



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

**ADSORCIÓN DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS
EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE PALIGORSKITA Y
ORGANOPALIGORSKITA**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

P R E S E N T A:

I.Q. NARANJO ZAPOT BRENDA VIANEY

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ROBERTO LEYVA RAMOS



SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.

MAYO 2023

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 CONACY, registro 000896, en el Nivel Consolidado.

Numero de CVU de beca CONACYT: 1101478



Adsorción de Compuestos Farmacéuticos en Solución Acuosa Sobre Paligorskita y Organopaligorskita por Brenda Vianey Naranjo Zapot se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](#).

<input type="checkbox"/>	Título	Informe	Autor	Procesados	Acciones
<input type="checkbox"/>	ADSORCIÓN DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE PALIGORSKITA Y ORGANOPALIGORSKITA 1 part - 51,523 words	28%	Brenda Vianey Naranjo Zapot	16 may 2023 16:15:31	



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO



**ADSORCIÓN DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS
EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE PALIGORSKITA Y
ORGANOPALIGORSKITA**

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

P R E S E N T A:

I.Q. NARANJO ZAPOT BRENDA VIANEY

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ROBERTO LEYVA RAMOS

SINODALES

Dr. Roberto Leyva Ramos
Presidente

Firma

Dr. Antonio Aragón Piña
Secretario

Firma

Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza
Vocal

Firma

Dra. Araceli Jacobo Azuara
Vocal

Firma

SAN LUIS POTOSÍ, SLP. A 26 DE MAYO 2023

San Luis Potosí, S.L.P, México

Mayo, 2023

**Comité Académico del Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas**

Por medio de la presente comunicamos que la tesis llevada a cabo por la alumna de maestría I.Q Brenda Vianey Naranjo Zapot, titulada “Adsorción de compuestos farmacéuticos en solución acuosa sobre paligorskita y organopaligorskita” ha sido concluida y aprobada por el comité tutorial para iniciar los trámites correspondientes para su titulación, la cual tendrá lugar el próximo día 26 de mayo del 2023 a las 18:00 horas en la sala de exámenes profesionales de la facultad.

Dr. Roberto Leyva Ramos
Presidente

Firma

Dr. Antonio Aragón Piña
Secretario

Firma

Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza
Vocal

Firma

Dra. Araceli Jacobo Azuara
Vocal

Firma

AGRADECIMIENTOS A LAS INSTITUCIONES

Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
(CONACYT)
No. CVU: 1101478

Instituto de Metalurgia
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Departamento de Química
Universidad de Guanajuato

AGRADECIMIENTOS POR APOYO TECNICO

A la I.Q Araceli Juárez Martínez, Q.F.B. Alma Guadalupe de Lira Santillán y I.A. Thalía Stephanie Cadena González por su apoyo técnico en la realización de los experimentos de esta tesis.

A la Q. Laura Hernández de la Rosa y Q. Korina Loreda Martínez por su disposición y apoyo en los análisis por espectroscopia de absorción atómica.

Al Dr. Antonio Aragón Piña por la realización de difracción de rayos X y Microscopia electrónica de barrido.

A la Dr. Araceli Jacobo Azuara por la realización del Análisis termogravimétrico.

Al M.C. Uziel Ortiz Ramos por su cooperación en la realización e interpretación del análisis por potencial Zeta, análisis por fisorción de N₂ y termogravimetría.

A la Dra. Damarys Hayde Carrales por la asesoría y apoyo en el uso de los equipos para análisis por HPLC.

A la M.C. Carolina Vázquez Mendoza por su colaboración en la realización del análisis por titulación para sitios ácidos y básicos.

A la M.C. Genesis Derith Valdez por su apoyo en la realización del de balance iónico.

Al Dra. Brenda Azharel Jiménez López por su asesoría en el análisis de FTIR, para los materiales.

A la Dra. Diana Elizabeth Villela Martínez por su apoyo en la modificación de arcillas.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

Primeramente, agradezco a Dios por haberme guiado en el camino de este proyecto de mi vida y permitirme lograr una meta más, por la salud, sabiduría y fortaleza.

Especialmente a mi asesor Dr. Roberto Leyva Ramos, por permitirme formar parte de su grupo de investigación, gracias por toda la paciencia, consejos y conocimientos brindados, siempre están presentes en mi vida. A su esposa Rosita por la motivación, sus consejos y por llenar los momentos de alegría con su presencia. Que Dios los siga bendiciendo mucho al lado de su familia.

A mi esposo Diego Valencia por motivarme siempre con todo su apoyo, respeto y amor, gracias por motivarme a seguir creciendo personal y profesionalmente. Por empujarme a seguir hacia adelante. Te amo.

Gracias, madre por todos los valores brindados que han ayudado a crecer, gracias por tus consejos, amor y apoyo que me ayudan a lograr cada uno de mis objetivos y a buscar mejores oportunidades en la vida. Gracias por brindarme motivación constante a la distancia y por todo el esfuerzo que hiciste en el camino para lograr tener a una hija profesionista igual que tú, te amo mami.

A mi hermano Armando que siempre me desea el mejor de los éxitos en cada etapa de mi vida, gracias por tu carisma que alegra mi vida.

A mis padrinos Araceli y Francisco por su cariño, consejos y apoyo, gracias por festejar mis logros.

A mis suegros Alejandrina y Bruno, gracias por acogerme en este tiempo, por la motivación, estar pendiente de mí y celebrar con felicidad mis logros.

A los miembros de mi comité tutorial, Dr. Esmeralda, Dr. Antonio y Dra. Araceli, gracias por compartir sus conocimientos, por sus recomendaciones y correcciones en este trabajo de tesis.

A el M.C Uziel Ortiz, gracias por la inducción al mundo de las arcillas, por su constante orientación, paciencia y amistad.

Agradecimientos

Gracias a mis amigos y compañeros de laboratorio por su asesoría, amistad y consejo durante y fuera de los estudios de maestría, Uziel, Carito, Genesis, Brenda, Lupita, Ceci, Dianita, Francisco y Alberto. Por hacer esos días de constante aprendizaje conjunto y de momentos divertidos.

A la Dra. Damarys, gracias por su apoyo en el laboratorio, por sus recomendaciones y correcciones en este trabajo.

A las maestras Alma, Bety y Thalía, gracias por escucharme, aconsejarme y acompañarme esos días de laboratorio.

A mi amiga de posgrado Yadira, gracias por su amistad, por ayudarme y brindarme buenos momentos en estos dos años.

RESUMEN

En este trabajo se estudió la eliminación de tetraciclina (TC) en solución acuosa por medio de adsorción sobre paligorskita natural (Pal) y modificada. Las arcillas modificadas fueron Pal tratada con HCl a 60 °C eliminando impurezas (Pal-Ac); después del tratamiento ácido, se trató térmicamente a temperatura de 300 °C (Pal-AcT) para mejorar sus propiedades de textura y químicas; y organopaligorskita (O-Pal) que se modificó mediante la adsorción de un surfactante de amonio cuaternario catiónico, bromuro de hexadeciltrimetil amonio (HDTMA). La Pal presentó mejor capacidad de adsorción que las Pal modificadas, a una concentración en equilibrio de 80 mg/L, la masa adsorbida de TC fue de 299, 80, 56 y 42 mg/g en Pal, Pal-Ac, Pal-AcT y O-Pal a pH = 7 y 25 °C. Se utilizaron las técnicas de caracterización de FT-IR, DRX, TGA, MEB, fisisorción de N₂ y potencial Zeta, y se comprobó que las propiedades de textura de las arcillas Pal-Ac y Pal-AcT se incrementaron debido a la eliminación de agua y obstrucciones en los poros del material. En el caso de la O-Pal, sus propiedades de textura disminuyeron por el bloqueo de los poros ocasionado por la adsorción de la molécula del HDTMA. El valor del calor isostérico de adsorción y el estudio de reversibilidad demostró que los mecanismos de adsorción de TC son interacciones físicas y químicas, y se atribuyeron a lo siguiente: i) Interacciones electrostáticas entre la superficie negativa de la Pal y la especie zwitteriónica de TC₂[±]; ii) Puentes de hidrógeno de los grupos silanoles de Pal y los grupos polares de la TC; iii) Intercambio catiónico de los cationes localizados en los canales de la Pal. Además, se estudió la adsorción de otros compuestos farmacéuticos y se comprobó que el tamaño de molécula y el coeficiente de partición octanol/agua (LogK_{ow}) no afectan la capacidad de adsorción de la Pal. Se utilizó O-Pal para adsorber diclofenaco (DCF) y mediante el estudio de los efectos de pH, temperatura y fuerza iónica en el equilibrio de adsorción se comprobó que la modificación de las propiedades por la adsorción de HDTMA se favoreció la capacidad para adsorber contaminantes aniónicos, organofílicos e hidrofóbicos. A una concentración en equilibrio de DCF de 450 mg/L, las capacidades de la Pal y O-Pal fueron de 10.03 a 90.03 mg/g, lográndose que la capacidad de la O-Pal fuera 9 veces más alta que la de la Pal. En la O-Pal se favoreció la adsorción de DCF debido a los nuevos sitios aniónicos del surfactante, y a las interacciones hidrofóbicas entre el DCF y la fase orgánica de la O-Pal.

Palabras clave: Adsorción, Diclofenaco, Organopaligorskita, Paligorskita, Tetraciclina

ABSTRACT

In this work, the removal of tetracycline (TC) in an aqueous solution employing adsorption on natural palygorskite (Pal) and modified Pal was studied. The modified clays were Pal treated with HCl at 60 °C eliminating impurities (Pal-Ac); after acid treatment, it was heat treated at a temperature of 300 °C (Pal-AcT) to improve its textural and chemical properties, and organopalygorskite (O-Pal) that was modified by adsorption of a cationic quaternary ammonium surfactant, hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA). The Pal presented a higher adsorption capacity than the modified Pal at an equilibrium concentration of 80 mg/L. The mass of TC adsorbed was 299, 80, 56 and 42 mg/g in Pal, Pal-Ac, Pal-AcT and O-Pal at pH = 7 and 25 °C. The FT-IR, DRX, TGA, MEB, N₂ physisorption and Zeta potential characterization techniques were used, and it was confirmed that the textural properties of the Pal-Ac and Pal-AcT clays increased due to the removal of water and obstructions in the pores of the material. In the case of O-Pal, its textural properties decreased due to the blockage of the pores caused by the adsorption of the HDTMA molecule. The isosteric adsorption heat value and the reversibility study demonstrated that the TC adsorption mechanisms are physical and chemical interactions and were attributed to the following: i) Electrostatic interactions between the negative surface of the Pal and the zwitterionic species of TC₂[±]; ii) Hydrogen bonds of the silanol groups of Pal and the polar groups of TC; iii) Cation exchange of cations located in the channels of the Pal. In addition, the adsorption of other pharmaceutical compounds was studied, and it was confirmed that the molecular size and the octanol/water partition coefficient (LogK_{O/W}) do not affect the adsorption capacity of Pal. The O-Pal was used to adsorb diclofenac (DCF), and the analysis of the effects of pH, temperature and ionic strength on the adsorption equilibrium revealed that the modification of the properties by the adsorption of HDTMA favored the capacity for adsorbing anionic, organophilic and hydrophobic contaminants. At an equilibrium concentration of DCF of 450 mg/L, the adsorption capacities of the Pal and O-Pal ranged from 10.03 to 90.03 mg/g, making the capacity of the O-Pal 9 times higher than that of the Pal. On the O-Pal, the adsorption of DCF was favored due to the new anionic sites of the surfactant and to the hydrophobic interactions between the DCF and the organic phase of the O-Pal.

Keywords: Adsorption, Diclofenac, Organopalygorskite, Palygorskite, Tetracycline

INDICE

INDICE DE TABLAS	xiv
INDICE DE FIGURAS	xv
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Contaminación del agua	4
2.2 Contaminantes emergentes	5
2.3 Contaminación de agua con tetraciclina	7
2.4 Propiedades de la tetraciclina y el diclofenaco	8
2.4.1 Propiedades de la tetraciclina	8
2.4.2 Propiedades del diclofenaco	10
2.5 Usos y aplicaciones	12
2.5.1 Usos de la tetraciclina	12
2.5.2 Usos del diclofenaco	12
2.6 Toxicología	12
2.6.1 Toxicología de la TC	13
2.6.2 Toxicología del DCF	13
2.7 Métodos de eliminación de contaminantes emergentes en agua	14
2.7.1 Fotodegradación con luz ultravioleta (UV)	14
2.7.2 Ozonización	15
2.7.3 Procesos de oxidación avanzada	15
2.7.4 Cloración	16
2.7.5 Procesos de adsorción	17
2.8 Adsorción	17
2.9 Materiales adsorbentes	18
2.10 Arcillas	19
2.10.1 Paligorskita	22
2.10.2 Vermiculita	24
2.10.3 Halloysita	24
2.11 Eliminación de TC en medio acuoso utilizando arcillas naturales	25

2.12 Modificación de arcillas naturales	25
2.12.1 Modificación ácida de arcillas	25
2.12.2 Modificación térmica de arcillas	26
2.12.3 Modificación con surfactantes catiónicos	27
2.13 Modelos de isothermas de adsorción	27
2.13.1 Modelo de isoterma de Langmuir	27
2.13.2 Modelo de isoterma de Freundlich	278
2.13.3 Modelo de isoterma de Redlich–Peterson	27

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Concentraciones de CEs en sistemas acuáticos (López-Pacheco et al., 2019).	5
Tabla 2.2. Concentraciones máximas de antibióticos detectadas en agua de potable en el este de China (Hu et al., 2021).	7
Tabla 2.3. Concentraciones de TC mayormente detectados en agua.	8
Tabla 2.4. Propiedades fisicoquímicas de la TC. (Jafari Ozumchelouei et al., 2020).	10
Tabla 2.5. Propiedades fisicoquímicas del DCF. (Feito et al., 2012).	11
Tabla 2.6. Capacidad de adsorber TC y DCF sobre diferentes materiales adsorbentes.	20
Tabla 2.7. Clasificación de las arcillas.	21

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Estructura química de la TC	9
Figura 2.2. Diagrama de especiación de TC en solución acuosa.	10
Figura 2.3. Diagrama de especiación del DCF en solución acuosa.	11
Figura 2.4. Estructura de la paligorskita.	23

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso indispensable para el desarrollo industrial, social y de seres vivos, y su disponibilidad para consumo humano es limitada. El agua es contaminada por descargas de efluentes de aguas residuales industriales y municipales, residuos hospitalarios y de la industria farmacéutica que son vertidos en fuentes superficiales de agua, tales como ríos, lagos y océanos. La contaminación del agua por compuestos orgánicos e inorgánicos afecta a las plantas y salud de los seres humanos y distintas especies de animales. El crecimiento poblacional e industrial ha propiciado el aumento del problema de contaminación del agua. Dentro de los contaminantes presentes en agua se encuentran los contaminantes emergentes (CEs). Los principales componentes de este tipo de contaminantes son los pesticidas, productos de cuidado personal, detergentes, drogas y compuestos farmacéuticos. Estos contaminantes se denominan emergentes porque no se ha aprobado ni establecido regulación oficial para limitar o restringir las concentraciones máximas permisibles en agua.

La tetraciclina (TC) es un antibiótico de amplio espectro, que en solución acuosa obstaculiza la síntesis de proteínas en bacterias. Este antibiótico es ampliamente utilizado para aliviar enfermedades infecciosas de vías urinarias y dermatológicas. También, se usa como aditivo en la crianza de cerdos, ganado y de peces. Debido a que solo el 20 % del fármaco se metaboliza, se encuentra presente en orina y excrementos de animales y humanos, lo que ocasiona la presencia de trazas de TC en aguas superficiales en concentraciones que pueden afectar la fauna acuática.

Dentro de la familia de los fármacos antihistamínicos mayormente utilizados se encuentra el diclofenaco (DCF), que es un antiinflamatorio no esteroideo, y se usa para tratar dolores reumáticos, dolores musculares, migrañas y dolores preoperatorios. Se han reportado concentraciones alarmantes en efluentes de aguas residuales, causando efectos adversos a las especies presentes en los ecosistemas de agua superficial. El DCF es un fármaco difícil de degradar por tratamientos convencionales y por esta razón, se han estudiado distintos procesos para su degradación en medios acuosos.

Se han investigado distintos procesos de tratamiento para eliminar CEs en agua, entre estos destacan la fotocatalisis, oxidación avanzada, cloración y adsorción. En la remediación ambiental, es necesario investigar e innovar procesos de eliminación de fácil aplicación,

regeneración y de bajo costo. La adsorción es un proceso de remediación ambiental que se ha utilizado ampliamente durante los últimos 20 años. Se han sintetizado e investigado distintos adsorbentes para eliminar CE. Los adsorbentes comúnmente utilizados son los carbones activados preparados a partir de materiales precursores diversos. Recientemente, se encontró que la arcilla bentonita presenta una adecuada capacidad para adsorber TC y es necesario estudiar la adsorción de compuestos farmacéuticos en arcillas naturales y modificadas.

Las arcillas naturales son minerales compuestos por laminas octaédricas y tetraédricas de aluminio y magnesio con estructura bilaminar, trilaminar y/o fibrosas. Son materiales que se caracterizan por su alta capacidad de intercambio catiónico, área específica, mesoporosidad, hidratación, estabilidad química, hinchamiento, disponibilidad y bajo costo. La Paligorskita (Pal) es una arcilla natural que tiene estructura fibrosa con canales que contienen cationes intercambiables. Esta arcilla tiene grupos silanol (Si-OH) en los bordes de sus láminas, que permiten formar enlaces de puentes de hidrógeno con contaminantes orgánicos polares.

En varios estudios se ha reportado que las arcillas se pueden aplicar efectivamente para eliminar contaminantes catiónicos en solución acuosa, tales como los cationes metálicos, ya que la superficie de la arcilla tiene carga negativa, cationes intercambiables en su espacio interlaminar y en el espacio de canal–canal y, además, tienen afinidad por ciertos contaminantes orgánicos polares, debido a que son materiales hidrofílicos.

Las arcillas se pueden modificar para cambiar sus propiedades fisicoquímicas y mejorar la capacidad para adsorber contaminantes. Se han estudiado distintos tipos de modificaciones tales como tratamiento ácido, térmico y modificación de la química superficial. Los tratamientos ácidos y ácido–térmicos permiten eliminar agua en la estructura cristalina de la arcilla y eliminar impurezas de aluminio y magnesio. En este trabajo se realizará la modificación ácida y ácido – térmica utilizando HCl 4 M, este tratamiento permite eliminar impurezas en la estructura de la arcilla cambiando las propiedades químicas y superficiales del material. La adsorción de surfactantes catiónicos sobre arcillas modifica las características superficiales. En este trabajo se sintetizará una organopaligorskita (O-Pal), adsorbiendo el surfactante catiónico Bromuro de Hexadeciltrimetil amonio (HDTMA). El surfactante se adsorbe sobre la superficie de la arcilla y entre sus láminas, cambiando la

superficie hidrofílica de la arcilla a hidrofóbica. La modificación de la carga superficial de la arcilla facilita la adsorción de ciertos compuestos orgánicos tóxicos.

El objetivo de este proyecto es estudiar la adsorción de TC, DCF y otros compuestos farmacéuticos sobre Pal natural y modificada con tratamientos ácido y ácido-térmico y el surfactante HDTMA (O-Pal). Asimismo, se caracterizarán la Pal natural, modificadas y O-Pal por diversas técnicas analíticas. Además, se comparará la capacidad de la Pal natural, modificadas y O-Pal para adsorber compuestos farmacéuticos en solución acuosa, y se investigará el efecto del pH, fuerza iónica y temperatura en la capacidad de adsorción.

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contaminación del agua

El agua es un recurso indispensable que cubre el 71.5 % de la superficie de la tierra. Además, el 96.5 % del agua se encuentra en océanos y mares, mientras que el 1.7 % está congelado en glaciares y 1.7 % se localiza en fuentes subterráneas. Por lo anterior, solo el 2.5 % es agua dulce, que puede ser utilizada para el desarrollo de los seres vivos, y también, para el progreso económico, industrial y urbano, y en actividades agrícolas (Khatri & Tyagi, 2015). Debido al incremento poblacional, la demanda del agua aumenta y también, la contaminación por distintos tipos de contaminantes, gran parte de las aguas contaminadas se vierten en las fuentes superficiales de agua sin ningún tratamiento previo. Debido a la alta demanda poblacional, la escasez del agua se hace presente principalmente en zonas rurales, en donde el 15 % de la población no tiene acceso al agua potable (Ochilova et al., 2021).

La contaminación del agua puede ser ocasionada por distintos tipos de contaminantes, como son: los naturales, provocados por cambios climáticos y factores geológicos, y los antropogénicos, generados de las actividades humanas, que son la fuente más importante de contaminación del agua. Los contaminantes antropogénicos son derivados de productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, industria alimentaria, drogas, pesticidas y agricultura; este tipo de contaminantes son de lenta metabolización y debido a esto, la acumulación en organismos vivos es persistente, provocando efectos adversos a los ecosistemas (López-Pacheco et al., 2019).

Existen diferentes normas que regulan las concentraciones máximas permitidas de contaminantes inorgánicos, metales pesados, microorganismos y algunos contaminantes orgánicos. En varios estudios se ha reportado que este tipo de contaminantes provocan serios daños al medio ambiente y salud humana. En los últimos años, se han detectado en concentraciones bajas en el intervalo de ng/L - µg/L cierto tipo de contaminantes denominados emergentes (CEs), que son muy tóxicos y persistentes. Estos CEs están siendo ampliamente estudiados y su eliminación de soluciones acuosas ha despertado gran interés (Reichert et al., 2019).

2.2 Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes (CEs) no se detectan fácilmente porque las concentraciones cuantificadas en fuentes superficiales y mantos acuíferos suelen ser en trazas. El servicio geológico de EE.UU definió a los CEs como “cualquier compuesto de origen natural, artificial o microorganismos que no se observa en el entorno a simple vista, pero que causa daños ambientales nocivos y también al bienestar humano” (Rout et al., 2021). Las principales fuentes de contaminación son aguas residuales de industrias farmacéuticas, residuos domésticos, residuos hospitalarios y desechos agrícolas. El gran problema con este tipo de contaminantes es que las plantas tratamiento de aguas no tienen los procesos eficientes para eliminar estos CEs y las descargas contienen concentraciones considerables de CEs que después los animales absorben y, posteriormente, se transfieren a los seres humanos (Sivaranjane & Kumar, 2021). Las plantas tratadoras de agua aún no cuentan con la tecnología adecuada para eliminar CEs y sus descargas afectan los mantos acuíferos (Ouda et al., 2021)

Tabla. 2.1. Concentraciones de CEs en sistemas acuáticos (López-Pacheco et al., 2019).

Fuente	Contaminante emergente	Concentración (ng/L)
Agua para beber	Producto farmacéutico	10.3
	Drogas	0.61 – 28.3
	Industria alimenticia	2.4 – 683
	Producto de cuidado personal	1.1 – 50
Planta de tratamiento de aguas	Producto farmacéutico	0.103 – 1,673,000
	Agricultura	78
	Drogas	50 – 1721
	Industria alimenticia	2.4 – 7630
	Producto de cuidado personal	<0.6 – 500
Agua de ríos	Producto farmacéutico	0.110 – 276,000
	Agricultura	1 – 25,900
	Drogas	4 – 490

Tabla 2.1 *Continuación*

Fuente	Contaminante emergente	Concentración (ng/L)
Agua de ríos	Industria alimenticia	1.7 – 24,961
	Producto de cuidado personal	0.4 – 5100
Agua subterránea	Producto farmacéutico	0.33 – 339
	Agricultura	9.28
	Industria alimenticia	50.9
	Producto de cuidado personal	3.7 – 1853
Agua de océanos	Producto farmacéutico	0.0038 – 1219
	Industria alimenticia	0.03 – 7708
	Producto de cuidado personal	0.0036 – 1.21

Actualmente se descargan alrededor de dos mil millones de toneladas de residuos domésticos, médicos y agrícolas que son la fuente principal de CE. La presencia de CE en aguas superficiales afecta a la fauna marina, causando disfuncionalidades en su reproducción, en branquias, en el metabolismo, traslación en los músculos y fallo en riñones. En el caso de los seres humanos, la presencia de antibióticos en agua promueve la resistencia bacteriana, ocasionando problemas de desequilibrio intestinal y crecimiento de bacterias resistentes al tratamiento de enfermedades (Anand et al., 2021). Entre los compuestos farmacéuticos principalmente detectados en agua, se encuentran los antiinflamatorios, antibióticos, β -bloqueadores y hormonas, en concentraciones en los intervalos de 35 ng/L y 1.2 ug/L para antibióticos y 100 - 1 ug/L para β -bloqueadores (Mansouri et al., 2021).

Los antibióticos son compuestos elaborados mediante síntesis química, y son prescritos para aliviar enfermedades de personas y animales, e impiden el crecimiento de bacterias, hongos y parásitos. Se clasifican en beta-lactámicos, bactericidas, bacteriostáticos, quinolonas, macrólidos, sulfonamidas y tetraciclinas, entre otros. En el consumo de antibióticos la tasa aumentó a 42.300 millones de dosis diarias, siendo los países de bajos recursos los que mayormente los consumen (Kovalakova et al., 2020). Desde el descubrimiento de la penicilina en 1990, se han desarrollado distintos antibióticos para el tratamiento de enfermedades y se tiene un consumo anual de 100,000 a 200,000 tons. El 58 % de los antibióticos se encuentran presentes en el medio ambiente en forma de metabolitos, debido a que se encuentran en las heces fecales y orina de los humanos y animales. En las

aguas residuales se han detectado distintos tipos de antibióticos tales como sulfonamidas, tetraciclinas y quinolonas (Huang et al., 2020)

Tabla. 2.2. Concentraciones máximas de antibióticos detectadas en agua de potable en el este de China (Hu et al., 2021).

Antibiótico	Concentración máxima (ng/L)	Frecuencia de detección %
Trimetoprima	24.31	75
Sulfadiazina	35.09	77.5
Sulfametazina	40.55	80
Sulfametoxazol	154.35	100
Sulfacloropiradizina	47.85	90
Enroflaxina	68.86	72.5
Norfloxacino	164.12	80
Ciprofloxacino	195.11	92.5
Tetraciclina	119.50	82.5
Oxitetraciclina	121.17	82.5
Oxoflacina	27.69	72.5

2.3 Contaminación de agua con tetraciclina

La tetraciclina (TC) es un antibiótico que tiene un amplio espectro como bactericida para inhibir bacterias que generan enfermedades infecciosas y detiene la producción de proteínas en bacterias y es el antibiótico más usado. Existen tres tipos de tetraciclinas (TCs), clasificadas por su naturaleza, tiempo de exposición y dosis: Oxitetraciclina, Clorotetraciclina y Tetraciclina. Los usos principales de las TCs son la crianza de animales acuáticos, engorda y tratamiento veterinario de animales, así como de enfermedades infecciosas en humanos. La TC es un antibiótico de difícil metabolización que se excreta por los animales y humanos, generando reacciones alérgicas y resistencia bacteriana (Ahmad et al., 2021). Debido a que los humanos y animales excretan TC, se han detectado concentraciones de TC en efluentes de diversas actividades como maricultura de (0.2 – 259.1 ng/L), aguas superficiales (0.4 ug/L) y agua para beber (11.16 ng/L) (Fan et al., 2021). En la Tabla 2.3 se listan las concentraciones de TC detectadas en distintos cuerpos de agua.

Tabla. 2.3. Concentraciones de TC mayormente detectados en agua.

Concentración (ng/L)	Sistema de agua	Ubicación	Referencias
1454.8	Agua natural	China	Waseem et al. (2018)
1129.2	Agua superficial	E.U. A	Gao et al. (2012)
997	Agua superficial	Canadá	Miao et al. (2004)
1300	Agua superficial	Hong Kong	Gulkowska et al. (2008)
234	Agua superficial	Taiwán	Lin et al. (2009)
40	Agua superficial	Perú	Nieto-Juárez et al. (2021)
71850	Agua superficial	Sudáfrica	Kanama et al. (2018)
21	Agua natural	Alemania	Burke et al. (2016)
1019.2	Agua superficial	China	Wang et al. (2017)
54	Agua natural	Polonia	Harnisz et al. (2015)

2.4 Propiedades de la tetraciclina y el diclofenaco

2.4.1 Propiedades de la tetraciclina

Desde el descubrimiento de la penicilina, durante 60 años se han realizado numerosos estudios para sintetizar antibióticos utilizando microorganismos como precursores. En 1948, se descubrió que la bacteria *aureomicina* tenía el efecto de impedir el crecimiento de bacterias Gram positivo y Gram negativo, así como cepas patógenas. Este descubrimiento dio origen a la primera tetraciclina denominada Clorotetraciclina y, posteriormente, con la investigación del laboratorio Pfizer, se realizó el aislamiento de *Strptomyces rimosus* y se obtuvo aureomicina y terramicina (oxitetraciclina) en 1950. Tres años después, utilizando como precursor Clorotetraciclina se sintetizó una nueva tetraciclina por hidrogenación catalítica, denominada tetraciclina (TC) este nuevo antibiótico presentó mejoría en el perfil farmacocinético (Rusu & Buta, 2021).

La TC es un fármaco cristalino amarillo, que es insoluble en compuestos orgánicos, poco soluble en alcoholes y agua. Las moléculas de las TCs se diferencian entre ellas por los grupos funcionales característicos. En la Figura 2.1 se ilustran los grupos de la TC, como son: dicetona fenólica, tricarbonilamida y dimetilamina.

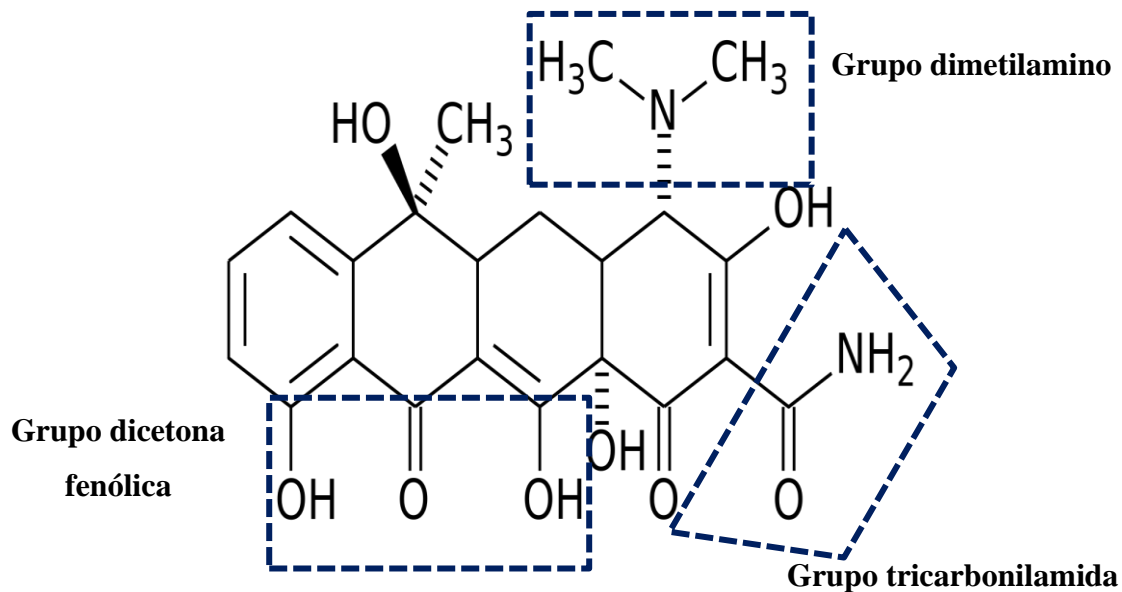


Figura 2.1. Estructura química de la TC

En el medio acuoso, se encuentran cuatro especies de tetraciclina dependientes del pH de la solución. Las reacciones de disociación y constantes de disociación (pK_a) de la TC en solución acuosa se representan en las siguientes reacciones ácido – base (Şanlı et al., 2009).



A $T = 298 \text{ K}$ y concentración de TC en solución acuosa de $C_{TC} = 250 \text{ mg/L}$, el diagrama de especiación o distribución de especies de TC se muestra en la Figura 2.2. Este diagrama se obtiene usando las constantes de disociación anteriores. Las especies de TC que se presentan dependen del pH de la solución. A $pH < 2$, la especie predominante es TCH^+ , debido a la aceptación de protones: Si se incrementa el pH, la siguiente especie es TCH^\pm , que está cargada con grupos positivos y negativos y es zwitteriónica, y predomina en el intervalo $4 < pH < 7$. Aumentando el pH de la solución, se forma la especie TCH^- , que se produce por la liberación de protones y predomina en el intervalo $8 < pH < 10$. A $pH > 12$, se liberan más protones del grupo trietilamina y la especie resultante es TCH^{2-} (Parolo et al., 2008).

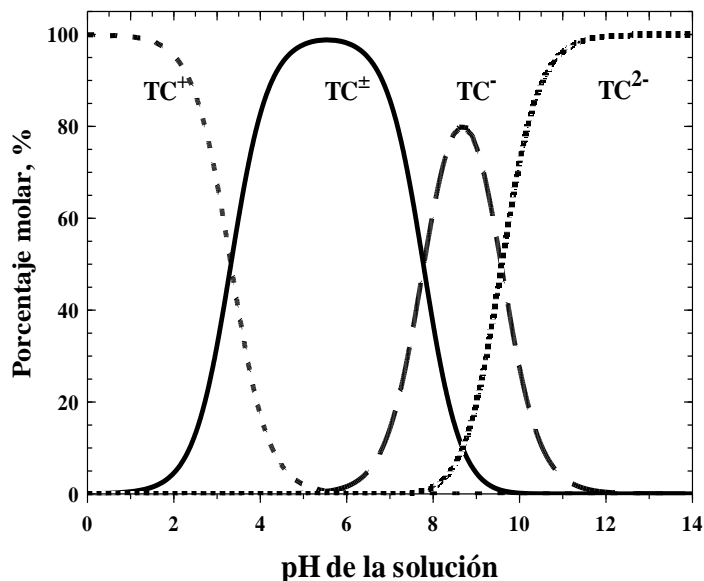



Figura 2.2. Diagrama de especiación de TC en solución acuosa.

Tabla 2.4. Propiedades fisicoquímicas de la TC. (Jafari Ozumchelouei et al., 2020).

Estructura molecular	Dimensiones X, Y, Z (nm)*	Solubilidad (mg/L)	PM (g/mol)	LogK _{ow}
	X = 1.20 Y = 0.78 Z = 0.51	231	444.44	1.37

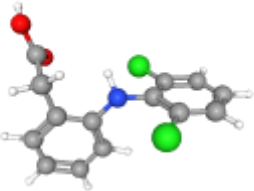
*Determinado mediante DFT (Density Funcional Theory) B3LYP

2.4.2 Propiedades del diclofenaco

El diclofenaco (DCF) está conformado estructuralmente por un grupo fenil acético, un anillo fenólico y un grupo amino secundario. DCF es un fármaco antihistamínico y antiinflamatorio no esteroideo, mayormente utilizado para aliviar migrañas, dolores reumáticos y cólicos (Sallmann, 1986). Además, el DCF es un antihistamínico de fácil acceso y, por esta razón, es de los más utilizados en el mundo, y su consumo anual es de 14,000 toneladas. La máxima concentración de DCF que se ha encontrado en efluentes de plantas de tratamiento de agua y aguas residuales de industrias farmacéuticas es de 7.1 y 203 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. La presencia de DCF en el agua afecta la actividad hormonal en especies

acuáticas, inhibiendo la síntesis de hormonas que regulan funciones reproductivas en peces (Gallego-Ríos & Peñuela, 2021).

Tabla 2.5. Propiedades fisicoquímicas del DCF. (Feito et al., 2012).

Estructura molecular	Dimensiones X, Y, Z (nm)*	Solubilidad (mg/L)	PM (g/mol)	LogK _{OW}
	X = 1.13 Y = 1.12 Z = 0.91	857.7	318.13	4.51

*Determinado mediante DFT (Density Funcional Theory) B3LYP

En solución acuosa, el DCF tiene dos especies, una aniónica (DCF⁻) y otra neutra. La especie neutra prevalece a pH < 4, mientras que la especie aniónica a pH > 6. En la Figura 2.3 se ilustra el diagrama de especiación obtenido a partir de la reacción de disociación que se presenta a continuación:

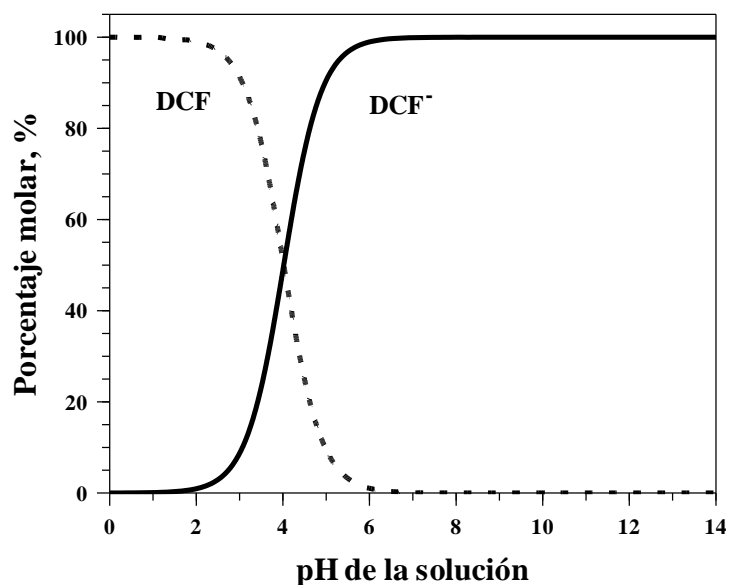


Figura 2.3. Diagrama de especiación del DCF en solución acuosa.

2.5 Usos y aplicaciones

2.5.1 Usos de la tetraciclina

Es un antibiótico muy usado para aplicaciones veterinarias, representando 43.4 % de ventas en el mundo y de esta el 30.4 % se utilizó en animales (Conde-Cid et al., 2020). Se emplea principalmente en animales para aliviar enfermedades infecciosas, pero en el uso continuo se descubrió que promovía el crecimiento y aumento del peso del animal, lo cual incrementó su uso en la ganadería (Oliveira et al., 2020). La TC se ha usado en la eliminación de quistes tiroideos, control de derrame cancerígeno, taponamientos cardiacos, tratamiento de hidrocele y otras de las aplicaciones novedosas es como esclerosante para la eliminación de quistes renales (Loo et al., 2018). Además, se ha usado en el tratamiento dermatológico para curar el acné, compitiendo con otros antibióticos que generan efectos adversos (Graber, 2021). Así mismo, es principalmente usado para aliviar infecciones respiratorias como neumonía, profilaxis y malaria. Aprovechando sus diversas propiedades inmunosupresoras y antiinflamatorias, se ha prescrito como alternativa en enfermedades no bacterianas (Roberts, 2003).

2.5.2 Usos del diclofenaco

El uso principal del DCF es disminuir la síntesis de enzimas de ciclooxigenasa, la cual, posteriormente, inhibe la síntesis de prostaglandinas. El DCF se puede aplicar de manera intravenosa, oral o tópica, para la remediación de dolores musculares, quirúrgicos o degenerativos. El DCF es conocido de manera comercial como Voltaren y es aplicado de manera tópica (Manian et al., 2022). Específicamente, el DCF es usado para el tratamiento pre o post operatorios de dolores de agudos a moderados, mientras que en el caso de la presentación tópica es usado en dolores específicos (Ulubay et al., 2018). Engel & Chen realizaron estudios para evaluar la eficacia del diclofenaco en el tratamiento de migrañas y se ha comprobado que funciona como alternativa de tratamiento, en comparación con otro tipo de fármaco como el ketorolaco (Engel & Cheng, 2020).

2.6 Toxicología

Es importante conocer la concentración a la que los CE's presentes en agua causan efectos adversos en distintas especies de un ecosistema y en seres humanos; también, saber cuáles son las concentraciones en las que pueden estar expuestos sin causar daños

irreversibles. Los antibióticos pueden ser perjudiciales principalmente al medio ambiente, biota y humanos (Khan et al., 2022)

2.6.1 Toxicología de la TC

La TC es un antibiótico ampliamente usado en humanos y animales, y que, como consecuencia del inadecuado tratamiento de aguas residuales, se encuentra presente en aguas superficiales, subterráneas, lodos e incluso, agua para beber en concentraciones hasta de 2.34 $\mu\text{g/L}$. La TC puede causar efectos nocivos a la salud humana y alteración de microflora, debido a la resistencia bacteriana. La frecuente presencia de TC en cuerpos de agua ha motivado el estudio toxicológico en especies acuáticas y terrestres. El crecimiento celular se debe a que la TC tiene un amplio transporte activo que impide la transferencia de aminoacil-tRNA e inhibe la síntesis de proteínas. Dentro de las especies acuáticas afectadas se encuentra el pez cebra y la carpa asiática dorada a concentración letal media (CL_{50}) de TC y tiempo de exposición de 617.2 mg/L (CL_{50} -48h), 322.8 y 406 mg/L (CL_{50} -96 h) (Daghrir & Drogui, 2013). La toxicidad se expresa normalmente como la concentración letal media (CL_{50}), que es la concentración en el agua que mata al 50 % de un lote de especies acuáticas en un período continuo de exposición que suele ser de 48 o 96 horas.

Se ha comprobado que a concentraciones desde 7.73 mg/L genera toxicidad alta para células de algas *Microcystis Aeruginosa* y *Selenastrum Capricornutum*, promoviendo en ellas estrés oxidativo, permeabilidad, daño directo al ADN y al sistema enzimático de fotosíntesis (Xu et al., 2019)

2.6.2 Toxicología del DCF

Los antiinflamatorios no esteroideos son contaminantes que no se eliminan fácilmente con un tratamiento primario y secundario en una planta tratadora de aguas y, por esta razón, estos contaminantes se han encontrado en concentraciones trazas en agua potable, superficial y residual. Pese a que las concentraciones son bajas, los daños en el medio ambiente y fauna acuática son inminentes. Se han reportado daños en el riñón, branquias e hígado de especies de trucha arcoíris al estar expuesto en concentraciones bajas de 1, 5, 20, 100 y 500 $\mu\text{g/L}$, y, además, la especie *danio rerio* de pez cebra con afectaciones de estrés oxidativo que deteriora el sistema embrionario, sistema nervioso y cardiovascular, y causa pérdida de movimiento al estar en contacto de 4 d a concentraciones de 5, 50 y 500 $\mu\text{g/L}$ (Wang et al., 2021).

Se ha encontrado concentraciones de DCF en agua para beber desde 21.39 ng/L, causando daños renales en humanos. Debido al efecto inhibitor de enzimas que recubren la mucosa de células, provoca daños intestinales, cardiovasculares y renales (Harirforoosh et al., 2016). Otros efectos tóxicos y adversos provocados a la salud en los humanos son síndrome nefrótico y aumento de presión arterial (Ulubay et al., 2018).

2.7 Métodos de eliminación de contaminantes emergentes en agua

Existen distintos tipos de tratamientos para la eliminación de contaminantes para la remediación ambiental del agua; sin embargo, no todos son eficaces para eliminar CE, debido a la complejidad y estabilidad de las moléculas de los contaminantes. En descargas de plantas de tratamiento de aguas residuales industriales y municipales se han encontrado concentraciones relevantes de CE, debido a que los procesos de tratamiento aplicados físicos, biológicos y químicos resultan ineficientes para eliminar estos contaminantes. En efluentes de plantas de tratamiento de aguas de Portugal se han encontrado concentraciones de TC de 0 – 32.3 ng/L, debido a que los procesos primarios y secundarios empleados en estas plantas no lograron eliminar este antibiótico del agua (Gopal et al., 2020). Igualmente, en el caso del DCF se han detectado concentraciones en afluentes y efluentes en ríos de Nigeria de 166 y 37 µg/L, respectivamente (Ajibola et al., 2021). Dentro de los tratamientos más usados para el tratamiento terciario se encuentran la fotodegradación con luz UV, ozonización, procesos avanzados de oxidación, cloración y procesos de adsorción (Ahmed et al., 2021).

2.7.1 Fotodegradación con luz ultravioleta (UV)

Este tratamiento produce resultados satisfactorios en la degradación de compuestos orgánicos. El método de fotodegradación con luz UV consiste en irradiar con luz ultravioleta a las moléculas de los compuestos orgánicos en agua y por oxidación se generan radicales de hidroxilo y de peróxido de hidrogeno que realizan la degradación (Daghrir & Drogui, 2013). Se han reportado varios trabajos sobre la degradación de TC por fotólisis y se ha encontrado que los parámetros siguientes influyen en la eficiencia de degradación en solución acuosa: pH, fuente de luz, aniones y compuestos orgánicos presentes en el agua (Song et al., 2021). La fotodegradación se ha utilizado para reducir la concentración de TC de 10 a 7.7 mg/L en 3 h (Jiao et al., 2008). Es importante conocer las diferentes propiedades de los

fotocatalizadores utilizados en la fotodegradación, ya que su aplicación y selectividad puede liberar distintos compuestos que pueden ser más tóxicos que los originales (Sharabi & Paz, 2010). En varios trabajos se ha investigado la fotodegradación de DCF utilizando TiO_2 y se obtuvo un porcentaje de fotodegradación de 91.5 %. Los principales mecanismos de fotodegradación son la formación de una estructura de carbazol, por la liberación de cloro del DCF al incidir la irradiación de la luz UV, con la formación de radicales libres por la oxidación de los sitios libres del DCF (Bi et al., 2021).

2.7.2 Ozonización

Dentro de las principales aplicaciones de la ozonización se encuentra la desinfección, gracias a que el ozono puede inhibir la actividad microbiana y eliminar hongos, levaduras y bacterias presentes en alimentos, tales como *escherichia coli*, *salmonela* y *listeria*. La aplicación de la ozonización no deja residuos y por eso, se ha utilizado ampliamente en la desinfección de alimentos, equipos, aves, carnes, huevos, mariscos y frutas, ya que el ozono se degrada rápidamente con el agua (Sachadyn-Król & Agriopoulou, 2020). También, la ozonización es efectiva para la eliminación de plaguicidas en alimentos, debido a que la oxidación del ozono generan radicales que promueven la degradación molecular de las trazas de plaguicidas presentes (Pandiselvam et al., 2020). Los principales mecanismos utilizados en la eliminación de compuestos orgánicos son la oxidación indirecta por radicales libres y oxidación directa por moléculas de ozono. Se ha comprobado que el burbujeo con ozono permite la degradación de TC hasta 99 % por la interacción que existe en los radicales libres en grupos OH^- (Wang et al., 2020). Ternes et al. (2002) demostró que además de las aplicaciones microbianas, la ozonización se puede aplicar para remover compuestos orgánicos como DCF en un 97 % debido a su alta reactividad al formar radicales OH^\bullet en presencia de metanol.

2.7.3 Procesos de oxidación avanzada

El principal reactivo de los procesos de oxidación avanzada (POA) es el oxígeno que produce radicales libres, los cuales contienen un electrón no apareado que puede estar en los radicales aniones super óxido, alcoxilo, hidroperóxido o hidroxilo. Estos radicales oxidan los compuestos orgánicos y generan productos menos tóxicos y más sencillos de degradar. El POA se ha utilizado en tratamiento de aguas residuales. Dentro de los tratamientos novedosos

en los POA se encuentran foto-fenton para degradar amoxicilina, foto-fenton solar para ofloxacino, ácido nalidixico, trimetoprima, carbamazepina, ibuprofeno, sulfametoxazol y ciprofloxacina (Kanakaraju et al., 2018), y sonólisis y oxidación electroquímica para la degradación de diclofenaco en un 64 % (Loos et al., 2018). Se han utilizado hidrocarbonizados con hierro, para la degradación de TC y se alcanzaron porcentajes de 64.2 % por efectos de reducción del hierro y adsorción (Shao et al., 2020). Otro de los POA es la oxidación sono-fenton utilizando Fe_3O_4 como catalizador para la degradación de TC, la combinación de estos métodos permite generar microburbujas que a su vez producen radicales hidroxilo y hierro iónico, la eficiencia en este proceso fue de 81.59 %. La desventaja de este tipo de métodos es que diversos factores disminuyen su eficiencia, tales como la turbidez, sólidos disueltos y demanda bioquímica de oxígeno. Esto se debe a que estos parámetros afectan el paso de radiación (Malakootian & Nastaran Asadzadeh, 2020).

2.7.4 Cloración

La principal aplicación de la cloración es utilizar las especies oxidantes del cloro como es el dióxido de cloro para la eliminación de microorganismos en sistemas de tratamiento de aguas gracias a su propiedad desinfectante. También, tiene otras aplicaciones tales como la degradación por oxidación de antibióticos como sulfametoxazol, roxitromicina y fluoroquinolonas. En un estudio cinético sobre la degradación de DCF se obtuvieron conversiones de 81.9 %, mediante la transferencia electrones del DCF para degradar DCF⁻ a través de oxidación directa con ClO_2 (Wang et al., 2015). Las desventajas de este tratamiento son la formación de clorito y clorato en la adición de ClO_2 en concentraciones de 30-70%. Debido a los porcentajes añadidos, este proceso no es óptimo para el tratamiento de agua de beber porque existen regulaciones sobre las concentraciones máximas permisibles de clorito (1 mg/L) (Gan et al., 2020). Otra de las especies oxidativas del cloro es el ácido hipocloroso, que posee la propiedad de crear enlaces insaturados y la oxidación de compuestos orgánicos a través de sitios nucleofílicos. Se ha reportado la degradación de TC en medio acuoso en porcentajes de 5 %, siendo un valor bajo comparado con otros métodos de degradación. Sin embargo, en otros trabajos se han reportado 39 % y 99 % de degradación de TC mediante procesos de cloración. En general, la cloración no es recomendable, debido a la formación de subproductos tóxicos (Burch, 2019)

2.7.5 Procesos de adsorción

La adsorción es considerada como uno de los procesos de tratamiento más eficaces de efluentes de aguas residuales municipales e industriales, agua subterránea, e incluso, agua potable. Es un proceso que brinda ventajas como bajo costo, flexibilidad, bajo consumo energético y rentabilidad. Se ha utilizado para eliminar compuestos orgánicos, metales y pesticidas lográndose una eficacia del 99 % (Garba et al., 2019).

2.8 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación de iones o moléculas de una fase líquida o gaseosas (contaminante) sobre la superficie de un material sólido regularmente poroso (adsorbente). Cuando el soluto se adsorbe sobre la superficie del sólido se denomina adsorbato (Cooney, 1998). La adsorción es ampliamente utilizada para la eliminación de distintos contaminantes en solución acuosa o gaseosa, y se aplica en plantas de tratamiento de aguas residuales y agua purificada. En el proceso de adsorción ocurren distintas interacciones que se clasifican en adsorción física o química de acuerdo con el tipo de interacciones entre el adsorbente y el adsorbato.

La adsorción física es reversible, ocurre a temperaturas bajas y se caracteriza por ser exotérmica, con calores de adsorción menores de 40 kJ/mol. Las interacciones moleculares entre el adsorbente y el adsorbato son mediante interacciones electrostáticas débiles como las interacciones de Van der Waals, ion-ion, ion-dipolo y dipolo-dipolo. Los enlaces de Van der Waals ocurren por interacciones moleculares dipolares con fuerzas de dipolo permanente-dipolo permanente, dipolo permanente-dipolo inducido y dipolo inducido-dipolo inducido. La adsorción física no ocurre en sitios específicos del adsorbente, y, por lo tanto, las moléculas se pueden mover libremente sobre la superficie del adsorbente.

La adsorción química se realiza cuando se forman enlaces químicos entre el adsorbente y el adsorbato. Las interacciones químicas en la adsorción pueden ser formación de complejos y ocurren en sitios activos específicos sobre la superficie del adsorbente. Debido a la fuerza de sus enlaces, es un proceso irreversible y tiene calores de adsorción elevados similares a los de una reacción química endotérmica (> 40 kJ/mol).

Diversos factores afectan la capacidad de adsorción de un determinado material y enseguida se mencionan los más importantes:

- ♣ **Propiedades de textura del adsorbente:** área específica, diámetro y volumen de poros. Estas propiedades influyen en la adsorción ya que afectan la disponibilidad y acceso al área del material adsorbente.
- ♣ **Carga superficial y punto de carga cero (pH_{PCC}):** En un medio acuoso, los iones en solución interactúan con los grupos funcionales de la superficie del adsorbente. La distribución de carga superficial con respecto del pH permite corroborar interacciones electrostáticas.
- ♣ **Concentración y tipo de sitios activos:** Cada material adsorbente posee grupos funcionales distintos y dependiendo del tipo, estos sitios ceden o aceptan protones y se denominan sitios ácidos y sitios básicos. Entre los sitios activos más comunes en el carbón activado se encuentran los sitios carboxílicos, fenólicos, carbonílicos, lactónicos y anhídrido carboxílico.
- ♣ **Propiedades fisicoquímicas del adsorbato:** Las propiedades a considerar en la adsorción del contaminante son la solubilidad, polaridad, concentración en solución y composición química.
- ♣ **Características de la solución:** El factor más importante en la adsorción en medio acuoso es el pH. La formación de grupos funcionales en la superficie y donación y aceptación de protones de los sitios ácidos y básicos dependen del pH de la solución. Las distintas especies del soluto en solución acuosa pueden ser neutras, aniónicas, catiónicas y zwitteriónica, y la formación de estas especies es función del pH. La capacidad de adsorción de un material depende de las interacciones entre las especies del soluto en solución y de los grupos funcionales en la superficie (Leyva-Ramos, 2010).

2.9 Materiales adsorbentes

Distintos materiales adsorbentes con diferente estructura química y geométrica se han empleado para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Uno de los

materiales adsorbentes comúnmente usados es el carbón activado, que se emplea para la remoción de metales, colorantes, derivados fenólicos, aromáticos, pesticidas y productos farmacéuticos (Crini et al., 2019). Otro de los adsorbentes más estudiados es la alúmina activada utilizada para la eliminación de arsénico, fluoruro, cromo y amoníaco, entre otros contaminantes presentes en el agua (Safwat & Matta, 2018). Además, las zeolitas y arcillas naturales poseen características importantes para la adsorción de metales ya que tienen alta capacidad de intercambio catiónico que se atribuye a los iones intercambiables presentes en sus canales y espacios interlaminares (Jiménez-Castañeda & Medina, 2017). Diversos biomateriales se han utilizado como adsorbentes y se obtienen a partir de biomasa como algas, cáscara de coco, cáscara de naranja entre otros materiales. Los biomateriales se pueden activar con ácidos clorhídrico, sulfúrico, nítrico y cítrico para mejorar su capacidad de adsorción.

Las propiedades del adsorbente dependen de la materia prima, y método de síntesis. Las características que debe tener material adsorbente para utilizarse en el proceso de adsorción son las siguientes:

- ♣ Alta capacidad y rápida velocidad de adsorción.
- ♣ Propiedades físicas y tamaño de partícula adecuado.
- ♣ Alta afinidad por el contaminante.
- ♣ Bajo costo y facilidad de manejo.
- ♣ Fácil regeneración.

Durante los últimos años, se han realizado diferentes estudios sobre la adsorción de DCF y TC en distintos materiales adsorbentes. En la Tabla 2.6 se ilustran las capacidades de adsorción y condiciones experimentales de varios adsorbentes.

2.10 Arcillas

Las arcillas son minerales laminares compuestos por silicio, aluminio y magnesio, y que tienen las propiedades fisicoquímicas siguientes: capacidad de hinchamiento, tixotropía, plasticidad, densidad de carga elevada y capacidad de intercambio catiónico (CIC). La

superficie de las láminas está cargada negativamente debido a las sustituciones isomórficas que ocurrieron durante la formación de las láminas.

Tabla 2.6. Capacidad de adsorber TC y DCF sobre diferentes materiales adsorbentes.

Fármaco	Material adsorbente	Capacidad de adsorción (mg/g)	Condiciones experimentales	Referencias
TC	Organovermiculita	20.9	T = 25 °C, pH = 5	(Yang et al., 2020)
DCF	Celulosa	60.1	T = 20 °C, pH = 10	(Ares et al., 2019)
TC	Oxido de grafeno magnético	141.4	T = 25 °C, pH = 5	(Miao et al., 2019)
DCF	Quitosano magnético funcionalizado con aminas	469.4	T = 30 °C, pH = 4.5	(Liang et al., 2019)
TC	Zeolita MoS2	396.7	T = 35 °C, pH = 4	(Liu et al., 2021)
DCF	Bagazo de uva	76.9	T = 22 °C, pH = 3.5	(Antunes et al., 2012)
TC	Montmorillonita férrica	268.9	T = 25 °C, pH = 3	(H. Zhang et al., 2021)
DCF	Carbón activado comercial F300	107.9	T = 25 °C, pH = 6	(Lach & Szymonik, 2020)
TC	Resina macroporosa	430.2	T = 25 °C, pH = 8.1	(Hosseini-Bandegharai et al., 2016)
TC	Carbón activado de neumático pirolizado	312	T = 25 °C, pH = 7.8	(Acosta et al., 2016)

Por lo anterior, las aplicaciones de las arcillas en la adsorción de contaminantes se han enfocado eliminación de contaminantes catiónicos e hidrófilos.

La estructura característica de las arcillas contiene laminas tetraédricas y laminas octaédricas. Las primeras están formadas por grupos tetraédricos de $(SiO_4)^{4-}$ y $(AlO_4)^{5-}$ que se unen compartiendo oxígenos de los vértices de los tetraedros. En los tetraedros de $(SiO_4)^{4-}$, las cuatro cargas positivas del Si^{4+} están balanceadas por los 4 átomos de O^{2-} , mientras que en los tetraedros de $(AlO_4)^{5-}$, la carga del Al^{3+} esta sobre balanceada por los 4 átomos de O^{2-} . Las láminas tetraédricas están cargadas negativamente en donde se encuentran los grupos tetraédricos de $(AlO_4)^{5-}$ y esto es el origen de carga negativa en las láminas tetraédricas.

Tabla 2.7. Clasificación de las arcillas.

		Dioctaédricos		Trioctaédricos	
Bilaminares T:O		Caolinita			Antigorita
	Canditas	Nacrita			Crisotilo
		Dickita			Lizardita
		Halloysita			Bertierina
Trilaminares T:O:T	Pirofilita		Talco		
		Montmorillonita			Saponita
	Esmectitas	Beidellita	Esmectitas		Hectorita
		Nontronita			
	Vermiculitas		Vermiculitas		
	Illitas				
		Moscovita			Biotita
	Micas	Paragonita	Micas		Flogopita
				Lepidolita	
T:O:T:O 2:1:1	Cloritas				
Fibrosas 2:1	Paligorskita		Sepiolita		

Las láminas octaédricas están conformadas por los grupos octaédricos $[\text{AlO}_n (\text{OH})_m]$ y $[\text{MgO}_n (\text{OH})_m]^-$ y cumplen con la relación de $n + m = 6$. Los grupos octaédricos se unen compartiendo el oxígeno e hidroxilo de una misma orilla de un octaedro con el oxígeno e hidroxilo de una misma orilla de otro octaedro. Las láminas octaédricas esta cargadas negativamente donde se encuentran los grupos octaédricos $[\text{MgO}_n (\text{OH})_m]^-$. Los grupos cargados negativamente de ambas laminas son los sitios catiónicos de las arcillas ya que en estos sitios se pueden adsorber cationes. Estos sitios catiónicos son los que le imparten la capacidad de intercambio catiónico a las arcillas.

Las arcillas son denominadas silicatos por el átomo de silicio en el centro de los tetraedros, pero al tener una estructura mayormente conformada por oxígeno se le puede denominar hidróxido de silicio, magnesio o aluminio. Las sustituciones isomórficas que contienen las arcillas ocasionan la carga negativa en la superficie, debido a que el silicio de los tetraedros (T) puede ser sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} y para los octaedros (O), el aluminio puede ser sustituido principalmente por átomos de Mg^{2+} o Fe^{2+} . Las cargas negativas generadas pueden ser balancean con iones intercambiables como sodio (Na^+), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}) y potasio (K^+) (Romero & Barrios, 2008).

Las láminas mencionadas anteriormente se unen formando estructuras laminares que se pueden clasificar en bilaminares y trilaminares de acuerdo con el orden de la unión. Se considera una estructura bilaminar (T:O) y proporción 1:1 cuando una lámina T se une con una lámina O, y trilaminares (T:O:T) y proporción 2:1 cuando son dos laminas T con una lámina O. En la Tabla 2.7 se muestra la clasificación de las arcillas y se nota que también se clasifican en dioctaédrica o trioctaédrica dependiendo del orden en que se encuentra unidas la hoja T con la hoja O. En el caso de la unión dioctaédrica, dos terceras partes de los sitios octaédricos están ocupados por átomos trivalentes como son el Al^{3+} o Fe^{3+} y en el caso de estructura trioctaédrica, todos los sitios octaédricos están ocupados por Mg^{2+} o Fe^{2+} .

2.10.1 Paligorskita

También, conocida como attapulguita ya que se descubrió en yacimientos ubicados en Attapulcus, Georgia. La paligorskita (Pal) es una arcilla natural fibrosa, perteneciente a la familia de las cloritas $\text{Si}_8(\text{Al}_2\text{Mg}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de estructura monoclinica u

ortorrómbica. 2:1, con láminas tetraédricas continuas unidas a una lámina octaédrica discontinua, estas laminas octaédricas tienen un espacio entre ellas con láminas tetraédricas intercaladas cubiertas con oxígeno, estos espacios generan canales zeolíticos en la estructura de la arcilla. Las láminas octaédricas están ocupadas por Mg^{2+} que substituyen isomórficamente al Al^{3+} o Fe^{3+} . Las orillas de las láminas octaédricas contienen moléculas de agua (Bradley, 1940). La estructura laminar de la paligorskita se ilustra en la Figura 2.4, Se realiza un equilibrio de carga con moléculas de agua zeolítica presente en los canales, estos también albergan pocos cationes intercambiables, el tamaño de los canales es de 0.37×0.64 nm. La capacidad de intercambio catiónico de la Pal se encuentra entre 4 y 40 meq/100 g, y es una de las arcillas naturales con mayor área específica de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ debido a su porosidad y canales

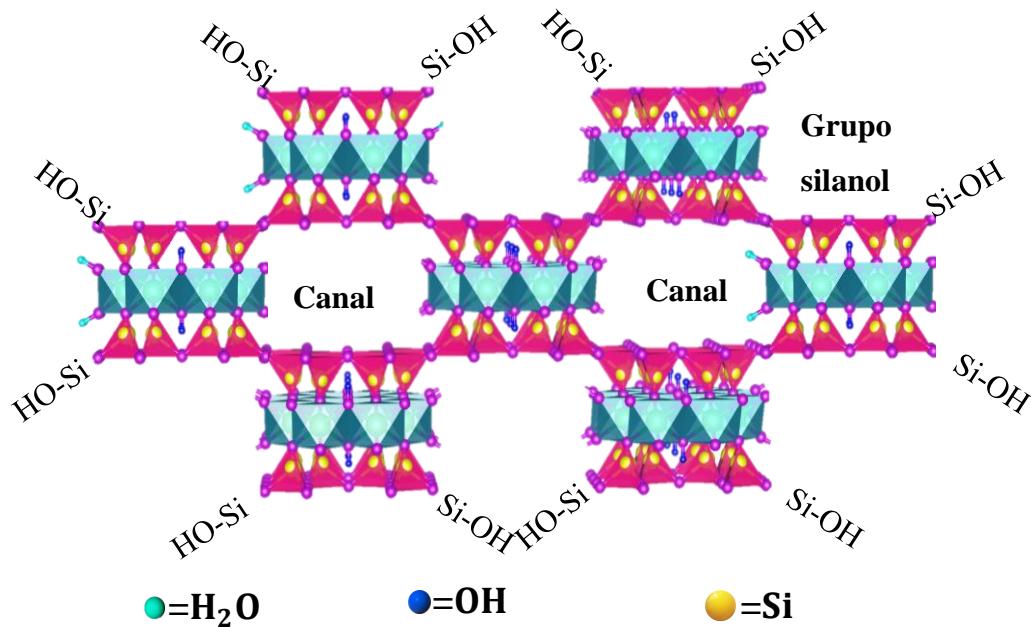


Figura 2.4. Estructura de la paligorskita.

Los sitios importantes en la Pal son los grupos silanoles conformados a partir del desequilibrio de cargas en enlaces Si-O-Si que permiten aceptar protones, moléculas de agua con iones Mg^{2+} coordinadas en las orillas de la estructura, iones oxígeno en hoja tetraédrica (Galan, 1996).

2.10.2 Vermiculita

Es una arcilla de tipo mica con silicato trioctaédrico, con láminas de tetraedros unidos por sus esquinas con átomos de oxígenos compartidos, su estructura es bilaminar 2:1, cada una de las capas tiene iones Mg^{3+} , Al^{3+} y Fe^{2+} . La fórmula química de la vermiculita es $M^{+}_{0.75}Al_2(Si_{3.25}Al_{0.75})O_{10}(OH)_2$, donde M^{+} son los cationes intercambiables que compensan las cargas negativas presentes en el espacio interlaminar de la arcilla como sodio (Na^{+}), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}) y potasio (K^{+}). Además, de esos cationes la vermiculita también tiene capas de moléculas de agua que hinchan el espacio basal y dependiendo del número de capas presentes será el espacio basal cuando $d = 1.481$ nm la vermiculita se encuentra hidratada naturalmente con moléculas de agua y cuando la arcilla se somete a procesos de deshidratación $d = 0.902$ nm. El tamaño del espacio interlaminar en la vermiculita cambia con respecto al tamaño de la molécula intercalada (Wang & Wang, 2019).

2.10.3 Halloysita

La halloysita fue descubierta por Jean-Baptiste-Julien d'Omalius d'Halloy y fue nombrada en su honor. Los principales yacimientos de Halloysita se encuentran en China, Bélgica, Nueva Zelanda y Francia, y es una arcilla que tiene estructura dioctaédrica de proporción 1:1, su fórmula química depende del agua presente en su estructura, si se encuentra hidratada $(Al_2Si_2O_5)(OH)_4 \cdot 2H_2O$ y deshidratada $(Al_2Si_2O_5)(OH)_4$. La morfología de la halloysita puede tener forma tubular, esférica o laminar y depende de su yacimiento de origen y de las condiciones de cristalización (Massaro et al., 2020), se encuentra principalmente en forma de tubos con diámetros internos de 10–15 nm y externos de 40-60 nm y longitudes de 500–1500 nm, que regularmente varían por los procesos industriales a los que se tratan para su venta en el mercado. La halloysita al igual que otras arcillas tiene carga mayormente negativa debido a los grupos Si–O–Si en el exterior de su superficie con potenciales de carga positivos (Bates et al., 1950), mientras que en la superficie interna los grupos Al–OH brindan carga negativa. Esta dualidad de carga brinda mayores posibilidades de adsorber distintos compuestos aniónicos y catiónicos (Li et al., 2019). Se han realizado estudios de adsorción de una especie de tetraciclina (OTC) utilizando nanotubos de halloysita, con capacidades máximas de 52.4 mg/g (Ramanayaka et al., 2020)

2.11 Eliminación de TC en medio acuoso utilizando arcillas naturales

Durante los últimos años, se han realizado diversos estudios a cerca de adsorción de TC sobre arcillas naturales en medio acuoso; sin embargo, los primeros estudios se efectuaron a partir de los años 2000. En un estudio, Chang et al (2012) analizaron la adsorción de TC sobre illinita, y encontraron una capacidad de adsorción máxima de 32 mg/g en un intervalo de pH de 5-6 y se debió a interacciones electrostáticas. Las interacciones se llevaron a cabo en la superficie exterior de la arcilla, por lo tanto, no hubo efectos de hinchamiento en la arcilla. Se evaluó la capacidad de adsorción de una bentonita extraída de un yacimiento iraquí, la capacidad de adsorción fue de 23.69 mg/g y se concluyó que las atracciones electrostáticas no influyeron en los mecanismos de adsorción, debido a que se presentó repulsión entre las especies presentes del antibiótico y la carga superficial de la arcilla (Khalaf & Al-Mahmoud, 2021). La caolinita es otra de las arcillas que ha funcionado eficazmente para la eliminación de TC en medio acuoso. La capacidad máxima para adsorber esa molécula fue de 53.28 mg/g mediante la formación de complejos de esfera externa entre iones metálicos y la TC.

2.12 Modificación de arcillas naturales

En general, las arcillas son consideradas adsorbentes naturales, eficaces y de bajo costo empleadas principalmente en la eliminación de contaminantes catiónicos en soluciones acuosas. Además, se ha despertado gran interés por mejorar sus propiedades para adsorber contaminantes para los que otros adsorbentes no son eficientes (Te et al., 2015). Para mejorar la capacidad de adsorción de las arcillas naturales se han empleado diversos métodos de modificación que incluyen tratamientos ácidos y ácido térmicos y adsorción de compuestos orgánicos, entre otros.

2.12.1 Modificación ácida de arcillas

Dentro de las modificaciones más comunes, se encuentra la modificación ácida, que consiste en contactar una arcilla natural con soluciones ácidas de HCl y H₂SO₄. El objetivo principal de esta modificación es disolver las impurezas, lo que permite incrementar la porosidad del material, área específica y sitios ácidos. Normalmente, en el tratamiento ácido se solubilizan los átomos de aluminio y magnesio y, después, ocurre la deshidroxilación. Otro de los cambios generados a las arcillas tras la modificación es en su estructura; en donde

comienza la formación de sílice amorfa y estructura tridimensional atribuido a las concentraciones elevadas de ácido (Komadel & Madejová, 2013).

Se han realizado diversos estudios utilizando una solución de NH_4Cl para activar la arcilla y se ha incrementado la capacidad para adsorber fenol en solución acuosa, obteniendo capacidades de adsorción de 48.12 mg/g (Youcef et al., 2010). Steudel et al., (2009) realizó un estudio sobre la modificación de illita y magadiíta, y se comprobó que las concentraciones de Al y Mg disminuyen tratando la illita con soluciones 0.5 M de HCl y, en el caso de la magadiíta, el sodio ya no se detectó en el análisis de la composición química.

2.12.2 Modificación térmica de arcillas

La modificación térmica de las arcillas involucra tratamiento de la arcilla a diversas temperaturas. Los cambios estructurales dependerán del tipo de arcilla y temperatura del tratamiento. Las modificaciones estructurales significativas se llevan a cabo a las siguientes temperaturas:

- ♣ Temperaturas de congelamiento ($T > 5^\circ\text{C}$). Ocurre en el agua de la superficie, en los espacios entre capa y en los canales.
- ♣ Temperaturas superiores a la deshidratación. La pérdida de agua por deshidratación provoca cambios de la plasticidad, la macro y microporosidad de arcillas. Además, la CIC disminuye debido a que el espacio interlamilar en donde se encuentran los iones intercambiables se destruye.
- ♣ Temperaturas superiores a la deshidroxilación.
- ♣ Temperatura de nuevas fases cristalinas. Las temperaturas después de la deshidroxilación muestran pérdida de cristalinidad y la cristalización de fases nuevas (Heller-Kallai, 2013).

Las temperaturas altas propician los cambios físicos y mecánicos (densidad, porosidad, modulo elástico, velocidad de onda, permeabilidad, color y resistencia). Las arcillas contienen agua en el interior de los canales y espacio interlamilar. A temperaturas entre 100 y 200 °C, el agua se evapora y la densidad disminuye y a temperaturas en el intervalo de 300- 700 °C los cambios son principalmente químicos. (Geng & Sun, 2018).

2.12.3 Modificación con surfactantes catiónicos

Se ha demostrado que algunas arcillas naturales pueden ser competitivas en la adsorción de contaminantes orgánicos polares, catiónicos e hidrofílicos y se han estudiado diversas alternativas de mejorar su capacidad de adsorción para compuestos orgánicos. La modificación de arcillas naturales con surfactantes catiónicos ha permitido su utilización en la eliminación de compuestos orgánicos no polares, catiónicos e hidrófobos.

Los surfactantes más utilizados son los siguientes: Bromuro de bencil trimetil amonio, bromuro de bencil butildimetil amonio, bromuro de bencil dimetildodecil amonio, bromuro de hexadecil trimetil amonio y bromuro de octadecil amonio (de Paiva et al., 2008).

Las organoarcillas se preparan adsorbiendo un surfactante catiónico de amonio cuaternario, el cual se adsorbe mediante intercambio catiónico en los sitios catiónicos intercambiables de la arcilla y el grupo alquilamonio del tensioactivo, y también por las atracciones electrostáticas entre la carga negativa de la superficie de la arcilla y el grupo catiónico alquilamonio. El surfactante adsorbido sobre la arcilla proporciona propiedades organofílicas, hidrofóbicas y sitios aniónicos. El resultado de la modificación dependerá de las moléculas de surfactantes adsorbidos en la arcilla. En el caso de la bentonita, las moléculas de surfactante se intercalan entre los espacios interlaminares, aumentando su espacio interlaminar (d).

2.13 Modelos de isotermas de adsorción

Para interpretar los datos experimentales, se utiliza la isoterma de adsorción que relaciona matemáticamente la masa del soluto por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto cuando se ha alcanzado el equilibrio a una temperatura constante. Los modelos más usados en adsorción son el isoterma de Langmuir, Freundlich y Redlich – Peterson.

2.13.1 Modelo de isoterma de Langmuir

El modelo de la isoterma de Langmuir está fundamentado en las cuatro suposiciones siguientes:

- ♣ La adsorción ocurre solamente en sitios específicos del adsorbente.

- ♣ Solo se puede adsorber una sola molécula en un sitio específico.
- ♣ No hay interacción entre la molécula adsorbida y moléculas adsorbidas adyacentes.
- ♣ La energía de adsorción es igual en cada sitio.

Este modelo se representa matemáticamente por la ecuación siguiente:

$$q = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (2.1)$$

En donde:

C_e = Concentración del soluto en el equilibrio, mg/L.

K = Constante que establece la relación entre el adsorbato y el adsorbente, L/mg.

q = Masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente, mg/g.

q_m = Masa máxima de soluto adsorbido, mg/g.

2.13.2 Modelo de isoterma de Freundlich

El modelo de Freundlich se basa en las siguientes suposiciones:

- ♣ A medida que aumenta la concentración en el equilibrio, la cantidad adsorbida se incrementa, el adsorbente no se satura a una determinada masa de soluto adsorbido.
- ♣ La energía de adsorción varía de forma exponencial en los sitios del adsorbente.

Este modelo se aplica a adsorbentes que tienen superficies energéticamente heterogéneas. Se obtuvo empíricamente y se representa matemáticamente con la ecuación siguiente:

$$q = k C_e^{1/n} \quad (2.2)$$

En donde:

k = Constante de isoterma de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción, $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} / \text{g}$.

n = Intensidad de adsorción.

2.13.3 Modelo de isoterma de Redlich–Peterson

Este modelo de isoterma se ha usado para la interpretación matemática de los datos experimentales de equilibrio de adsorción de distintos compuestos orgánicos en solución acuosa. Se representa matemáticamente de la manera siguiente:

$$q = \frac{aC_e}{1+bC_e^\beta} \quad (2.3)$$

En donde:

a = Constante del modelo de Redlich-Peterson, L/g.

b = Constante de isoterma de Redlich-Peterson, $(L/mg)^\beta$.

β = Parámetro de isoterma de Redlich-Peterson.

Este modelo tiene las siguientes propiedades:

- ♣ Cuando $\beta = 1$, la isoterma de Redlich–Peterson se convierte en isoterma de Langmuir.
- ♣ Cuando $bC_e^\beta > 1$, se transforma a isoterma de Freundlich.