 inciso b), en la cual se muestra un pico grande y estrecho comparado con el pico que se muestra en el inciso a) en este mismo rango de temperatura. Además, dicha pérdida de humedad da noción de la hidrofiliidad del material, debido a que la abundancia de grupos hidroxilo le otorga propiedades hidrofílicas (Ceron, 2013), por lo que CAAF muestra ser un carbón más hidrófilo que CAVA, ya que el agente con el que se activó (H_3PO_4) le confirió grupos hidroxilo a la superficie del carbón, lo que resulta beneficioso para la adsorción de compuestos inorgánicos en fase acuosa (Hernández et al., 2017).

Por otra parte, los carbones activados presentaron baja cantidad de cenizas (7% para CAVA y 6% para CAAF), propiedad que resalta de la cáscara de nuez pecana como buen precursor para la producción de carbones activados, ya que la presencia de cenizas puede afectar las características químicas y de adsorción de estos (Resende et al., 2010). La adición de agentes químicos a la cáscara de nuez pecana y el tratamiento térmico al que se somete para la preparación de los carbones activados produce una variación en la temperatura de descomposición en función de las condiciones empleadas (Font et al., 1991; Suarez et al., 2005), desplazando la degradación a temperaturas considerablemente mayores (Girgis y El-Hendawy, 2002). Es por ello que la segunda zona se muestra a partir de los 450°C para CAAF, en donde la inflexión en la curva DTG es indicio de desprendimiento de materia volátil (Sarmiento et al., 2004). Luego aproximadamente a 500°C se encuentra una pérdida de masa para los dos carbones asociada a la descomposición de los grupos superficiales oxigenados de los carbones activados (Reffas et al., 2010).

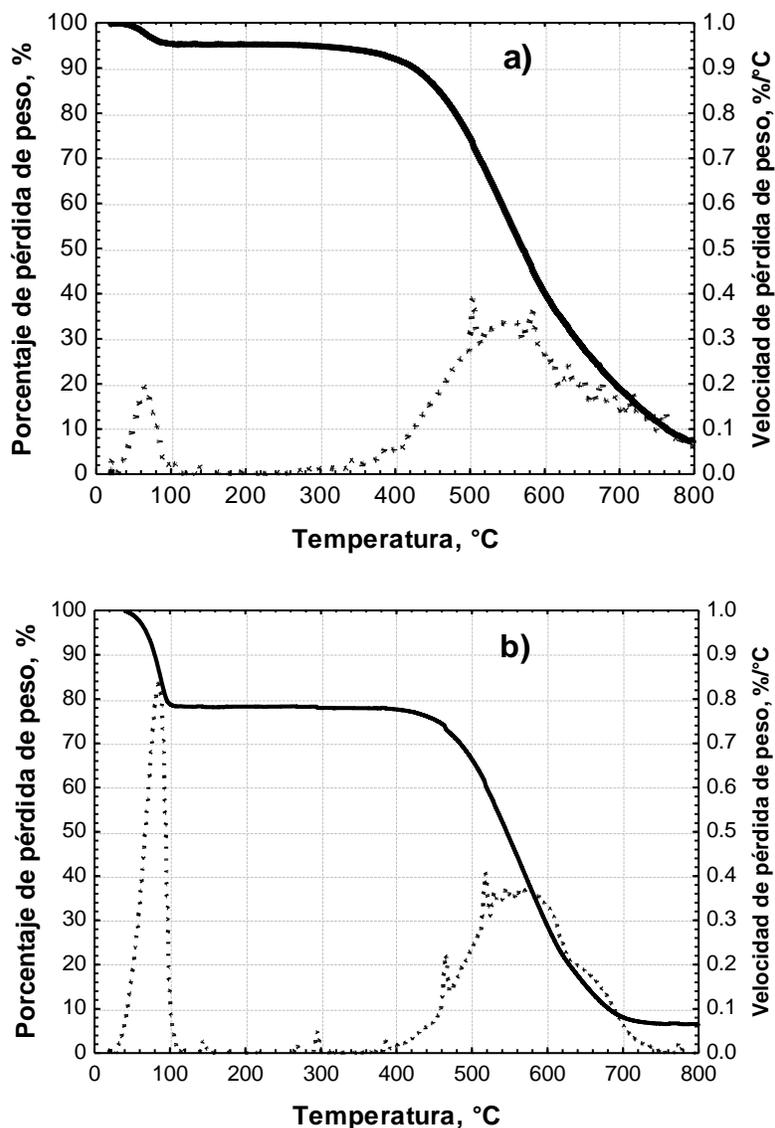


Figura 2.8 Análisis termogravimétrico (TGA). a) CAVA y b) CAAF.

La cuarta zona se observó a temperaturas mayores de 600°C en donde el material está completamente carbonizado y se puede asociar distintos procesos: reacciones de condensación aromática, descomposición de la estructura matriz del carbón activado y pérdida de grupos funcionales presentes en los poros internos (Pinedo, 2016). Finalmente la pérdida prolongada de masa en el intervalo entre 640 y 800°C se atribuye a la descomposición de los sitios fenólicos del carbón y los carbonatos tanto para CAVA como para CAAF (Figueiredo et al., 1999).

2.3.4 Concentración de sitios activos

La concentración de los sitios activos de los carbones CAVA Y CAAF se evaluó utilizando las ecuaciones (2.7) y (2.8). Los datos experimentales para la determinación de la concentración de los sitios ácidos totales y sitios básicos totales se encuentran en las Tablas 2.4 y 2.5, respectivamente.

A continuación se muestra un ejemplo del cálculo de los sitios ácidos totales para CAVA:

$$\begin{array}{ll} \mathbf{m} &= 0.0499 \text{ g} & \mathbf{C_{in}} &= 0.10 \text{ eq/L} \\ \mathbf{V_{in}} &= 0.020 \text{ L} & \mathbf{C_T} &= 0.10 \text{ eq/L} \\ \mathbf{V_m} &= 0.010 \text{ L} & \mathbf{V_T} &= 0.0097 \text{ L} \end{array}$$

Para calcular la concentración final de la solución neutralizante se utilizan estos datos en la ecuación (2.7):

$$C_{fn} = \frac{(0.0097 \text{ L})(0.10 \text{ eq/L})}{(0.010 \text{ L})} = \mathbf{0.097 \text{ eq/L}}$$

Teniendo la concentración final de la solución neutralizante, se estima la concentración de los sitios ácidos totales, usando la ecuación (2.8):

$$C_{SA} = \frac{(0.020 \text{ L})(0.10 \text{ eq/L} - 0.097 \text{ eq/L}) \left(\frac{1000 \text{ meq}}{1 \text{ eq}} \right)}{(0.0499 \text{ g})} = \mathbf{1.2024 \text{ meq/g}}$$

Como indica la Tabla 2.4, el carbón activado con ácido fosfórico obtuvo la mayor cantidad de sitios ácidos que el carbón activado con vapor agua, esto era de esperarse al activarlo con un agente químico (H_3PO_4), ya que gran parte de la acidez del carbón se debe a los grupos -OH que están unidos a los ácidos que a su vez están unidos al fósforo que contiene el H_3PO_4 (por ejemplo: $-\text{PO}_2\text{H}_2$), por lo que CAAF es un carbón ácido (Dastgheib y Rockstraw, 2001). Por el contrario CAVA obtuvo un carácter básico al presentar 4.9 meq/g de sitios básicos y 1.2 meq/g de sitios ácidos totales, es decir, son 4 veces mayor los sitios básicos que los sitios ácidos.

Tabla 2.4 Datos experimentales para la determinación de la concentración de sitios ácidos totales (SAT) presentes en el CAG.

Carbón	Masa (g)	Volumen Gastado (mL)	C _{in} NaOH (eq/L)	V _{in} (mL)	C _t HCl (eq/L)	V _m (mL)	Concentración de sitios ácidos (meq/L)
CAVA	0.0499	9.7	0.1	20	0.1	10	1.2
CAAF	0.0500	8.8	0.1	20	0.1	10	4.8

Tabla 2.5 Datos experimentales para la determinación de la concentración de sitios básicos totales (SBT) presentes en el CAG.

Carbón	Masa (g)	Volumen gastado (mL)	C _{in} HCl (eq/L)	V _{in} (mL)	C _t NaOH (eq/L)	V _m (mL)	Concentración de sitios básicos (meq/L)
CAVA	0.0503	8.77	0.1	20	0.1	10	4.9
CAAF	0.0502	9.25	0.1	20	0.1	10	3.0

2.3.5 Distribución de carga superficial y punto de carga cero (PCC)

El punto de carga cero (PCC) se define como el valor del pH en el cual la carga neta de la superficie de un adsorbente en la solución es neutra (cero). La carga superficial de un material será positiva para un pH menor al PCC; neutra para pH igual al PCC y negativa para un pH mayor al PCC.

Las interacciones que resultan entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales que contiene el adsorbente, son las responsables de la carga positiva o negativa de la superficie del adsorbente, esto como resultado de la aceptación o donación de protones de los grupos funcionales presentes en la superficie. Esta carga superficial será función de la cantidad de grupos funcionales y el pH de la solución.

La distribución de la carga superficial (DCS) y PCC se determinaron a partir de la curva de titulación potenciométrica. En la Figura 2.9 se ejemplifican las curvas de titulación potenciométrica aplicada a los carbones CAVA y CAAF en donde se puede ver que el PCC es la intersección de las curvas de titulación potenciométrica de la solución sin el

adsorbente (Blanco) y de la solución con el adsorbente, de manera que el PCC de CAVA es 8.9 indicando un carácter básico y 2.7 para CAAF indicando un carácter ácido, lo cual concuerda con la cantidad de sitios activos presente en cada uno de estos materiales.

El cálculo de la carga superficial se describe a continuación: A un determinado valor de pH se lee el valor del volumen correspondiente a la solución del blanco (V_B) y a la solución del adsorbente (V_A). Posteriormente se calculó la carga superficial a partir de la ecuación (2.9). El cálculo de la carga superficial se ilustra con datos que corresponden a CAVA.

$$\text{pH}=2 \quad m=0.02\text{g} \quad V_A=0.001\text{L} \quad V_B=0.002\text{L} \quad C_N=0.100\text{mol/L}$$

$$C_S = \frac{\left(0.100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) (-0.0022 \text{ L} - (-0.005) \text{ L}) \left(96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}\right)}{0.02 \text{ g}} = 1350.79 \text{ C/g}$$

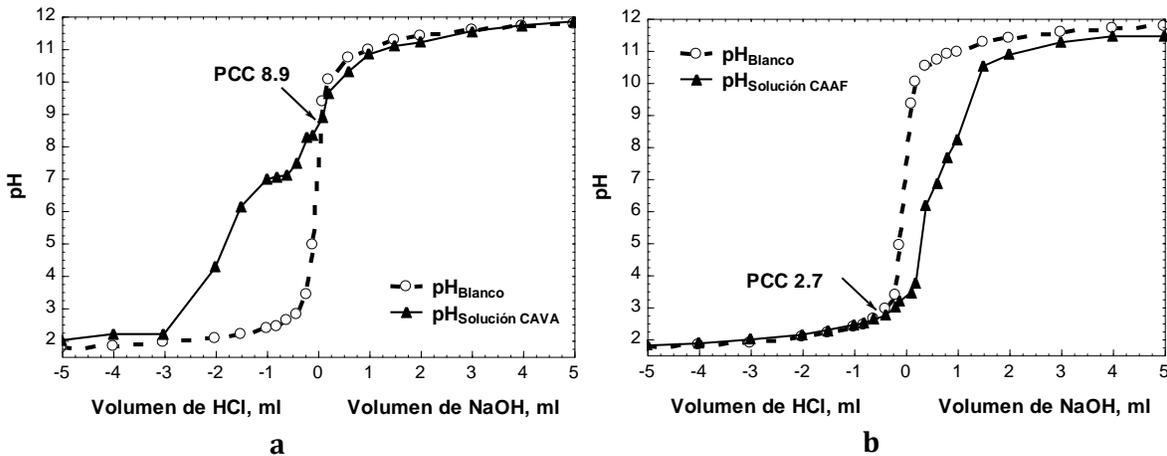


Figura 2.9 Curvas de titulación potenciométricas. a) CAVA y b) CAAF.

En la Figura 2.10, se observa que CAAF presenta una mayor densidad de carga negativa con respecto a CAVA, este comportamiento se debe a que CAVA posee una mayor cantidad de sitios básicos en comparación con CAAF.

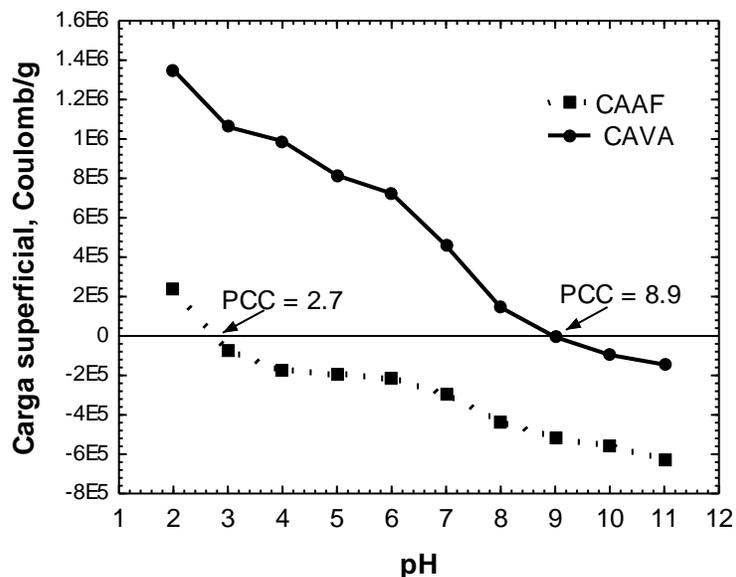


Figura 2.10 Distribución de carga superficial

Rangel y Streat, (2002), enunciaron que el PCC disminuirá conforme se incremente el grado de modificación debido a la introducción de sitios ácidos como son los grupos carboxílicos, fenólicos, carbonilos y lactónicos. La adsorción de los iones depende fuertemente de la química de la superficie del material. La superficie estará cargada positivamente a valores de $\text{pH} < \text{PCC}$ mientras que a valores de $\text{pH} > \text{PCC}$ la superficie del material es más negativa debido a la disociación de los grupos oxigenados en los sitios ácidos; por lo tanto, la superficie del material tiene la habilidad de atraer e intercambiar los cationes en solución.

Torres-Peréz y soria-Serna, (2015), obtuvieron un PCC de 8.98 de un carbón activado con vapor de agua procedente de la cascara de la nuez pecanera, casi igual al que se obtuvo para CAVA en este trabajo (PCC 8.9), lo cual es indicativo del comportamiento básico de los materiales carbonosos preparados a partir de cáscara de nuez pecana y activados con vapor de agua. Por otra parte, el valor obtenido de PCC por Kumar y Mohan, (2017) para un carbón activado con ácido fosfórico proveniente de la cáscara de nuez pecana fue igual al encontrado en este trabajo (PCC 2.7).

2.4 CONCLUSIONES DE CAPÍTULO

Las propiedades de textura de los carbones activados con vapor de agua y ácido fosfórico, tales como área específica, diámetro promedio de poros y volumen de poros, revelaron que el área específica de CAVA fue de 327.47 m²/g, mientras que para CAAF fue 1123.56 m²/g. El volumen de poros para CAVA y CAAF fue de 0.21 y 0.62 cm³/g, mientras que el diámetro promedio de poros fue de 2.3 y 2.2 nm para CAVA y CAAF, respectivamente. De acuerdo a los valores obtenidos, se puede notar que existe una gran cantidad de poros en los carbones activados y que estos materiales son microporosos de acuerdo a la isoterma de adsorción del N₂, la cual fue de tipo I.

El análisis MEB indicó que la morfología en la cáscara de nuez pecana natural cambió drásticamente al ser activada con vapor de agua y ácido fosfórico, ya que en ambos carbones se muestra una estructura heterogénea, en la cual es evidente la porosidad del mismo. También se observó que la morfología del carbón cambia según el tipo de activación.

El punto de carga cero fue de 8.9 para CAVA lo cual indica que hay presencia de sitios de carácter básico y 2.7 para CAAF por lo que éste es un carbón de carácter ácido. Estos resultados se corroboraron con la cantidad de sitios ácidos (CAVA 1.2 meq/L; CAAF 4.8 meq/L) y básicos (CAVA 4.9 meq/L; CAAF 3.0 meq/L) presentes en cada carbón.

El análisis de TGA, mediante la descomposición CAVA y CAAF a diferentes rangos de temperatura, reveló que CAAF es un carbón hidrófilo. El contenido de cenizas fue una propiedad que resaltó de la cáscara de nuez como buen precursor para la producción de carbonos activado.

3. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE DICLOFENACO EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE CAVA Y CAAF.

3.1 INTRODUCCIÓN

Los medicamentos son considerados como los principales contaminantes emergentes derivados de las actividades urbanas, los patrones de uso están guiados por la conducta de la sociedad y de las personas en su contacto con los fármacos (Arrubla, 2016). Estos productos farmacéuticos son ampliamente utilizados para el cuidado y tratamiento médico de seres humanos y animales; sin embargo, está bien documentado que los fármacos no son totalmente metabolizados (Moral, 2014). Los medicamentos están diseñados para tener una ruta y una acción específica tanto en los seres humanos como en los animales, pero poseen también efectos secundarios indeseables. Una vez que estos productos llegan al medio ambiente pudieran afectar a los animales con similares órganos, tejidos, células o biomoléculas. Entre los diversos compuestos farmacéuticos que se han detectado en aguas residuales destacan los anti-inflamatorios no esteroideos (AINEs) tales como el ibuprofeno, diclofenaco, naproxeno y el ácido acetilsalicílico, que son productos ampliamente usados a nivel mundial, ejercen un efecto inhibitor (crecimiento, movilidad) sobre determinadas funciones en vertebrados e invertebrados (Quesada et al., 2009).

Los antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) son medicamentos muy ampliamente prescritos y vendidos sin receta médica. Estos antiinflamatorios se han detectado en aguas residuales; por ejemplo, el acetaminofén se ha encontrado en concentraciones hasta de 211 ng/L (Santos et al., 2013), famotidina de 94 ng/L (Lin et al., 2008), ibuprofeno de 300 ng/L (Lin et al., 2009) y diclofenaco de 60-1900 ng/L (Gómez et al., 2007). Existe evidencia de que algunos AINEs no se eliminan completamente durante la producción de agua potable y, por tanto, se han identificado en agua potable a nivel ng/L (Rodil et al., 2012; Kim et al., 2007; Petrovic y Barceló, 2007; Reemtsma y Jekel, 2006; Drewes et al., 2002).

Maldonado, (2016), llevó a cabo la remoción de 17 β -estradiol sobre zeolitas modificadas con hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) en un medio acuoso. A la zeolita se le dió un acondicionamiento con cloruro de sodio y posteriormente se modificó con una solución de HDTMA a concentraciones de 25 y 50 (mmol/L). En donde se demostró que los resultados experimentales de la cinética se ajustaron al modelo de pseudo primer orden (Lagergren); obteniéndose un valor en el equilibrio (q) de 0.813 mg/g y una constante de velocidad de Lagergren (k_1) 4.008 (m^{-1}). A su vez para la zeolita modificada con HDTMA a concentraciones de 50 mmol/L se obtuvo un residual de 0.267 con coeficientes para la cantidad de adsorbato en el equilibrio (q) 0.830 (mg/g) y una constante de velocidad de Lagergren 3.877 (m^{-1}) a condiciones de 25°C y 100 rpm, evidenciando que la modificación en la zeolita produce un efecto significativo en la adsorción del fármaco en medios acuosos; por lo que su uso es altamente recomendable. En las isotermas los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir. Bui y Choi, (2010), investigaron la adsorción de cuatro farmacéuticos (carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno y ketoprofeno) sobre una sílice porosa a diferente fuerza iónica. En este estudio se removieron carbamazepina e ibuprofeno en aproximadamente 50%, 45% ketoprofeno y 23% de diclofenaco. Los resultados evidenciaron que el incremento de la fuerza iónica produce un aumento en la capacidad de adsorción del ketoprofeno, pero disminuye su capacidad para adsorber carbamazepina. Este aumento se atribuye a una disminución de los potenciales superficiales; las moléculas de ketoprofeno más cargadas negativamente podrían adsorberse a la superficie debido a la reducción de la repulsión del anión. La disminución de adsorción de carbamazepina, se debe tanto a su menor solubilidad como a la mayor ionización de las superficies de sílice. La baja solubilidad de la carbamazepina puede favorecer la agregación entre las moléculas de carbamazepina a través de interacciones hidrofóbicas, lo que potencialmente hace que la carbamazepina sea difícil de acceder y adsorber en los poros de sílice. Además, la mayor ionización de las superficies de sílice implica que permanece un número menor de silanoles, que son presumiblemente responsables de la adsorción de carbamazepina. También, encontraron que la presencia de cationes trivalentes incrementa drásticamente el porcentaje de remoción en 17.6, 13.3 y 18.6% para diclofenaco, ibuprofeno y

ketoprofeno, respectivamente, debido a la formación de complejos. Por otro lado, estos autores observaron que la presencia de materia orgánica disminuye la capacidad de adsorción de la sílica debido a la competencia por los sitios de adsorción.

Varios materiales lignocelulósicos se han empleado para remover farmacéuticos. El bagazo de uva Isabel se ha aplicado para adsorber DCF en solución acuosa (Antunes et al., 2012). En base a los resultados se encontró que el bagazo tiene estructura macroporosa y un área específica bastante baja ($\sim 2\text{m}^2/\text{g}$). El bagazo presentó porcentajes de remoción de diclofenaco sódico que variaron entre 16.4 y 22.8%.

En el (2016), Tiago et al., investigaron la adsorción de diclofenaco sobre una órgano-arcilla natural y una preparada con surfactante. Los resultados revelaron que la órgano-arcilla natural muestra una buena afinidad por el diclofenaco que se incrementa a medida que la temperatura está por debajo de 35°C y para un pH por encima de 4.5, por lo que la capacidad máxima fue de 2.4e^{-4} mol/g, mientras que la naturaleza química del surfactante juega un papel menor. Los parámetros termodinámicos positivos (ΔG° , ΔH° y ΔS°) derivados del procedimiento de ajuste indican la fuerte interacción electrostática con cationes orgánicos adsorbidos dentro del espacio de la capa intermedia de la órgano-arcilla para la adsorción de diclofenaco. Soumaya y Abdeslam en ese mismo año, realizaron la adsorción de diclofenaco sobre carbón activado proveniente del hueso de aceituna. El equilibrio se alcanzó a pH 2 con una capacidad máxima de adsorción de 8.7 mg/g para una concentración inicial de 60 mg/L. La cinética de adsorción de diclofenaco sobre este material fue de pseudo-segundo orden. Biswa et al., (2016), también determinaron la adsorción de diclofenaco sobre dos carbones activados (uno comercial (CAC) y un oxidado (CAO)), determinaron que el CAO adsorbió 300 mg/g, lo cual es aproximadamente 6 veces más que el carbón comercial ($q=60$ mg/g), este comportamiento lo atribuyeron a la presencia de grupos ácidos funcionales de la superficie, que se crearon tras la oxidación.

Moral, (2015), encontró que la capacidad de adsorción de diclofenaco sobre CA-400 aumentaba al incrementar la temperatura pero disminuía al incrementar el pH de 6 a

11, obteniendo una capacidad de adsorción máxima de 451.56 mg/g en condiciones óptimas (T 40°C y pH 6).

3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.2.1 Adsorbente y reactivos

Los adsorbentes y reactivos utilizados fueron descritos en la sección 2.2.1 y 2.2.2 de esta tesis. Cabe mencionar que cuando se indica CAG, se refiere a CAVA y CAAF como carbones activados granulares.

3.2.2 Determinación de la concentración de DCF en solución acuosa

La determinación de la concentración del fármaco diclofenaco en solución acuosa se realizó por un método espectrofotométrico UV-Visible usando un espectrofotómetro marca VARIAN, modelo Cary 50Probe. En esta técnica se evalúa la cantidad de energía absorbida a una longitud de onda específica que es proporcional a la concentración del fármaco. El procedimiento para la determinación de la concentración se describe a continuación. Primero, se efectuó un barrido en un intervalo de longitud de onda de 200 a 550 nm para determinar las longitudes de onda, a las cuales ocurre la máxima absorbancia. La absorbancia de DCF se determinó una longitud de onda de 275 nm para un intervalo de pH 7-10. La cuantificación de la concentración de un fármaco en una muestra se realizó con curvas de calibración que se prepararon con 5 soluciones de diferentes concentraciones conocidas y posteriormente se midió la absorbancia de la solución estándar a la máxima longitud de onda del fármaco. Los datos de las curvas de calibración se ajustaron con la siguiente ecuación:

$$C_{\text{Fármaco}} = \text{Abs} \times k + b \quad (3.1)$$

Donde:

$C_{\text{Fármaco}}$ = Concentración del fármaco en solución acuosa, mg/L.

Abs = Absorbancia de la muestra.

k = Constante de ajuste, mg/L.

b = Constante de ajuste, mg/L.

La concentración del fármaco se determinó midiendo su absorbancia en el espectrofotómetro UV-Visible y calculando su concentración con la ecuación 3.1.

3.2.3 Método para la obtención de los datos experimentales del equilibrio de adsorción de diclofenaco en solución acuosa.

Los experimentos de adsorción fueron llevados a cabo en un adsorbedor de lote que se encuentra ilustrado en la Figura 3.1. Éste consistió en un baño de acrílico con agua que contenía tubos de centrífuga (3) de 50 mL en donde se almacenó la solución de DCF a diferentes concentraciones junto con el material adsorbente (CAVA o CAAF, según sea el caso) (4). Los tubos fueron colocados en una gradilla y se sumergieron parcialmente en el baño de acrílico a temperatura constante (1). Para lograr que la temperatura se mantuviera constante se colocó un recirculador (2) en el recipiente de acrílico. Dos veces al día, la gradilla con los tubos de centrífuga fue retirada del baño termostático para ajustar el pH de la solución con NaOH y HCl 0.1 N y después de esto se colocaron en un agitador orbital durante 2 horas con la finalidad de mezclar la solución del adsorbedor.

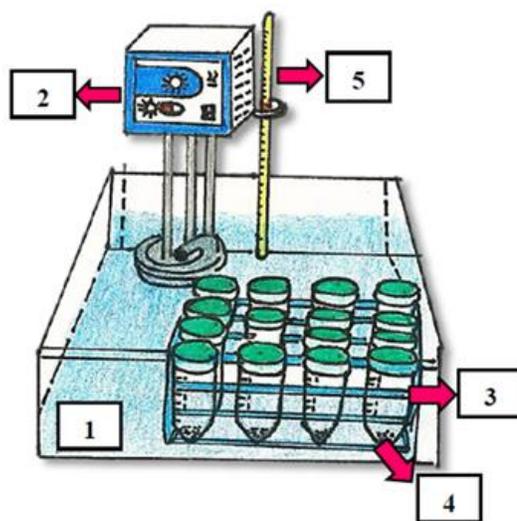


Figura 3.1 Adsorbedor de lote.

Fuente: Moral, (2014)

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción para CAVA y CAAF se obtuvieron en matraces volumétricos de 50 mL, se prepararon soluciones de concentraciones conocidas de diclofenaco con un rango de concentración de 100 a 1000 mg/L, partiendo de una solución patrón de 1000 mg/L. Todos los matraces se aforaron con agua desionizada. Una vez preparadas las soluciones, se tomó una alícuota la cual corresponde a la concentración inicial de la solución. Posteriormente, en un tubo de 50mL se vaciaron 20 mL de solución de diclofenaco y se le agregaron 0.05 g del material adsorbente. Luego a la solución del adsorbedor de lote se le ajustó a un pH deseado durante 7 días agregando gotas de soluciones de HCl y NaOH 0.1 N, según corresponda. La medición de este pH se realizó diariamente. Posteriormente, el adsorbedor de lote se introdujo en un baño de acrílico con agua a temperatura constante. Una vez que los experimentos alcanzaron el equilibrio, se tomó una muestra de cada adsorbedor de lote y se analizó en el espectrofotómetro UV-Vis.

La masa del fármaco adsorbido sobre el material adsorbente se calculó por medio de un balance de masa que se representa matemáticamente de la forma siguiente:

$$q = \frac{V}{m}(C_0 - C_e) \quad (3.2)$$

Dónde:

- C_0 = Concentración inicial del fármaco, mg/L.
- C_e = Concentración del fármaco en el equilibrio, mg/L.
- m = Masa del adsorbente, g.
- q = Masa del fármaco adsorbido por unidad de masa del adsorbente, mg/g.
- V = Volumen de la solución del metal en el adsorbedor, L.

3.2.4 Reversibilidad de la adsorción de DCF sobre CAVA y CAAF.

Los datos experimentales de la desorción de DCF se obtuvieron efectuando un experimento de adsorción como se describió en la sección 3.2.3 y una vez alcanzado el equilibrio se procedió a efectuar la desorción. El procedimiento que se llevó a cabo fue el siguiente: Una vez obtenido el experimento adsorción, la solución con el diclofenaco

se removió del adsorbedor utilizando una pipeta para evitar la pérdida de carbón. Luego este adsorbente se lavó varias veces dentro del adsorbedor de lote con una solución de pH igual al del experimento de adsorción. Esto se realizó con la finalidad de remover el exceso de la solución del metal remanente en el adsorbente. Una vez efectuado el lavado se añadieron 20 mL de una solución (libre del fármaco) a un pH conocido, mientras que el pH de la solución fue ajustado todos los días con soluciones 0.1 N de NaOH y HCl. Posterior a esto, el adsorbedor de lote se puso en agitación y se colocó en un baño de acrílico con agua a temperatura constante y se esperaron 7 días para que ocurriera el equilibrio. La masa del diclofenaco que no se desorbió se calculó a partir del balance de masa siguiente:

$$q_d = \frac{q_0 m - V_F C_F}{m} \quad (3.3)$$

Donde:

q_0 = Masa del DCF adsorbido sobre el adsorbente al inicio de la desorción, mg/g.

q_d = Masa del DCF adsorbido sobre el adsorbente después de la desorción, mg/g.

m = Masa del adsorbente, g.

V_F = Volumen de la solución, L.

C_F = Concentración del DCF en el equilibrio de la desorción.

3.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

3.3.1 Equilibrio de adsorción de Diclofenaco sobre carbón activado.

La cantidad de DCF en solución acuosa adsorbida sobre CAVA y CAAF se calculó empleando la ecuación (3.2). El cálculo para obtener la concentración adsorbida en el equilibrio se ejemplifica utilizando un dato del experimento de adsorción de diclofenaco sobre CAVA.

$$V = 0.0200 \text{ L}$$

$$C_0 = 400.86 \text{ mg/L}$$

$$C_e = 336.25 \text{ mg/L}$$

$$m = 0.0499 \text{ g}$$

Sustituyendo estos datos en la ecuación (3.2) se obtiene lo siguiente:

$$q = \frac{0.0200 \text{ L}}{0.0499 \text{ g}} \left(400.86 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 336.25 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = 25.89 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

Una vez obtenidos los valores de la concentración en el equilibrio (C_e) y la capacidad de adsorción (q), es necesario ajustar esos datos a un modelo de isoterma de adsorción como Freundlich o Langmuir, esto para ver a cuál modelo se ajustan los datos experimentales.

Para saber a cuál modelo se le atribuyen los datos obtenidos de q y C_e , se debe evaluar el porcentaje de desviación promedio de cada isoterma. El mayor número de casos con menor porcentaje de desviación promedio, se utilizará para representar los datos experimentales; para obtenerlo, se utilizó la ecuación siguiente:

$$\%D = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{pred}}}{q_{\text{exp}}} \right| \right) \times 100\% \quad (3.4)$$

Donde:

$\%D$ = Porcentaje de desviación promedio

N = Número de datos experimentales de la isoterma de adsorción

q_{exp} = Cantidad del fármaco adsorbido determinada experimental, mg/L

q_{pred} = Cantidad del fármaco adsorbido que se predice con la isoterma de adsorción, mg/L

Los parámetros de los modelos de las isotermas de adsorción se obtuvieron ajustando los modelos a los datos experimentales por un método de optimización, el cual se fundamentó en el algoritmo de Rosenbrock Pattern Search, usando como software STATISTICA 7. La función de mínimos cuadrados siguiente se utilizó como función objetivo:

$$\text{Mínimo} = \sum (q_{\text{exp}} - q_{\text{pred}})^2 \quad (3.5)$$

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de diclofenaco sobre CAVA y CAAF se realizaron a diversas condiciones experimentales de pH, fuerza iónica y temperatura.

Los parámetros de las isothermas, así como los porcentajes de desviación promedio de los modelos de isothermas de adsorción se muestran en las Tablas 3.1-3.7.

Tabla 3.1 Valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir Y Freundlich para la adsorción de DCF en solución acuosa sobre CAVA a diferente pH.

pH	Freundlich			Langmuir		
	k ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	n	%D	q_m (mg/g)	k (L/mg)	%D
7	0.22	1.18	30.69	120.68	0.001	27.03
8	5.89	4.89	6.33	23.88	0.018	10.58
9	5.53	3.71	10.33	34.21	0.014	13.67
10	1.23	2.02	18.09	45.85	0.002	24.72

Tabla 3.2 Valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir Y Freundlich para la adsorción de DCF en solución acuosa sobre CAAF a diferente pH.

pH	Freundlich			Langmuir		
	k ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	n	%D	q_m (mg/g)	k (L/mg)	%D
7	36.19	3.07	17.19	257.47	0.025	20.69
8	38.55	3.37	14.93	222.78	0.041	13.98
9	180.56	0.05	4.18	46.55	4.530	23.94
10	0.45	1.00	1.79	113.01	17.72	10.89

Tabla 3.3 Valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de DCF sobre CAVA a diferente temperatura.

Temperatura (°C)	Freundlich			Langmuir		
	k ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	n	%D	q_m (mg/g)	k (L/mg)	%D
15	9.29	4.74	6.96	39.45	0.017	2.17
25	3.22	2.48	9.80	57.45	0.005	16.5
35	13.54	5.14	11.63	46.46	0.049	16.07

Tabla 3.4 Valores de los parámetros de las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de DCF sobre CAAF a diferente temperatura.

Temperatura (°C)	Freundlich			Langmuir		
	k (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	n	%D	q _m (mg/g)	k (L/mg)	%D
15	27.68	3.38	16.59	174.80	0.028	9.66
25	36.19	3.07	17.19	257.47	0.025	20.69
35	50.94	3.62	16.08	219.74	0.128	23.11

Tabla 3.5 Valores de los parámetros de las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de DCF sobre CAVA a diferente fuerza iónica.

Fuerza iónica (N)	Freundlich			Langmuir		
	k (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	n	%D	q _m (mg/g)	k (L/mg)	%D
0.001	2.67	2.83	12.96	31.82	0.007	12.43
0.01	0.22	1.18	30.69	120.68	0.001	27.03
0.05	1.28	1.85	12.17	70.00	0.002	16.92

Tabla 3.6 Valores de los parámetros de las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para la adsorción de DCF sobre CAAF a diferente fuerza iónica.

Fuerza iónica (N)	Freundlich			Langmuir		
	k (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	n	%D	q _m (mg/g)	k (L/mg)	%D
0.001	43.97	3.72	19.29	206.27	0.067	12.19
0.01	36.19	3.07	17.19	257.47	0.025	20.69
0.05	54.49	3.38	45.53	272.49	0.058	23.78

El modelo de isoterma que mejor ajustó los datos experimentales fue el modelo de Freundlich para CAVA y Langmuir para CAAF. Dichos modelos presentaron el mejor ajuste para la mayoría de las condiciones de las isotermas para cada carbón.

3.3.2 Efecto del pH sobre la capacidad del CA para adsorber DCF

El pH de la solución es uno de los factores más importantes en el equilibrio de adsorción, ya que modifica la carga superficial del adsorbente y la especiación de los compuestos en solución. Lo anterior, provoca el establecimiento de interacciones electrostáticas atractivas o repulsivas entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente (Moral et al., 2015; Kyung-Ryeol et al., 2004; Hanzlik et al., 2004).

El efecto de pH se estudió determinando la isoterma de adsorción de diclofenaco sobre CAVA y CAAF a pH de la solución de 7, 8, 9 y 10, los resultados se muestran en la Figura 3.2 y 3.3. No se realizaron experimentos de adsorción a pH menor de 6 ya que en estas condiciones el diclofenaco comienza a precipitarse (Moral, 2014).

En las Figuras 3.2 y 3.3 se muestra la capacidad de adsorción del CAG para adsorber DCF frente al pH, observándose una fuerte reducción de la capacidad de adsorción al aumentar el pH del medio. Parece que las interacciones electrostáticas entre el adsorbato y los grupos superficiales en la estructura del carbón no justifican del todo la disminución de la capacidad de adsorción. Como es sabido, el pH afecta las propiedades superficiales de adsorbato y adsorbente, tales como: la carga de la superficie del material, el grado de ionización y especiación de los fármacos, por lo que, en este caso, otros mecanismos están interfiriendo en el proceso de adsorción.

En la Figura 3.2 se puede ver el efecto del pH en la adsorción de DCF sobre CAVA, y se aprecia que la capacidad de adsorción es levemente dependiente del pH de la solución en un intervalo de 8-10, esto se debe a que el pH_{PCC} del carbón es de 8.9 y en este intervalo de pH la carga superficial de CAVA es casi neutra para pH 8-9 y negativa para pH 10, dado que en estas condiciones no ocurren interacciones electrostáticas entre la molécula del DCF y la superficie del CA, la capacidad de adsorción del material permanece casi constante. Por consiguiente, las principales interacciones presentes en este intervalo de pH son las interacciones dispersivas π - π .

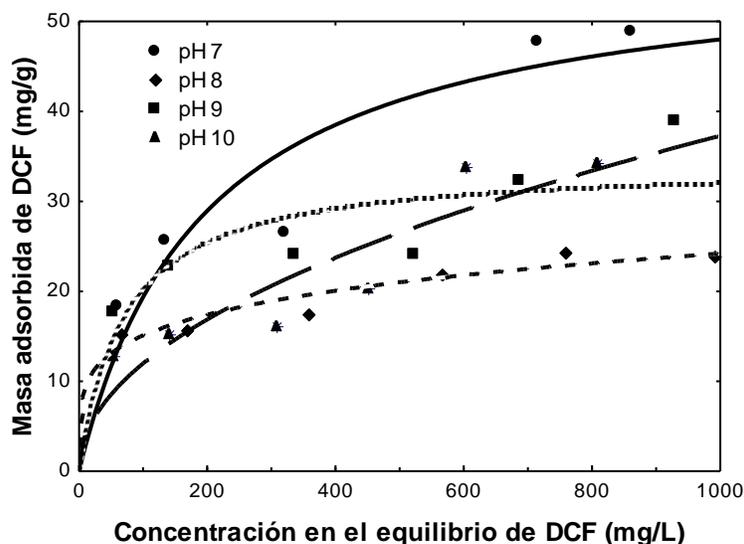


Figura 3.2 Efecto de pH en la isoterma de adsorción de DCF sobre CAVA a 25°C. Las líneas representan el modelo de Freundlich.

Por otra parte, a pH 7 se observa que la capacidad para adsorber DCF se incrementó drásticamente comparado con la adsorción a pH 8, 9 y 10. Este comportamiento se puede explicar considerando el diagrama de especiación del DCF (Figura 1.3), el cual evidencia que a pH de 7 la molécula se encuentra como anión y la superficie de CAVA se encuentra cargada positivamente, por lo que el DCF se ve atraído hacia los grupos positivos que se encuentran en la superficie del carbón, lo que indica que el mecanismo predominante son las interacciones electrostáticas.

La influencia del pH sobre la capacidad de CAAF para adsorber DCF, se muestra en la Figura 3.3 y se ilustra que la capacidad de adsorción es afectada ligeramente por el pH de la solución en el intervalo de pH de 7 a 10. Los resultados revelan que la capacidad de adsorción disminuyó ligeramente aumentando el pH en el siguiente orden: pH 7 > pH 8 > pH 9 > pH 10. Esta tendencia se explica teniendo en cuenta que la molécula de DCF se encuentra cargada negativamente en este intervalo de pH ($pK_a=4.2$), mientras que la superficie del carbón activado se encuentra cargada negativamente ($pH > pH_{PCC} 2.7$), propiciando repulsión electrostática entre la superficie del CAAF y la molécula de DCF, ocasionando una leve disminución de la capacidad de adsorción. En virtud de que la disminución de la capacidad de adsorción es leve, entonces la contribución de las

interacciones electrostáticas al mecanismo de adsorción del DCF es marginal. Esto implica que el mecanismo de adsorción de DCF sobre CAAF sea controlado por las interacciones π - π entre los anillos aromáticos de los planos grafénicos del carbón activado y los anillos aromáticos del DCF, Por lo tanto, en este intervalo de pH la adsorción de DCF no es influenciada por interacciones electrostáticas.

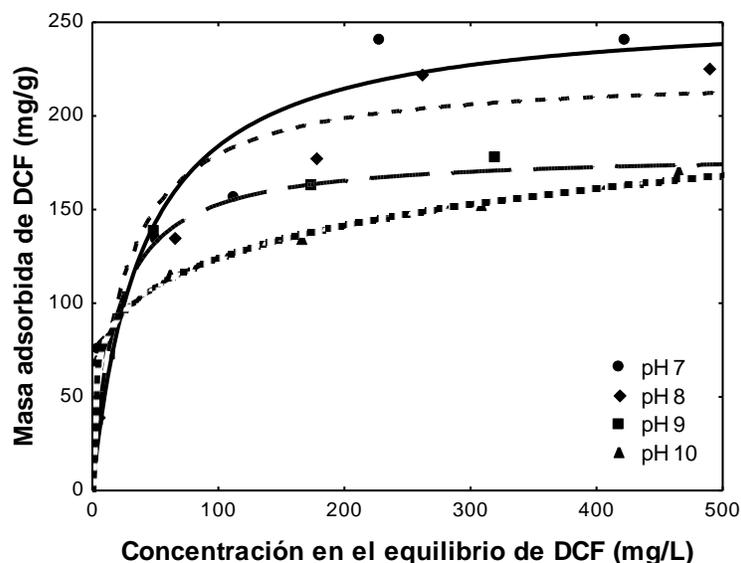


Figura 3.3 Efecto de pH en la isoterma de adsorción de DCF sobre CAAF a 25°C. Las líneas representan el modelo de Freundlich.

En general, la disminución del pH en la adsorción de DCF sobre CAVA y CAAF provoca un incremento en la capacidad de adsorción. Este hallazgo es consistente con los estudios sobre adsorción de contaminantes de carácter ácido tales como el ácido clofibrico, diclofenaco, ibuprofeno y ketoprofeno sobre adsorbentes poliméricos o carbón activado (Dai et al., 2012 y Baccar et al., 2012). Otros autores tal como Moral et al., (2015), encontraron un comportamiento similar en la adsorción de metronidazol y Ronidazol sobre carbón activado comercial, en donde obtuvieron capacidades máximas de adsorción de 1.7 y 1.5 mmol/L, respectivamente. Álvarez (2014), determinó que la adsorción de DCF sobre carbón activado comercial a pH mayores del punto isoeléctrico (pH 5) primordialmente se lleva a cabo por interacciones π - π .

3.3.2.1 Adsorción de DCF en carbón activado sin control de pH

La adsorción de diclofenaco se realiza en dos condiciones de pH de la solución: en la primera el pH varía en el transcurso del proceso a medida que el diclofenaco se adsorbe y en la segunda el pH se mantiene fijo durante la adsorción.

Cuando no se realiza un control en el pH de la solución (tal y como se ilustra en la Figura 3.4), en la adsorción de diclofenaco sobre CAVA partiendo de pH 7, el pH alcanza un valor máximo de 9.26, es decir, que aumenta 2.28 unidades de pH, haciendo la solución básica y para CAAF existe un decremento de 2.31 unidades de pH llegando a un pH máximo de 4.61. La cantidad de masa adsorbida a estos valores de pH fueron de 30.37 para CAVA y 173.91 mg/g para CAAF, en ambos casos la masa adsorbida es menor que cuando se realiza un ajuste de pH (CAVA: 58.56 y CAAF: 240.83 mg/g), probablemente se deba a que el mecanismo que predomina son las interacciones π - π , ya que la concentración de iones hidronio o radicales OH^- en solución no es lo suficientemente alta para que el mecanismo que predomine sea el intercambio iónico o las interacciones electrostáticas, lo que corrobora lo mencionado anteriormente en la sección 3.3.2.

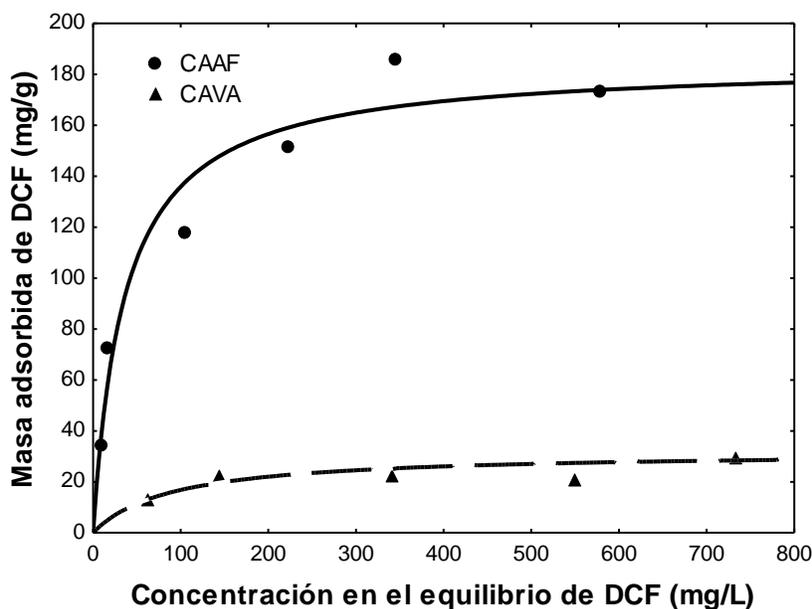


Figura 3.4 Isoterma de adsorción de CAVA Y CAAF sin control de pH a 25°C. Las líneas representan el modelo de Langmuir.

3.3.3 Efecto del tipo de material sobre la adsorción de DCF.

La síntesis de carbones activados a partir de materiales lignocelulósicos es una alternativa sumamente rentable, debido al bajo costo de estos materiales. Dicha activación puede ser física o química, lo cual le aporta al carbón características únicas como: área específica, porosidad, selectividad, capacidad de regeneración, etc. Por lo que, la capacidad de adsorción de algún compuesto depende del precursor y del tipo de síntesis que se realice (Mojaca et al., 2012).

Los experimentos siguientes se realizaron al valor de pH que maximiza la capacidad de adsorción (pH 7). En la Figura 3.5 se puede observar que existe una diferencia entre las capacidades de adsorción de los 2 tipos de carbones activados de cáscara de nuez pecana. El carbón activado que presentó una mejor capacidad de adsorción fue el carbón activado con ácido fosfórico (CAAF), consecuentemente el carbón activado con vapor de agua (CAVA). De manera que las máximas capacidades de adsorción para cada material fueron de: 240.83 y 58.56 mg/g a una concentración en el equilibrio de 1,000ppm para CAAF y CAVA, respectivamente.

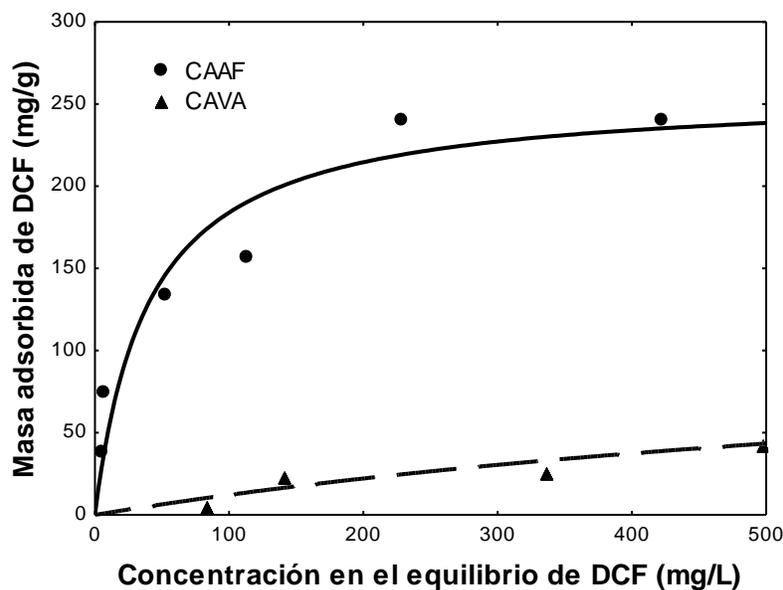


Figura 3.5. Isoterma de adsorción de DCF sobre CAVA y CAAF a pH 7 y 25°C. Las líneas representan el modelo de Freundlich.

La capacidad de adsorción resulta ser 4.1 veces mayor para CAAF que para CAVA, lo que es atribuible principalmente a dos funciones importantes durante la activación del carbón con ácido fosfórico: la promoción de la descomposición pirolítica del material original y la formación de la estructura reticulada, es decir, la obtención de planos grafénicos más ordenados. Por lo que, el DCF tiene mayor accesibilidad a los microporos del carbón (Kumar y mohan, 2017 y Budinova et al., 2006). Otros factores como: el menor tamaño de partícula de CAAF frente al carbón activado con vapor de agua (ya que CAAF es eminentemente microporoso en tanto que CAVA tiene menor microporosidad), y las diferencias en la estructura porosa, también influyen en la baja capacidad de adsorción de DCF sobre CAVA (adaptado de Mestanza, 2012). Cruz, (2013) menciona que también es probable que se incremente la cantidad del elemento adsorbido al aumentar la cantidad de sitios activos en la superficie de la partícula.

De Luna et al., (2017), estudiaron la capacidad de un carbón activado sintetizado a partir de la cáscara de vaina de cacao para adsorber DCF, determinaron que las condiciones óptimas para maximizar la eliminación de DCF fueron a pH 7, concentración inicial de 30 mg/L, 0.25 g de CAG y 15 min de tiempo de contacto, de tal manera que lograron remover 92.2% de DCF de la solución. Álvarez (2014), realizó la remoción de diclofenaco sobre materiales mesoporosos nanofibras y nanotubos de carbono, encontró una disminución muy significativa de la capacidad de adsorción comparado con la adsorción sobre el carbón comercial F-400, asociada a las propiedades texturales de estos materiales. Obteniendo capacidades máximas (Condiciones: T 30°C y Ci 10 mg/L) de 29 y 22 mg/g para nanotubos de carbono y nanofibras, respectivamente. Baccar (2013), estudió la adsorción de DCF sobre carbón activado con ácido fosfórico proveniente de la aceituna, determinó que la capacidad de adsorción disminuye conforme aumenta el pH de 3-10, obteniendo una máxima capacidad de adsorción de DCF sobre el carbón de 56.17 mg/g a 25°C.

3.3.4 Efecto de temperatura sobre la capacidad del CA para adsorber DCF.

Las interacciones entre el soluto en la solución y los sitios activos de la superficie dependen de la temperatura. Dependiendo del adsorbente y el soluto, la temperatura

puede favorecer, desfavorecer o no afectar el equilibrio de adsorción (Leyva-Ramos, 2007). El efecto de la temperatura en la adsorción de DCF sobre CAVA y CAAF se evaluó determinando las isotermas de adsorción a pH 7 y temperaturas de 15, 25 y 35 °C. A continuación en las Figuras 3.6 y 3.7 se ilustra la dependencia de la capacidad del carbón activado granular (CAG) para adsorber DCF con respecto de la temperatura.

En la Figura 3.6, se muestran las isotermas del estudio de efecto de temperatura en la solución para la adsorción de DCF sobre CAVA. Se observa que el incremento de la temperatura de 15 a 35°C, provoca un aumento de 1.7 veces la capacidad de adsorción, lo cual es una diferencia significativa; sin embargo, la capacidad de adsorción prácticamente es la misma a las temperaturas de 25 y 35°C, dado que solamente existe un incremento de 1.23 veces.

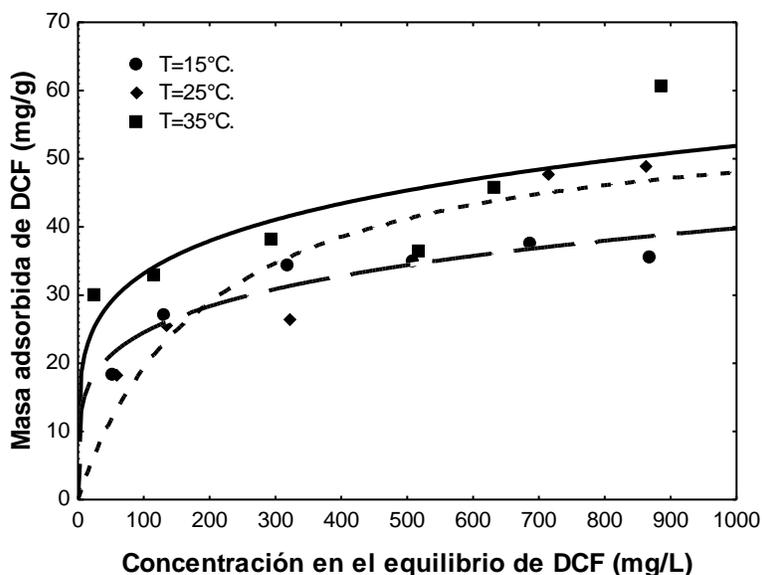


Figura 3.6 Efecto de la temperatura en la adsorción de DCF sobre CAVA a pH 7. Las líneas representan el modelo de Freundlich.

En las isotermas de adsorción de DCF sobre CAAF que se muestran en la Figura 3.7, ocurrió algo similar al caso anterior, en esta Figura se puede apreciar que existe un incremento de 1.54 veces en la capacidad de adsorción cuando la temperatura se eleva de 15 a 35°C para una concentración inicial de 1,000 mg/L, y en donde también aparece un ligero aumento de 1.12 veces en la capacidad de adsorción de la isoterma de 25 a

35°C. No obstante, a concentraciones por debajo de 200 mg/L no se alcanza apreciar el efecto de la temperatura debido a la dispersión de los datos.

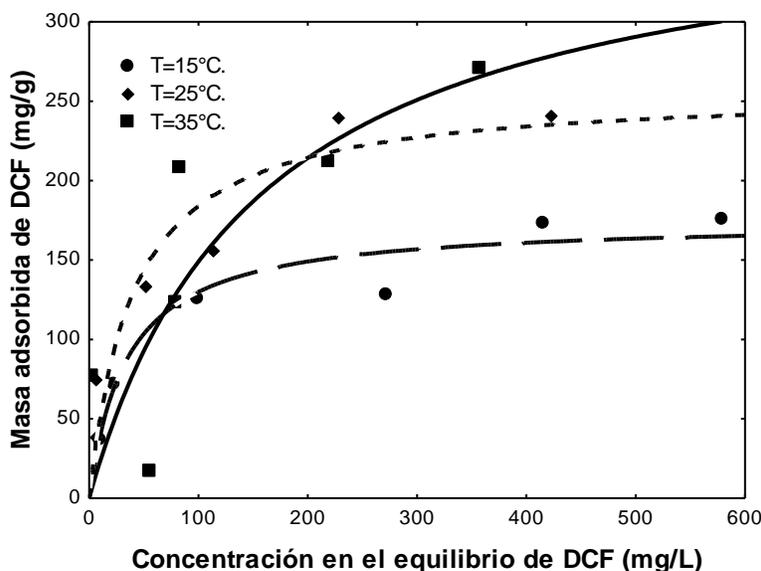


Figura 3.7 Efecto de la temperatura en la adsorción de DCF sobre CAAF a pH 7. Las líneas representan el modelo de Langmuir.

La isoterma de adsorción representa un equilibrio termodinámico entre el fármaco adsorbido y el fármaco en la solución, por lo tanto es dependiente de la temperatura.

El calor de adsorción de DCF sobre CAG se estimó usando los valores de la constante de equilibrio de la isoterma de Langmuir, K, y aplicando la ecuación siguiente:

$$(\Delta H_{\text{ads}}) = \frac{\ln \frac{K_2}{K_1}}{\frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (3.6)$$

Donde:

- (ΔH_{ads}) = Calor de adsorción, J/mol.
- R = Constante universal de los gases ideales, 8.314 J/mol K.
- K_1 = Constante de equilibrio de la isoterma de Langmuir relacionado con la entalpia de adsorción a las condiciones 1, L/mg
- K_2 = Constante de equilibrio de la isoterma de Langmuir relacionado con la entalpia de adsorción a las condiciones 2, L/mg

T_1 = Temperatura a las condiciones 1, K.

T_2 = Temperatura a las condiciones 2, K.

El valor obtenido de ΔH_{ads} fue igual a 38.35 KJ/mol para CAVA y 55.06 KJ/mol para CAAF, lo cual confirma la naturaleza endotérmica del proceso de adsorción de diclofenaco sobre estos dos materiales.

Shehdeh et al., (2016), estudiaron la influencia de la temperatura sobre un carbón activado físicamente. Obtuvieron que la máxima capacidad de adsorción de DCF sobre el CAG disminuye conforme la temperatura aumenta, lo cual atribuyeron al hecho de que al aumentar la temperatura la solubilidad en agua del DCF aumenta causando disminución en la fuerza de atracción. El calor de adsorción fue negativo denotando un proceso exotérmico. Por otro lado, Moral (2014), investigó la adsorción de DCF sobre CAG en donde al incrementar la temperatura de 25 a 40°C la adsorción de DCF aumentó 1.26 veces. El proceso fue endotérmico con un calor de adsorción de 11 KJ/mol.

3.3.5 Efecto de la fuerza iónica sobre la capacidad del carbón activado para adsorber DCF.

Para corroborar que la adsorción de DCF sobre CAVA a pH 7 se debe mayormente a las interacciones electrostáticas, se llevó a cabo el efecto de la fuerza iónica en el proceso de adsorción. Las concentraciones utilizadas de NaCl fueron 0.001, 0.01 y 0.05 M a temperatura de 25°C.

En la Figura 3.8 se presenta el efecto de la concentración de NaCl en las isotermas de adsorción de DCF sobre CAVA, en donde claramente se puede apreciar la dependencia del equilibrio de adsorción de DCF con respecto de la concentración de NaCl, ya que, la capacidad de CAVA para adsorber DCF aumenta drásticamente (aproximadamente 1.73 veces) cuando la concentración de NaCl se aumenta de 0.001 a 0.01 M. Esto implica que el mecanismo predominante son las interacciones electrostáticas, ya que a este pH el DCF se encuentra en forma de anión, mientras que la superficie del carbón está cargada positivamente.

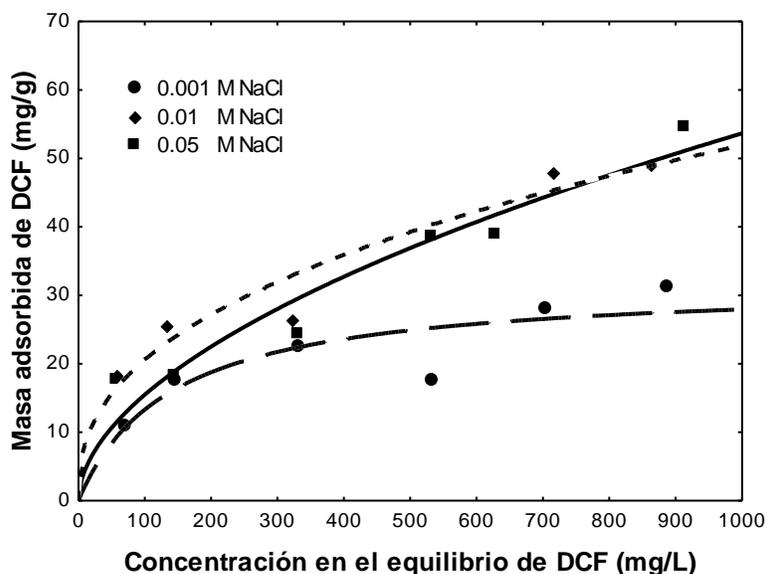


Figura 3.8 Efecto de la Fuerza de ionización en la adsorción de DCF sobre CAVA a pH 7 y 25°C. Las líneas representan el modelo de Freundlich.

Por otra parte, en el caso de la adsorción de DCF sobre CAAF a estas condiciones de pH y T, la superficie del CAG se encuentra cargada negativamente y el DCF según su diagrama de especiación también se encuentra en forma negativa. Por lo que, las interacciones electrostáticas es un mecanismo improbable.

El efecto de la fuerza de iónica en la adsorción de DCF sobre CAAF, se aprecia en la Figura 3.9, en donde se observa que la capacidad de CAAF para adsorber DCF se incrementa gradualmente aumentando la concentración de NaCl en la solución. La mejora en la capacidad de adsorción probablemente se deba a que los iones Na^+ se adsorben en la superficie negativa de CAAF balanceando la carga negativa, reduciendo la repulsión entre las moléculas de DCF con carga negativa y la superficie del CA, favoreciendo así la adsorción de DCF. Este efecto se conoce como apantallamiento, que según Radovic et al. (2000), la presencia de electrolitos en solución modifica la magnitud de las interacciones electrostáticas adsorbato-adsorbente debido a un efecto de apantallamiento. Además, se debe considerar que el diclofenaco utilizado es una sal de sodio (diclofenaco sódico), así la adición de iones Na^+ provoca la disminución de la solubilidad del diclofenaco en agua incrementando las interacciones hidrofóbicas entre el DCF y la superficie del CAG y aumentando la capacidad de adsorción.

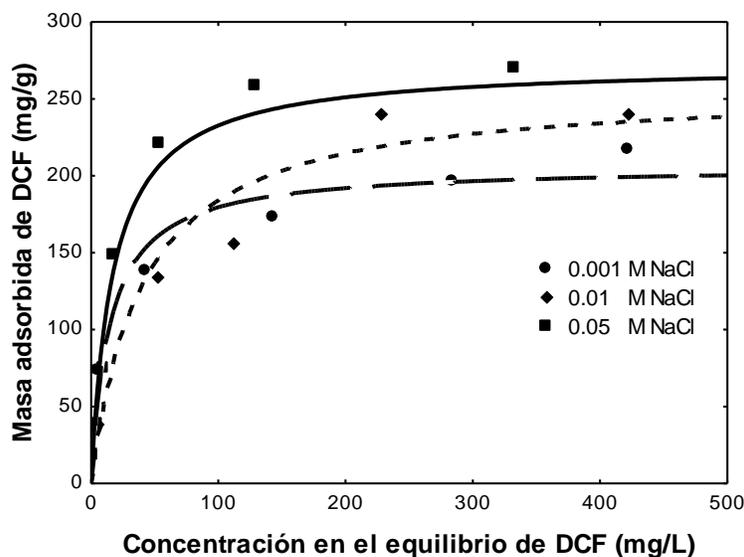


Figura 3.9 Efecto de la Fuerza de ionización en la adsorción de DCF sobre CAAF a pH 7 y 25°C. Las líneas representan el modelo de Langmuir.

3.3.6 Reversibilidad de la adsorción de DCF sobre CA

Con el fin de investigar la reversibilidad de la adsorción del DCF sobre CAVA y CAAF, se realizaron experimentos de desorción. Los experimentos de reversibilidad se llevaron a cabo realizando experimentos de adsorción a pH 7 y luego de desorción a diferente pH de la solución.

El proceso de adsorción-desorción para el DCF sobre CAVA y CAAF se ilustra de manera gráfica en la Figura 3.10 y 3.11, respectivamente. Al inicio de la adsorción, se contacta una masa (m) de CAG con un cierto volumen (V) de una solución de DCF de concentración inicial conocida (C_0) y pH 7. El punto A en la Figura 3.10 representa estas condiciones iniciales, $C = C_0$ y $q = 0$. Cuando el experimento de adsorción se deja en contacto el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio, C y q del experimento de adsorción se desplazarán por la línea de operación de adsorción representada por el segmento AB. Esta línea de operación corresponde al balance masa que se expresa con la ecuación siguiente:

$$q = \frac{V}{m} C_0 - \frac{V}{m} C \quad (3.7)$$

Donde C es la concentración del fármaco en la solución y q es la cantidad de fármaco adsorbido en cualquier instante. Esta ecuación es la misma que la ecuación 3.2, pero antes de que se alcance el equilibrio. La pendiente de la línea de adsorción es $-V/m$ y cuando se alcanza el equilibrio de adsorción entonces $q = q_e$ y $C = C_e$. Las condiciones de equilibrio se representan por el punto B, y las coordenadas son $C_e = 336.25$ mg/L y $q_e = 25.89$ mg/g. Una vez que se alcanza el equilibrio de adsorción, se inicia la etapa de desorción retirando las partículas de CAG saturadas con DCF de la solución de DCF, y contactándolas con un volumen de una solución sin DFC, $C = 0$. La línea de operación de la desorción se obtiene realizando un balance de masa que se representa con la ecuación siguiente:

$$q = q_0 - \frac{V}{m} C \quad (3.8)$$

Donde:

q es la cantidad de fármaco que permaneció adsorbido en la desorción y q_0 es la cantidad de fármaco que se había adsorbido sobre el CAG al inicio de la desorción, mg/g.

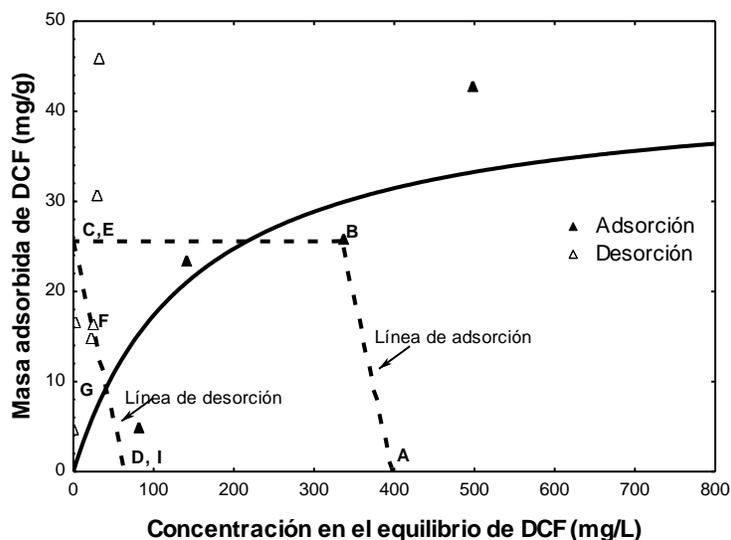


Figura 3.10 *Isotermas de adsorción y desorción de DCF presente en solución acuosa sobre CAVA a pH 7 y 25°C.*

El punto de inicio de la etapa de desorción se representa con la letra C en la Figura 3.10 y sus coordenadas son $C = 0$ mg/L y $q_0 = 25.89$ mg/g. En virtud de que m y V para el

experimento de desorción son las mismas que para el experimento de adsorción, entonces la pendiente de la línea de operación de desorción es igual a la pendiente de la línea de operación de adsorción. Esto significa que el segmento CD será paralelo segmento AB (Ver Figura 3.10 y 3.11).

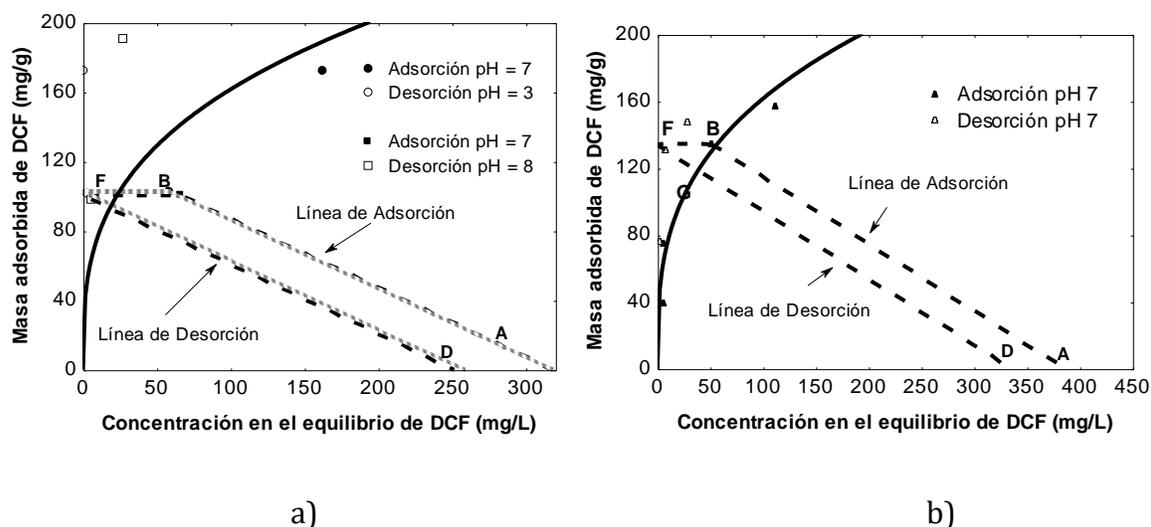


Figura 3.11 Isothermas de adsorción a pH 7 y desorción a) pH 3 y b) pH 7 de DCF presente en solución acuosa sobre CAAF a 25°C.

En el experimento de desorción pueden ocurrir cuatro casos especiales designados con las letras E, F, G e I. En el caso E, el DCF adsorbido no se desorbe del CAG a la solución, es decir, no existe desorción. Por lo tanto, el punto E corresponderá con el punto C. Cuando la desorción se efectúa a pH 7 y no es reversible entonces corresponderá al punto F, pero si es reversible entonces corresponderá al punto G. Para que la adsorción sea reversible entonces el dato de desorción se debe localizar sobre la isoterma de adsorción a pH 7. En el caso I, se considera que todo el DCF adsorbido se desorbe. Este caso puede ocurrir cuando la solución acuosa es reemplazada por un solvente con gran afinidad por el adsorbato.

Para el caso particular del DCF sobre CAVA y CAAF los datos experimentales correspondientes al proceso de desorción se representan mediante símbolos vacíos en

las Figuras 3.10 y 3.11, y se nota que el dato experimental del equilibrio de desorción a pH 7 para CAVA y pH 3, 7 y 8 para CAAF no están sobre la isoterma de adsorción, lo que indica que el proceso de adsorción no es reversible. Probablemente la respuesta a estos resultados es que el diclofenaco posee en su estructura varios grupos aceptores de electrones dos cloros sustituyentes y un grupo carboxilo -COOH-, que retiran densidad electrónica del anillo aromático, haciéndole aceptor π , de modo que se establecen fuertes interacciones π - π con la superficie carbonosa, aumentando la energía de adsorción (Álvarez, 2014). Así pues, en este caso, las interacciones π - π y/o otras interacciones polares específicas pueden considerarse como mecanismos relevantes.

El porcentaje de desorción de DCF se puede estimar mediante la ecuación siguiente:

$$\% \text{ Desorción} = \frac{q_0 - q_d}{q_0 - q_{d,\text{rev}}} \times 100\% \quad (3.9)$$

Donde:

q_d = Masa de DCF adsorbida al finalizar la desorción, mg/g.

$q_{d,\text{rev}}$ = Masa de DCF adsorbida al finalizar la desorción si la desorción fuera reversible, mg/g.

En la Tabla 3.7 se reportan los porcentajes de desorción obtenidos para el DCF, estos resultados manifiestan que las interacciones involucradas en la adsorción son más fuertes, como del tipo de enlace químico.

Tabla 3.7 Porcentajes de desorción de los experimentos de adsorción (pH 7) y desorción de DCF sobre CAVA y CAAF a 25°C.

Muestra y pH de desorción	q_0 (mg/g)	q_d (mg/g)	$q_{d,\text{rev}}$ (mg/g)	Porcentaje de desorción (%)
CAVA pH 7	25.89	16.38	15.88	95.00
CAAF pH 3	103.32	102.02	93.25	12.90
CAAF pH 7	134.24	131.06	118.56	20.28
CAAF pH 8	100.60	98.55	93.26	27.39

3.3.7 Mecanismo de adsorción

Investigar los mecanismos de adsorción es esencial para comprender mejor las interacciones que ocurren entre el DCF en solución acuosa y la superficie de los carbones CAVA y CAAF. La adsorción sobre sorbentes probablemente ocurra por la combinación de mecanismos como son: el intercambio iónico, formación de complejos, adsorción física, quimisorción, interacciones electrostáticas, interacciones π - π y micro precipitación. A su vez varios mecanismos pueden ocurrir simultáneamente en diferente magnitud (Nguyen et al., 2013).

Con base en la discusión anterior, se puede suponer que la adsorción de diclofenaco de sodio no ocurre por medio de un mecanismo único y es función de varios tipos de interacción entre el soluto y la superficie del carbón, así como del pH de la solución. Ya que en el análisis del efecto del pH se observó que el incremento de la capacidad de adsorción aumentó debido a las interacciones electrostáticas atractivas entre el DCF y la superficie de CAVA en un intervalo de 7 a 8. La irreversibilidad del proceso de adsorción sugiere que otro mecanismo sea la quimisorción. Sin embargo para la adsorción de DCF sobre CAAF, el mecanismo predominante son las interacciones π - π para pH de 7-10, otros mecanismos probables son la hidrofobicidad del DCF cuando se aumenta la fuerza iónica e interacciones del tipo de enlace químico.

3.3.8 Microanálisis EDAX de energía dispersa en CAVA y CAAF.

Otra manera de corroborar que lo que está sucediendo en el proceso de adsorción sea precisamente la adsorción del compuesto sobre el CAG y no que esté ocurriendo algún otro fenómeno como por ejemplo la precipitación, se llevaron a cabo microanálisis EDAX de energía dispersa, para el análisis cualitativo elemental de la superficie de los carbones.

En la Figura 3.12 y 3.13 se muestran los microanálisis EDAX de energía dispersa para CAVA y CAAF, respectivamente. Posteriormente en la Tabla 3.8 se muestran los porcentajes en peso de cada elemento en cada punto.

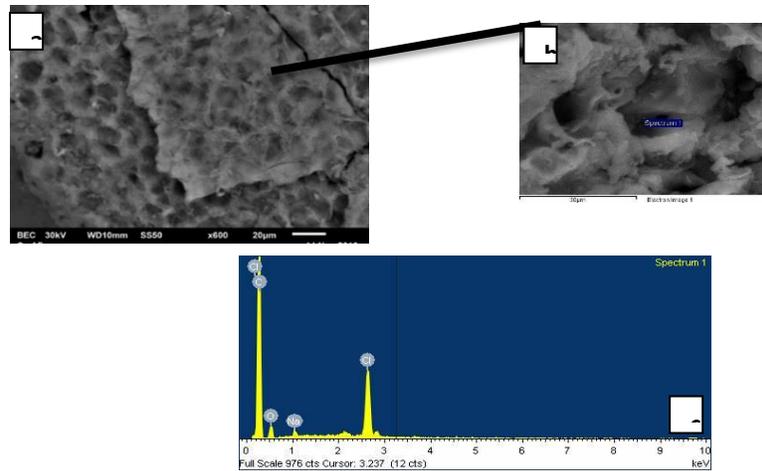


Figura 3.12 Microanálisis por fluorescencia de rayos X correspondiente al análisis puntual en una partícula de CAVA.

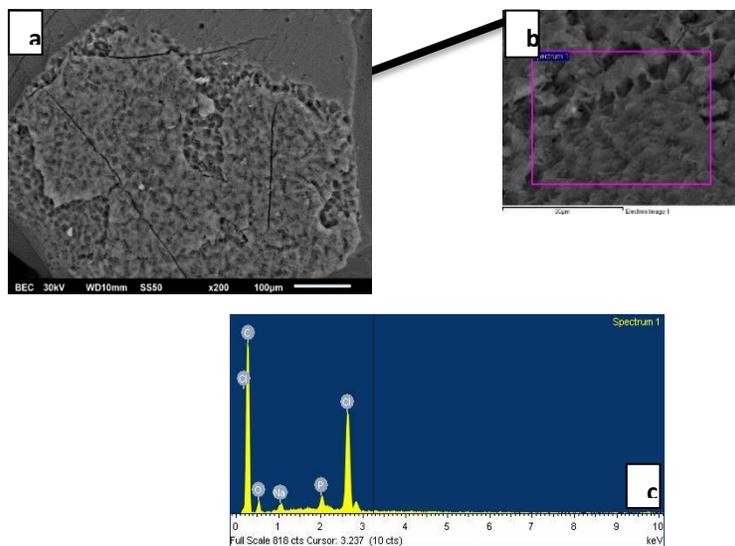


Figura 3.13 Microanálisis por fluorescencia de rayos X correspondiente al análisis puntual en una partícula de CAAF.

Tabla 3.8 Microanálisis elemental en % peso.

	Carbón	Oxígeno	Cloro	Sodio
CAVA	83.18	12.64	3.56	0.62
CAAF	83.77	9.90	5.06	0.69

Los resultados del microanálisis para Cl⁻ fueron de 3.56 y 5.06 en % de peso total en CAVA y CAAF, respectivamente, lo que denota que el DCF si se encuentra adsorbido sobre la superficie de CAG, ya que este compuesto contiene en su estructura 2 Cl⁻ y Na⁺. El análisis de estos carbones se realizó después de llevar a cabo el proceso de adsorción a pH de 7, temperatura de 25°C y fuerza ionica de 0.01M.

Cabe señalar que la presencia de Cl⁻ y Na⁺ en la superficie del CAG también pueden provenir de la solución buffer con fuerza ionica de 0.01M.

3.4 CONCLUSIONES DE CAPÍTULO

La adsorción de DCF sobre CAVA está gobernada por las interacciones dispersivas π - π en un intervalo de pH de 8-10 y por interacciones electrostáticas a pH 7, por lo que, el proceso de adsorción levemente dependiente del pH y de la temperatura, ya que la capacidad de adsorción aumentó 1.7 veces cuando se incrementó la temperatura de 15 a 35°C. Además, el proceso de adsorción es irreversible y endotérmico. Por otro lado, en la adsorción de DCF sobre CAAF el proceso está gobernado por las interacciones dispersivas π - π en un intervalo de pH de 7-10, es poco dependiente del pH y de la temperatura de la solución, dado que la capacidad de adsorción aumentó 1.53 veces cuando se incrementó la temperatura de 15 a 35°C. Además, el proceso de adsorción al igual que con CAVA es irreversible y endotérmico.

La presencia de NaCl demostró que la adsorción de DCF se mejora notablemente debido a la disminución de la solubilidad del DCF en agua, lo que indica la presencia de interacciones hidrofóbicas, además del efecto de apantallamiento en el caso de CAAF. Para el caso de CAVA la adsorción aumenta 1.73 veces al aumentar la concentración de NaCl de 0.001 a 0.01 M, lo que corrobora que el mecanismo de adsorción de DCF sobre CAVA a pH 7 es por interacciones electrostáticas.

Se observa que el proceso de adsorción de los iones, sin control de pH, produce una disminución en la capacidad de adsorción de DCF, corroborando que el mecanismo

predominante en ambos carbones son las interacciones π - π . La masa adsorbida fue de 30.34 y 173.91 mg/g para CAVA y CAAF, respectivamente. La máxima capacidad de adsorción de DCF sobre CAG fue de 60.58 mg/g para CAVA y 271.67 mg/g para CAAF, respectivamente a pH 7 y 35°C.

El carbón que obtuvo la mayor capacidad de adsorción de DCF fue el carbón activado con ácido fosfórico, adsorbiendo 4.11 veces más de que carbón activado con vapor de agua. Esto se atribuye a que CAAF debido al tipo y condiciones de activación tiene una estructura más ordenada que CAVA, por lo que el DCF puede acceder más fácilmente a sus microporos.

Por otra parte, la presencia de especies secundarias en la matriz acuosa desfavoreció ligeramente la capacidad de adsorción de CAAF para remover DCF. Además, la capacidad del carbón para adsorber diclofenaco es 2.3 veces mayor que para Cd^{2+} . Lo que indica que CAAF tienen la capacidad de adsorber tanto iones como cationes en solución acuosa.

4. VELOCIDAD GLOBAL DE ADSORCIÓN DE DICLOFENACO SOBRE CARBÓN ACTIVADO

4.1 INTRODUCCIÓN

En un sistema de adsorción, la cinética representa la variación de la concentración del adsorbato en función del tiempo hasta conseguir el equilibrio. Sin embargo, el equilibrio de adsorción no aparece instantáneamente, debido a que la velocidad de adsorción está normalmente limitado por los mecanismos de transporte de masa y por las propiedades del adsorbente y adsorbato (Çeçen y Aktaş, 2012). Por tanto, los modelos cinéticos nos permiten dilucidar si el proceso de adsorción es controlado por los mecanismos de transporte de masa o por las reacciones químicas entre adsorbente-adsorbato.

La velocidad global de adsorción de un soluto sobre un material adsorbente se requiere para diseñar un adsorbedor de lecho fijo. El estudio de la velocidad global de adsorción permite conocer los mecanismos de transporte de masa que controlan la velocidad global de adsorción (Moral, 2014).

En la literatura técnica se ha reportado que la velocidad global de adsorción sobre un adsorbente depende de tres etapas que ocurren simultáneamente y en serie. Estas etapas son: i) Transporte externo de masa; ii) Difusión intraparticular; y iii) Adsorción sobre un sitio activo dentro de los poros. Cabe destacar que la difusión intraparticular puede ocurrir por difusión en el volumen del poro (difusión Fick), difusión superficial ó bien, por una combinación de ambos (Leyva-Ramos y Geankoplis, 1994).

4.2 MODELOS CINÉTICOS.

Diversos modelos cinéticos se han reportado para interpretar la velocidad global de adsorción de un contaminante sobre un adsorbente (Ho et al., 2000), algunos de estos modelos emplean expresiones teóricas para describir la velocidad de adsorción en un sitio activo y otros presuponen ciertas consideraciones físicas. En estos modelos, a

diferencia de los modelos difusionales, se considera que la velocidad global de adsorción no es controlada por ninguna de las dos etapas de transporte de masa, sino que la etapa controlante es la velocidad de adsorción en la superficie. Se considera que la adsorción ocurre por una reacción química y que la velocidad global de adsorción se puede representar de la misma forma que se expresa la velocidad de una reacción química. Por esta razón se les conoce como modelos cinéticos (Medellín, 2009).

Los modelos cinéticos de adsorción se obtienen realizando un balance global de masa del soluto que se representa por la ecuación siguiente:

$$m \frac{dq}{dt} + V \frac{dC_A}{dt} = 0 \quad (4.1)$$

En esta ecuación, el primer término representa la velocidad de adsorción del soluto sobre el adsorbente y el segundo es la velocidad de decaimiento de la masa del soluto en la solución. Esto significa que, lo que se transfiere desde la solución hasta el adsorbente, se acumula en el adsorbente. En esta ecuación se considera que no existen gradientes de concentración dentro de los poros del adsorbente y por lo tanto, se supone que el transporte intraparticular y el transporte externo son mucho más rápidos que la velocidad de adsorción en la superficie.

Si se integra la ecuación (4.1), usando la condición inicial $q=0$ y $C_A=C_{A0}$ a $t=0$ y se obtiene la ecuación (4.2) del capítulo 4 de esta tesis. Esta ecuación permite evaluar la masa de soluto adsorbido a un tiempo t :

Los modelos cinéticos más utilizados para interpretar la cinética de adsorción son el modelo cinético de Pseudo Primer Orden (ecuación de Lagergren) y el modelo cinético de Pseudo Segundo Orden. Las ecuaciones y suposiciones de estos modelos se presentan a continuación.

4.2.1 Modelo cinético de Pseudo primer orden

El modelo cinético de primer orden es también conocido como el modelo de Lagergren y se ha empleado extensamente para interpretar la velocidad global de adsorción de compuestos orgánicos sobre distintos materiales adsorbentes (Valderrama et al., 2008; Srivastava et al., 2006). Se basa en la diferencia entre las concentraciones del adsorbato en el equilibrio y a un tiempo “t” de contacto. La ecuación diferencial siguiente se basa en la suposición de que a cada ion se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente (Pinedo, 2016), lo que en términos de velocidad de reacción se presenta como:

$$\frac{dq}{dt} = K_{ad} (q_e - q) \quad (4.2)$$

Donde:

q es la masa de Diclofenaco adsorbida en CA a un tiempo determinado en mg/g

q_e es la masa de Diclofenaco adsorbida sobre el carbón en el equilibrio en mg/g

k₁ es la constante de velocidad de Lagergren en min⁻¹

t es el tiempo en min.

A la diferencia q_e-q se le denomina fuerza impulsora de la adsorción. Integrando la ecuación (4.2) entre los límites q = 0 cuando t = 0 y q = q cuando t = t se obtiene:

$$q = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (4.3)$$

La expresion puede linealizarse de forma que nos queda la ecuación (4.4).

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e - k_1 t) \quad (4.4)$$

De esta forma, representando los valores de ln(q_e-q) frente al tiempo se puede obtener, a partir de la pendiente y la ordenada en el origen de la recta, la constante de velocidad

del proceso de adsorción k_1 (h^{-1}) y un valor teórico para la cantidad de diclofenaco adsorbida en el equilibrio (q_e) (Gómez, 2011).

4.2.2 Modelo cinético de segundo orden

El modelo cinético de segundo orden fue desarrollado por Ho y McKay (1999), el cual supone una adsorción predominantemente química. La velocidad total de adsorción es también, proporcional a la fuerza impulsora, pero elevada al cuadrado. En este caso, la ecuación es de la forma:

$$\frac{dq}{dt} = K_{ad} (q_e - q)^2 \quad (4.5)$$

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (4.6)$$

Modificando esta ecuación se puede obtener la ecuación de Pseudo Segundo Orden

Donde:

k_2 es la constante de velocidad de segundo orden en $\text{g}/\text{min} \cdot \text{mg}$. Integrando la ecuación (4.5) entre los límites $q = 0$ cuando $t = 0$ y $q = q$ cuando $t = t$, la ecuación resultante es la siguiente (Ocampo, 2011):

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4.7)$$

En forma linealizada:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{1}{q_e} \quad (4.8)$$

A partir de la ecuación 4.8, se obtiene la constante de velocidad del proceso de adsorción k_2 ($\text{L}/\text{mg} \cdot \text{h}$) y el valor teórico para la cantidad de diclofenaco adsorbido en el equilibrio (q_e). La gráfica lineal del t/q_t vs t permite obtener de la pendiente el valor de $1/q_e$ y del intercepto se obtiene $1/k_2 \cdot q_e$ (Hameed et al., 2008).

Muy pocos estudios se han realizado sobre la velocidad de adsorción de fármacos sobre adsorbentes carbonosos. Hanen et al., (2017), determinaron que la adsorción de Ibuprofeno sobre tela de carbón activo modificada es un proceso endotérmico, además, es altamente dependiente del pH de la solución, ya que, la capacidad de adsorción incrementa al disminuir el pH de 7 a 3. El modelo cinético que mejor interpretó los datos de la adsorción de Ibuprofeno sobre tela carbón activado (TCA) fue el Pseudo Segundo orden. Muthanna, en ese mismo año (2017), revisó el rendimiento de adsorción sobre CAG de tres tipos principales de antibióticos, tales como tetraciclinas, quinolonas y penicilinas. De acuerdo con los datos, informó de capacidades máximas de adsorción de 1340.8, 638.6 y 570.4 mg/g para tetraciclinas, quinolonas y penicilinas, respectivamente. La cinética de adsorción siguió de cerca el modelo de pseudo-segundo orden y el análisis utilizando el modelo de Weber-Morris reveló que la difusión intraparticular no era la etapa que controlaba el sistema. Qiang et al., (2017), analizaron la remoción del antibiótico Ofloxacina sobre carbón activado proveniente de residuo agrícola. La cantidad máxima de antibiótico adsorbido fue de 132 mg/g. Los datos cinéticos de adsorción de CAG se ajustaron a un modelo de pseudo-segundo orden ($R^2 = 0.9997$), indicando control de quimisorción. El modelo matemático que ajustó mejor los datos fue el modelo de Freundlich, lo que indica adsorción multicapa. Las condiciones óptimas para la adsorción de ofloxacina fueron a pH 6, concentración inicial 30 mg/L, temperatura 293K g/L. Haro et al., (2017), estudiaron la adsorción de un β -bloqueador (Atenolol) sobre carbón activado comercial. Las isoterms de equilibrio para este sistema se ajustaron al modelo de Freundlich. Los mejores resultados encontrados en los experimentos de adsorción fueron a pH 6, 90 min de tiempo de contacto. El modelo cinético que mejor describió la adsorción de atenolol fue el de Pseudo-segundo orden. Dutta et al. (1999), estudiaron el efecto de pH y la cinética de adsorción de antibióticos en solución acuosa sobre cuatro resinas poliméricas no iónicas y carbón activado. Los antibióticos estudiados fueron el ácido 7-aminocefalosporánico, cefalexina, ácido cefadroxilo y el ácido 6-aminofenilánico, todos pertenecientes al grupo de los β -lactámicos. Los resultados indicaron que el proceso de adsorción de estos antibióticos es altamente dependiente del pH de la solución. Además, se observó que el mecanismo de adsorción que controla el proceso de

adsorción son las interacciones entre los electrones π deslocalizados en la superficie de las resinas poliméricas y carbón activado con los anillos aromáticos de los β -lactámicos. La cinética de adsorción se interpretó satisfactoriamente con un modelo cinético de primer orden. En general, el carbón activado presentó una mayor capacidad de adsorción que las cuatro resinas poliméricas.

4.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.3.1 Adsorbentes y reactivos.

Los adsorbentes y reactivos fueron descritos en la sección 2.2.1 y 2.2.2 de esta tesis.

4.3.2 Cuantificación de los compuestos farmacéuticos

La determinación cuantitativa de los fármacos se realizó mediante un método espectrofotométrico. Los detalles del análisis se describen en la sección 2.2.2 y 2.2.3.

4.3.3 Adsorbedor de canastillas rotatorias

Los datos experimentales de la curva de decaimiento de la concentración de diclofenaco sobre CAVA y CAAF se obtuvieron en el adsorbedor de lote de canastillas rotatorias que se muestra en la Figura 4.1. Este adsorbedor está constituido por un matraz de tres bocas de 1 L, en el cual se añade una solución del fármaco de concentración inicial conocida. El CA se colocó en las canastillas, las cuales fueron fabricadas de malla de acero inoxidable. Las canastillas tienen una capacidad máxima de 4 g de adsorbente y están fijadas a una flecha que está conectada a un motor de velocidad variable. La temperatura del adsorbedor se mantiene constante, sumergiéndolo parcialmente en un baño termostático, el cual es controlado por medio de un recirculador de agua.

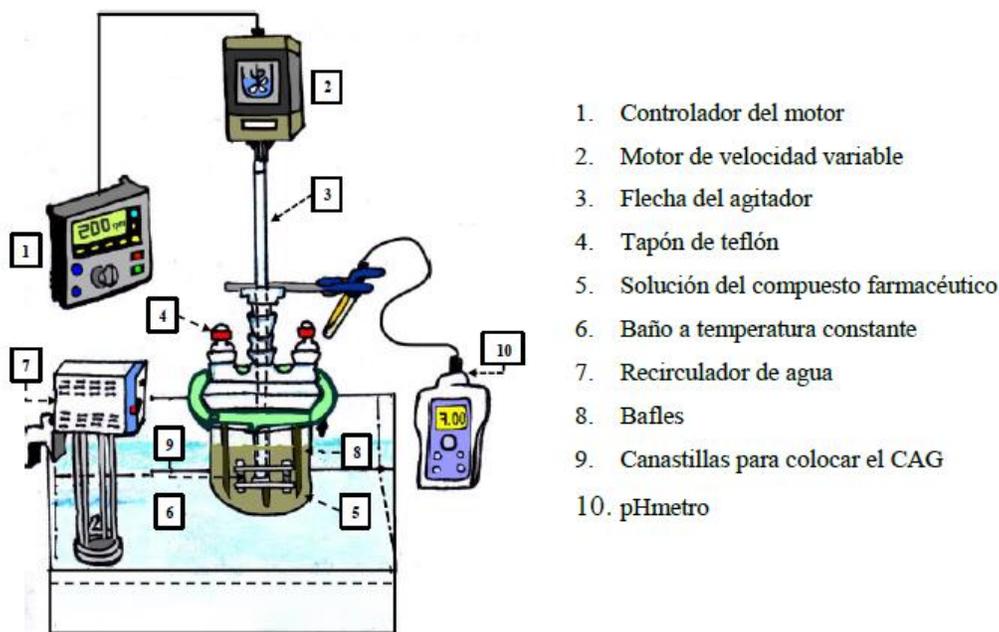


Figura 4.1 Adsorbedor de lote de canastillas rotatorias.

El procedimiento para obtener los datos cinéticos se describe a continuación. Una masa del CAG de 0.3 g se colocó en las canastillas que posteriormente se fijaron a la flecha del motor. Las canastillas se colocaron dentro del matraz de tres bocas y se introdujo un electrodo para monitorear el pH de la solución. Posteriormente, se encendió el motor de velocidad variable y se fijó la velocidad de agitación de 100, 125 y 150 rpm (según sea el caso). Después, en el matraz de tres bocas se colocaron 995 mL de una solución del compuesto farmacéutico de concentración inicial conocida, la cual se preparó adicionando una alícuota de una solución patrón. Enseguida, la solución dentro del adsorbedor se muestreo periódicamente tomando 1mL de la solución, que se analizó para determinar la concentración del compuesto farmacéutico con respecto del tiempo. Los tiempos de muestreo fueron de 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90, 120 para CAVA y 0, 1, 2, 5, 7, 10, 12, 15, 18, 30, 60, 90, 120 minutos para CAAF. Se consideró que el volumen dentro del adsorbedor se mantuvo constante debido a que el volumen extraído fue menor al 5% respecto al volumen inicial. El pH de la solución se midió periódicamente.

4.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el Capítulo 3 se estudió el equilibrio de adsorción de diclofenaco sobre CAVA y CAAF, en donde los resultados mostraron que a pH 7 el CA presentó una razonable capacidad de adsorción, por esta razón, se eligió este pH para investigar la velocidad global de adsorción.

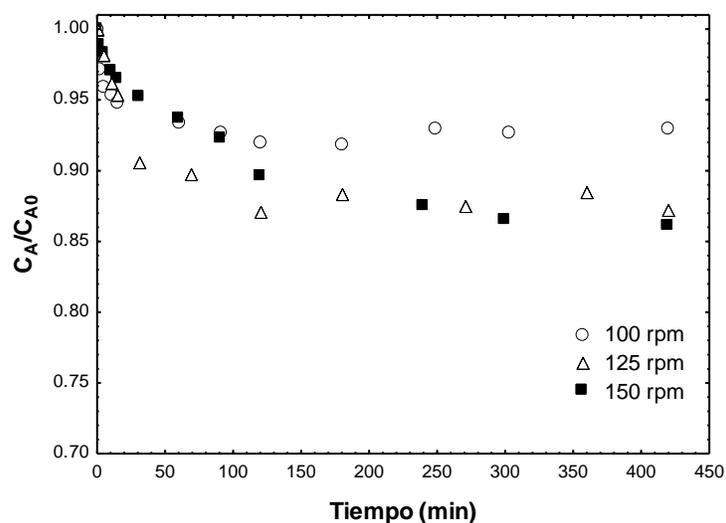


Figura 4.2 Curvas de decaimiento de la concentración de DCF sobre CAVA a C_i 300ppm, pH 7 y 25°C.

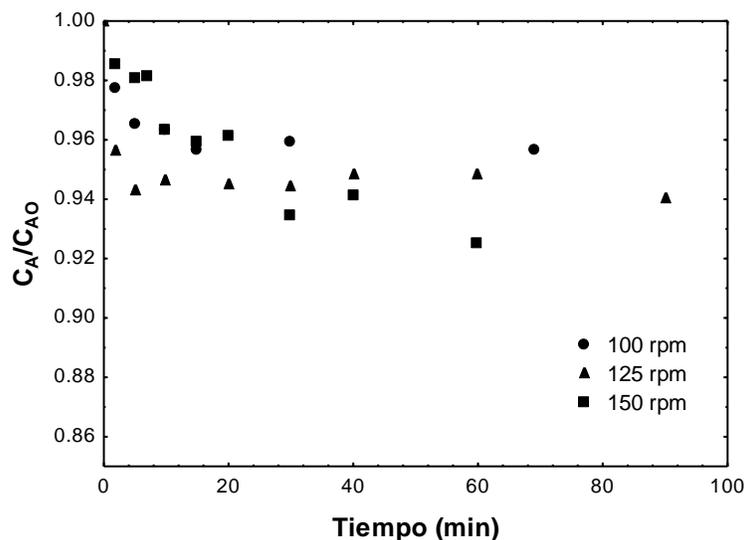


Figura 4.3 Curvas de decaimiento de la concentración de DCF sobre CAAF a C_i 300ppm, pH 7 y 25°C.

En las Figuras 4.2 y 4.3, se muestran las curvas de decaimiento de diclofenaco sobre CAVA y CAAF, respectivamente. En estas Figuras se puede observar la dispersión que presentan los datos experimentales, probablemente se debe a que el método utilizado para determinar las curvas de decaimiento no fue el adecuado, ya que, diversos factores como: la concentración, el volumen de la solución, el tamaño de malla del CAG, etc. influyeron en la adsorción de DCF. Por lo tanto, no fue posible realizar el análisis matemático, debido a las diferencias significativas en la parte experimental.

4.5 CONCLUSIONES DE CAPÍTULO

La determinación de las curvas de decaimiento de la concentración de DCF sobre CAG no fue posible realizarlas, debido a factores externos que impidieron que el sistema utilizado (canastillas rotatorias) fuera apto para el análisis.

CONCLUSIONES

La cáscara de nuez pecana es una biomasa muerta que se encuentra compuesta principalmente por lignina, celulosa y hemicelulosa. Pero al realizarse una activación física o química, sus propiedades de textura y características cambian totalmente, obteniendo así carbones con gran capacidad de eliminar farmacéuticos del agua.

La obtención de carbones activados a partir de la cáscara de nuez pecana es una alternativa viable para la remoción de DCF en solución acuosa, debido a que al activar el carbón física o químicamente, ocurrió una mejoría en la capacidad de adsorción.

Las propiedades de textura de CAVA y CAAF revelaron que se trata de materiales microporosos, ya que el 66.6 y 59.6% del volumen total de sus poros corresponden a el volumen de microporos, respectivamente. El CAG que obtuvo mayor área específica fue CAAF con 1,123.56 m²/g. La morfología de los CAG indicó que la superficie de estos carbones es porosa; lo cual confirmó que la isoterma sea del Tipo 1 para ambos carbones; el TGA proporcionó información sobre la descomposición de los sitios fenólicos del carbón en un rango de temperatura de 640 a 800°C, y que contiene 7% de cenizas CAVA y 6% CAAF, lo que hace a estos carbones activados buenos adsorbentes. La determinación del PCC reveló que CAAF es un carbón ácido (PCC 2.7) y representa un valor de sitios ácidos de 4.8 meq/L, por el contrario el PCC de CAVA fue de 8.9, por lo que es un carbón básico y representa un valor de sitios básicos de 4.9 meq/L.

Los datos experimentales de las isotermas de adsorción de CAVA y CAAF se ajustaron mejor al modelo de Freundlich y Langmuir, respectivamente.

La adsorción de diclofenaco se vio afectada por la temperatura, ya que al aumentar de 15 a 35°C la capacidad de adsorción de DCF incrementó 1.7 y 1.54 para CAVA y CAAF, respectivamente, indicando un proceso endotérmico para ambos CAG y con calores de adsorción de 38.35 y 55.06 y KJ/mol.

Otro factor relevante fue la fuerza iónica, que al aumentar la concentración de NaCl de 0.001 a 0.01 M se incrementa gradualmente la capacidad de adsorción de DCF tanto en CAVA como en CAAF.

En el efecto del pH la capacidad de los CAG para adsorber el DCF incrementó al disminuir el pH de 10 hasta 7. Dado que las condiciones en el caso de CAAF no permiten que la adsorción se lleve a cabo mediante interacciones electrostáticas (pH solución > PCC), los mecanismos que controlan este proceso son las interacciones π - π y las interacciones hidrofóbicas, por lo que el proceso es irreversible y con una máxima capacidad de adsorción de 240.86 mg/g. Por otra parte, el efecto del pH para CAVA reveló que el mecanismo predominante a pH 7 fueron las interacciones electrostáticas y la quimisorción.

Respecto de la cinética, se concluye que estas confirman la heterogeneidad que existe en el material.

En la comparación del carbón comercial F-400 con CAVA y CAAF para remover diclofenaco, el F-400 resultó ser más eficiente en un 84% y 28.8%, respectivamente.

El método de carbonización/activación empleado en los presentes estudios, resultó ser una buena y eficiente técnica para obtener materiales viables con propiedades específicas en la remoción de DCF. Por otro lado, se obtuvieron porcentajes de remoción buenos, lo cual aumenta el valor del material, ya que no sólo se obtiene un material carbonoso con las características específicas deseables, sino que se aprovechan y reutilizan residuos de la zona como la cáscara de nuez pecana, reflejándose también en una disminución de dicho residuo.

REFERENCIAS

Acevedo Corredor S. A. (2014). Preparación y caracterización de carbón activado granular obtenido a partir de cuesco de palma africana (*Elaeis Guineensis*) para la adsorción de CO₂. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias Químicas. Bogotá, Colombia.

Aguayo Villarreal I. A., Bonilla Petriciolet A. y Muñiz Valencia R. (2017). Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions. *Journal of Molecular Liquids* 230, 686–695.

Ahmed M. J. (2017) Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. *Journal of Environmental Management* 190, 274-282.

Álvarez Torrellas S. (2014). Eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas mediante adsorción en lecho fijo. Universidad Complutense De Madrid. Tesis.

Álvarez Valero M. del C. (2015). Remoción de metales pesados en solución acuosa, utilizando cáscara de nuez pecana (*carya illinoensis*) natural y modificada. UASLP. CIEP. Tesis

Amaringo Villa F. A y Hormaza Anaguano A. (2013). Determination of the point of zero charge and isoelectric point of two agricultural wastes and their application in the removal of colorants. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, Volumen 4.

Amézquita García H., J., (2010) Modificación de la capacidad adsorbente de fibras de carbón activado para la eliminación de metales pesados, UANL. Tesis.

ANAFAM. Asociación Nacional de Fabricantes de Medicamentos. A.C. <http://www.anafam.org.mx/industria.htm>.

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

Arbeláez Salazar P. A., (2015). Contaminantes emergentes en aguas residuales y de río y fangos de depuradora. Universitat rovíra i virgili. Tesis.

Arrubla Vélez J. P. (2016). Remoción de productos farmacéuticos y de cuidado personal (pfcps), mediante humedales construidos a gran escala. Tesis.

Auvinena H., Havran I., Hubaua L, Vanseverena L., Gebhardt W., Linnemann V., Van D., Gijs O., Laing D. Y Diederik P.L. (2017). Removal of pharmaceuticals by a pilot aerated sub-surface flowconstructed wetland treating municipal and hospital wastewater. *Ecological Engineering* 100. Pp. 157-164.

Ayala Vergara N. (2011). Propuesta para el tratamiento de medicamentos caducos que se acumulan en casa habitación. UNAM. Tesis.

Baccar Ep Yangui R. (2013). Removal of some wáter contaminants by adsorption on activated carbon prepared from olive-waste cake and biological treatment using fungi. Universitat autónoma de Barcelona. Tesis dcotoral.

Baccar R., Sarrà M., Bouzid J., Feki M. y Blánquez P. (2012). Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural byproduct. *Chemical Engineering Journal*. 211-212.

Bandosz, T.J., Jagiello, J., Schwarz, J.A. (1992). Comparison of methods to assess surface acidic groups on activated carbons. *Analytical Chemistry*. 64, 891-895.

Barceló D. y López M. J. (2007). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. En: Panel Científico- Técnico de seguimiento de la política de aguas. Instituto de InvestigacionesQuímicas y Ambientales-CSIC. 2007. Barcelona.

Barceló, D., (2003). Emerging pollutants in water analysis. *Trac-Trend. Analytical Chemistry*. 22, xiv-xvi.

Bastidas M., Buelvas L. M., Márquez M. I. y Rodríguez K. (2010). Activated Carbon Production from Carbonaceous Precursors of the Department of Cesar, Colombia. Vol 21(3) 87-96:10.1612/inf.tecnol.4289it.09.

Bello-Huitle V., Fernández-Atenco P., Ramos-Rodríguez Arana J.M. y Reyes-Mazzoco R. (2015). Production of granular activated carbon from two agricultural wastes.

Benedí J. (2005). Antihistamínicos H1. *Farmacia profesional*, Vol. 19, Núm. 3. Doctora en Farmacia. Profesora Titular de Farmacología. Facultad de Farmacia. UCM

Betancourt S., Gañán P., Jiménez A., Cruz L. J. (2009). Degradación térmica de fibras naturales procedentes de la calceta de plátano (estudio cinetico). *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 2009; S1 (1): 215-219.

Budinova T, Ekinci E, Yardim F, Grimm A, Björnbom E, Minkova V, et al. (2006). Characterization and application of activated carbon produced by H_3PO_4 and water vapor activation. *Fuel Processing Technology*;87:899–905.

Bui T.X. y Choi H. (2009). Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15, *J. Hazard. Mater.* 168 602–608.

Bui, T.X., Choi, H. (2010). Influence of ionic strength, anions, cations, and natural organic matter on the adsorption of pharmaceuticals to silica. *Chemosphere.* 80, 681-686.

Bustamante D. S. (2003). Fármacos antiepilépticos y anticonvulsivos. Biblioteca virtual universal.

Cao, J. S., Lin, J. X., Fang, F., Zhang, M. T., Hu, Z. R. (2014). A new adsorbent by modifying walnut shell for the removal of anionic dye: kinetic and thermodynamic studies. *Bioresour. Technol.* 163, 199-205.

Carralés-Alvarado D.H., Ocampo-Pérez R., Leyva-Ramos R. Y Rivera-Utrilla J. (2014). Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase. *Journal of Colloid and Interface Science* 436, 276–285.

Carreño Pineda L. D., Caicedo Mesa L. A., y Martínez Riascos C. A. (2011). Técnicas de fermentación y aplicaciones de la celulosa bacteriana: una revisión. *Ingeniería y Ciencia* ISSN:1794-9165 ISSN-e: 2256-4314 ing. cienc., vol 8, no16, pp. 307–335,

Çeçen, F. and Aktaş, O. (2012). *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment*. Singapore: Wiley-VCH.

Ceron M. A. R. (2013). El problema de la hidrofobicidad en materiales plásticos derivados de almidón Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial. Edición Especial No. 2.

Chávez-Sifontes M. y Domine M. E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial lignin, structure and applications: depolymerization methods for obtaining aromatic derivatives of industrial interest. *Avances en Ciencias e Ingeniería*: 15-46.

Cid Cerón M. M., Guzmán Hernández D. S., Ramírez Silva M. T., Galano A., Romero M. y Palomar Pardave M. (2016), New insight on the kinetics and mechanism of the electrochemical oxidation of diclofenac in neutral aqueous medium. *Electrochimica Acta* 199.

Clemente A. R., Chica Arrieta E. L. y Peñuela Mesa G. A. (2013). Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes. *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science Revista Ambiente & Água*, vol. 8.

Cooney, D. O., 1998, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, Lewis Publishers, U.S.A.

Cortacans Torre J. A., Hernández Lehmann A., Del Castillo González I., Montes Carmona E. y Hernández Muñoz A. (2016). Presencia de fármacos en aguas residuales y eficacia de los procesos convencionales en su eliminación. Cátedra de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Dpto. Ordenación del Territorio, Urbanismo y Medio Ambiente. Universidad Politécnica de Madrid.

Dai C.-M., Zhang J., Zhang Y.-L., Zhou X.-F., Duan Y.-P. y Liu S.-G. (2012). Selective removal of acidic pharmaceuticals from contaminated lake water using multi-templates molecularly imprinted polymer, *Chemical Engineering Journal* 211-212: 302-309.

Dastgheib Seyed A. y Rockstraw D. A. (2001). Pecan shell activated carbon: synthesis, characterization, and application for the removal of copper from aqueous solution. *Carbon* 39 (2001) 1849-1855.

Daughton, C.G., 2003. Cradle-to-cradle stewardship to drugs for minimizing their environmental disposition while promoting human health. II. Drug disposal, waste reduction, and future directions. *Environmental Health Perspectives*. 111, 775-785.

De Luna M. G., Murniati, Wawan Budianta, Kim Katrina P. Rivera y Renato O. Arazo (2017). Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents derived from cocoa pod husks. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5: 1465-1474.

Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. and Hartemann, P. (2011). "Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature." *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214(6): 442-448.

Dela Cruz González N. (2013). Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante procesos de oxidación avanzados. *Ingeniería y tecnologías avanzadas*.

Delgadillo Gamboa G.A., (2011). Preparación - caracterización de carbones activados a partir de pepas de níspero de palo (*mespilus communi*) y su aplicación como material adsorbente de fenol. Universidad catolica del Perú, ingeniería química.

Deng W., Li N., Zheng H., Lin H. (2016). Occurrence and risk assessment of antibiotics in river water in Hong Kong. *Ecotoxicology and Environmental Safety - Journal*. 125, 121e127.

Drewes, J.E., Heberer, T., Reddersen, K., (2002). Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse. *Water Science & Technology* 46, 73e80.

Dutta, M., Dutta, N.N., Bhattacharya, K.G., (1999). Aqueous phase adsorption of certain betalactam antibiotics onto polymeric resins and activated carbon. *Separation and Purification Technology*. 16.

Farré, M. (2001). Determination of drugs in Surface water and wastewater samples by liquid chromatography- mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. En: *J. Chromatogr. A*. Vol. 938, No. 1-2. p. 187-197.

Figueiredo J. L., Pereira M. F. R., Freitas M. M. A. y Órfao, J. J. M. (1999) Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 37, 1379-1389.

Font R, Marcilla A, Verdu E, Devesa J. (1991). Thermogravimetric kinetic study of the pyrolysis of almond shells and almond shells impregnated with COCl_2 . *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*;21:249.

Gabet-Giraud V. *et al.* (2010). Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. En: *Science of The Total Environment*. Vol. 408, No. 19 p. 4257-4269.

Gamze Artuğ (2007). *Modelling and Simulation of Nanofiltration Membranes*. Cuvillier Verlag Göttingen, India, pp 3-5.

García Navas S. E., (2013). Niveles de fármacos y disruptores endocrinos en aguas fluviales y potables españolas. Riesgos ecotoxicológicos y para la salud pública. Tesis doctoral, facultad de ciencias de la salud, universidad Rey Juan Carlos.

García-Gómez, C.; Gortáres-Moroyoqui, P.; Drogué, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Química Viva*, vol. 10, núm. 2, agosto, 2011, pp. 96-105 E-ISSN: 1666-7948.

Gareffi G. (1983). La industria mundial y farmacéutica sus efectos en América Latina. *Comercio Exterior*, vol. 33, núm. 10 México, pp. 879-893.

Gergova, K.; Petrov, N.; Eser, S. (1994). Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis. *Carbon*: 32(4): 693–702.

Ghadir Nazari, Hossein Abolghasemi y Mohamad Esmaili (2016). Batch adsorption of cephalixin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 58; 357–365.

Gil M. J., Soto A. M., Usma J. I. y Gutiérrez O. D. (2012) “Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments”. Vol. 7, No.2. págs.: 52-73.

Girgis BS, El-Hendawy ANA (2002). Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*;52:105.

Gómez Pacheco C. V. (2011). Eliminación de tetraciclinas de las aguas mediante procesos avanzados de oxidación, carbones activados y adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora. Editorial de la universidad de Granada. ISBN: 978-694-3607-3.

González Tenorio D. (2014). Estrategia de operación y configuración de un biorreactor con membrana para la remoción de micro-contaminantes. UNAM.

González-González E. D., Gómez-Oliván L. M., Galar-Martínez M., Vieyra-Reyes P., Islas-Flores H., García-Medina S., Jiménez-Vargas J. M., Razo-Estrada C, Pérez-Pastén R. (2014). Metals and nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceuticals drugs present in water from Madín Reservoir (Mexico) induce oxidative stress in gill, blood, and muscle of common carp (*Cyprinus carpio*). *Environmental Contamination Toxicology*. 67:281–295.

Hameed, B. H., Mahmoud, D. K., Ahmad, A. L. (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials*, 158 (1), 65-72.

Han G., Hur H. and Kim S. (2006). Ecotoxicological risk of pharmaceuticals from wastewater treatment plants in Korea: Occurrence and toxicity to *Daphnia magna*. En: *Environmental Toxicology and Chemistry*. Vol. 25, No. 1. p. 265-271.

Hanzlik J., Jehlicka J., Sebek O., Weishauptova Z. y Machovic V. (2004). Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials. *Water Research*.

Haro N. K., Del Vecchio P, Romeu N. y Amaral Féris L. (2017). Remocval of atenol by adsorption- Study of kinetics and equilibrium. Journal of Clearner Production. Págs.: 214-219.

Henriquez Villa D. (2012). Presencia de contaminantes emergentes en aguas y su impacto en el ecosistema. Estudio de caso: productos farmacéuticos en la cuenca del rio biobío, region del biobío, chile. Universidad de Chile. Tesis

Herman-Hernández E. (2004). Estudio de la capacidad coordinante del diclofenaco sódico {[2- [2,6(diclorofenil)Amino]Fenilato]de sodio y los iones contaminantes Pb (II), Zn (II) y Mn (II).

Hernández-Rodríguez M., Otero-Calvis A., Falcón-Hernández J. y Yperman y. (2017). Características fisicoquímicas del carbón activado de conchas de coco modificado con HNO₃. Vol. 29, págs. 26-38, e-ISSN: 2224-5421.

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

Ho, Y.S., Ng, J.C.Y. y McKay, G. (2000) Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. Separation and Purification Methods. 29(2), 189-232.

Hormaza A., Figueroa D., Moreno A., (2012). Evaluación de la remoción de un colorante azo sobre tuza de maíz mediante diseño. Revista de la Facultad de Ciencias Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín.

Huber M. M., Göbel A., Joss A., Hermann N., Löffler D., McArdell C. S., Ried A., Siegrist H., Ternes T. A., y Von Gunten U. (2005). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. Environmental Science & Technology. 39, 4290.

Jérôme Cotton, Leroux F., Broudin S., Poirel M., Corman B., Junot C. y Ducruix C. (2016). Development and validation of a multiresidue method for the analysis of more than 500 pesticides and drugs in water based on on-line and liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry. Water Research 104. 20-27.

Jiménez Cartagena C. (2011) Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos. Revista Lasallista de Investigación, vol. 8, núm. 2, julio-diciembre, 2011, pp. 143-153

Jimenez Cruz G. M. (1998). Hospital de especialidades numero 14 el tratamiento del dolor postoperatorio de pterigi3n. Instituto Mexican© del Seguro Social. Tesis.

Jones, O.A.H., Voulvoulis, N., Lester, J.N., (2005). Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. *Crit. Rev. Environmental Science & Technology*. 35, 401-427.

Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J., Snyder, S.A., (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research* 41, 1013e1021.

KPMG (2006). La Industria Farmac3utica en M3xico. Programa de industrias. <https://bitacorafarmaceutica.files.wordpress.com/2008/08/la-industria-farmaceutica-en-mexico.pdf>.

Kumar A. y Mohan Jena H. (2017). Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by prepared high surface area activated carbon from Fox nutshell by chemical activation with H₃PO₄. Reference: JECE 1541.

Kyung-Ryeol K., Seung-Kon R. y Soo-Jin P. (2004). Efect of ozone treatment on Cr(VI) and Cu(II) adsorption behaviors of activated carbon fibers. *Carbon*: 1864-1867.

Leal Alanis J. L. (2002). An3lisis del mercado farmac3utico en M3xico. Universidad Aut3noma de Nuevo Le3n. Facultad de contadur3a p3blica y administraci3n divisi3n de estudios de posgrado. Tesina.

Leyva Ramos R. (2007). Importancia y aplicaciones de la adsorci3n en fase l3quida. S3lidos Porosos, Preparaci3n, Caracterizaci3n y Aplicaciones. Ediciones Uniandes, Facultad de Ciencias, Departamento de Qu3mica, 155-211.

Leyva Ramos R., D3az Flores P. E., Guerrero Coronado R. M. Mendoza Barr3n J. y Arag3n Pi3a A. (2004). Adsorci3n de Cd (II) en soluci3n acuosa sobre diferentes tipos de fibras de carb3n activado. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 48, 196-202.

Leyva-Ramos, R., Geankoplis, C.J., (1994). Diffusion in liquid-filled pores of activated carbon. I. Pore volume diffusion. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 72, 262-271.

Lienert J., B3rki T., Escher B.I. (2007). Reducing micropollutants with source control: Substance flow analysis of 212 pharmaceuticals in faeces and urine. *Water Science. Technology*. 56, 87-96.

Lin A. and Tsai, Y. (2009). Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: Impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. En: Science of the Total Environment. Vol. 407, No. 12. p. 3793-3802.

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

Lorphensri O., Intravijit J., Sabatini D.A., Kibbey T.C.G., Osathaphan K. y Saiwan C., (2006) Sorption of acetaminophen, 17 α -ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina, and a hydrophobic medium, Water Res. 40. 1481–1491.

Luna D., González A., Gordon M., y Martín N (2007). Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco. UAM.

Martins A. C, Pezoti O, Cazetta A. L, Bedin K. C, Yamazaki D. A, Bandoch G. F y Almeida V. C, (2015). Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: kinetic and equilibrium studies. Chemical Engineering Journal;260:291–9.

Medellín Castillo N. A., (2009). Equilibrio y cinética de adsorción de fluoruro sobre carbón de hueso. Tesis Doctoral.

Mestanza Mateos M. (2012). Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes. Universidad complutense de madrid facultad de ciencias químicas. Departamento de Ingeniería Química I. Tesis doctoral.

Mestre A. S, Pires R. A., Aroso I., Fernandes E. .M., Pinto M. L., Reis R. L., Andrade M. A., Pires J., Silva S. P. y Carvalho A. P. (2014). Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal Chemical Engineering Journal 253, 408–417.

Miceli-Montesinos A. S., Nájera Aguilar H. A., Rojas Valencia M. N., Quintero López L. I. Y Orantes García C. (2014), Revisión de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales incluyendo algunos fármacos, Innovación más Desarrollo, Vol. III, No. 5, ISSN: 2007-6703.

Ming-Sheng M., Qun Liua., Li Shu, Zhen Wang, Yu-Zhen Liu y Qiang Kong. Removal of cephalexin from effluent by activated carbon prepared from alligator weed: Kinetics, isotherms, and thermodynamic analyses Process Safety and Environmental Protection 104, 481–489.

Mojica-Sánchez L.C., Ramirez-Gomez W. M., Rincón-Silva N. G., Blanco-Martínez D. A. Giraldo L. Y Moreno-Piraján J. C. (2012). Síntesis de carbón activado proveniente de semillas de Eucalipto por activación física y química.

Molina-Sabio M., Rodríguez-Reinoso F., Cartula F. y Sellés M. J.. Carbon 33 (1995) 1105.

Monforte García G. y Cantú Martínez P. C. (2009). Escenario Del Agua En México MC CULCyT//Enero-Febrero.

Moral Rodríguez A. I., (2014). Remoción de compuestos farmacéuticos del agua por medio de adsorción sobre carbón activado granular. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, Centro de Investigación y Estudios De Posgrado. Tesis.

Moral Rodríguez A. I., Carrales Alvarado D.H., Leyva-Ramos R y Ocampo-Pérez R. (2015). Adsorption equilibrium and kinetics of pharmaceutical compounds onto granular activated carbon from aqueous phaseBol. Grupo Español Carbón.

Moral-Rodríguez A. I., Leyva-Ramos R., Ocampo-Pérez R., Mendoza-Barron J., Serratos-Alvarez I. N. y Salazar-Rabago J. J. (2016). Removal of ronidazole and sulfamethoxazole from water solutions by adsorption on granular activated carbon: equilibrium and intraparticle diffusion mechanisms. Adsorption (2016) 22:89–103.

Moreno Márquez E. M. y Nuñez Álvarez A. (2012). Endocrine disruptor, a potential toxic hazard in consumer products. Endocrine disruptor, a potential toxic hazard in consumer products. Universidad de Huelva

Murillo Torres R. M. C. (2012). Movilidad de di (2-etilhexil) ftalato y nonilfenoles en tres clases de suelo del valle de tula. Universidad Nacional Autónoma De México. Tesis Doctoral.

Muthanna J. Hamed (2017). Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. Environmental Toxicology and Pharmacology, Volume 50, Pages 1-10.

Nath Bhadra B., Won Seo P. Y Hwa Jhung S. (2016). Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. Chemical Engineering Journal 301. 27–34.

Nazari, G., Abolghasemi, H., Esmaili, M., 2016. Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 58, 357-365.

Nguyen, T. A. H., Ngo, H. H., Guo, W. S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q. Y., Nguyen, T. V. (2013). Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource technology*, 148, 574-585.

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

Oaks L. y Meteyer U. (2012). Nonsteroidal Anti-inflammatory Drugs in Raptors. *Fowler's Zoo and Wild Animal Medicine*. Miller E., Fowler M. 349-355.

Ocampo Pérez R. (2011). Modelado de las cinéticas de adsorción y procesos de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes orgánicos en solución acuosa. UASLP

Ocampo-Pérez, R., Orellana-Garcia, F., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Velo-Gala, I., López-Ramón, M.V., Alvarez-Merino, M.A., (2013). Nitroimidazoles adsorption on activated carbon cloth from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*: 401, 116-124.

Oliva Domínguez J. M. (2003). Efecto de los productos de degradación originados en la explosión por vapor de biomasa de chopo sobre *kluyveromyces marxianus*. ISBN: 84-669-1709-8

Orona Castillo I., Sangerman-Jarquín D. M., Fortis Hernández M., Vázquez Vázquez C y Gallegos Robles M. A. (2013). Production and marketing of pecan nuts (*Carya illinoensis Koch*) in northern Coahuila, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas* Vol.4 Núm.3, p. 461-476.

Ospina-Guarín V. M., Buitrago-Sierra R. y López-López D. P. (2014) Preparation and characterization of activated carbon from castor de-oiled. *Tecno Lógicas* Vol. 17, No. 32, pp. 75-84.

Ovín-Ania M. C. (2003). Depuración de efluentes industriales con carbón activo. Adsorción de contaminantes y regeneración del adsorbente. Universidad de Oviedo. Tesis.

Padilla Ortega E. (2013). Adsorción de metales pesados en solución acuosa sobre arcillas naturales, modificadas y bionanocomposites. UASLP. FCQ. Tesis.

Pal, A., Gin, K. Y., Lin, A. Y. and Reinhard, M. (2010). "Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects." *Sci Total Environ* 408(24): 6062-6069.

Patiño Y., Díaz E. Y Ordóñez S., (2014). Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento water micropollutants: classification and treatment technologies. Universidad de Oviedo, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Avances en Ciencias e Ingeniería - ISSN: 0718-8706.

Peña H., K. J., Giraldo L., Moreno J. C. (2012). Preparación de carbón activado a partir de cáscara de naranja por activación química. Caracterización física y química. Revista Colombiana de Química, vol. 41, núm. 2, pp. 311-323. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.

Pérez Estrada, L.A., Malato, S., Gernjak, W., Agüera, A., Thurman, E.M., Ferrer, I., Fernández Alba, A.R., (2005). Photo-fenton degradation of diclofenac: Identification of main intermediates and degradation pathway. Environmental Science & Technology. 39, 8300-8306.

Petrovic M., Díaz A., Ventura F. and Barceló, D. (2003). "Occurrence and removal of estrogenic short-chain ethoxy nonylphenolic compounds and their halogenated derivatives during drinking water production." Environmental Science & Technology. 37(19): 4442-4448.

Petrovic, M., Barceló D. (Eds.), (2007). Analysis, Fate and Removal of Pharmaceuticals in the Water Cycle. Elsevier, Amsterdam.

Pinê Américo J. H., Deodato Isique W., Perez Ortega D. J., Sánchez Ortiz I. A., Hortense Torres N., Romanholo Ferreira L. F., Oliveira Manoel L. y Carvalho S. L. (2015). Monitoreo del anti-inflamatorio piroxicam y del anti-hipertensivo atenolol en un arroyo urbano en três lagoas, Brasil. Interciencia, Vol 40 N° 10.

Pinedo Flores A. V. (2016). Preparación y caracterización de un material compuesto a base de carbón activado y armazones metal orgánicos aplicados en la adsorción de dimetilamina. Pontificia universidad católica del Perú escuela de posgrado.

Primera-Pedrozo, O., F. Colpas-Castillo, E. Meza-Fuentes, R. Fernández-Maestre (2011). Carbones activados a partir de bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz para la adsorción de cadmio y plomo. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias. 35 (136): 387-396.

ProMéxico, 2016. Farmacéutico, diagnostico sensorial. <http://www.gob.mx/promexico>

Qiang Kong, Xiao He, Li Shu y Ming-Sheng Miao. (2017). Ofloxacin adsorption by activated carbon derived from luffa sponge: Kinetic, isotherm, and thermodynamic analyses. Process Safety and Environmental Protection.

Quesada Peñate I, Javier Jáuregui U., Wilhelm A. M. y Henri Delmas (2009). Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática. Revista CENIC Ciencias Biológicas, Vol. 40, No. 3, 2009.

Quesada Peñate I. (2009). Traitements d'eau polluee par des produits pharmaceutiques. Doctorat de l'université de Toulouse. Tesis.

Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., 2000. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. Chemical Physics of carbón. 27, 227-405.

Rangel-Mendez, J. R., Streat, M. (2002). Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH. Water Research, 36(5), 1244-1252.

Reemtsma, T., Jekel, M., (2006). Organic Pollutants in the Water Cycle. Wiley VCH, Weinheim.

Reffas A., Bernardet V., David B., Reinert L., Lehocine M. B., Dubois M., Duclaux, L. (2010). Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. Journal of Hazardous Materials, 175, 779-788.

Resende E., H. Ramos P., Guerreiro M y Sapag K. (2010). Production and characterization of activated carbons from waste candeia (*eremanthus erythropappus*) and their application on organic compounds adsorption. Revista colombiana de química. vol.39 no.1 Bogotá.

Reyes Vázquez N. del C. y Urrea López R. (2016). Retos y oportunidades para el aprovechamiento de la Nuez pecanera en México.

Robau Sánchez, A. J., (2006). Síntesis de Tamices Moleculares de carbón a partir de materiales lignocelulósicos. Tesis de Doctorado, CBI, UAM-A, México.

Rocha-Gutiérrez B. A., Peralta-Pérez M. R. Y Zavala-Díaz De La Serna F. J. (2015) revisión global de los contaminantes emergentes PBDE y el caso particular de México Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 31 (3) 311-320.

Rodil, R., Quintana, J.B., Concha-Granã, E., Lo'pez-Mahi'a, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., (2012). Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). Chemosphere 86, 1040e1049.

Rodríguez.EstupiñanP, Giraldo L. y Moreno-piraján J. C. (2011). Adsorción simple y competitiva de níquel y cadmio sobre carbón activado granular: efecto del pH.

Rodríguez-Álvarez T, Rodil R, Quintana J. B, Triñanes y Cela F. (2013). Oxidation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with aqueous permanganate. *water research* 47; 3220 e3230

Roig Bondia J. (2014). Eliminación de contaminantes emergentes mediante Humedales Artificiales como sistema alternativo o complementario a un tratamiento de aguas convencional. Universidad Politécnica de Valencia.

Santos, L. H. M. L. M., Araújo, A. N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C. y Montenegro, M. C. B. S. M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Hazard. Mater.*, 175(1-3), 45-95.

Sarmiento C., Sánchez J., García C., Rincón Y., Benítez A. y Ramírez J. (2004). Preparación de carbón activado mediante la activación química de carbón mineral. *Ciencia* 12(1), 52 – 63.

Segovia Sandoval S. J. (2015). Equilibrio y velocidad de adsorción de zinc (II) en solución acuosa sobre cáscara de nuez modificada. Tesis.

Shehdeh Jodeh, Fatima Abdelwahab, Nidal Jaradat, Ismail Warad y Wade Jodeh (2016). Adsorption of diclofenac from aqueous solution using *Cyclamen persicum* tubers based activated carbon (CTAC). *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*: 20, 32–38.

Silva Castro V. (2008). Evaluación de contaminantes emergentes en fuentes en fuentes de abastecimiento del valle de tula. UNAM. Tesis.

Sloboda Rigobello E., DiBernardo Dantas A., DiBernardo L., Vieira E. M. (2013). Removal of diclofenac by conventional drinking water treatment processes and granular activated carbon filtration. *Elservier, Chemosphere* 184–191.

Solis Arcos Y. (2013). Remoción del compuesto emergente carbamazepina mediante fotocátalisis Heterogenea con TiO_2 . UNAM. Tesis.

Soumaya Larous y Abdeslam-Hassen M. (2016), Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. *international journal of hydrogen energy*. 10380-10390.

Srivastava, V. C., Mall I. D. y Mishra, I. M. (2006). Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. *Chemical Engineering Journal - Elsevier*, 117(1), 79-91.

Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K., Reissman, D.B., (2004). Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the Total Environment*. 329, 99.

Suarez-Garcia F, Martinez-Alonso A, Tascon JMD. (2004). Activated carbon fibers from Nomex by chemical activation with phosphoric acid. *Carbon*; 42:1419.

Sun J., Luo Q., Wang D., Wang Z. (2015). Occurrences of pharmaceuticals in drinking water sources of major river watersheds, China. Resultados de búsqueda. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 117, 132e140.

Tejada C., Quiñonez E. y Peña M. (2014). Emerging contaminants in water: pharmaceutical residues. A review. Volumen 10, Páginas 80-101. ISSN 1900-4699.

Teng HS, Yeh TS, Hsu LY. Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. *Carbon* 1998; 36:1387.

Tiago De Oliveira, Régis Guégan, Thomas Thiebault, Claude Le Milbeau, Fabrice Muller, Vinicius Teixeira, Marcelo Giovanela y Mohammed Boussaf (2017). Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. *Journal of Hazardous Materials* 323 (2017) 558–566.

Toles C. A., Marshall W. E. y Johns M. M. (1997) Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds. *Carbon* Vol. 35, No. 9, pp. 1407-1414.

Torres-Pérez J. y Soria-Serna L. A. (2015). Caracterización de un material carbonoso proveniente de cáscara de nuez y su aplicación en la remoción de tartrazina. Colección Reportes Técnicos de Investigación ISBN: 978-607-7953-80-7.

Torres-Pérez J. y Soria-Serna L. A. (2015). Caracterización de un material carbonoso proveniente de cáscara de nuez y su aplicación en la remoción de tartrazina. Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. ISBN: 978-607-7953-80-7.

Uribe L. M., López M. E., y González A. G. (2013) Activación de carbón mineral mediante proceso físico en horno tubular horizontal y atmósfera inerte. *Revista Colombiana de Materiales* pp. 25 – 40, 25.

Uribe L. M., López M. E., Y González A. G. (2013). Activación de carbón mineral mediante proceso físico en horno tubular horizontal y atmósfera inerte. *Revista Colombiana de Materiales* N.4, pp. 25 – 40 25.

Valderrama, C., Gamisans, X., De las Heras X., Farrán, A. y Cortina, J. L. (2008). Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients *Journal of Hazardous Materials*, 157(2-3), 386-396.

Valenzuela-Rodríguez G., Herrera-Añazco P, Hernández A. V., (2015). Consumo de fármacos antiinflamatorios no esteroideos en Pachuca, Hidalgo. *Salud pública de México*/vol. 57, no. 5.

Varriano N., Gil M., Cozzarín R., Pereyra A., Balasini J., Alberino J., García Enriquez S y Pucacco S. (2011). Produccion sustentable de carbón activado a partir de caña de Bambú Varriano.

Virkutyte, J., Varma, R.S. & Jegatheesan, V. (2010). *Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater*, IWA Publishing, London.

Vogna D., Marotta R., Napolitano A., Andreozzi R. y D'Ischia M. (2004). Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Water Res.* 38, 414.

Wu, Q., Li, Z., Hong, H., 2013. Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto montmorillonite and kaolinite. *Appl. Clay. Sci.* 74, 66-73.

Xiang-Rong J., Yuan-Ying W., Wu-Jun L., Yun-Kun W. y Hong Jiang (2014). Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions by methanol-modified biochar *Chemical Engineering Journal* 248, 168–174.

Yang, W., Zheng, F., Xue, X., Lu, Y., 2011. Investigation into adsorption mechanisms of sulfonamides onto porous adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science.* 362, 503-509.

Zapata Benabithe Z., Rojas Rodríguez D. A., Arenas Castiblanco E., Chejne Janna F., Londoño Giraldo C. Y Pérez Schile J. D. (2005). Activated carbon production from subbituminous coal in fluidized bed reactors by autothermal process. *Dyna*, Año 72, Nro. 147, pp. 47-56. ISSN 0012-7353.

Zhuo Ning, Yaqian Lan, Weiben Yang., Zhen Yang., Xiaomin Li, Xia Zhou, Yang Liu, Jiachun Shen, Xuntong Zhang (2017). Adsorption of three selected pharmaceuticals and

personal care products (PPCPs) onto MIL-101(Cr)/natural polymer composite beads. *Separation and Purification Technology* 177, 272–280.

Zuccato, E., Castiglioni, S., Fanelli R. (2005). Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the italian aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*. 122, 205-209.