



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

**ADSORCIÓN DE AMPICILINA Y
TRIMETOPRIMA EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE
DIVERSOS MATERIALES CARBONOSOS**

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

P R E S E N T A :

I.Q. ISRAEL ORTIZ ANAYA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ROBERTO LEYVA RAMOS



SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. 22 DE OCTUBRE DEL 2020

El programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACYT, registro 000896, en el Nivel Consolidado.
Número de registro de la beca otorgada por CONACYT: 864069



Adsorción de Ampicilina y Trimetoprima en Solución Acuosa Sobre Diversos Materiales Carbonosos por Ortiz Anaya Israel se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO



**ADSORCIÓN DE AMPICILINA Y TRIMETOPRIMA EN
SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE DIVERSOS MATERIALES
CARBONOSOS**

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

PRESENTA

I.Q. ISRAEL ORTIZ ANAYA

DIRECTOR DE TESIS

DR. ROBERTO LEYVA RAMOS

SINODALES

Dr. Roberto Leyva Ramos
Presidente

Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores
Secretario

Dr. Raúl Ocampo Pérez
Vocal

Dra. María Selene Berber Mendoza
Vocal

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. 22 DE OCTUBRE DEL 2020



DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mi mamá Ma. Del Socorro Anaya Niño, que con una gran cantidad de esfuerzo, determinación y amor me dio una formación personal y académica que el día de hoy se han transformado en herramientas invaluableles; por eso, le estaré eternamente agradecido, ya que ni con todo el trabajo y esfuerzo del mundo, podre pagarle todo lo que ha invertido y renunciado por mí.

De igual manera, también dedico esta tesis a mi hermana Livier Ortiz Anaya, que es y ha sido un parteaguas en momentos difíciles, en los que ha sabido quien soy yo aun cuando yo mismo no lo he sabido, y que; a pesar de todo, siempre logra ver el lado positivo y sacarme una sonrisa.

A mi padre Federico Ortiz Monsiváis, que muy a su manera impulsó mi desarrollo personal y profesional.



AGRADECIMIENTOS

Las personas que nos dedicamos a estudiar como profesión, solemos perdernos. Lo hacemos con tal disfrute, goce y ganas de descubrimiento, que; a pesar de las incontables horas en los laboratorios y cubículos, realmente se siente como un breve instante. Un pequeño momento en el que se nos permite decirle adiós a nuestro yo adulto, para dar lugar a nuestro yo de niño, curiosos y soñadores, con el único deseo de salvar al mundo.

En algunas ocasiones, nos convertimos en adoradores del orden y nos volvemos gente seria. Construimos muros a nuestro alrededor y nos enfocamos en ganar medallas y diplomas, que no son más que un grito para decir, estoy aquí. En ese momento, la vida comienza a escaparse entre nuestros dedos, y en un abrir y cerrar de ojos, la vida ha sido brillante pero fugaz.

La gran tarea de todo estudioso, es precisamente encontrar el equilibrio. Hacer lo que amamos, sin abandonarnos a nosotros mismos, sin renunciar a nuestros sueños, pero afrontando la realidad. Solo así podemos convertirnos en estrellas, que aun después de marcharnos, brillan en la gente que tocamos.

A mi mamá, Ma. Del Socorro Anaya Niño, por haberme brindado su apoyo y cariño incondicional además de inculcarme los valores y competencias necesarias para desenvolverme primeramente en mi etapa de licenciatura y ahora en un posgrado.

Agradezco infinitamente a mi hermana Livier Ortiz Anaya, ya que, sin su apoyo, cariño y consejos, este trabajo no hubiera sido posible.

A mi padre, que impulso mi desarrollo académico.

A mis amigos Alejandro Bravo, Alejandro Gutiérrez, Víctor y Rodolfo, que me han acompañado a lo largo de momentos difíciles que ni siquiera se imaginan.

A mis amigos Arturo Tapia, Arturo González, Iván, Julio y Fernando, que han sabido brindarme su amistad a pesar de ser una persona tan excéntrica.

Al servicio social que me ayudó en el cuidado de los experimentos del presente trabajo, Diana Berenice Esqueda Velázquez.

A mis amigos, compañeros del laboratorio y del posgrado; Adriana, Damarys, Diana, Brenda, Génesis, Janet, Uziel, Carlos, Eyden, Elizabeth y Raúl, por acompañarme y hacerme las estadías en el laboratorio bastante amenas, a pesar de estar todos cargados de trabajo.



A las químicas Alma, Jovita y Beatriz por ofrecerme su compañía en las mañanas y las tardes, lo que hacía más ligero el trabajo.

A mi comité tutorial conformado por los Dres. Raúl, Selene y Paola, que me hicieron aportaciones importantes para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Roberto Leyva Ramos y su esposa la Mtra. Rosa María Guerrero, por incluirme en su familia académica y buscar ayudarme más allá de lo que corresponde a lo académico. Son unas de las personas más maravillosas que he conocido y verdaderamente les deseo lo mejor.

A todas las personas tanto alumnos como investigadores, cuyos trabajos publicados, proporcionaron el soporte científico para la realización, justificación y fundamento de este trabajo.





AGRADECIMIENTOS TÉCNICOS

A la I.Q. Araceli Juárez Martínez; Q.F.B. Alma Guadalupe De Lira Santillán; I.A. Thalia Stephanie Cadena González, por su asesoría y apoyo continuo en la realización de los experimentos del presente trabajo.

A la Dra. Adriana Isabel Moral Rodríguez, por tener la paciencia y determinación de enseñarme las metodologías experimentales y el funcionamiento de los equipos necesarios para la realización del presente trabajo.

A la Dra. Damarys Haidee Carrales Alvarado por realizar la reactivación de las fibras de carbón activado (FCA), dando como resultado a las fibras ACF800B, ACF800C y ACF800D.

A la Dra. Saraí Vega Rodríguez por su ayuda con la optimización de las moléculas de AMP y TMP en el programa Gaussian.

A las Químicas Laura Guadalupe Hernández de la Rosa y Korina Loreda Martínez, por su ayuda en el análisis de muestras de Cadmio (II) y Ampicilina por las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica y carbono orgánico total.

Al Dr. Antonio Aragón Piña por su orientación durante los análisis de SEM de los materiales adsorbentes utilizados en este trabajo, además de su ayuda con la interpretación de los resultados obtenidos de SEM.

Al Dr. Raúl Ocampo Pérez por su ayuda con las optimizaciones de los parámetros de transporte de masa de los experimentos de velocidad de adsorción, que se realizaron en software para resolver ecuaciones diferenciales por elemento finito.





AGRADECIMIENTOS A INSTITUCIONES

Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP)

Centro de Investigación de Estudios de Posgrado (CIEP)

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

No. CVU: 864069

Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Instituto de Catálisis y Petroquímica (ICP), del Consejo Superior de Investigaciones
Científicas, Madrid (CSIC)



RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el equilibrio y velocidad de adsorción de Ampicilina (AMP) y Trimetoprima (TMP) en solución acuosa sobre los carbones granulares F400 y F400n, y una fibra de carbón activado (FCA). Se analizó la dependencia de la capacidad de adsorción con respecto al pH, temperatura y fuerza iónica de la solución. Además, los efectos de la concentración inicial, flujo volumétrico o velocidad de agitación, volumen de solución y masa del adsorbente sobre la velocidad de adsorción se investigaron detalladamente.

Los resultados revelaron que la capacidad de adsorción de los adsorbentes es muy dependiente del pH de la solución como consecuencia de la especiación de los adsorbatos y de la carga superficial de los adsorbentes. Por otra parte, los valores de los calores de adsorción de TMP evidenciaron que los mecanismos de adsorción son principalmente interacciones físicas; mientras que, los calores de adsorción de la AMP mostraron que se adsorbe por interacciones físicas y químicas.

Se investigó la adsorción competitiva de AMP y Cd(II) sobre el carbón F400n y la FCA. Los datos de adsorción binaria de AMP-Cd(II) sobre FCA se interpretaron satisfactoriamente por varios de los modelos de isothermas de adsorción binaria, pero ninguno de los modelos ajustó adecuadamente los datos de AMP-Cd(II) sobre F400n. Adicionalmente, se observó que la adsorción de AMP afecta ligeramente y antagónicamente la adsorción de Cd(II) sobre F400n; mientras la adsorción de Cd(II) sobre FCA influye antagónicamente la adsorción de la AMP, debido a la competencia de ambos solutos por los sitios activos.

Las velocidades de adsorción de AMP y TMP sobre la FCA son muy rápidas ya que el equilibrio se logró en 30 y 80 minutos, respectivamente; sin embargo, la velocidad de adsorción de la AMP sobre el carbón F400n resultó ser muy lenta puesto que el equilibrio se alcanzó en 3500 minutos. Las curvas de decaimiento de la concentración se interpretaron por medio de modelos difusionales, y se encontró que el transporte externo controla la velocidad de adsorción de la AMP sobre FCA. Además, la velocidad de adsorción de TMP sobre la FCA y de AMP sobre el carbón F400n, son controladas por la difusión intraparticular.

Palabras clave: adsorción, carbón activado, ampicilina, trimetoprima.

ABSTRACT

In the present work, the adsorption equilibrium and rate of Ampicillin (AMP) and Trimethoprim (TMP) in aqueous solution on granular carbons F400 and F400n, and activated carbon fiber (FCA) were studied thoroughly. The dependence of the adsorption capacity concerning the pH, temperature and ionic strength of the solution was analyzed. Furthermore, the effects of the initial concentration, volumetric flow or stirring speed, volume of solution and mass of the adsorbent on the adsorption rate were investigated in detail.

The results revealed that the adsorption capacity of the carbon materials is highly dependent on the solution pH because of the species of AMP and TMP present in the solution and the surface charge of the materials. On the other hand, the values of the heats of adsorption for TMP showed that the adsorption mechanism is mainly due to physical interactions; while, the heats of adsorption for AMP showed that it was adsorbed by physical and chemical interactions.

The competitive adsorption of AMP and Cd(II) on F400n carbon and FCA was investigated. The binary adsorption data of AMP-Cd(II) on FCA was satisfactorily interpreted by several of the binary adsorption isotherm models, but none of the models fitted the AMP-Cd(II) adsorption data on F400n adequately. Additionally, it was observed that the adsorption of AMP slightly and antagonistically affected the adsorption of Cd(II) on F400n. In contrast, the adsorption of AMP on FCA was antagonistically influenced by the adsorption of Cd(II) due to the competition of both solutes for the same active sites.

The adsorption rate of AMP and TMP on FCA was very fast since equilibrium was achieved in 30 and 80 minutes, respectively; however, the adsorption rate of AMP on the F400n carbon turned out to be very slow since equilibrium was attained in 3,500 minutes. The concentration decay curves were interpreted using the diffusional models, and it was found that the external transport controlled the adsorption rate of AMP on FCA. Besides, the adsorption rate of TMP on FCA and AMP on F400n carbon was controlled by the intraparticle diffusion.

Key Words: adsorption, activated carbon, ampicillin, trimethoprim.



ÍNDICE
ÍNDICE DE TABLAS

¡Error! Marcador no definido.

ÍNDICE DE FIGURAS**xiii****CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN****1****CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA****3****2.1 Contaminación del Agua****3****2.2 Ampicilina****4**

2.2.1 Ampicilina en solución acuosa

5

2.2.3 Toxicidad de la Ampicilina

8**2.3 Trimetoprima****9**

2.3.1 Trimetoprima en Solución Acuosa

10

2.3.2 Toxicidad de la Trimetoprima

12**2.4 Presencia de Ampicilina y Trimetoprima en los Cuerpos de Agua****12****2.5 Bioacumulación de la Ampicilina y la Trimetoprima****14****2.6 Legislación Ambiental****15****2.7 Métodos de Remoción de Fármacos en Solución Acuosa****15**

2.7.1 Cloración

16

2.7.2 Ozonización

16

2.7.3 Procesos Avanzados de Oxidación

16**2.8 Adsorción****18**

2.8.1 Factores que Afectan la Adsorción

18

2.8.2 Isotermas de Adsorción

19

2.8.3 Isotermas de Adsorción Multicomponente

20**2.9 Materiales Adsorbentes****23****2.10 Materiales de Carbono****24**

2.10.1 Carbón Activado

25

2.10.2 Fibras de Carbón Activado

26**2.11 Mecanismos de Adsorción****27****2.12 Velocidad de Adsorción****29****2.13 Modelos Difusionales****30**

2.13.1 <i>Modelo General de Difusión (MD)</i>	30
2.13.2 <i>Modelo de Difusión en el Volumen del Poro (DVP)</i>	33
2.13.3 <i>Modelo de Difusión Superficial (MDS)</i>	34
2.14 <i>Modelos Difusionales Adimensionales</i>	34
2.15 <i>Modelo de Transporte Externo de Masa (MTEM)</i>	36
2.16 <i>Modelo de Transporte Externo Adimensional</i>	36
CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	38
CAPÍTULO 4. APARATOS Y SUSTANCIAS	40
4.1 <i>Materiales Adsorbentes</i>	40
4.2 <i>Reactivos</i>	41
4.3 <i>Soluciones Patrón</i>	42
4.4 <i>Instrumentos y Equipo Analítico</i>	43
4.5 <i>Adsorbedor Experimental de Lote</i>	45
4.6 <i>Adsorbedor de Lote de Lecho Empacado Diferencial</i>	45
4.7 <i>Adsorbedor de Lote de Tanque Agitado con Canastillas Rotatorias</i>	46
CAPÍTULO 5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	48
5.1 <i>Determinación de las Propiedades de Textura de los Adsorbentes por Fisisorción de N₂</i>	48
5.1.1 <i>Modelo de Brunauer, Emmet y Teller (BET)</i>	48
5.1.2 <i>Modelo de Dubinin-Radushkevich (DR)</i>	49
5.1.3 <i>Modelo t-Plot</i>	50
5.1.4 <i>Propiedades de Textura Promedio</i>	51
5.2 <i>Determinación Experimental de la Fracción Hueca y la Densidad de la Partícula</i>	52
5.3 <i>Determinación de la Concentración de los Sitios Activos Superficiales</i>	52
5.4 <i>Determinación de la Distribución de la Carga Superficial y del Punto de Carga Cero</i>	54
5.5 <i>Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)</i>	55
5.6 <i>Cuantificación de la Trimetoprima</i>	55
5.7 <i>Cuantificación de la Ampicilina</i>	56

5.7.1 <i>Determinación de la Ampicilina por HPLC</i>	56
5.7.2 <i>Determinación de la Ampicilina por TOC</i>	57
5.8 <i>Cuantificación del Cadmio (II) en Solución Acuosa</i>	57
5.9 <i>Método para la Obtención de los Datos Experimentales del Equilibrio Individual de Adsorción</i>	58
5.10 <i>Método para la Obtención de los Datos Experimentales del Equilibrio de Adsorción Binario</i>	59
5.11 <i>Velocidad de Adsorción en un Adsorbedor de Lote de Lecho Empacado</i>	60
5.12 <i>Velocidad de Adsorción en un Adsorbedor de Lote de Tanque Agitado con Canastillas Rotatorias</i>	60
CAPÍTULO 6. DATOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULOS	62
6.1 <i>Propiedades de Textura</i>	62
6.2 <i>Concentración de Sitios Activos</i>	65
6.3 <i>Distribución de la Carga Superficial y Punto de Carga Cero</i>	67
6.4 <i>Concentración de Trimetoprima, Ampicilina y Cadmio (II)</i>	69
6.5 <i>Masa Adsorbida de Trimetoprima, Ampicilina y Cadmio (II) sobre los Distintos Adsorbentes</i>	71
6.6 <i>Ajuste de los Datos Experimentales del Equilibrio de Adsorción</i>	91
6.7 <i>Calor Isostérico de Adsorción</i>	96
6.8 <i>Ajuste de los Datos Experimentales del Equilibrio de Adsorción Binaria</i>	97
6.9 <i>Datos Experimentales de la Velocidad de Adsorción</i>	98
CAPÍTULO 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	99
7.1 <i>Caracterización de Materiales</i>	99
7.1.1 <i>Propiedades de Textura de los Adsorbentes</i>	99
7.1.2 <i>Sitios Activos de los Adsorbentes</i>	103
7.1.3 <i>Distribución de la Carga Superficial y Punto de Carga Cero de los Adsorbentes</i>	104
7.1.4. <i>Morfología de los Materiales Adsorbentes</i>	106
7.2 <i>Equilibrio de Adsorción Individual de Ampicilina y Trimetoprima</i>	107
7.2.1 <i>Comparación de las Capacidades de los Materiales F400, F400n, FCA y las Fibras de Carbón Modificadas para Adsorber Ampicilina y Trimetoprima</i>	108

7.2.2 Adsorción Individual de Trimetoprima Sobre el Carbón F400	111
7.2.3 Adsorción Individual de Ampicilina Sobre el Carbón F400n	114
7.2.4 Adsorción Individual de Trimetoprima sobre la FCA	116
7.2.5 Adsorción Individual de Ampicilina sobre la FCA	118
7.3 Mecanismos de Adsorción	121
7.4 Equilibrio de Adsorción Binario	125
7.4.1 Superficie de Adsorción de Ampicilina y Cadmio (II) sobre la FCA	127
7.4.2 Superficie de Adsorción de Ampicilina y Cadmio (II) Sobre el Carbón F400n	129
7.5 Velocidad de Adsorción de Ampicilina y Trimetoprima Sobre los Carbones F400, F400n y la FCA	131
7.5.1 Cálculo de los Parámetros de Transferencia de Masa	131
7.5.2 Velocidad de Adsorción en el Sistema AMP-FCA	137
7.5.3 Velocidad de Adsorción en el Sistema TMP-FCA	141
7.5.4 Parámetros de Transporte de Masa para los Sistemas AMP-FCA y TMP-FCA	145
7.5.5 Velocidad de Adsorción en el Sistema AMP-F400n	148
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES	152
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	154
NOMENCLATURA	162
APÉNDICE A	166
<i>Curvas de Calibración para la Cuantificación de Ampicilina, Trimetoprima y Cadmio (II)</i>	166
APÉNDICE B	178
<i>Datos Experimentales del Equilibrio de Adsorción Individual de Trimetoprima y Ampicilina Sobre el Carbón F400, F400n, la FCA y las Fibras de Carbón Modificadas</i>	178
APÉNDICE C	196
<i>Datos Experimentales del Equilibrio Multicomponente de Ampicilina y Cadmio (II) Sobre la FCA y el Carbón F400n</i>	196



APÉNDICE D	203
<i>Datos Experimentales de las Cinéticas de Adsorción de Ampicilina y Trimetoprima</i>	203



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Estructura optimizada de la AMP mediante DFT y el método B3LYP.	5
Tabla 2.2. Reacciones ácido-base presentes en el sistema Agua-AMP.	6
Tabla 2.3. Reacciones de formación de complejos de la AMP con metales pesados a T= 20 °C y I = 0.1 N (KNO ₃).	7
Tabla 2.4. Estructura optimizada de la TMP mediante DFT y el método B3LYP.	9
Tabla 2.5. Reacciones ácido-base presentes en el sistema Agua-TMP.	10
Tabla 2.6. Reacciones de formación de complejos de la TMP con metales pesados a T = 25 °C y I = 0.1 N (KNO ₃).	11
Tabla 2.7. Concentraciones de la AMP en distintos cuerpos de agua alrededor mundo.	13
Tabla 2.8. Concentraciones de la TMP en distintos cuerpos de agua alrededor mundo.	13
Tabla 2.9. Correlaciones para calcular FBA y FBC para peces con respecto a K _{ow} .	14
Tabla 2.10. Capacidades de adsorción de diferentes adsorbentes para la AMP y TMP.	24
Tabla 2.11. Derivadas de las isotermas de adsorción.	33
Tabla 2.12. Isotermas de adsorción y derivadas en forma adimensional.	35
Tabla 4.1. Propiedades de la FCA reportadas por Kynol.	40
Tabla 4.2. Condiciones de reactivación química de las fibras de carbón activado.	41
Tabla 4.3. Reactivos y sustancias utilizados en el presente trabajo.	41
Tabla 4.4. Condiciones utilizadas en la preparación de soluciones.	42
Tabla 4.5. Instrumentos y equipo analítico.	43
Tabla 5.1. Soluciones neutralizantes y titulantes para los sitios activos.	53
Tabla 5.2. Longitudes de onda de máxima absorbancia de la TMP.	56

Tabla 6.1. Datos experimentales de la determinación de los sitios activos de los distintos materiales adsorbentes.	66
Tabla 6.2. Datos experimentales de la carga superficial del carbón F400n y la FCA.	68
Tabla 6.3. Datos experimentales de la carga superficial de las fibras ACF800B y ACF800C.	68
Tabla 6.4. Datos experimentales de la carga superficial de la ACF800D y el carbón F400.	69
Tabla 6.5. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de AMP sobre el carbón F400. Condiciones de pH = 7, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	71
Tabla 6.6. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de AMP sobre la ACF800B. Condiciones de pH = 7, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	72
Tabla 6.7. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de AMP sobre la ACF800C. Condiciones de pH = 7, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	72
Tabla 6.8. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de AMP sobre la ACF800D. Condiciones de pH = 7, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	73
Tabla 6.9. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre la F400n. Condiciones de pH = 7, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	73
Tabla 6.10. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre la ACF800B. Condiciones de pH = 7, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	74
Tabla 6.11. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre la ACF800C. Condiciones de pH = 7, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	74
Tabla 6.12. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre la ACF800D. Condiciones de pH = 7, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	75
Tabla 6.13. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre el carbón F400. Condiciones de pH = 4, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	75
Tabla 6.14. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre el carbón F400. Condiciones de pH = 7, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	76

Tabla 6.15. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre el carbón F400. Condiciones de pH = 10, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	76
Tabla 6.16. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre el carbón F400. Condiciones de pH = 4, T = 25 °C y I = 0.5 N (HCl/NaOH).	77
Tabla 6.17. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre el carbón F400. Condiciones de pH = 7, T = 25 °C y I = 0.5 N (HCl/NaOH).	77
Tabla 6.18. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre el carbón F400. Condiciones de pH = 10, T = 25 °C y I = 0.5 N (HCl/NaOH).	78
Tabla 6.19. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre el carbón F400. Condiciones de pH = 7, T = 15 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	78
Tabla 6.20. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre el carbón F400. Condiciones de pH = 7, T = 35 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	79
Tabla 6.21. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de AMP sobre el carbón F400n. Condiciones de pH = 5, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	79
Tabla 6.22. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de AMP sobre el carbón F400n. Condiciones de pH = 7, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	80
Tabla 6.23. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de AMP sobre el carbón F400n. Condiciones de pH = 9, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	80
Tabla 6.24. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de AMP sobre el carbón F400n. Condiciones de pH = 7, T = 15 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	81
Tabla 6.25. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de AMP sobre el carbón F400n. Condiciones de pH = 7, T = 35 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	81
Tabla 6.26. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre la FCA. Condiciones de pH = 4, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	82
Tabla 6.27. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre la FCA. Condiciones de pH = 7, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	82

Tabla 6.28. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre la FCA. Condiciones de pH = 10, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	83
Tabla 6.29. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre la FCA. Condiciones de pH = 4, T = 25 °C y I = 0.5 N (HCl/NaOH).	83
Tabla 6.30. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre la FCA. Condiciones de pH = 7, T = 25 °C y I = 0.5 N (HCl/NaOH).	84
Tabla 6.31. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre la FCA. Condiciones de pH = 10, T = 25 °C y I = 0.5 N (HCl/NaOH).	84
Tabla 6.32. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre la FCA. Condiciones de pH = 7, T = 15 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	85
Tabla 6.33. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TMP sobre la FCA. Condiciones de pH = 7, T = 35 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	85
Tabla 6.34. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de AMP sobre la FCA. Condiciones de pH = 5, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	86
Tabla 6.35. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de AMP sobre la FCA. Condiciones de pH = 7, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	86
Tabla 6.36. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de AMP sobre la FCA. Condiciones de pH = 9, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	87
Tabla 6.37. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de AMP sobre la FCA. Condiciones de pH = 7, T = 15 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	87
Tabla 6.38. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de AMP sobre la FCA. Condiciones de pH = 7, T = 35 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	88
Tabla 6.39. Datos experimentales del equilibrio de adsorción competitivo de AMP y Cd(II) sobre la FCA. Condiciones de pH = 5, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	88
Tabla 6.40. Datos experimentales del equilibrio de adsorción competitivo de AMP y Cd(II) sobre el carbón F400n. Condiciones de pH = 5, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	90

- Tabla 6.41.** Constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de AMP sobre el carbón F400 (A), ACF800B (B), ACF800C (C) y ACF800D (D). Condiciones de pH = 7, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH). **92**
- Tabla 6.42.** Constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de TMP sobre el carbón F400n (A), ACF800B (B), ACF800C (C) y ACF800D (D). Condiciones de pH = 7, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH). **92**
- Tabla 6.43.** Constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de TMP sobre el carbón F400 a diferentes pH. Condiciones de T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH). **93**
- Tabla 6.44.** Constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de TMP sobre el carbón F400 a diferentes pH y fuerza iónica alta. Condiciones de T = 25 °C y I = 0.5 N (HCl/NaOH). **93**
- Tabla 6.45.** Constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de TMP sobre el carbón F400 a diferentes temperaturas. Condiciones de pH = 7 y I = 0.01 N (HCl/NaOH). **93**
- Tabla 6.46.** Constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de AMP sobre el carbón F400n a diferentes pH. Condiciones de T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH). **93**
- Tabla 6.47.** Constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de AMP sobre el carbón F400n a diferentes temperaturas. Condiciones de pH = 7 y I = 0.01 N (HCl/NaOH). **94**
- Tabla 6.48.** Constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de TMP sobre la FCA a diferentes pH. Condiciones de T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH). **94**
- Tabla 6.49.** Constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de TMP sobre la FCA a diferentes pH y fuerza iónica alta. Condiciones de T = 25 °C y I = 0.5 N (HCl/NaOH). **95**

Tabla 6.50. Constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de TMP sobre la FCA a diferentes temperaturas. Condiciones de pH = 7 y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	95
Tabla 6.51. Constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de AMP sobre la FCA a diferentes pH. Condiciones de T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	95
Tabla 6.52. Constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de AMP sobre la FCA a diferentes temperaturas. Condiciones de pH = 7 y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	96
Tabla 6.53. Datos experimentales de los calores isostéricos de los distintos sistemas estudiados.	97
Tabla 6.54. Constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de AMP y Cd(II) sobre el carbón F400n y la FCA. Condiciones de pH = 5, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	98
Tabla 6.55. Parámetros de las isothermas dinámicas de los sistemas con FCA y F400n.	98
Tabla 7.1. Propiedades de textura de los materiales adsorbentes.	99
Tabla 7.2. Concentraciones de los sitios activos de los materiales adsorbentes.	103
Tabla 7.3. Propiedades de textura de los adsorbentes después del proceso de adsorción.	122
Tabla 7.4. Parámetros para la adsorción competitiva de AMP y Cd(II) sobre el carbón F400n y la FCA.	125
Tabla 7.5. Condiciones experimentales y parámetros optimizados, de las curvas de decaimiento de la concentración del sistema AMP-FCA.	137
Tabla 7.6. Condiciones experimentales y parámetros de las curvas de decaimiento de la concentración del sistema TMP-FCA.	141
Tabla 7.7. Parámetros de restricción para el sistema TMP-FCA.	145



Tabla 7.8. Condiciones experimentales y parámetros de las curvas de decaimiento de la concentración del sistema AMP-F400n.

148



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Farmacóforo de las penicilinas	4
Figura 2.2. Anillo β -lactámico.	4
Figura 2.3. Ampicilina.	5
Figura 2.4. Diagrama de especiación de la AMP en solución acuosa.	6
Figura 2.5. Diagrama de formación de complejos de sistemas individuales de AMP con metales pesados a $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0.1\text{ N}$ (KNO_3) y considerando que la actividad del catión metálico igual a 1.	8
Figura 2.6. Estructura propuesta por Alekseev et al., (2006a) para la formación de complejos de la AMP con metales divalentes.	8
Figura 2.7. Estructura propuesta por Alekseev y Demskaya (2007) para la formación de complejos de la AMP con Ag(I).	8
Figura 2.8. Trimetoprima.	9
Figura 2.9. Diagrama de especiación de la TMP en solución acuosa.	10
Figura 2.10. Diagrama de complejación de sistemas individuales de TMP con metales pesados a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0.1\text{ N}$ (KNO_3) y considerando la actividad del metal como 1.	11
Figura 2.11. Estructura propuesta por Tella y Obaleye (2011) para la formación de complejos de la TMP con Cd(II) y Co(II).	12
Figura 2.12. Ionización de los grupos funcionales del carbón activado descrito por Radovic et al., (2000) y Prahas et al., (2012).	26
Figura 2.13. Intercambio iónico entre los grupos superficiales del carbón y iones metálicos. Mecanismo descrito por Stumm y Morgan, (1996)	27
Figura 2.14. Atracción electrostática entre los grupos superficiales del carbón y iones metálicos. Mecanismo descrito por Stumm y Morgan, (1996)	27
Figura 2.15. Interacciones dispersivas π - π entre un benceno y la superficie del carbón. Emula el esquema propuesto por Bania et al., (2013) para benceno.	28

Figura 2.16. Interacciones π -catión entre Li^+ y la superficie del carbón. Emula el esquema propuesto por Bania et al., (2013) para benceno y Litio.	28
Figura 2.17. Interacciones hidrofóbicas entre moléculas de agua y benceno, donde éste último se acumula sobre la superficie del adsorbente. Mecanismo descrito por Stumm y Morgan, (1996)	28
Figura 2.18. Etapas de transferencia de masa en el proceso de adsorción. Transporte externo de masa (TE) y transporte de masa intraparticular (TMI).	30
Figura 2.19. Elementos diferenciales para los balances de masa en las partículas del material adsorbente.	32
Figura 2.20. Elemento diferencial analizado en el balance de transporte de masa intraparticular del modelo de transporte externo de masa.	36
Figura 4.1 Resina fenólica.	40
Figura 4.2. Sistema experimental del adsorbedor de lote.	45
Figura 4.3. Sistema de adsorción de lecho empacado por lotes.	46
Figura 4.4. Sistema de adsorción de tanque agitado por lotes con canastillas rotatorias.	47
Figura 6.1. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del carbón activado F400n.	62
Figura 6.2. Forma lineal de la isoterma BET del carbón F400n en el intervalo $1.42 \times 10^{-4} \leq (P/P_0) \leq 0.127$.	62
Figura 6.3. Forma lineal de la isoterma de Dubinin-Radushkevich para el carbón F400n en el intervalo de $7.16 \times 10^{-6} \leq (P/P_0) \leq 0.059$.	63
Figura 6.4. Modelo t-plot para el carbón F400n en el intervalo $0.151 \leq (P/P_0) \leq 0.499$.	64
Figura 6.5. Titulación de sitios básicos del carbón F400n. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura 6.6. Método de la primera derivada para el cálculo del volumen final de titulación.	65

Figura 6.7. Curvas potenciométricas de referencia y característica del carbón F400n.	67
Figura 6.8. Curva de calibración de AMP a T = 25 °C, pH = 7 y I = 0.01 N.	70
Figura 6.9. Curva de calibración de AMP-TOC a T = 25 °C, pH = 7 y I = 0.01 N.	70
Figura 6.10. Curva de calibración de TMP a T = 25 °C, pH = 7 y I = 0.01 N.	70
Figura 6.11. Curva de calibración de Cd(II) a T = 25 °C, pH = 7 y I = 0.01 N.	70
Figura 7.1. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los materiales adsorbentes.	100
Figura 7.2. Distribución del volumen de los poros contra el diámetro de poro. Obtenidas por DFT.	101
Figura 7.3. Fracción de volumen acumulado de los poros contra el diámetro de poro. Obtenidas por DFT.	103
Figura 7.4. Distribuciones de las cargas superficiales de F400n, F400 y FCA.	105
Figura 7.5. Distribuciones de las cargas superficiales de FCA, ACF800B, ACF800C y ACF800D.	106
Figura 7.6. Fotomicrografías del carbón activado granular (CAG) F400n a distintas magnificaciones. a) 150×, b) 500×.	106
Figura 7.7. Fotomicrografías de la FCA a distintas magnificaciones. a) 500×, b) 1000×.	107
Figura 7.8. Isotermas de adsorción de la AMP sobre los materiales F400, F400n, FCA y las fibras modificadas a T = 25 °C, pH = 7 y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	108
Figura 7.9. Efecto de las propiedades textura de los materiales adsorbentes en la capacidad de los CAs (Q ₅₅₀) para adsorber AMP. a) Q ₅₅₀ vs. S _{BET} y b) Q ₅₅₀ vs. L ₀ .	109
Figura 7.10. Isotermas de adsorción de TMP sobre los materiales F400, F400n, FCA y las fibras modificadas a T = 25 °C, pH = 7 y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	110
Figura 7.11. Efecto de las propiedades textura de los materiales adsorbentes en la capacidad de los CAs (Q ₂₀₀) para adsorber TMP. a) Q ₂₀₀ vs. S _{BET} y b) Q ₂₀₀ vs. L ₀ .	110

Figura 7.12. Efecto de la acidez de CAs. a) Q_{200} de TMP vs. concentración de sitios ácidos por unidad de área, b) Q_{550} de AMP vs. concentración de sitios ácidos por unidad de área.	111
Figura 7.13. Efecto del pH sobre la capacidad de F400 para adsorber TMP a $T = 25\text{ °C}$ y $I = 0.01\text{ N}$ (HCl/NaOH).	112
Figura 7.14. Efecto del pH sobre la capacidad de F400 para adsorber TMP a $I = 0.5\text{ N}$ (HCl/NaOH) y $T = 25\text{ °C}$.	113
Figura 7.15. Efecto de la fuerza iónica sobre la capacidad de F400 para adsorber TMP a $\text{pH} = 4$ y $T = 25\text{ °C}$.	113
Figura 7.16. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de F400 para adsorber TMP a $\text{pH} = 7$ y $I = 0.01\text{ N}$ (HCl/NaOH).	113
Figura 7.17. Efecto del pH sobre la capacidad de F400n para adsorber AMP a $T = 25\text{ °C}$ y $I = 0.01\text{ N}$ (HCl/NaOH).	114
Figura 7.18. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de F400n para adsorber AMP a $\text{pH} = 7$ y $I = 0.01\text{ N}$ (HCl/NaOH).	115
Figura 7.19. Efecto del pH sobre la capacidad de FCA para adsorber TMP a $T = 25\text{ °C}$ y $I = 0.01\text{ N}$ (HCl/NaOH).	116
Figura 7.20. Efecto del pH sobre la capacidad de FCA para adsorber TMP a $T = 25\text{ °C}$, $I = 0.5\text{ N}$ (HCl/NaOH).	117
Figura 7.21. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de FCA para adsorber TMP a $\text{pH} = 7$ y $I = 0.01\text{ N}$ (HCl/NaOH).	118
Figura 7.22. Efecto del pH sobre la capacidad de FCA para adsorber AMP a $T = 25\text{ °C}$ y $I = 0.01\text{ N}$ (HCl/NaOH).	119
Figura 7.23. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de FCA para adsorber AMP a $\text{pH} = 7$ y $I = 0.01\text{ N}$ (HCl/NaOH).	120
Figura 7.24. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los CAs saturados.	123

Figura 7.25. Distribución de tamaño de poro de los CAs saturados. Obtenidos por DFT.	123
Figura 7.26. Análisis elemental del carbón F400n después de adsorber AMP. a) Punto de análisis, b) Elementos en la superficie del carbón F400n.	124
Figura 7.27. Análisis elemental de la FCA después de adsorber AMP. a) Punto de análisis, b) Elementos en la superficie de la FCA.	124
Figura 7.28. Comparación entre la q_{cal} y q_{exp} para modelo FME para el sistema FCA-AMP-Cd(II).	127
Figura 7.29. Comparación entre la q_{cal} y q_{exp} para el modelo MLE para el sistema F400n-AMP-Cd(II).	127
Figura 7.30. Superficie de adsorción de q_{AMP} sobre la FCA a concentraciones de AMP y Cd(II) a pH = 5, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	128
Figura 7.31. Masa de AMP adsorbida sobre la FCA a diferentes isoconcentraciones de Cd(II) a pH = 5, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	128
Figura 7.32. Superficie de adsorción de q_{Cd} sobre la FCA a concentraciones de AMP y Cd(II) a pH = 5, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	129
Figura 7.33. Masa de Cd(II) adsorbido sobre la FCA a diferentes isoconcentraciones de AMP a pH = 5, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	129
Figura 7.34. Superficie de adsorción de q_{AMP} sobre F400n a concentraciones de AMP y Cd(II) sobre el carbón F400n a pH = 5, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	130
Figura 7.35. Masa de AMP adsorbida en F400n a diferentes isoconcentraciones de Cd(II) a pH = 5, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	130
Figura 7.36. Superficie de adsorción de q_{Cd} sobre F400n a concentraciones de AMP y Cd(II) a pH = 5, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	130
Figura 7.37. Masa de Cd(II) adsorbido sobre F400n a diferentes isoconcentraciones de AMP a pH = 5, T = 25 °C y I = 0.01 N (HCl/NaOH).	130

- Figura 7.38.** Fotomicrografía de la fibra de carbón activado (FCA) utilizada en la determinación del diámetro de la fibrilla (d_f). Magnificación de 750 \times . 134
- Figura 7.39.** Comparación de las predicciones de los modelos de MTEM a) y de DVP b) para el experimento C3-FCAAMP. Las estimaciones con el modelo DVP se hicieron con el valor óptimo de k_L . 138
- Figura 7.40.** Efecto de la difusividad efectiva sobre la concentración adimensional, en el centro de la FCA ($\xi = 0$) para el experimento C3-FCAAMP. 139
- Figura 7.41.** Curvas de decaimiento de la concentración de AMP sobre la FCA a diferentes concentraciones iniciales (C1-FCAAMP (\circ), C3-FCAAMP (\square), C4-FCAAMP (\diamond)). 139
- Figura 7.42.** Curvas de decaimiento de la concentración de AMP sobre la FCA a diferentes masas de adsorbente (C3-FCAAMP (\circ), C9-FCAAMP (\square) y C10-FCAAMP (\diamond)). 140
- Figura 7.43.** Curvas de decaimiento de la concentración de AMP sobre la FCA a diferentes volúmenes iniciales de solución (C3-FCAAMP (\square), C5-FCAAMP (\diamond) y C6-FCAAMP (\circ)). 140
- Figura 7.44.** Curvas de decaimiento de la concentración de AMP durante la adsorción sobre la FCA a diferentes flujos volumétricos (C3-FCAAMP (\square), C7-FCAAMP (\diamond) y C8-FCAAMP (\circ)). 140
- Figura 7.45.** Comparación entre los modelos de difusión en el volumen del poro (DVP) y de transporte externo (MTEM). Experimento C7-FCATMP (\circ). 142
- Figura 7.46.** Efecto de la difusividad efectiva sobre la concentración adimensional, en la frontera ($\xi = 1$) y en el centro de la FCA ($\xi = 0$) para el experimento C7-FCATMP. 143
- Figura 7.47.** Perfiles intraparticulares de concentración adimensional de TMP, en el modelo de difusión en el volumen del poro para el experimento C7-FCATMP. 143

- Figura 7.48.** Curvas de decaimiento de la concentración de TMP sobre la FCA a diferentes concentraciones iniciales (C1-FCATMP (○), C3-FCATMP (□) y C4-FCATMP (◇)). 143
- Figura 7.49.** Curvas de decaimiento de la concentración de TMP sobre la FCA a diferentes masas de adsorbente (C3-FCATMP (○), C8-FCATMP (□) y C9-FCATMP (◇)). 143
- Figura 7.50.** Curvas de decaimiento de la concentración de TMP sobre la FCA a diferentes flujos volumétricos (C3-FCATMP (○), C6-FCATMP (□), C7-FCATMP (◇)). 144
- Figura 7.51.** Curvas de decaimiento de la concentración estimadas con la $(D_{ep})_{prom}$ y la correlación encontrada para N_{Sh} . Experimentos C7-FCATMP (○) y C8-FCATMP (□). 147
- Figura 7.52.** Curvas de decaimiento de la concentración estimadas con la correlación encontrada para N_{Sh} . Experimentos C1-FCAAMP (○) y C8-FCAAMP (□). 147
- Figura 7.53.** Comparación entre los modelos de difusión en el volumen del poro (DVP) y el de transporte externo (MTEM) para el experimento C3-F400nAMP (○). 149
- Figura 7.54.** Perfiles intraparticulares de concentración adimensional de AMP, en el modelo de difusión en el volumen del poro en el experimento C3-F400nAMP. 150
- Figura 7.55.** Efecto de la difusividad efectiva sobre la concentración adimensional, en el centro del carbón F400n ($\xi = 0$) para el experimento C3-F400nAMP. 150
- Figura 7.56.** Curvas de decaimiento de la concentración de AMP durante la adsorción sobre el carbón F400n a diferentes concentraciones iniciales (C1-F400nAMP (○), C2-F400nAMP (□) y C3-F400nAMP (◇)). 150
- Figura 7.57.** Efecto del coeficiente de transporte externo de masa sobre el experimento C3-F400nAMP (◇). 151

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos más importantes para los seres vivos puesto que se requiere para la subsistencia de estos; sin embargo, la humanidad ha abusado de su explotación considerando que se trata de un recurso inagotable. Actualmente, la mayor parte de los cuerpos de agua del planeta se encuentran contaminados debido a actividades humanas tales como la agricultura, ganadería, industria metal mecánico, industria química, industria farmacéutica e industria energética, y que, aunada a la contaminación de origen natural, descargan o transportan contaminantes orgánicos e inorgánicos en los cuerpos de agua.

Los compuestos farmacéuticos y productos de cuidado personal, por sus siglas en inglés PPCPs, son un conjunto de compuestos orgánicos cuya función principal es coadyuvar en el cuidado personal del consumidor y para curar o prevenir enfermedades. La presencia de PPCPs en el agua representa un riesgo a la salud ya que son persistentes, son descargados constantemente a las aguas, y permanecen en concentraciones traza. Por esta razón, muchos de los PPCPs son considerados contaminantes emergentes. Los antibióticos pertenecen a los PPCPs y han atraído mucha atención por parte de la comunidad científica, ya que su presencia en los sistemas acuáticos modifica la microbiota de los ecosistemas y fomenta la resistencia de las bacterias. Una situación realmente alarmante, es que no hay normatividad para regular sus niveles en los cuerpos de agua en la gran mayoría de los países del mundo, y se estima que en el año 2050, las muertes anuales por enfermedades fármaco-resistentes será de 10 millones.

Dos antibióticos ampliamente utilizados son la Ampicilina (AMP) como antibiótico de amplio espectro y la Trimetoprima (TMP) como antibiótico específico para infecciones renales. Ambos antibióticos han sido detectados en los cuerpos de agua alrededor del globo terráqueo en concentraciones traza.

Normalmente, las plantas de tratamiento de aguas residuales actuales constan de tres tipos de tratamientos que se conocen como primarios, secundarios y terciarios. En general, los contaminantes orgánicos tales como los PPCPs o los pesticidas, no se descomponen o degradan eficientemente en los tratamientos biológicos para lograr un elevado grado de mineralización. Por este motivo, se han propuesto varios procesos de tratamientos terciarios para eliminar estos compuestos orgánicos persistentes. Entre estos métodos se pueden

mencionar a la cloración, ozonización, fotólisis, procesos avanzados de oxidación y adsorción.

La adsorción es apropiada para el tratamiento de aguas con contaminantes aun en concentraciones traza. Se han sintetizado o probado una gran diversidad de adsorbentes, entre los que destacan, arcillas y zeolitas naturales, alúmina activada, silicio poroso, resinas poliméricas y diversos materiales carbonosos. Las características más importantes de los materiales adsorbentes incluyen que sean económicos, que se puedan regenerar, posean altas capacidades de adsorción y que la velocidad de adsorción sea rápida.

Los materiales carbonosos se han utilizado ampliamente en la adsorción de contaminantes orgánicos por su alto grado de afinidad a estos, lo cual se debe a las interacciones químicas, electrostáticas, y principalmente a las interacciones dispersivas tipo π - π .

La investigación desarrollada en este trabajo contribuye a la comprensión y optimización de los procesos de adsorción para la remoción de contaminantes emergentes de los cuerpos de agua, tales como los antibióticos. Los adsorbentes utilizados son fibra de carbón activado (FCA), tres FCA modificadas y dos carbones activados granulares denominados F400 y F400n. El objetivo principal de este estudio es evaluar el equilibrio de adsorción de AMP y TMP sobre los anteriores adsorbentes carbonosos y analizar el efecto de los distintos parámetros de operación (pH, temperatura y fuerza iónica) sobre la capacidad de adsorción. Además, se examinará el efecto de competencia de un catión metálico (Cd^{2+}) sobre la capacidad de los materiales para adsorber AMP. También, se evaluará la velocidad de adsorción de AMP y TMP sobre la FCA, y de igual manera, de AMP sobre el carbón F400n.



CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contaminación del Agua

El agua es un recurso indispensable ya que se requiere para realizar todos los procesos metabólicos involucrados en el correcto funcionamiento de la fisiología de los seres vivos; sin embargo, a lo largo del tiempo, ha sido expuesta a diversos contaminantes, tanto de origen natural, como de procedencia antropogénica, que han mermado su calidad para el consumo por los seres vivos y su uso en otras actividades.

La contaminación de tipo natural del agua se relaciona principalmente con los desastres naturales, tales como erupciones volcánicas, tornados, huracanes, terremotos e incendios forestales, que favorecen tanto la emisión como la propagación de contaminantes orgánicos como inorgánicos (Young et al., 2004).

Hoy en día, la principal fuente de contaminación en el agua es la antropogénica, y los contaminantes pueden ser sustancias orgánicas e inorgánicas. Las fuentes antropogénicas más representativas son las descargas de aguas residuales de la industria metal-mecánica, química, farmacéutica, energética y descargas de otras actividades tales como agricultura y ganadería. Entre los contaminantes inorgánicos del agua destacan los metales pesados (Cd(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III) y Cr(VI)), algunos aniones de As(V), As(III), nitratos (NO_3^-), nitritos (NO_2^-) y fluoruros (F^-) (Clifford et al., 1986). En cambio, los contaminantes orgánicos presentan gran diversidad y se clasifican de varias formas, entre las cuales destacan los compuestos Farmacéuticos y Productos de Cuidado Personal o PPCPs por sus siglas en inglés.

En general, los PPCPs se refieren a un gran número de sustancias orgánicas de gran consumo social que incluyen los siguientes compuestos: i) productos farmacéuticos de muy diversa naturaleza prescritos para el tratamiento y prevención de enfermedades en seres humanos y animales; ii) cosméticos (cremas, perfumes, fragancias, maquillaje); iii) productos para el hogar (desengrasantes, limpia cristales, detergentes). El principal problema ambiental que presentan los PPCPs es que son persistentes en el medio ambiente; es decir que los PPCPs no se descomponen o biodegradan por microorganismos. Además, estos contaminantes se están emitiendo continuamente a las fuentes de aguas y permanecen en concentraciones traza por largos periodos de tiempo. Así mismo, se desconocen los efectos tóxicos que pueden causar a los seres vivos.



Los productos farmacéuticos y en especial los antibióticos en las aguas, han recibido gran atención ya que modifican la microbiota de los ecosistemas, fomentando la resistencia de los organismos patógenos a los seres vivos (Daughton y Ternes, 1999). Los antibióticos se definen como compuestos químicos sintetizados parcial o totalmente a través del metabolismo secundario de microorganismos vivos, que tienen la capacidad de inhibir la actividad microbiológica.

La constante descarga de antibióticos a las fuentes de agua ha generado bacterias altamente resistentes. Por ejemplo, la resistencia hacia la Bencilpenicilina (Penicilina G) ha estado aumentando en Inglaterra, ya que antes de su lanzamiento al mercado tenía una efectividad cercana al 90 % contra los *staphylococcus aureus*, y después, disminuyó hasta un 40 %. Sin embargo, hoy en día, la efectividad de este antibiótico es de únicamente 10 % (Fernandes et al., 2013).

2.2 Ampicilina

En 1928, Alexander Fleming observó por primera vez la naturaleza bactericida de la penicilina en una muestra contaminada de *staphylococcus aureus* usando *penicillium notatum*. Posteriormente, se realizaron las primeras pruebas de este medicamento en 1940 y esto originó el término antibiótico. Las primeras penicilinas se sintetizaban mediante fermentaciones y eran una combinación de Fenoximetilpenicilina (Penicilina V) y Bencilpenicilina (Penicilina G) (Fernandes et al., 2013).

El aumento en la resistencia de las bacterias impulsó el desarrollo de otros medicamentos, dando origen a nuevas generaciones de penicilinas con estructuras muy similares a las de sus predecesoras, entre las cuales se encuentran la Ampicilina ($C_{16}H_{19}N_3O_4S$) y Amoxicilina ($C_{16}H_{19}N_3O_5S$). El núcleo activo de las penicilinas también conocido como farmacóforo (Ver Figura 2.1) tiene β -lactama o anillo β -lactámico (Figura 2.2).

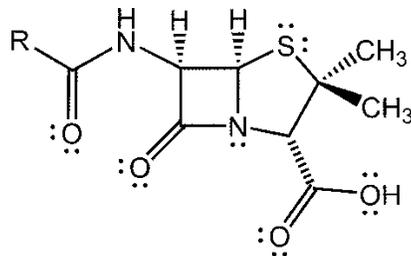


Figura 2.1. Farmacóforo de las penicilinas.

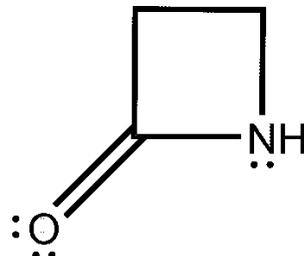
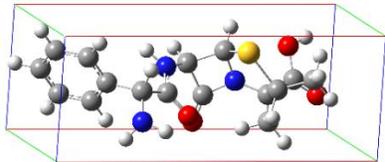


Figura 2.2. Anillo β -lactámico.

La Ampicilina (AMP) se diferencia de la Bencilpenicilina únicamente en la adición de un grupo amino a la estructura, que hace que también sea efectiva contra bacterias de tipo gramnegativa, denominándose como antibiótico de amplio espectro. La fórmula química de este fármaco (Ver Figura 2.3) está compuesta por tres estructuras principales que son: un anillo de tiazolidina, un grupo bencilamida y una β -lactama; por esta última, a las penicilinas se les conoce como antibióticos β -lactámicos (Raynor, 1997). La estructura química optimizada de la AMP se reporta en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Estructura optimizada de la AMP mediante DFT y el método B3LYP.

<i>Compuesto</i>	<i>Estructura Química</i>	<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Tamaño (nm)</i>
Ampicilina		$C_{16}H_{19}N_3O_4S$	X = 1.356 Y = 0.509 Z = 0.627

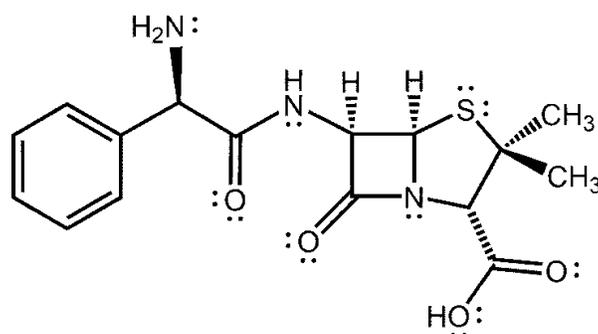


Figura 2.3. Ampicilina.

2.2.1 Ampicilina en solución acuosa

La solubilidad de la AMP en solución acuosa es de 7500 mg/L (Azanu et al., 2018) por lo que se puede asumir que se encuentra presente en los cuerpos de agua sin precipitarse. Además, la AMP cuenta con distintos grupos funcionales con la capacidad de aceptar o donar protones, por esta razón, puede estar cargada de distinta manera dependiendo del pH de la solución. El grupo amino más próximo al anillo aromático tiene la capacidad de aceptar protones, mientras que los grupos carboxilo y amino unidos al anillo de tiazolidina pueden donarlos. En el caso particular de este último grupo amino, no se considera en la especiación debido a que el pH de la gran mayoría de los cuerpos de agua (lagos, ríos y estanques) varía en el intervalo de 6-8 (Simate y Ndlovu, 2014).

A pH inferior de 7.14, la molécula de AMP puede aceptar un protón en el grupo amino próximo al anillo aromático, por lo que se puede afirmar que está cargada positivamente; sin embargo, simultáneamente, a pH mayor de 2.55, el grupo carboxilo unido al anillo de tiazoladina, cede su protón, ocasionando que la molécula este cargada negativamente en esa parte de su estructura. Esto promueve la formación de un zwitterión (AMP^\pm) (ion dipolar) en el intervalo de pH de 2.55-7.14; por otra parte, la AMP está en forma catiónica (AMP^+) a pH inferiores a 2.55 y en forma aniónica (AMP^-) a pH superiores a 7.14. A pH superiores a 11.97, el grupo amina unido al anillo β -lactámico cede su protón, y la molécula de AMP está en forma aniónica divalente (AMP^{2-}) y con carga negativa en dos sitios distintos. La Tabla 2.2 muestra las reacciones ácido-base antes descritas y la Figura 2.4 ilustra el diagrama de especiación.

Tabla 2.2. Reacciones ácido-base presentes en el sistema Agua-AMP.

<i>Reacción</i>	<i>pK_a</i>	<i>Referencia</i>
$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}^+ - \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}^\pm$	2.55	(Babić et al., 2007)
$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}^\pm - \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}^-$	7.14	

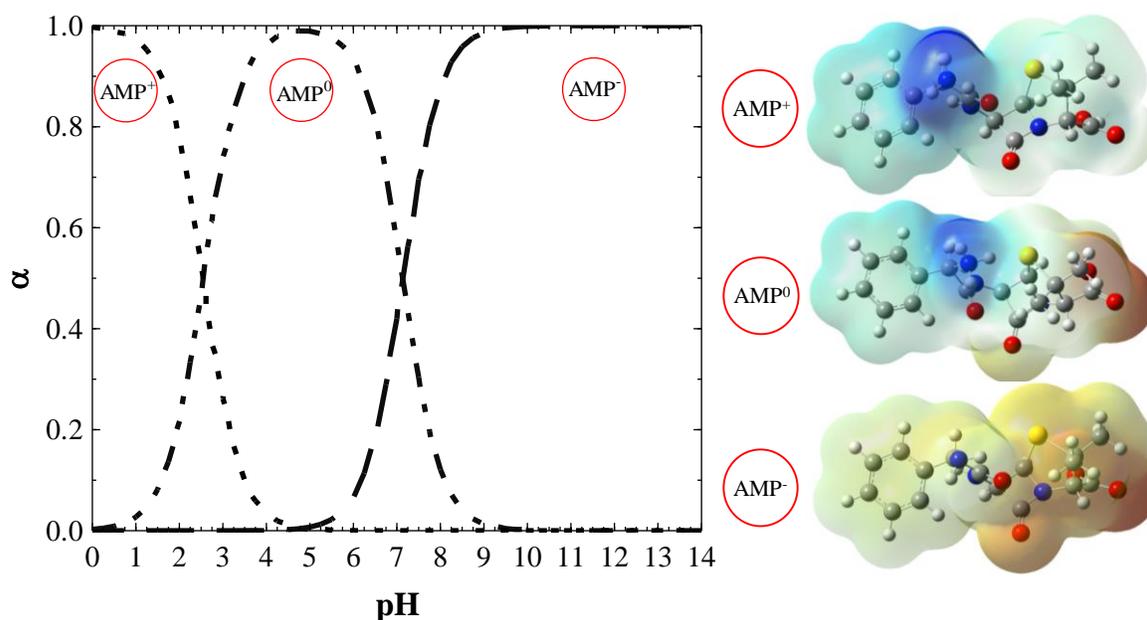


Figura 2.4. Diagrama de especiación de la AMP en solución acuosa.

Un aspecto sumamente importante es que la AMP en solución acuosa puede experimentar diversos cambios en su estructura ocasionando efectos adversos, mermando o modificando por completo su actividad antibacteriana. Los principales efectos que puede presentar la AMP en solución acuosa son la formación de complejos con metales, rompimiento del anillo β -lactámico por efecto del pH y temperatura, además de la formación de biopolímeros como resultado del rompimiento del anillo antes mencionado.

Se ha reportado que la AMP puede formar complejos con una gran diversidad de metales en solución, modificando su estructura, carga y en ocasiones sus propiedades terapéuticas. Las reacciones de formación de complejos del fármaco con metales pesados se enlistan en Tabla 2.3 y se llevan a cabo únicamente por medio de sus especies zwitteriónica y aniónica, que se presentan a pH superiores a 2.55; mientras que, los cationes metálicos se forman a pH ácidos, logrando formarse estos complejos a pH ligeramente neutros y ácidos. En la Figura 2.5 se exhibe el diagrama de formación de los complejos de la AMP con diversos cationes metálicos y en las Figuras 2.6 y 2.7 las formulas propuestas para estos.

Tabla 2.3. Reacciones de formación de complejos de la AMP con metales pesados a $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $I=0.1\text{ N}$ (KNO_3).

<i>Ligando</i> (L)	<i>Metal</i> (M)	<i>Reacción</i>	<i>Log(β_i)</i>	<i>Referencia</i>	
AMP ⁻	Cu(II)	$\text{M}^{2+} + \text{L}^- \rightarrow \text{ML}^+$	5.1	(Lapshin y Alekseev, 2009)	
		$\text{M}^{2+} + 2\text{L}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{M}(\text{OH})\text{L}_2^0$	13.9		
	Zn(II)		3.45	(Alekseev et al., 2006a)	
	Cd(II)		3.1		
	Co(II)	$\text{M}^{2+} + \text{L}^- \rightarrow \text{ML}^+$	3.68	(Alekseev et al., 2006b)	
	Mn(II)		2.78		
	Ni(II)		4.25		
		$\text{M}^{2+} + 2\text{L}^- \rightarrow \text{M}(\text{L})_2^0$	7.54		
	Ag(I)		$\text{M}^+ + \text{L}^- \rightarrow \text{ML}^0$	3.37	(Alekseev y Demskaya, 2007)
			$\text{M}^+ + 2\text{L}^- \rightarrow \text{M}(\text{L})_2^-$	6.24	

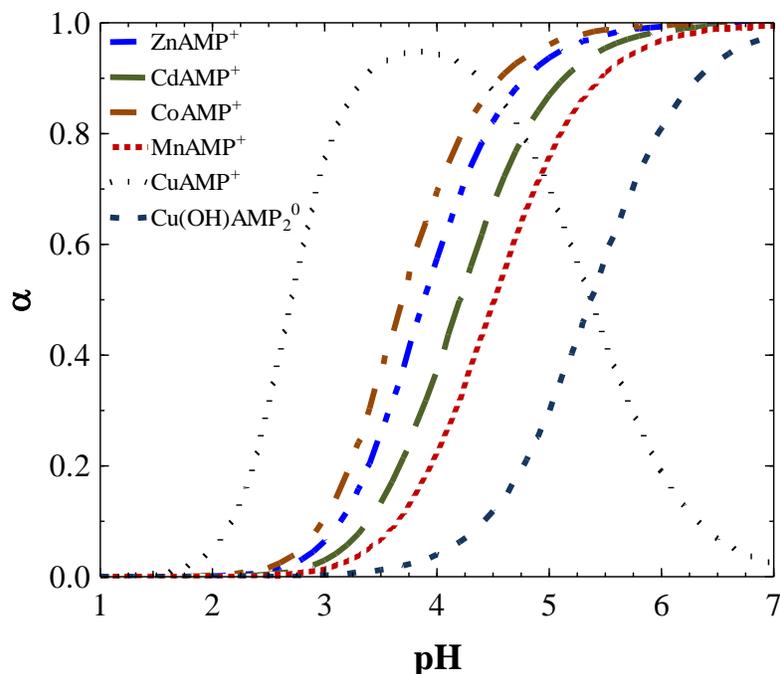


Figura 2.5. Diagrama de formación de complejos de sistemas individuales de AMP con metales pesados a $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0.1\text{ N}$ (KNO_3) y considerando que la actividad del catión metálico igual a 1.

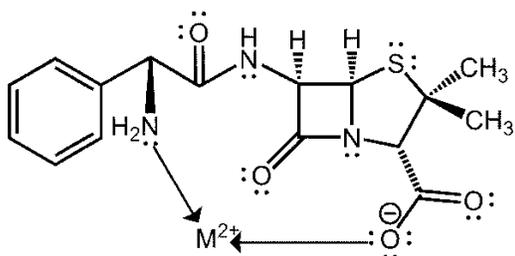


Figura 2.6. Estructura propuesta por Alekseev et al., (2006a) para la formación de complejos de la AMP con metales divalentes.

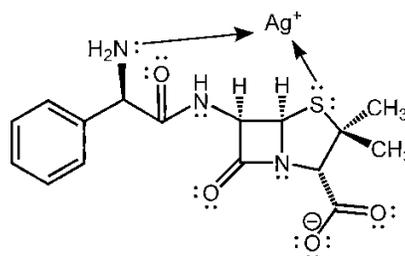


Figura 2.7. Estructura propuesta por Alekseev y Demskaya (2007) para la formación de complejos de la AMP con Ag(I) .

2.2.3 Toxicidad de la Ampicilina

A pesar de que las aminopenicilinas son relativamente no tóxicas, los principales efectos adversos suelen deberse a reacciones alérgicas y/o de hipersensibilización. Las penicilinas son los medicamentos que más comúnmente exhiben reacciones alérgicas,

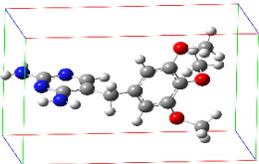
presentándose entre el 3 y 10 % de la población en general (Raynor, 1997). Estas se deben a que los grupos nucleofílicos (OH^- y SH^-) que componen a algunas proteínas dentro del cuerpo humano, pueden interactuar con el anillo β -lactámico, formando complejos AMP-Proteína, e induciendo una respuesta inmunológica muy agresiva, mejor conocida como alergia (Fernandes et al., 2013).

2.3 Trimetoprima

La Trimetoprima ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$) es un antibiótico sintético que fue utilizado por primera vez en humanos en el año de 1962 (Huovinen et al., 1995), su actividad como antibiótico se resume a bacterias aerobias grampositivas y gramnegativas (Brogden et al., 1982). En 1972, se introdujo la Trimetoprima (TMP) en Finlandia para el tratamiento de infecciones renales (Eliopoulos y Huovinen, 2001).

La fórmula química de la TMP (Ver Figura 2.8) está constituida por dos estructuras principales, que son un anillo de pirimidina con dos aminas primarias en las posiciones 2,4 (2,4-diaminopirimidina) y un anillo aromático con sustituyentes metil éter en las posiciones meta y para (1,2,3-trimetoxibenceno). La estructura química optimizada de la TMP se reporta en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Estructura optimizada de la TMP mediante DFT y el método B3LYP.

<i>Compuesto</i>	<i>Estructura Química</i>	<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Tamaño (nm)</i>
Trimetoprima		$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$	X 1.253 Y 0.704 Z 0.842

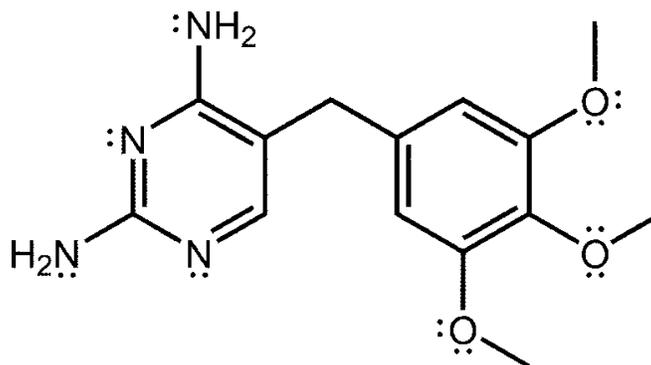


Figura 2.8. Trimetoprima.

2.3.1 Trimetoprima en Solución Acuosa

La TMP tiene una solubilidad de 400 mg/L en solución acuosa (Azanu et al., 2018), por lo tanto, cabe la posibilidad de encontrarla en los cuerpos de agua. Además, la TMP tiene distintos grupos en su estructura con la capacidad de aceptar y donar protones, por esto puede hallarse cargada de distintas maneras dependiendo del pH de la solución.

Los nitrógenos del anillo de pirimidina tienen la capacidad para aceptar y donar un protón. A pH inferiores a 3.2, ambos nitrógenos pueden aceptar un protón ocasionando que la molécula tenga forma catiónica divalente (TMP^{2+}); mientras que, a pH superiores, esos mismos nitrógenos pueden ceder los protones, quedando la molécula sin carga (TMP^0) a partir de $\text{pH} = 7.1$. La Figura 2.9 exhibe el diagrama de especiación de la TMP y las reacciones ácido-base se presentan en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Reacciones ácido-base presentes en el sistema Agua-TMP.

Reacción	pK_a	Referencia
$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3^{2+} - \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_3^+$	3.2	(Dodd y Huang, 2007)
$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_3^+ - \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3^0$	7.1	

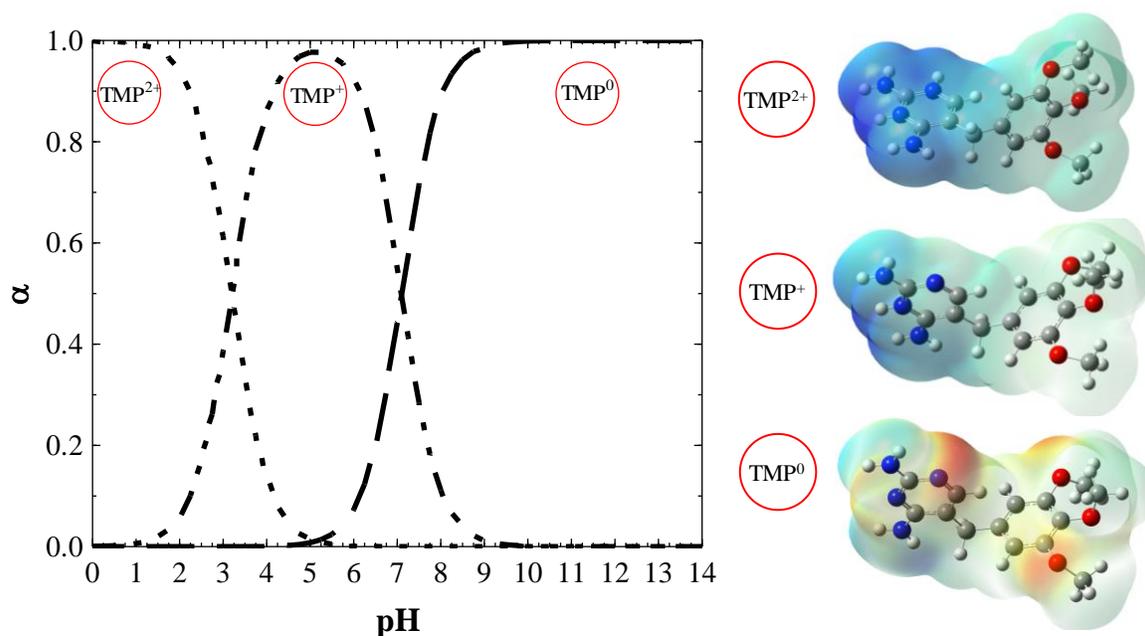


Figura 2.9. Diagrama de especiación de la TMP en solución acuosa.

La molécula de la TMP es sumamente estable en solución acuosa, y únicamente es susceptible a ser degradada bajo ciertas condiciones, como lo son exposición directa al sol y altas temperaturas (Bergh et al., 1989). A pesar de que la molécula de la TMP es sumamente estable, se puede fotodegradar catalíticamente (Luo et al., 2012).

La TMP en solución acuosa puede formar complejos con metales pesados que tienen formulas químicas que se muestran en la Figura 2.11 y Tabla 2.6. Los complejos resultantes son bastante estables a presión atmosférica; sin embargo, son poco solubles en agua y se precipitan inmediatamente después de que se forman (Tella y Obaleye, 2011). La Figura 2.10 ilustra el diagrama de formación de los complejos de TMP con metales pesados en solución acuosa.

Tabla 2.6. Reacciones de formación de complejos de la TMP con metales pesados a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $I = 0.1\text{ N}$ (KNO_3).

<i>Ligando (L)</i>	<i>Metal (M)</i>	<i>Reacción</i>	<i>Log(β_i)</i>	<i>Referencia</i>
TMP	Cu (II)	$\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{L} \rightarrow \text{ML}_2\text{X}_2 + n\text{H}_2\text{O}$	11.27	(Tella y Obaleye, 2010)
	Zn (II)		10	
	Ni (II)		10.75	
	Co (II)		8.92	

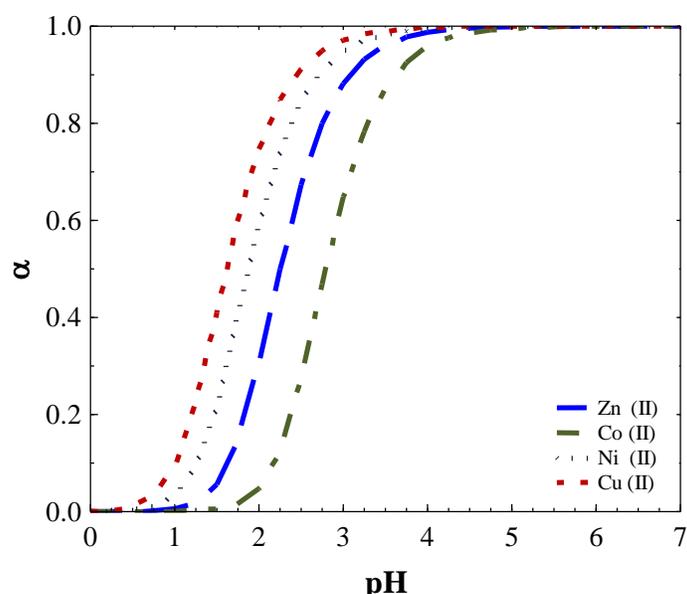


Figura 2.10. Diagrama de complejación de sistemas individuales de TMP con metales pesados a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0.1\text{ N}$ (KNO_3) y considerando la actividad del metal como 1.

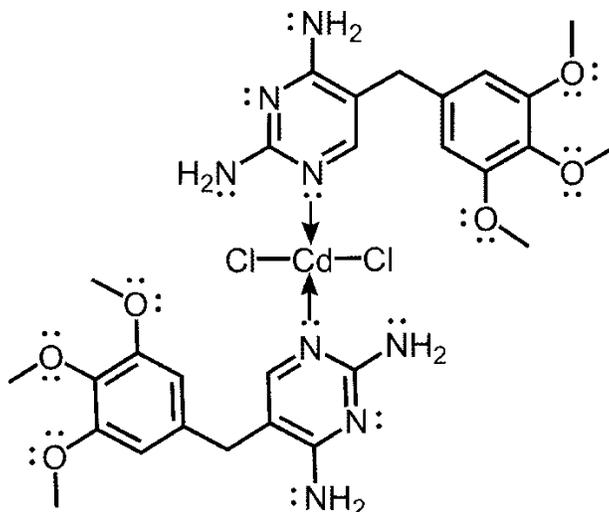


Figura 2.11. Estructura propuesta por Tella y Obaleye (2011) para la formación de complejos de la TMP con Cd(II) y Co(II).

2.3.2 Toxicidad de la Trimetoprima

La presencia del fármaco directamente en las aguas puede ocasionar la disminución de las poblaciones de cianobacterias y crustáceos como las *Dafnias* (Kolar et al., 2014); mientras que la ocurrencia en aguas cuyo destino final son los suelos, puede dificultar la respiración de los mismos, retardar la germinación de las semillas presentes y el crecimiento de las plantas (Liu et al., 2009).

2.4 Presencia de Ampicilina y Trimetoprima en los Cuerpos de Agua

Una de las primeras detecciones de productos farmacéuticos en aguas de tratamiento se registró en 1976, en la ciudad de Kansas, Estados Unidos. Subsecuentemente se realizaron detecciones de 25 fármacos en el río Lee, ubicado en el Reino Unido, y posteriormente se encontró que estos compuestos estaban presentes en una gran cantidad de cuerpos de agua a lo largo del globo terráqueo (Fekadu et al., 2019).

La AMP y la TMP no se han encontrado en concentraciones importantes que pudiesen causar daños directos a la salud; no obstante, si se han encontrado en diversos cuerpos de agua a lo largo del mundo, sobre todo en aguas tratadas y efluentes provenientes de hospitales, como se puede observar en las Tablas 2.7 y 2.8.

Tabla 2.7. Concentraciones de la AMP en distintos cuerpos de agua alrededor mundo.

<i>Concentración (ng/L)</i>	<i>Localización</i>	<i>Referencia</i>
33	Plantas de tratamiento al sur de la India	(Prabhasankar et al., 2016)
370	Planta de tratamiento de agua Kumamoto, Japón	(Matsuo et al., 2011)
700	Descarga de agua de hospital Eldorant, Kenya	(Kimosop et al., 2016)
17100	Planta de tratamiento de aguas en Morelia, México	(Zacarías et al., 2017)
238080	Planta de tratamiento de aguas en Pensilvania, Estado Unidos	(Kibuye et al., 2019)
324	Descarga de agua de hospitales en Kusami, Ghana	(Azanu et al., 2018)
50	Planta de tratamiento de aguas en el atlántico medio, Estados Unidos	(Kulkarni et al., 2017)

Tabla 2.8. Concentraciones de la TMP en distintos cuerpos de agua alrededor mundo.

<i>Concentración (ng/L)</i>	<i>Localización</i>	<i>Referencia</i>
123.7	Cuenca del río Paraopeba, Brasil	(de Barros et al., 2018)
360	Planta de tratamiento de agua Bogotá, Colombia	(Serna-Galvis et al., 2019)
1066	Plantas de tratamiento al sur de la India	(Prabhasankar et al., 2016)
50	Planta de tratamiento de agua Kumamoto, Japón	(Matsuo et al., 2011)
9800	Planta de tratamiento en Pensilvania, Estado Unidos	(Kibuye et al., 2019)
11383	Kenya	(Fekadu et al., 2019)
949	Planta de tratamiento de aguas en Taipe, Taiwan	(Lin et al., 2009)

2.5 Bioacumulación de la Ampicilina y la Trimetoprima

Se denomina bioacumulación al proceso en que una sustancia, ya sea orgánica o inorgánica, es absorbida por un organismo vivo por cualquier medio de exposición natural o antropogénico. También, se puede definir como el resultado de procesos competitivos de absorción (dieta y respiración) de una sustancia con respecto a los procesos de excreción de ella misma (respiración, excreción fecal, dilución por crecimiento y transformaciones metabólicas). Existe un término sumamente similar a la bioacumulación denominado bioconcentración; sin embargo, ambos términos difieren en que la bioacumulación toma en cuenta la absorción a través de la dieta del organismo vivo, mientras que la bioconcentración no (Arnot y Gobas, 2006).

Los factores de bioacumulación (FBA) y de bioconcentración (FBC) son parámetros específicos que se pueden determinar experimentalmente para cada organismo y sustancia. Por esta razón, se usan los peces como una referencia para estimar el grado de consumo del contaminante por el ser humano. Una vez que se dispone de información sobre estos factores, se han desarrollado ecuaciones empíricas para relacionarlos con el coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}). El k_{ow} es el parámetro más aceptado para evaluar la afinidad de un contaminante por la fracción orgánica de un acuífero. El contaminante prefiere a la fase acuosa cuando $K_{ow} < 1$ y no se asociará a la fase orgánica; mientras que la asociación con la materia orgánica es altamente importante si $K_{ow} > 100$ (Bedient et al., 1999).

Los logaritmos coeficientes de partición octanol-agua, $\log(K_{ow})$ de la TMP y la AMP son 0.91 y 1.35, respectivamente (Azanu et al., 2018) y substituyendo estos valores en la correlaciones registradas en la Tabla 2.9 se determina que el factor de bioacumulación de ambos compuestos es menor a la unidad. Esto indica que la concentración de ambos antibióticos es menor en los peces con relación a la concentración del agua que habitan, por lo que se puede suponer que ambos antibióticos son poco bioacumulables.

Tabla 2.9. Correlaciones para calcular FBA y FBC para peces con respecto a K_{ow} .

<i>Correlación</i>	<i>Definición matemática</i>	<i>Rango de Validez</i>	<i>Referencia</i>
$\log(\text{FBA}) = -0.75 + 0.98 \log(K_{ow})$ (2.1)	$\text{FBA} = \frac{C. \text{pez}}{C. \text{agua}}$ (2.2)	$K_{ow} > 1$	(Arnot y Gobas, 2006)
$\log(\text{FBC}) = 0.27 + 0.46 \log(K_{ow})$ (2.3)	$\text{FBC} = \frac{C. \text{pez}}{C. \text{agua}}$ (2.4)		



2.6 Legislación Ambiental

Los productos farmacéuticos, pesticidas, solventes y las demás sustancias orgánicas de procedencia antropogénica, representan un conjunto de sustancias que pueden ser biológicamente activas y altamente estables, lo que las convierte en sustancias potencialmente peligrosas al acumularse en los cuerpos de agua e interactuar con la flora y fauna. Por este motivo en 2001, la Unión Europea desarrolló una lista de 33 contaminantes orgánicos prioritarios (Decisión No 2455/2001/CE). Posteriormente, en 2004 comenzó a requerirse un análisis de impacto ambiental para todos los fármacos de consumo humano (Directiva 2004/27/CE), y actualmente la Directiva para el Marco del Agua (WFD por sus siglas en inglés) tiene tres programas permanentes para el control en la calidad del agua. Estos consisten en el monitoreo cada 6 años de los cuerpos de agua en la unión europea, control operativo en las plantas de tratamiento para 53 tipos de contaminantes entre los que no se encuentra ningún producto farmacéutico, y la investigación de contaminaciones accidentales (Caviedes et al., 2017).

Hoy en día no se dispone como tal de una normatividad ambiental en ninguna parte del mundo para este tipo de contaminantes en las aguas, salvo el convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes en 2004; no obstante, únicamente regula algunos compuestos órgano-clorados entre los que se encuentran pesticidas como el Mirex y el Hexaclorobenceno.

La red de laboratorios europeos Norman (Norman Network) se ha dedicado a recopilar una lista de 1036 compuestos orgánicos emergentes que se han encontrado en muestras ambientales, lo que puede fundamentar en un futuro una normatividad para los mismos.

2.7 Métodos de Remoción de Fármacos en Solución Acuosa

Las plantas de tratamiento de aguas residuales actuales constan de las 4 etapas principales siguientes: pretratamiento, tratamiento primario para disminuir el contenido de grasas, aceites y sólidos gruesos, tratamiento secundario que fomenta la degradación de desechos biológicos y una cuarta etapa utilizada para disminuir la carga orgánica residual. Aun cuando se usan estas cuatro etapas para el tratamiento de efluentes contaminados, no son suficientes a causa de que los contaminantes orgánicos como PPCPs o pesticidas, no se descomponen hasta lograr un grado alto de mineralización. Terminando estos contaminantes



descargados en los cuerpos de agua. Por este motivo, se ha propuesto una quinta etapa para el tratamiento de compuestos orgánicos persistentes, algunos de estos métodos son la cloración, ozonización, fotólisis, procesos avanzados de oxidación, adsorción, entre otros.

2.7.1 Cloración

La cloración es un método de tratamiento de aguas comúnmente utilizado para la desinfección de las mismas, algunos de los desinfectantes típicamente utilizados son el ácido hipocloroso (HOCl), dióxido de cloro (ClO₂), cloramina (NH₂Cl), que inhiben el desarrollo y proliferación de bacterias inactivando las enzimas requeridas para realizar sus procesos metabólicos (Benarde et al., 1967).

Las moléculas orgánicas de bajo peso molecular por lo general se logran oxidar y terminan en las aguas como compuestos inorgánicos clorados no dañinos; sin embargo, las moléculas orgánicas de alto peso molecular no se logran descomponer completamente.

2.7.2 Ozonización

El ozono fue descubierto en el año de 1785, pero se comenzó a utilizar en el tratamiento de aguas de consumo de los Países Bajos en 1893. El ozono es un oxidante sumamente fuerte, incluso más que el peróxido de hidrogeno (H₂O₂), dióxido de cloro (ClO₂), oxígeno (O₂) e hipoclorito de sodio (NaClO). Sin embargo, su uso fue limitado en países como Estados Unidos, puesto que se sustituyó por la cloración en los años 20 (Blaney, 2014).

El ozono es una especie altamente reactiva con la capacidad de reaccionar con especies con alta densidad electrónica, como lo son grupos con dobles enlaces y las aminas (Eggen y Vogelsang, 2015). En aguas residuales sin tratar, la dosis de ozono administrada oscila entre 5 y 15 mg/L para el tratamiento de fármacos; sin embargo, como resultado se puede lograr una oxidación parcial, produciendo compuestos biológicamente activos (Moral-Rodríguez, 2019). Por ejemplo, la TMP no logra descomponer por completo.

2.7.3 Procesos Avanzados de Oxidación

Los procesos avanzados de oxidación (POAs) son métodos de degradación química que pretenden mineralizar los compuestos orgánicos de alto peso molecular a compuestos como agua, dióxido de carbono, o en su defecto en compuestos inorgánicos no dañinos (Andreozzi, 1999). Los PAOs más representativos son los siguientes:

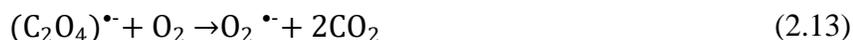
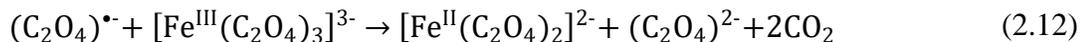
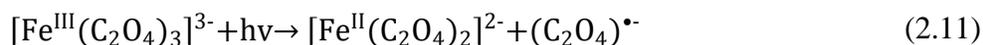
Procesos oxidativos O₃/H₂O₂ y O₃/UV. Son procesos cuya implementación requiere de un medio alcalino, de lo contrario se tienen tiempos de vida media muy cortos para los radicales. El ozono es una especie que se descompone debido a los iones hidroxilo, pero favorece la formación de radicales con el agua cuando se le irradia con luz ultravioleta (254nm). Las reacciones (2.5) - (2.7) muestran el mecanismo de formación de radicales; mientras que, la reacción (2.8) demuestra la degradación de ozono (Andreozzi, 1999).



Proceso Fenton. Este fue descubierto por Henry John Horstman Fenton en 1984 y se ha estudiado ampliamente a causa de su factibilidad de uso en tratamiento de aguas residuales. El método se fundamenta en la formación de radicales hidroxilo OH[•] y iones hidroxilo OH⁻, que son especies altamente reactivas. Se ha demostrado que tiene la capacidad de destruir herbicidas y compuestos fenólicos (Andreozzi, 1999).



Proceso Foto-Fenton y Foto-Fenton-Mejorado. Son modificaciones del método Fenton, la diferencia para Foto-Fenton radica en que se utiliza luz ultravioleta, peróxido de hidrogeno (H₂O₂) como agente oxidante y una sal de hierro como fotocatalizador, generando una gran cantidad de radicales, como se aprecia en la reacción (2.10). El método Foto-Fenton-Mejorado involucra a las reacciones (2.11) - (2.13). Se utiliza un complejo de hierro (Ferrioxalato), luz ultravioleta y H₂O₂ para generar un suministro constante de radicales.



Fotooxidación. Este método se fundamenta en la formación de radicales hidroxilo mediante peróxido de hidrogeno y luz ultravioleta, que tienen un alto poder oxidante sobre la materia orgánica (Ecuación 2.7). El principal inconveniente de esta técnica es que no se puede utilizar la luz solar como fuente de luz ultravioleta, ya que la mayor cantidad de ésta, es retenida por la capa de ozono, es imperativo contar con un suministro (Kurt et al., 2017).



2.8 Adsorción

La adsorción es la acumulación preferencial de una sustancia sobre la superficie de un sólido normalmente poroso. La sustancia adsorbida se le llama adsorbato y puede ser un ion o una molécula; por otra parte, la superficie sólida donde ocurre el proceso de adsorción se denomina adsorbente. La adsorción se fundamenta en el desequilibrio de las fuerzas intermoleculares que existen entre la superficie de un sólido como el carbón activado y un soluto, propiciando la atracción o repulsión de las moléculas que se encuentran en la interfase.

El proceso de adsorción se puede clasificar como físico o fisisorción y como químico o quimisorción, dependiendo del tipo de interacciones que estén involucradas. La adsorción física en general es un proceso reversible que involucra interacciones intermoleculares débiles entre el soluto y la superficie del adsorbente; mientras que, la adsorción química implica la formación y el rompimiento de enlaces químicos, que son fuertes en comparación con las interacciones físicas, resultando en un proceso regularmente irreversible (Leyva-Ramos, 2017).

2.8.1 Factores que Afectan la Adsorción

La adsorción en fase líquida se rige por interacciones ya sea de tipo físicas o químicas entre el adsorbato y el adsorbente, que son influenciadas por las condiciones de operación del sistema (Leyva-Ramos, 2017). Las condiciones más destacadas son:

Propiedades de textura. Son todas aquellas características morfológicas y estructurales que caracterizan al adsorbente (área específica, diámetro de poro y volumen de poro). Debido a que la adsorción es un fenómeno superficial, es importante que el adsorbente disponga de una alta área específica donde se adsorba el soluto. Además, el diámetro y volumen de poro deben ser suficientemente grandes para que las moléculas del soluto puedan entrar en los mismos.

Carga superficial y sitios activos del adsorbente. La carga superficial del adsorbente se presenta únicamente al estar sumergido en solución. Los grupos funcionales en la superficie del adsorbente ceden o aceptan protones, produciendo carga en la superficie del material dependiendo de la naturaleza del mismo (acidez o basicidad del material). La aceptación y donación de protones por parte de la superficie del material es completamente dependiente del pH de la solución, los iones en solución, así como de la temperatura. A la



carga neta generada por los sitios activos (grupos funcionales que han cedido o aceptado un protón) se le conoce como carga superficial del adsorbente.

Carga del adsorbato: El adsorbato puede presentar varias constantes de acidez (pKa), lo que indica que puede aceptar o donar protones, adquiriendo el soluto diferentes cargas que son dependientes del pH de la solución y la temperatura.

Temperatura: El equilibrio químico que alcanzan el soluto acumulado en la superficie del adsorbente y el soluto en la solución generalmente se rige por una constante de equilibrio, que es completamente dependiente de la temperatura. El incremento de la temperatura puede no afectar (sin efecto), desfavorecer (proceso exotérmico) o favorecer (proceso endotérmico) la capacidad de adsorción.

2.8.2 *Isotermas de Adsorción*

Al equilibrio al que llegan el adsorbato y el adsorbente a temperatura constante, se le conoce como equilibrio de adsorción; mientras que, a la representación matemática que relaciona la masa de soluto adsorbida por unidad de masa del adsorbente con respecto a la concentración en equilibrio a una determinada temperatura se le denomina isoterma de adsorción. Los modelos más utilizados para representar el equilibrio de adsorción son Henry, Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke/Redlich Peterson (Leyva-Ramos, 2010).

Isoterma de Henry o lineal. Describe el equilibrio de adsorción únicamente a concentraciones bajas, de tal manera que las moléculas adsorbidas se encuentran extremadamente separadas unas de otras (Ayawei et al., 2017).

$$q = k_H C \quad (2.14)$$

Donde q es la masa de soluto adsorbido en el equilibrio, mg/g; C es la concentración del soluto en el equilibrio, mg/L; k_H es la constante de la isoterma de Henry, L/g.

Isoterma de adsorción de Freundlich. Este modelo fue propuesto por el físico ruso Yakóv Borisóvich Zeldóvich, asumiendo que la energía de adsorción en los sitios activos disminuye exponencialmente; sin embargo, es termodinámicamente inconsistente ya que no es lineal a bajas concentraciones, y por otro lado, la capacidad de adsorción aumenta sostenidamente con la concentración del soluto. La isoterma de Freundlich es aplicable para adsorbentes cuya superficie es energéticamente heterogénea (Leyva-Ramos, 2010).

$$q = k_f C^{\frac{1}{n}} \quad (2.15)$$

Donde k_f es la constante de la isoterma de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción, $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$; n es la intensidad de adsorción.

Isoterma de adsorción de Langmuir. Esta isoterma se dedujo por el químico estadounidense Irving Langmuir en 1916 y haciendo las siguientes suposiciones (Foo y Hameed, 2010):

- i) La adsorción ocurre específicamente en sitios localizados sobre la superficie del adsorbente.
- ii) Cada sitio interactúa únicamente con una molécula del adsorbato.
- iii) No se presentan interacciones entre moléculas adsorbidas circundantes.
- iv) El calor de adsorción es el mismo para todos los sitios.

$$q = \frac{q_m KC}{1 + KC} \quad (2.16)$$

Donde q_m es la constante de la isoterma de Langmuir que indica la máxima capacidad de adsorción del adsorbente, mg/g ; K es la constante de equilibrio de adsorción que se puede relacionar con el calor de adsorción, L/mg .

Isoterma de adsorción de Redlich-Peterson. Es un modelo de isoterma híbrida con respecto a los isothermas de Henry, Freundlich y Langmuir, que es completamente empírica y que no tiene fundamento teórico que lo sustente; no obstante, puede ser muy versátil para describir el equilibrio de adsorción (Foo y Hameed, 2010).

$$q = \frac{aC}{1 + bC^\beta} \quad (2.17)$$

Donde a es una constante de la isoterma de Redlich-Peterson, L/g ; b es una constante de la isoterma de Redlich-Peterson, $\text{L}^\beta/\text{mg}^\beta$; β es una constante de la isoterma de Redlich-Peterson.

2.8.3 *Isotermas de Adsorción Multicomponente*

Cuando en una matriz acuosa se encuentra más de un soluto, se puede presentar competencia por los sitios activos entre todos los solutos existentes. La competencia puede afectar el equilibrio de adsorción, y como consecuencia, las isothermas individuales de adsorción se tienen que convertir en isothermas de adsorción multicomponente. Los modelos de las isothermas multicomponentes normalmente son extensiones de los modelos de las isothermas individuales (Girish, 2017).

Modelo de Langmuir Multicomponente sin Modificar (NMLM). Este modelo retoma las mismas suposiciones de la isoterma individual de Langmuir, pero se aplica para sistemas multicomponentes. La ecuación siguiente representa al modelo NMLM:

$$q_i = \frac{q_{m,i} K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_j} \quad (2.18)$$

Donde q_i es la cantidad adsorbida del componente i en el equilibrio, mmol/g; C_i es la concentración del soluto i en el equilibrio, mmol/L; $q_{m,i}$ es la constante de la isoterma individual de Langmuir del componente i , mmol/g; K_i es la constante de equilibrio de adsorción de la isoterma individual de Langmuir del componente i , L/mmol.

Modelo de Langmuir Multicomponente Modificado (MLM η_i). El modelo NMLM se modifica incluyendo parámetros de interacción que pretenden describir la competencia de los adsorbatos involucrados por los sitios activos de adsorción. Este modelo se representa con la ecuación siguiente:

$$q_i = \frac{q_{m,i} K_i \left(\frac{C_i}{\eta_i}\right)}{1 + \sum_{j=1}^n K_j \left(\frac{C_j}{\eta_j}\right)} \quad (2.19)$$

Donde η_i es un parámetro de interacción que corrige las concentraciones en equilibrio del adsorbato, i .

Modelo de Langmuir Extendido (MLE). Es un modelo que considera que todos los sitios de adsorción son energéticamente iguales y todos los solutos compiten por ellos. La ecuación siguiente es el modelo MLE:

$$q_i = \frac{q_{\max} K_{e,i} C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_{e,j} C_j} \quad (2.20)$$

Donde q_{\max} es la constante de Langmuir que representa la máxima capacidad de adsorción del sistema multicomponente, mmol/g; $K_{e,i}$ es un parámetro de la isoterma de Langmuir multicomponente del componente i , L/mmol.

Modelo de Freundlich Multicomponente Modificado o Modelo de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS). Es un modelo completamente empírico que describe el equilibrio de adsorción para superficies heterogéneas (Abdehagh et al., 2016). La representación matemática de este modelo se muestra enseguida:

$$q_i = k_{fi} C_i \left(\sum_{j=1}^n a_{ij} C_j \right)^{\left(\frac{1}{n_i}\right) - 1} \quad (2.21)$$

Donde k_{fi} es la constante de la isoterma individual de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción del componente i , $\text{mmol}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$; n_i es la intensidad de adsorción de la isoterma individual de Freundlich del componente i ; a_{ij} es un parámetro que representa la inhibición en la adsorción del componente i como consecuencia de la presencia del componente j .

Modelo de Freundlich Multicomponente Extendido para la Adsorción Binaria (FME):

Es un modelo utilizado para superficies heterogéneas y se consideran interacciones con moléculas adsorbidas adyacentes (Girish, 2017). El FME se expresa matemáticamente de la manera siguiente:

$$q_1 = \frac{k_{f1} C_1^{\left(\frac{1}{n_1}\right) + x_1}}{C_1^{x_1} + y_1 C_2^{z_1}} \quad (2.22) \quad q_2 = \frac{k_{f2} C_2^{\left(\frac{1}{n_2}\right) + x_2}}{C_2^{x_2} + y_2 C_1^{z_2}} \quad (2.23)$$

Donde x_i y z_i son exponentes de ajuste del componente i ; y_i es un parámetro de corrección de la concentración, $(\text{mmol}/\text{L})^{x_i-z_i}$.

Modelo de Redlich-Peterson no Modificado (NMRPM). Al igual que el modelo NMLM, el NMRPM es una extensión del modelo individual, que no considera competencia por los sitios activos de adsorción.

$$q_i = \frac{a_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_j^{\beta_j}} \quad (2.24)$$

Donde a_i es una constante de la isoterma individual de Redlich-Peterson del componente i , L/g ; b_i es una constante de la isoterma individual de Redlich-Peterson del componente i , $\text{L}^\beta/\text{mmol}^\beta$; β_j es una constante de la isoterma individual de Redlich-Peterson.

Modelo de Redlich-Peterson con Factores de Interacción (MRPM η_i). El modelo de Redlich-Peterson se modifica con dos parámetros de interacción, uno por cada adsorbato involucrado, y que representa la competencia de cada adsorbato sobre todo el sistema.

$$q_i = \frac{a_i \left(\frac{C_i}{\eta_i}\right)}{1 + \sum_{j=1}^n b_j \left(\frac{C_j}{\eta_j}\right)^{\beta_j}} \quad (2.25)$$

Donde η_i es un parámetro de interacción que corrige las concentraciones en equilibrio del adsorbato, i .

2.9 Materiales Adsorbentes

Los materiales usados como adsorbentes deben disponer de una alta afinidad por los contaminantes en solución que se desea remover. Existen una gran diversidad de adsorbentes, y entre estos destacan las arcillas, zeolitas, alúmina activada, silicio poroso, resinas poliméricas y materiales carbonosos (Moral-Rodríguez, 2014). En la Tabla 2.10 se presentan las máximas capacidades de diferentes tipos de materiales para adsorber AMP y TMP. Las propiedades deseables de los adsorbentes son:

Selectividad. Los adsorbentes deben ser afines al tipo de contaminante que se desee remover de un cuerpo de agua.

Alta capacidad de adsorción. Los materiales deben tener una alta capacidad de adsorción, de lo contrario, sería necesaria una gran cantidad del mismo para el tratamiento del cuerpo de agua contaminado.

Altas velocidades de adsorción. La adsorción tiene que ser un proceso rápido, de tal manera que no se requieran tiempos de residencia excesivamente largos para el tratamiento del agua contaminada.

Regeneración del adsorbente. El adsorbente de preferencia debe ser recuperable, esto con la finalidad de optimizar el uso tanto del mismo como de los recursos económicos que implican su adquisición.

Propiedades mecánicas deseables. El material debe ser lo suficiente rígido para que sea fácil de transportar sin una apreciable cantidad de pérdidas.

Bajo costo. Debe ser económicamente viable la compra del adsorbente para el tratamiento de grandes volúmenes de agua.

Fácil separación del sólido de la solución acuosa. El adsorbente no debe formar suspensiones en solución acuosa, puesto que la separación del adsorbente de la solución es más complicada.

Alta disponibilidad. El material tiene que estar disponible en cantidades industriales para su uso a gran escala.

Tabla 2.10. Capacidades de adsorción de diferentes adsorbentes para la AMP y TMP.

<i>Adsorbente</i>	<i>Adsorbato</i>	<i>q_{max} (mg/g)</i>	<i>Condiciones</i>	<i>Referencia</i>
Carbón de lodos y residuos de pescado		8.7	pH variable T = 30 °C	(Nielsen y Bandosz, 2016)
Amberlite XAD-7	TMP	91.7	pH = 9 T = 20 °C I = 0.01 M	(Domínguez et al., 2011)
Carbón de tallo de loto		345.3	T = 25 °C	(Liu et al., 2012)
Montmorillonita KSF pilareada con aluminio		58.064	pH = 5.08 T = 38 °C	(Bekçi Molu y Yurdakoc, 2010)
Carbón activado sintetizado de residuos de uva		1.87	pH=7 T = 23 ± 2 °C	(Chitongo et al., 2019)
Biomasa modificada con líquidos iónicos	AMP	73.57	T = 25 °C	(Lawal y Moodley, 2017)
Nanopartículas de Montmorillonita		134.48	T = 25 °C	(Balarak et al., 2017)
Organo-Montmorillonita		38.43	pH = 7.8 T = 30 °C	(Anggraini et al., 2014)

2.10 Materiales de Carbono

Los átomos de carbono pueden adoptar los tres tipos de hibridación de orbitales sp^3 , sp^2 y sp , y tienen una versatilidad incomparable para interactuar con otros elementos y formar estructuras moleculares tanto orgánicas como inorgánicas. El elemento carbono tiene la particularidad de adoptar diferentes formas alotrópicas tales como el carbón (láminas desordenadas), grafito (láminas ordenadas), diamante (estructura cristalina cubica centrada en las caras), fullerenos (estructuras elípticas), nanotubos de carbono (estructura cilíndrica), grafeno (lamina hexagonal bidimensional) y otras más. Cada una de las formas alotrópicas del carbono tiene propiedades y por consiguiente, aplicaciones distintas que les ha permitido jugar un papel importante en el desarrollo industrial y tecnológico en el mundo.

2.10.1 Carbón Activado

Carbón activado (CA) es el nombre colectivo de un grupo de materiales carbonosos porosos fabricados por la carbonización de precursores constituidos principalmente por carbono y activación química o física. El resultado de este proceso es un material con un alto grado de porosidad y una elevada área específica (Rodríguez-Reinoso, 1997).

Los CAs son preparados a través de dos etapas. La primera etapa es la carbonización, que se efectúa en un reactor de pirólisis calentando la materia prima a temperaturas cercanas a los 800 °C y en ausencia de oxígeno. En esta etapa se elimina la materia volátil, quedando únicamente el material carbonizado; sin embargo, éste no tiene poros o se encuentran completa o parcialmente bloqueados. En la etapa de activación, el carbonizado se introduce a un reactor de gasificación a temperaturas entre 750 y 1000 °C, donde se suministra un flujo de CO₂ ocasionando la formación, ensanchamiento o desbloqueo de poros.

El CA se puede sintetizar a través de cualquier materia prima con alto contenido de carbono. La materia de baja densidad como la madera, y con alto contenido volátil, produce carbones activados con gran volumen de poros, pero con una baja densidad aparente; mientras que, materias primas más densas como las cáscaras de coco y nuez producen CAs con altas densidades aparentes y en forma granular (Rodríguez-Reinoso, 1997).

La composición elemental promedio en peso de los CAs es aproximadamente de 90 % C, 0.5 % H, 6 % O, 0.5 % S y el resto es cenizas. Cabe recalcar que la cantidad de heteroátomos (Oxígeno, Nitrógeno, Azufre e Hidrogeno, entre otros) en la composición química de los carbones es bastante apreciable, y depende del material precursor, proceso de activación y tratamientos posteriores (Radovic et al., 2000).

La estructura general de los CAs consiste en pequeñas láminas de grafeno que se entrecruzan entre sí, y cuyos huecos entre láminas son conocidos como microporos. Existen tres tipos de poros en los adsorbentes de acuerdo a la IUPAC, los microporos con diámetros que no exceden los 2 nm, los mesoporos con diámetros entre 2-50 nm y los macroporos con diámetros mayores a los 50 nm (Thommes et al., 2015). En un gran número de casos los procesos de adsorción suceden en los microporos.

Una propiedad sumamente importante de los CAs es su carácter anfótero que solamente sucede al estar en solución (Figura 2.12). Los distintos grupos funcionales en la superficie del carbón pueden aceptar o donar protones dependiendo del pH de la solución,

permitiendo que el carbón pueda comportarse como un ácido o como una base. Éste proceso es altamente dependiente de la constante de ionización (pK_a) de cada grupo superficial. Los grupos ácidos como los carboxílicos, lactónicos y fenólicos tienen sus constantes de acidez en intervalos de pH de 3-6, 7-9 y 8-11, respectivamente (Carrales-Alvarado, 2014). El CA se encuentra en el pH del punto de carga cero (pH_{PCC}) cuando la carga eléctrica neta que generan los sitios ácidos y básicos es igual a cero.

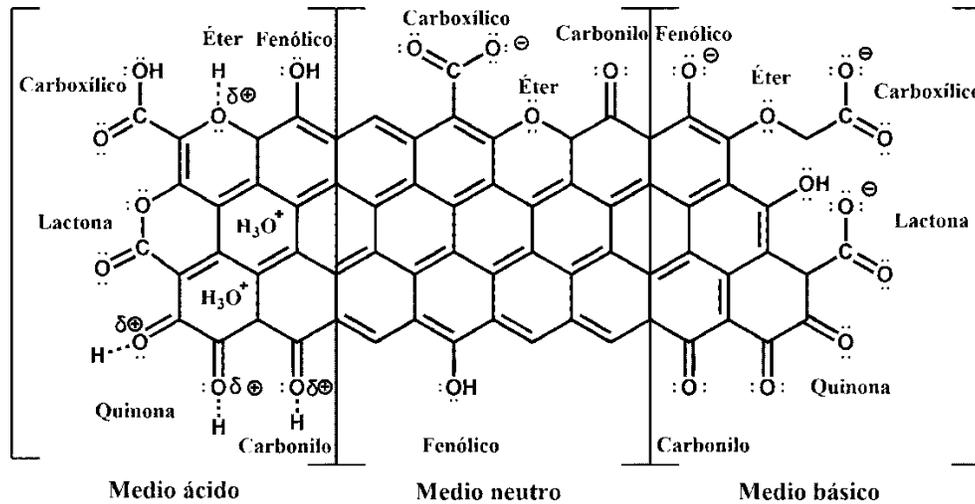


Figura 2.12. Ionización de los grupos funcionales del carbón activado descrito por Radovic et al., (2000) y Prahas et al., (2012).

2.10.2 Fibras de Carbón Activado

La fibra de carbón activado (FCA) es un tipo de CA que tiene la presentación de tela o fieltro. El material precursor de una FCA puede ser tela o fieltro de un material polimérico tal como Nylon, rayón, poliacrilonitrilo, celulosa, resinas poliméricas (Carrales-Alvarado, 2014), fibra de lino, fibra de palma de aceite, fibra de coco, fibra de yute (Li et al., 2015), etc. Las FCAs se desarrollaron en los años 70's carbonizando fibras de rayón y actualmente, se sabe que poseen ciertas ventajas sobre los carbones activados en forma granular. Algunas de sus características favorables son sus altas áreas específicas, flexibilidad mecánica, conductividad eléctrica, fácil transporte, altas capacidades de adsorción, adsorción rápida (2-50 veces más rápida que un CA) y la generación de bajas caídas de presión en lechos empacados (Díaz-Flores, 2006).

La porosidad de las FCAs depende del método de activación y del material precursor; no obstante, los poros son bastante uniformes (entre 0.5 y 2.1 nm de diámetro). Alrededor del 90 % del volumen acumulado de poros es de microporos (Díaz-Flores, 2006).

2.11 Mecanismos de Adsorción

Se denomina mecanismo de adsorción al conjunto de interacciones ya sean físicas o químicas que ocurren entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. En la adsorción, pueden intervenir generalmente uno o más mecanismo de manera simultánea. Los mecanismos individuales más representativos se ilustran en las Figuras 2.13 - 2.17 y se describen a continuación.

Intercambio iónico. La estructura intrínseca del material contiene protones, cationes y aniones que se pueden intercambiar por otros iones con la misma carga, pero que presenten mayor afinidad por los sitios activos con respecto a los iones originales. El intercambio iónico se ilustra en la Figura 2.13.

Interacciones electrostáticas. La superficie del adsorbente puede ceder y aceptar protones al estar en solución acuosa, generando una carga superficial en el material dependiendo el pH de la solución. Si la especie química del adsorbato presenta la misma carga que la de la superficie del adsorbente, se tienen interacciones electrostáticas repulsivas reduciendo la capacidad de adsorción; por el contrario, si se tienen cargas electrostáticas opuestas, ocurre atracción electrostática aumentando la capacidad de adsorción. Esto se observa en la Figura 2.14.

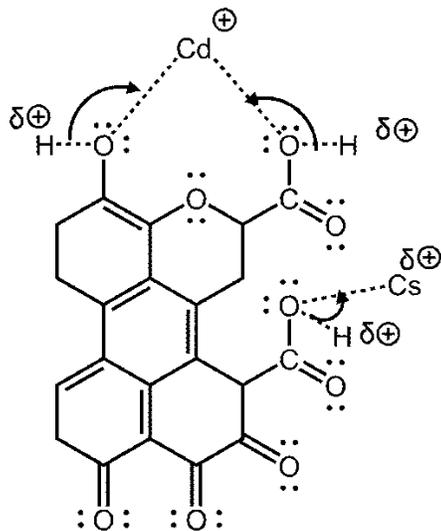


Figura 2.13. Intercambio iónico entre los grupos superficiales del carbón y iones metálicos. Mecanismo descrito por Stumm y Morgan, (1996)

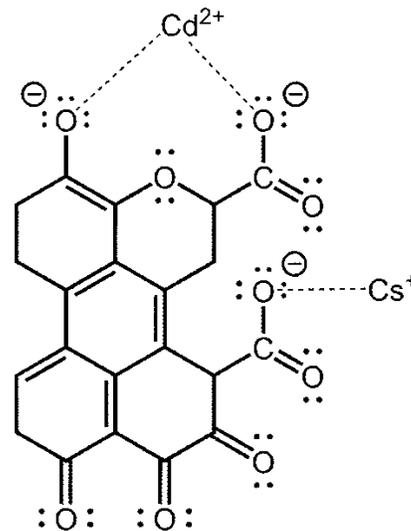


Figura 2.14. Atracción electrostática entre los grupos superficiales del carbón y iones metálicos. Mecanismo descrito por Stumm y Morgan, (1996)

Interacciones dispersivas π - π . Las interacciones dispersivas son el resultado de la interacción de los electrones π de un anillo aromático de la superficie del adsorbente y de los electrones π de un anillo aromático de la molécula del adsorbato. Los electrones π del adsorbente se mueven hacia el orbital de los electrones π del adsorbato, y simultáneamente los electrones tipo π del adsorbato se mueven al orbital de los electrones π del adsorbente. En la Figura 2.15 se muestra como el anillo aromático del adsorbato se ancla a los anillos aromáticos de la superficie del adsorbente.

Interacciones π -catión. El anillo aromático de la superficie de un adsorbente es una zona con alta densidad electrónica, a causa de la resonancia de los electrones π a lo largo de los anillos del carbón. Los cationes (adsorbato) en solución acuosa son atraídos por esta zona de alta densidad electrónica y por lo tanto se adsorben en la superficie. Cabe recalcar que éste mecanismo también se puede llevar a cabo entre un adsorbente con cationes superficiales y un soluto con anillos aromáticos. En la Figura 2.16 se ejemplifica éste mecanismo.

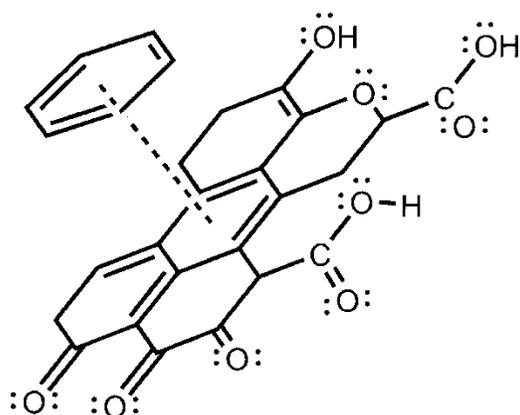


Figura 2.15. Interacciones dispersivas π - π entre un benceno y la superficie del carbón.

Emula el esquema propuesto por Bania et al., (2013) para benceno.

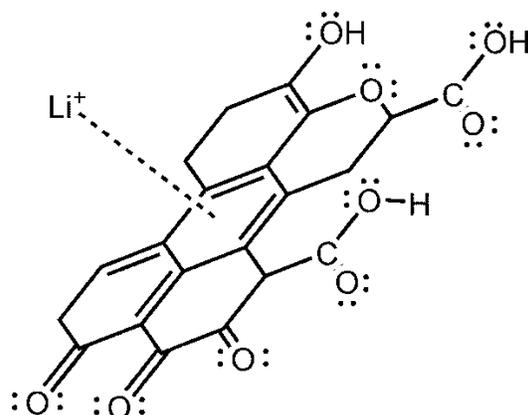


Figura 2.16. Interacciones π -catión entre Li^+ y la superficie del carbón. Emula el

esquema propuesto por Bania et al., (2013) para benceno y Litio.

Interacciones hidrofóbicas. La hidrofobicidad de un soluto puede disminuir la solubilidad del soluto como consecuencia de la reducción de las interacciones de las moléculas del agua con el soluto. Las interacciones hidrofóbicas hacen que el soluto se acumule parcialmente sobre la superficie del adsorbente, aumentando la capacidad de adsorción. El mecanismo de interacciones hidrofóbicas se aprecia en la Figura 2.17.

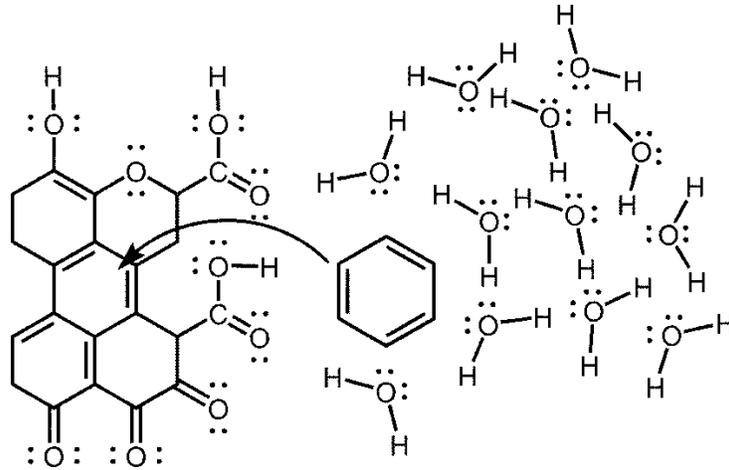


Figura 2.17. Interacciones hidrofóbicas entre moléculas de agua y benceno, donde éste último se acumula sobre la superficie del adsorbente. Mecanismo descrito por Stumm y Morgan, (1996)

2.12 Velocidad de Adsorción

La velocidad de adsorción representa la rapidez con que se adsorben los solutos en la superficie de un material, y se analiza a través de estudios cinéticos. Estos últimos permiten identificar los mecanismos de transporte de masa que controlan la velocidad global de adsorción. Las etapas presentes en la velocidad global de adsorción en estado dinámico ocurren de manera sucesiva, se exhiben en la Figura 7.18 y se describen enseguida (Leyva-Ramos y Geankoplis, 1985).

Trasporte Externo de Masa. En esta primera etapa, las moléculas del soluto se encuentran en el seno de la solución y se transportan por medio de difusión molecular y transporte convectivo hasta la superficie externa del adsorbente.

Difusión Intraparticular. En esta etapa del proceso, las moléculas de soluto se difunden desde la boca del poro, dentro de los poros y hasta los sitios activos de adsorción en el interior de los mismos. Esta etapa puede ocurrir por difusión Fick en el volumen del poro o por difusión superficial.

Velocidad de Adsorción en un Sitio Activo. Es la etapa final en el proceso de adsorción y las moléculas interactúan con un sitio activo y se acumulan en la superficie del adsorbente.

Generalmente los modelos más utilizados para la interpretación de los datos cinéticos son los modelos cinéticos de primer y segundo orden. En estos modelos se asume que una

reacción química en la superficie es la etapa controlante del proceso; sin embargo, si el adsorbente es altamente microporoso, ésta suposición es muy cuestionable en virtud de que la mayor cantidad de sitios activos se encuentran en los microporos (Leyva-Ramos et al., 2005). Por lo anterior, los modelos difusionales son más apropiados para describir los procesos de adsorción en materiales porosos.

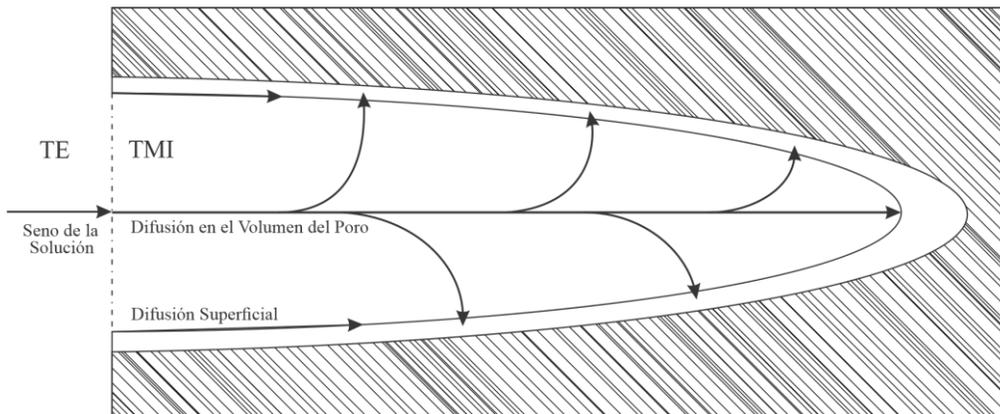


Figura 2.18. Etapas de transferencia de masa en el proceso de adsorción. Transporte externo de masa (TE) y transporte de masa intraparticular (TMI).

2.13 Modelos Difusionales

Los modelos difusionales se desarrollan realizando balances de masa en estado inestable sobre un elemento diferencial, que describen el transporte de masa desde el seno de la solución hasta la superficie de un material (transporte externo), así como el transporte desde la superficie del material hasta los sitios activos dentro de los poros de este.

Las principales suposiciones que conllevan estos modelos son las siguientes:

- i) Dependiendo de la morfología de cada material, se asume que son laminas, cilindros o esferas perfectas.
- ii) La adsorción en los sitios activos localizados en los poros tiene una alta velocidad de adsorción, y por lo tanto, se considera que se alcanza el equilibrio instantáneamente.
- iii) La adsorción ocurre mayoritariamente a través de una sola dirección espacial.

2.13.1 Modelo General de Difusión (MD)

El modelo general de difusión considera las dos etapas para la velocidad global de adsorción relacionadas con los mecanismos de transporte de masa. El soluto se transfiere desde la solución hasta el sitio activo dentro de los poros del material adsorbente.

En estado inestable, se efectúa un balance de masa en la solución que se representa con la ecuación siguiente:

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Entrada de} \\ \text{Masa} \end{array} \right\}^0 + \left\{ \begin{array}{c} \text{Salida de} \\ \text{Masa} \end{array} \right\}^0 + \left\{ \begin{array}{c} \text{Generación de} \\ \text{Masa} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Acumulación de} \\ \text{Masa} \end{array} \right\} \quad (2.26)$$

Al substituir el transporte externo de masa, se obtiene como resultado la ecuación diferencial que describe el balance de masa en la solución para partículas en forma esférica o cilíndrica:

$$-mSk_L(C_A - C_{Ar}|_{r=R}) = V \frac{dC_A}{dt} \quad (2.27)$$

La condición inicial necesaria para resolver la ecuación anterior es:

$$t = 0, \quad C_A = C_{A0} \quad (2.28)$$

Donde C_A es la concentración del soluto en solución acuosa, mg/L; C_{A0} es la concentración inicial del soluto en solución acuosa, mg/L; $C_{Ar}|_{r=R}$ es la concentración del soluto en la superficie externa de la partícula, mg/L; k_L es el coeficiente de transporte externo de masa en fase líquida, cm/s; m es la masa del adsorbente, g; S es el área externa por unidad de masa del adsorbente, cm²/g; V es el volumen de la solución, mL.

Efectuado un balance de masa del soluto en un elemento diferencial dentro de la partícula del adsorbente que se ilustra en la Figura 2.19 en estado inestable. Las ecuaciones siguientes representan este balance de masa para el caso de partículas esféricas:

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Entrada de} \\ \text{Materia} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Salida de} \\ \text{Materia} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Generación de} \\ \text{Materia} \end{array} \right\}^0 = \left\{ \begin{array}{c} \text{Acumulación de} \\ \text{Materia} \end{array} \right\} \quad (2.29)$$

$$4\pi r^2 N_{Ap}|_r - 4\pi r^2 N_{Ap}|_{r+\Delta r} + 4\pi r^2 N_{As}|_r - 4\pi r^2 N_{As}|_{r+\Delta r} = 4\pi r^2 \Delta r \epsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + 4\pi r^2 \Delta r \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.30)$$

Dividiendo la ecuación anterior entre $4\pi r^2 \Delta r$ y tomando límites cuando $\Delta r \rightarrow 0$, la ecuación se convierte en la siguiente expresión matemática:

$$\frac{1}{r^2} \frac{4\pi r^2 N_{Ap}|_r - 4\pi r^2 N_{Ap}|_{r+\Delta r} + 4\pi r^2 N_{As}|_r - 4\pi r^2 N_{As}|_{r+\Delta r}}{\lim_{\Delta r \rightarrow 0} \Delta r 4\pi} = \frac{4\pi r^2 \Delta r \epsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + 4\pi r^2 \Delta r \rho_p \frac{\partial q}{\partial t}}{\lim_{\Delta r \rightarrow 0} 4\pi r^2 \Delta r} \quad (2.31)$$

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial [r^2 (N_{Ap} + N_{As})]}{\partial r} = \epsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.32)$$

Al introducir la definición del flujo de difusión superficial y difusión en el volumen del poro en la ecuación anterior, se obtiene como resultado la ecuación diferencial siguiente que describe el transporte de masa intraparticular:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} + D_{es} \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right] = \varepsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.33)$$

Las condiciones iniciales y frontera para resolver la ecuación diferencial anterior son:

$$C_{Ar} = 0, \quad t = 0, \quad 0 \leq r \leq R \quad (2.34)$$

$$\left. \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.35)$$

$$D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} + D_{es} \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} = k_L (C_A - C_{A|r=R}) \quad (2.36)$$

Donde C_{Ar} es la concentración del soluto dentro de los poros de la partícula a una distancia r , mg/L; D_{ep} es el coeficiente de difusión efectivo, cm^2/s ; D_{es} es el coeficiente de difusión superficial, cm^2/s ; ε_p es la fracción hueca de las partículas, 1; ρ_p es la densidad de las partículas del adsorbente, g/cm^3 ; q es la masa del soluto adsorbida, mg/g; r es la distancia radial, cm.

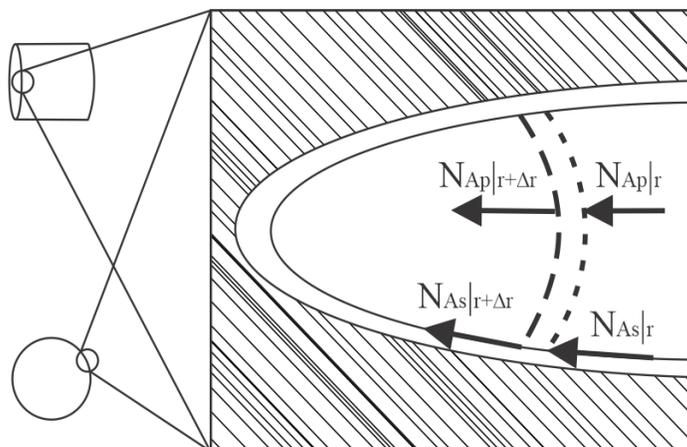


Figura 2.19. Elementos diferenciales para los balances de masa en las partículas del material adsorbente.

La ecuación del modelo MD para geometría cilíndrica es la subsecuente:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} + D_{es} \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right] = \varepsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.37)$$

Las condiciones frontera e inicial para resolver la ecuación anterior son las mismas que las de la geometría esférica.

Considerando que la velocidad de adsorción sobre los sitios activos se efectúa rápidamente, es decir que se alcanza el equilibrio instantáneamente. La relación entre q y C_{Ar} se representa por la isoterma de adsorción y se expresa como sigue:

$$q = f(C_{Ar}) \quad (2.38)$$

La ecuación diferencial de transporte externo (Ecuación 2.27), así como la ecuación diferencial de transporte intraparticular (Ecuaciones 2.33 y 2.37), sus respectivas condiciones iniciales y de frontera (Ecuaciones 2.28, 2.34, 2.35 y 2.36), además de la expresión matemática de la isoterma de adsorción (Ver Tabla 2.11), representan en conjunto el modelo general de difusión.

Tabla 2.11. Derivadas de las isotermas de adsorción.

<i>Modelo</i>	<i>q</i>	$\frac{\partial q}{\partial C_{Ar}}$
<i>Henry</i>	$k_H C_{Ar} \quad (2.39)$	$k_H \quad (2.40)$
<i>Freundlich</i>	$k_f C_{Ar}^{\frac{1}{n}} \quad (2.41)$	$\frac{k_f C_{Ar}^{\frac{1}{n}-1}}{n} \quad (2.42)$
<i>Langmuir</i>	$\frac{q_m K C_{Ar}}{1 + K C_{Ar}} \quad (2.43)$	$\frac{q_m K}{(1 + K C_{Ar})^2} \quad (2.44)$
<i>Redlich-Peterson</i>	$\frac{a C_{Ar}}{1 + b C_{Ar}^\beta} \quad (2.45)$	$\frac{a [1 + b(C_{Ar}^\beta - \beta C_{Ar}^\beta)]}{(1 + b C_{Ar}^\beta)^2} \quad (2.46)$

2.13.2 Modelo de Difusión en el Volumen del Poro (DVP)

El modelo DVP es una simplificación del modelo MD, suponiendo que la difusión superficial es despreciable en comparación con la difusividad en el volumen del poro. Por lo anterior, en el modelo MD se eliminan todos los términos relacionados a la difusividad superficial. Las ecuaciones del modelo DVP para la geometría esférica son:

$$-mSk_L(C_A - C_{Ar}|_{r=R}) = V \frac{dC_A}{dt} \quad (2.27)$$

$$t = 0 \quad C_A = C_{A0} \quad (2.28)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \right) \right] = \varepsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.47)$$

$$C_{Ar} = 0 \quad t = 0 \quad 0 \leq r \leq R \quad (2.34)$$

$$\left. \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \right|_{t=0} = 0 \quad (2.35)$$

$$D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} = k_L (C_A - C_{Ar}|_{r=R}) \quad (2.48)$$

2.13.3 Modelo de Difusión Superficial (MDS)

El modelo MDS es otra simplificación del modelo MD y se considera que la difusividad en el volumen del poro es despreciable en comparación con la difusividad superficial. El modelo MD se simplifica eliminando los términos relacionados a la difusividad en el volumen del poro. Enseguida, se presentan las ecuaciones del modelo MDS para el caso de geometría esférica:

$$-mSk_L(C_A - C_{Ar}|_{r=R}) = V \frac{dC_A}{dt} \quad (2.27)$$

$$t = 0 \quad C_A = C_{A0} \quad (2.28)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(D_{es} \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right] = \varepsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.49)$$

$$C_{Ar} = 0 \quad t = 0 \quad 0 \leq r \leq R \quad (2.34)$$

$$\left. \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \right|_{t=0} = 0 \quad (2.35)$$

$$D_{es} \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} = k_L(C_A - C_A|_{r=R}) \quad (2.50)$$

2.14 Modelos Difusionales Adimensionales

Los modelos difusionales se pueden expresar en forma adimensional haciendo uso de los siguientes parámetros adimensionales:

$$\Phi_A = \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (2.51) \quad \xi = \frac{r}{R} \quad (2.52) \quad \theta = \frac{D_{AB}t}{R^2} \quad (2.53)$$

$$\eta_A = \frac{C_{Ar}}{C_{A0}} \quad (2.54) \quad \alpha = \frac{3V}{mSR} \quad (2.55) \quad \omega = \frac{1000\rho_p q_0}{C_{A0}} \quad (2.56)$$

$$\chi_1 = \frac{D_{ep}}{D_{AB}} \quad (2.57) \quad \chi_2 = \frac{D_{es}}{D_{AB}} \quad (2.58) \quad N_{Sh} = \frac{2k_L R}{D_{AB}} \quad (2.59)$$

Donde D_{AB} es la difusividad molecular del componente A en el solvente B, cm^2/s ; q_0 es la masa del soluto adsorbida a la concentración inicial, mg/g ; R es el radio total de la partícula, cm .

Como consecuencia de expresar en forma adimensional los modelos difusionales, también las isothermas de adsorción se deben adimensionar. La isoterma de adsorción adimensional es la siguiente:

$$\frac{q}{q_0} = F(\eta_A) \quad (2.60)$$

$$q_0 = F(C_{A0}) \quad (2.61)$$

En la Tabla 2.12 se presentan las isothermas y sus derivadas en forma adimensional.

Tabla 2.12. Isotermas de adsorción y derivadas en forma adimensional.

<i>Modelo</i>	q	$F(\eta_A)$	$F'(\eta_A)$
Henry	$k_H C_{Ar}$ (2.62)	η_A (2.63)	1 (2.64)
Freundlich	$k_f C_{Ar}^{\frac{1}{n}}$ (2.65)	$\eta_A^{\frac{1}{n}}$ (2.66)	$\frac{1}{n} \eta_A^{\frac{1}{n}-1}$ (2.67)
Langmuir	$\frac{q_m K C_{Ar}}{1 + K C_{Ar}}$ (2.68)	$\frac{\gamma_L \eta_A}{1 + \eta_A(\gamma_L - 1)}$ (2.69)	$\frac{\gamma_L}{[1 + \eta_A(\gamma_L - 1)]^2}$ (2.70)
Redlich-Peterson	$\frac{a C_{Ar}}{1 + b C_{Ar}^\beta}$ (2.71)	$\frac{\gamma_p \eta_A}{1 + \eta_A^\beta(\gamma_p - 1)}$ (2.72)	$\frac{\gamma_p [1 + \eta_A^\beta(\gamma_p - 1)(1 - \beta)]}{[1 + \eta_A^\beta(\gamma_p - 1)]^2}$ (2.73)

Los parámetros γ_L y γ_p se definen como:

$$\gamma_L = 1 + K C_{A0} \quad (2.74)$$

$$\gamma_p = 1 + b C_{A0}^\beta \quad (2.75)$$

El modelo MD en forma adimensional se representa por las ecuaciones siguientes para coordenadas esféricas y cilíndricas:

La ecuación que describe el transporte externo y su condición inicial son:

$$\frac{d\phi_A}{d\theta} = -\frac{3N_{Sh}}{2\alpha} (\phi_A - \eta_A)|_{\xi=1} \quad (2.76)$$

$$\theta = 0 \quad \phi_a = 1 \quad (2.77)$$

Las ecuaciones que describen el transporte intraparticular para la geometría cilíndrica y esférica, además de sus condiciones iniciales y de frontera son:

$$\text{Geometría Cilíndrica} \quad \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi \frac{\partial \eta_A}{\partial \xi} (\chi_1 + \chi_2 \omega F'(\eta_A)) \right] = \frac{\partial \eta_A}{\partial \theta} (\varepsilon_p + \omega F'(\eta_A)) \quad (2.78)$$

$$\text{Geometría Esférica} \quad \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial \eta_A}{\partial \xi} (\chi_1 + \chi_2 \omega F'(\eta_A)) \right] = \frac{\partial \eta_A}{\partial \theta} (\varepsilon_p + \omega F'(\eta_A)) \quad (2.79)$$

$$\eta_A = 0 \quad \theta = 0 \quad 0 \leq \xi \leq 1 \quad (2.80)$$

$$\left. \frac{\partial \eta_A}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = 0 \quad (2.81)$$

$$\left. \frac{\partial \eta_A}{\partial \xi} (\chi_1 + \chi_2 \omega F'(\eta_A)) \right|_{\xi=1} = \frac{N_{Sh}(\phi_A - \eta_A)|_{\xi=1}}{2} \quad (2.82)$$

Las ecuaciones (2.76) - (2.82) en conjunto con la forma adimensional de la isoterma de adsorción (Ver Tabla 2.12) representan el modelo MD adimensional.

2.15 Modelo de Transporte Externo de Masa (MTEM)

El modelo MTEM considera que la velocidad global de adsorción es controlada por el transporte externo de masa y la difusión intraparticular es rápida. El balance diferencial de masa en la solución (Ecuación 2.27) es el mismo que los modelos difusionales; empero el balance de masa en la partícula difiere.

Realizando un balance de masa del soluto en la partícula del adsorbente, en estado inestable (Figura 2.20) y para el caso de partículas esféricas y cilíndricas:

$$\left\{ \text{Entrada de Masa} \right\}^0 + \left\{ \text{Salida de Masa} \right\}^0 + \left\{ \text{Generación de Masa} \right\} = \left\{ \text{Acumulación de Masa} \right\} \quad (2.83)$$

$$mSk_L(C_A - C_{Ar}|_{r=R}) = m \frac{\epsilon_p}{\rho_p} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + m \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.84)$$

La condición inicial para la ecuación diferencial ordinaria que describe el transporte intraparticular en el modelo de transporte externo es:

$$C_{Ar}|_{r=R} = 0 \quad t = 0 \quad (2.85)$$

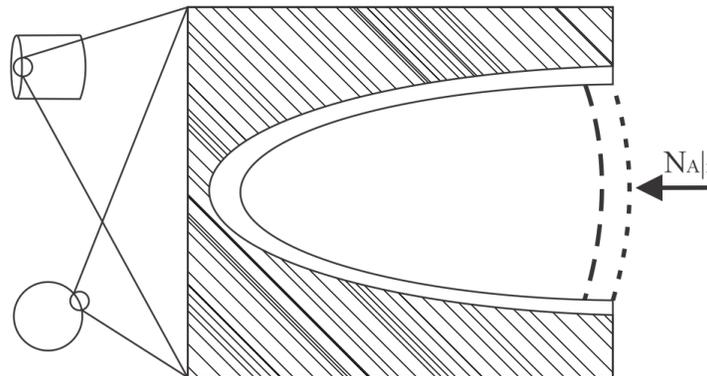


Figura 2.20. Elemento diferencial analizado en el balance de transporte de masa intraparticular del modelo de transporte externo de masa.

El modelo MTEM es representado por las ecuaciones (2.27), (2.28), (2.84) y (2.85), en conjunto con la isoterma de adsorción (Ver Tabla 2.11).

2.16 Modelo de Transporte Externo Adimensional

La ecuación de transporte externo adimensional, es la misma que la de los modelos difusionales (Ecuación 2.76). Se introduce un nuevo parámetro adimensional que es:

$$\psi = \frac{m}{\rho_p V} \quad (2.86)$$

Las ecuaciones que describen el transporte intraparticular para la geometría cilíndrica y esférica, además de su condición inicial en forma adimensional son:

$$\frac{d\eta_A|_{r=R}}{d\theta} = \frac{3N_{Sh}}{2\alpha\psi} \frac{(\phi_A - \eta_A|_{r=R})}{(\varepsilon_p + \omega F'(\eta_A|_{r=R}))} \quad (2.87)$$

$$\theta = 0 \quad \eta_A|_{r=R} = 0 \quad (2.88)$$

Las ecuaciones (2.76), (2.77), (2.88) y (2.89), en conjunto con la isoterma de adsorción en forma adimensional (Ver Tabla 2.12), forman el modelo MTEM adimensional.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdehagh, N., Tezel, F. H., y Thibault, J. (2016). Multicomponent adsorption modeling: Isotherms for ABE model solutions using activated carbon F-400. *Adsorption*, 22(3), 357–370.
- Alekseev, V. G., y Demskaya, L. V. (2007). Ag(I) complexes with the ampicillin, amoxicillin, and cephalixin anions. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 33(3), 203–207.
- Alekseev, V. G., Larin, S. V., Shigina, O. Y., y Shcherbakova, E. E. (2006a). Interaction of ampicillin with zinc and cadmium ions in aqueous solutions. *Russian Journal of General Chemistry*, 76(2), 317–320.
- Alekseev, V. G., Shcherbakova, E. E., Yakubovich, Y. Y., Vorob'ev, N. V., Larin, S. V., y Shigina, O. Y. (2006b). Interaction of ampicillin with Mn(II), Co(II), and Ni(II) ions. *Russian Journal of General Chemistry*, 76(2), 321–324.
- Andreozzi, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1), 51–59.
- Anggraini, M., Kurniawan, A., Ong, L. K., Martin, M. A., Liu, J.-C., Soetaredjo, F. E., Indraswati, N., y Ismadji, S. (2014). Antibiotic detoxification from synthetic and real effluents using a novel MTAB surfactant-montmorillonite (organoclay) sorbent. *RSC Advances*, 4(31), 16298–16311.
- Arnot, J. A., y Gobas, F. A. (2006). A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environmental Reviews*, 14(4), 257–297.
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., y Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, 1–11.
- Azanu, D., Styriahave, B., Darko, G., Weisser, J. J., y Abaidoo, R. C. (2018). Occurrence and risk assessment of antibiotics in water and lettuce in Ghana. *The Science of the Total Environment*, 622–623, 293–305.
- Babic, B., Milonjic, S., Polovina, M., y Kaludierović, B. (1999). Point zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, 37, 477–481.

- Babić, S., Horvat, A. J. M., Mutavdžić Pavlović, D., y Kaštelan-Macan, M. (2007). Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(11), 1043–1061.
- Balarak, D., Mostafapour, F., Azarpira, H., y Joghataei, A. (2017). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of ampicilin unto montmorillonite nanoparticles. *Journal of Pharmaceutical Research International*, 20(2), 1–9.
- Bania, K., Guha, A., Bhattacharyya, P., y Sinha, S. (2013). Effect of substituent and solvent on cation- π interactions in benzene and borazine: A computational study. *Dalton transactions*, 43(3), 1769–1784.
- Bedient, P. B., Rifai, H. S., y Newell, C. J. (1999). *Ground Water Contamination: Transport and Remediation*. New Jersey: Prentice Hall PTR.
- Bekçi Molu, Z., y Yurdakoc, K. (2010). Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim. *Microporous and Mesoporous Materials*, 127(1-2), 50–60.
- Benarde, M. A., Snow, W. B., Olivieri, V. P., y Davidson, B. (1967). Kinetics and mechanism of bacterial disinfection by chlorine dioxide. *Applied Microbiology*, 15(2), 257–265.
- Bergh, J. J., Breytenbach, J. C., y Wessels, P. L. (1989). Degradation of trimethoprim. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 78(4), 348–350.
- Blaney, L. (2014). Ozone Treatment of Antibiotics in Water. *Water Reclamation and Sustainability* (pp. 265–316).
- Brogden, R. N., Carmine, A. A., Heel, R. C., Speight, T. M., y Avery, G. S. (1982). Trimethoprim: A review of its antibacterial activity, pharmacokinetics and therapeutic use in urinary tract infections. *Drugs*, 23(6), 405–430.
- Builes, S., Sandler, S. I., y Xiong, R. (2013). Isothermic heats of gas and liquid adsorption. *Langmuir*, 29(33), 10416–10422.
- Bungay, P. M., y Brenner, H. (1973). The motion of a closely-fitting sphere in a fluid-filled tube. *International Journal of Multiphase Flow*, 1(1), 25–56.
- Carrales-Alvarado, D. H. (2014). *Equilibrio y cinética de adsorción de nitromidazoles en solución acuosa sobre materiales carbonosos*. (Tesis inédita de maestría). Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

- Carrales-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.
- Chitongo, R., Opeolu, B. O., y Olatunji, O. S. (2019). Abatement of amoxicillin, ampicillin, and chloramphenicol from aqueous solutions using activated carbon prepared from grape slurry. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 47(2), 1800077.
- Clifford, Dennis., Subramonian, Suresh., y Sorg, T. J. (1986). Water treatment processes. III. Removing dissolved inorganic contaminants from water. *Environmental Science & Technology*, 20(11), 1072–1080.
- Daughton C G, y Ternes T A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, 107(suppl 6), 907–938.
- de Barros, A. L. C., Schmidt, F. F., de Aquino, S. F., y Afonso, R. J. de C. F. (2018). Determination of nine pharmaceutical active compounds in surface waters from Paraopeba River Basin in Brazil by LTPE-HPLC-ESI-MS/MS. *Environmental Science and Pollution Research International*, 25(20), 19962–19974.
- Dechadilok, P., y Deen, W. M. (2006). Hindrance factors for diffusion and convection in pores. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(21), 6953–6959.
- Díaz-Flores, P. E. (2006). *Equilibrio y cinética de adsorción de compuestos tóxicos en solución acuosa sobre materiales novedosos*. (Tesis inédita de doctorado). Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Dodd, M. C., y Huang, C.-H. (2007). Aqueous chlorination of the antibacterial agent trimethoprim: Reaction kinetics and pathways. *Water Research*, 41(3), 647–655.
- Domínguez, J., González, T., Palo, P., y Cuerda-Correa, E. M. (2011). Removal of common pharmaceuticals present in surface waters by amberlite xad-7 acrylic-ester-resin: Influence of pH and presence of other drugs. *Desalination*, 269(1–3), 231–238.
- Eggen, T., y Vogelsang, C. (2015). Occurrence and Fate of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater. En E. Y. Zeng (Ed.), *Comprehensive Analytical Chemistry* (Vol. 67, pp. 245–294).

- Eliopoulos, G. M., y Huovinen, P. (2001). Resistance to trimethoprim-sulfamethoxazole. *Clinical Infectious Diseases*, 32(11), 1608–1614.
- Fekadu, S., Alemayehu, E., Dewil, R., y Van der Bruggen, B. (2019). Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge. *The Science of the Total Environment*, 654, 324–337.
- Fernandes, R., Amador, P., y Prudêncio, C. (2013). β -Lactams: chemical structure, mode of action and mechanisms of resistance. *Reviews in Medical Microbiology*, 24(1), 7–17.
- Foo, K. Y., y Hameed, B. (2010). Insights into Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.
- Furusawa, T., y Smith, J. M. (1973). Fluid-particle and intraparticle mass transport rates in slurries. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 12(2), 197–203.
- Girish, C. R. (2017). Various isotherm models for multicomponent adsorption: A review. *International Journal of Civil Engineering and Technology*, 8(10), 80–86.
- Huovinen, P., Sundstrom, L., Swedberg, G., y Skold, O. (1995). Trimethoprim and sulfonamide resistance. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 39(2), 279–289.
- Caviedes Rubio, D.I., Delgado, D., y Olaya Amaya, A. (2017). Normatividad ambiental dirigida a regular la presencia de los productos farmacéuticos residuales en ambientes acuáticos. *Revista Jurídica Piélagus*, 16(1), 121–130.
- Kibuye, F. A., Gall, H. E., Elkin, K. R., Ayers, B., Veith, T. L., Miller, M., Jacob, S., Hayden, K. R., Watson, J. E., y Elliott, H. A. (2019). Fate of pharmaceuticals in a spray-irrigation system: From wastewater to groundwater. *The Science of the Total Environment*, 654, 197–208.
- Kimosop, S., Getenga, Z., Orata, F., Okello, V., y K. Cheruiyot, J. (2016). Residue levels and discharge loads of antibiotics in wastewater treatment plants (WWTPs), hospital lagoons, and rivers within Lake Victoria Basin, Kenya. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(9), 532.
- Kolar, B., Arnus, L., Jeretin, B., Gutmaher, A., Drobne, D., y Durjava, M. K. (2014). The toxic effect of oxytetracycline and trimethoprim in the aquatic environment. *Chemosphere*, 115, 75–80.
- Kulkarni, P., Olson, N. D., Raspanti, G. A., Goldstein, R. E. R., Gibbs, S. G., Sapkota, A., y Sapkota, A. R. (2017). Antibiotic concentrations decrease during wastewater

- treatment but persist at low levels in reclaimed water. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(6), 668.
- Kurt, A., Mert, B. K., Özengin, N., y Yonar, Ö. S. and T. (2017). Treatment of Antibiotics in Wastewater Using Advanced Oxidation Processes (AOPs). En Farooq, R. (Ed), *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery* (pp. 175–211).
- Lapshin, S. V., y Alekseev, V. G. (2009). Copper(II) complexation with ampicillin, amoxicillin, and cephalexin. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 54(7), 1066–1069.
- Lawal, I. A., y Moodley, B. (2017). Sorption mechanism of pharmaceuticals from aqueous medium on ionic liquid modified biomass. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(4), 808–818.
- Leyva-Ramos, R. (2017). Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida: sólidos porosos, preparación, caracterización y aplicaciones. *Ediciones Universidad de los Andes*, Bogotá, Colombia.
- Leyva-Ramos, R. (2010). Fundamentos de adsorción en sistemas líquido-sólido. IBEROARSEN, *Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas* (pp.43-50), CYTED, Argentina.
- Leyva-Ramos, R., y Geankoplis, C. J. (1985). Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. *Chemical Engineering Science*, 40(5), 799–807.
- Leyva-Ramos, R., y Geankoplis, C. J. (1994). Diffusion in liquid-filled pores of activated carbon. I. Pore volume diffusion. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 72(2), 262–271.
- Leyva-Ramos, R., Rangel-Mendez, J. R., Bernal-Jacome, L. A., y Mendoza, M. B. (2005). Intraparticle diffusion of cadmium and zinc ions during adsorption from aqueous solution on activated carbon. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(8), 924–933.
- Li, J., H.L. Ng, D., Song, P., Kong, C., Song, Y., y Yang, P. (2015). Preparation and characterization of high-surface-area activated carbon fibers from silkworm cocoon waste for congo red adsorption. *Biomass and Bioenergy*, 75, 189–200.

- Lin, A. Y.-C., Yu, T.-H., y Lateef, S. K. (2009). Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1–3), 1163–1169.
- Lippens, B. C., y de Boer, J. H. (1965). Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis*, 4(3), 319–323.
- Liu, F., Ying, G.-G., Tao, R., Zhao, J.-L., Yang, J.-F., y Zhao, L.-F. (2009). Effects of six selected antibiotics on plant growth and soil microbial and enzymatic activities. *Environmental Pollution*, 157(5), 1636–1642.
- Liu, H., Zhang, J., Bao, N., Cheng, C., Ren, L., y Zhang, C. (2012). Textural properties and surface chemistry of lotus stalk-derived activated carbons prepared using different phosphorus oxyacids: Adsorption of trimethoprim. *Journal of Hazardous Materials*, 235–236, 367–375.
- Lowell, S., Shields, J., Thomas, M., y Thommes, M. (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Luo, X., Zheng, Z., Greaves, J., Cooper, W. J., y Song, W. (2012). Trimethoprim: Kinetic and mechanistic considerations in photochemical environmental fate and AOP treatment. *Water Research*, 46(4), 1327–1336.
- Matsuo, H., Sakamoto, H., Arizono, K., y Shinohara, R. (2011). Behavior of pharmaceuticals in waste water treatment plant in Japan. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 87(1), 31–35.
- Moral-Rodríguez, A. I. (2014). *Remoción de compuestos farmacéuticos del agua por medio de adsorción sobre carbón activado granular*. (Tesis inédita de maestría). Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Moral-Rodríguez, A. I. (2019). *Síntesis y modificación de materiales carbonosos para eliminar compuestos farmacéuticos del agua*. (Tesis inédita de doctorado). Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Nielsen, L., y Badosz, T. (2016). Analysis of the Competitive Adsorption of Pharmaceuticals on Waste Derived Materials. *Chemical Engineering Journal*, 287, 139–147.

- Ocampo-Pérez, R. (2011). *Modelado de las cinéticas de adsorción y aplicación de procesos de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes orgánicos en solución acuosa*. (Tesis inédita de doctorado). Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Prabhasankar, V. P., Joshua, D. I., Balakrishna, K., Siddiqui, I. F., Taniyasu, S., Yamashita, N., Kannan, K., Akiba, M., Praveenkumarreddy, Y., y Guruge, K. S. (2016). Removal rates of antibiotics in four sewage treatment plants in South India. *Environmental Science and Pollution Research International*, 23(9), 8679–8685.
- Prahas, D., Liu, J. C., Ismadji, S., y Wang, M.-J. (2012). Adsorption of tetramethylammonium hydroxide on activated carbon. *Journal of Environmental Engineering*, 138(3), 232–238.
- Radovic, L., Moreno-Castilla, C., y Rivera-Utrilla, J. (2000). Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chemistry and Physics of Carbon*, 27, 227–405.
- Raynor, B. D. (1997). Penicillin and ampicillin. *Primary Care Update for OB/GYNs*, 4(4), 147–152.
- Renkin, E. M. (1956). Filtration, diffusion, and molecular sieving through porous cellulose membranes. *Journal of General Physiology*, 39(5), 820–820.
- Rodríguez-Reinoso, F. Marsh H., y Heintz E.A. (1997). *Introduction to Carbon Technologies*. Alicante: Publicaciones de la Universidad de Alicante.
- Satterfield, C. N., Colton, C. K., y Pitcher, W. H. (1973). Restricted diffusion in liquids within fine pores. *AIChE Journal*, 19(3), 628–635.
- Serna-Galvis, E. A., Botero-Coy, A. M., Martínez-Pachón, D., Moncayo-Lasso, A., Ibáñez, M., Hernández, F., y Torres-Palma, R. A. (2019). Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes. *Water Research*, 154, 349–360.
- Simate, G. S., y Ndlovu, S. (2014). Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1785–1803.
- Stoeckli, F., y Ballerini, L. (1991). Evolution of microporosity during activation of carbon. *Fuel*, 70(4), 557–559.
- Stumm, W., y Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. New York: Wiley.

- Tella, A., y Obaleye, J. (2010). Metal-chelator therapy: Stability constants of transition metal complexes of pyrimidine and sulphonamide drugs. *Int. J. Chem. Sci.*, 8(3), 1675–1683.
- Tella, A., y Obaleye, J. (2011). Synthesis and biological studies of Co(II) and Cd(II) 5-(3,4,5-trimethoxybenzyl) pyrimidine-2,4-diamine (Trimethoprim) complexes. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 4(6).
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., y Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069.
- Valdez-García, G. D. (2019). *Equilibrio y cinética de adsorción de cadmio (II) y plomo (II) en solución acuosa sobre novedosos materiales de carbono*. (Tesis inédita de maestría). Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Young, S., Balluz, L., y Malilay, J. (2004). Natural and technologic hazardous material releases during and after natural disasters: A review. *Science of the Total Environment*, 322(1–3), 3–20.
- Zacarías, V. H. R., Machuca, M. A. V., Soto, J. L. M., Equihua, J. L. P., Cardona, A. A. V., Calvillo, M. D. L., y González, J. V. (2017). Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano industriales de Morelia, Michoacán, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33(2), 221–235.