



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

**POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS (ICUAP)**

**“ADSORCIÓN MULTICOMPONENTE DE
CONTAMINANTES EMERGENTES SOBRE
CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE
RESIDUOS AGRO-INDUSTRIALES”**

**TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS
(FISICOQUÍMICA)**

PRESENTA:

I. Q. GONZALO CAVAZOS JUÁREZ

DIRECTORA:

DRA. LIDIA ESMERALDA GARCÍA DÍAZ

CO-DIRECTORA:

DRA. MARÍA DE LA PAZ ELIZALDE GONZÁLEZ

Agosto 2021

Dedicatoria

A mis papás por brindarme su apoyo incondicional desde pequeño, por los valores inculcados, por motivarme a seguir adelante y por ser mi ejemplo a seguir.

A mi hermano Arturo que me ha animado todo el tiempo, me ha enseñado a valorar las cosas y me ha inspirado a alcanzar nuevas metas.

A mis compañeras de maestría, por compartir un poco de sus experiencias, por su amistad y hacer más llevaderos estos dos años.

A mis compañeras de laboratorio de adsorción y cromatografía Edith y Daniela, por la amistad que hemos llegado a tener, por su apoyo, consejos y los momentos que hemos disfrutado, muchas gracias.

A mis abuelos que siempre han brindado cariño a sus nietos y como decía Víctor Hugo... "Existen padres que no quieren a sus hijos, pero no hay un solo abuelo que no ame a su nieto". Especialmente a mi abuelo Froylan quien se adelantó en esta pandemia, gracias por cuidar de mi hermano y a mi cuando éramos pequeños, por demostrarme que trabajando podemos lograr cualquier cosa y siempre le estaré agradecido por sus sabios consejos.

AGRADECIMIENTOS

A los integrantes de la comisión revisora y miembros del jurado

- | | |
|---|-------|
| 1. Dra. María de la Paz Elizalde González | ICUAP |
| 2. Dr. Sergio Alberto Sabinas Hernández | IFUAP |
| 3. Dr. Fortino Bañuelos Romero | ICUAP |
| 4. Dra. Ma. Selene Berber Mendoza | UASLP |

A las instituciones y profesores que favorecieron el desarrollo de la tesis

Al CONACyT (México) por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría (Registro: 921264).

A la Dra. Lidia Esmeralda García Díaz, por su dedicación, paciencia, tiempo y esfuerzo durante el desarrollo de este trabajo, por sus consejos y apoyo en el ámbito académico y personal.

A la Dra. María de la Paz Elizalde González y a la M. C. Edith Alejandra Álvarez Aguiñaga Gutiérrez por su asesoría en las técnicas analíticas y cromatográficas.

Al CUVyTT, a la UDLAP con la Dra. Jessica Rosaura Campos Delgado por el apoyo en la caracterización de materiales SEM y EDS.

A todos los integrantes del cuerpo académico “Química física básica y aplicada” por sus contribuciones en los coloquios internos.

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para el Tercer Congreso de la Asociación Mexicana de Carbono AMEXCarb2019 en la presentación oral “Preparación y caracterización de carbón activado a partir de residuos de flor de jamaica”.

Esta tesis se desarrolló en el Laboratorio de Adsorción y Cromatografía del Centro de Química del ICUAP.

COMUNICACIONES DERIVADAS

- Adsorción multicomponente de contaminantes emergentes sobre carbón activado obtenido a partir de residuos agro-industriales. XXIV Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas. Puebla, Puebla. Noviembre 2019.
- Preparación y caracterización de carbón activado a partir de residuos de flor de jamaica. Tercer Congreso de la Asociación Mexicana de Carbono. San Luis Potosí. Noviembre 2019.

RESUMEN

Los desechos orgánicos agro-industriales son fuentes de contaminación que influyen fuertemente en la salud de los ecosistemas y en la comunidad humana. Actualmente, se utilizan distintos residuos lignocelulósicos como precursores para obtener carbón activado, implementando la activación física y química. El objetivo de esta investigación fue preparar materiales a partir de los residuos agro-industriales de flor de jamaica obteniendo carbones activados porosos con diferencias significativas en la química superficial y porosidad, con la finalidad de evaluar la selectividad para adsorber fármacos de amplio uso como son el cloranfenicol, diclofenaco, eritromicina y paracetamol en sistemas individuales y multi-componente. En este estudio los carbones obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva, fluorescencia de rayos X, adsorción-desorción de nitrógeno, titulación potenciométrica, análisis termogravimétrico y espectroscopía infrarroja en la región media y cercana. Las curvas cinéticas e isothermas de adsorción de fármacos se determinaron mediante HPLC con detector UV-Vis.

ABSTRACT

Agro-industrial organic wastes are pollutants that strongly influence the health of ecosystems and the human community. Currently, different lignocellulosic wastes are used as precursors to obtain activated carbon, using physical and chemical activation. The aim of this research was to prepare materials from the agro-industrial residues of *hibiscus* flower obtaining porous activated carbons with significant differences in surface chemistry and porosity, in order to evaluate the selectivity to adsorb widely used drugs such as chloramphenicol, diclofenac, erythromycin and paracetamol in individual and multi-component systems. In this study the carbons obtained were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, X-ray fluorescence, nitrogen adsorption-desorption, potentiometric titration, thermogravimetric analysis and mid and near infrared spectroscopy. The kinetic and equilibrium curves of drug adsorption were determined by HPLC with UV-Vis detector.

ÍNDICE

	Pág.
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	
1.1 Carbones activados obtenidos a partir de residuos agroindustriales.	1
1.2 Carbones activados.	3
1.3 Eficiencia de adsorción.	4
1.4 Contaminantes emergentes.	6
1.5 Adsorción de fármacos en carbón activado.	9
1.6 Cinética y equilibrio de adsorción.	12
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
2.1 Determinación de humedad.	15
2.2 Determinación de ceniza.	15
2.3 Análisis termogravimétrico (TGA).	15
2.4 Análisis de Fluorescencia de Rayos X (XRF) y análisis elemental.	16
2.5 Determinación de celulosa y lignina por espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR).	16
2.6 Análisis de espectroscopía infrarroja (FTIR).	18
2.7 Preparación de carbón activado con activación física.	18
2.8 Preparación de carbón activado químicamente.	18
2.9 Punto de carga cero de los carbones activados.	19
2.10 Grupos funcionales en los adsorbentes carbonáceos.	20
2.11 Superficie específica de los carbones activados.	21
2.12 Cinética y equilibrio de adsorción de fármacos sobre carbón activado.	22
2.13 Determinación de la concentración de equilibrio de los fármacos por HPLC.	22
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 Caracterización del residuo agro-industrial de flor de jamaica.	24
3.1.1 Determinación de humedad y cenizas.	24
3.1.2 Análisis de Fluorescencia de Rayos X (XRF) y análisis elemental.	25

3.1.3	Espectroscopía infrarroja (FTIR) de la materia prima.	27
3.1.4	Análisis termogravimétrico (TGA).	28
3.1.5	Determinación de celulosa y lignina por espectroscopía en la región infrarroja cercana (NIR).	29
3.2	Carbones activados.	30
3.2.1	Isotermas de adsorción de nitrógeno.	32
3.2.2	Química superficial de los carbones activados.	36
3.2.3	Espectroscopía infrarroja de los carbones activados.	39
3.2.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS).	41
3.3	Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).	43
3.4	Cinética de adsorción.	44
3.5	Isotermas de adsorción mono-componente.	48
3.6	Adsorción de mezclas binarias.	52
3.6.1	Mezclas binarias eritromicina (ER) / cloranfenicol (CL) en el intervalo de 0.05 a 0.5 mM.	52
3.6.2	Mezclas binarias con eritromicina (ER) en menor concentración.	55
3.6.3	Mezclas binarias con los compuestos cloranfenicol (CL), diclofenaco (DI) y paracetamol (PA) en el intervalo de concentración de 0.1 a 1mM.	57
3.6.4	Mezclas binarias de cloranfenicol (CL) / diclofenaco (DI) en el intervalo de 0.2 a 2mM.	61
3.7	Adsorción de mezclas ternarias.	64
3.7.1	Isotermas de adsorción en el intervalo de 0.05 a 0.5 mM.	64
3.7.2	Isotermas de adsorción de sistemas ternarios en el intervalo de concentración 0.2 a 2 mM.	69
3.8	Adsorción de mezclas cuaternarias.	72
	CONCLUSIONES	77
	BIBLIOGRAFÍA	79
	ANEXOS	87

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Pág.
1.1	Esquema de los mecanismos de adsorción de fármacos sobre carbón activado. Modificación hecha al esquema presentado por Boshir et al. (2015).	5
1.2	Publicaciones de productos farmacéuticos y de cuidado personal detectados en el medio ambiente.	6
1.3	Analgésicos encontrados en efluentes de aguas residuales y aguas superficiales.	7
1.4	Antibióticos encontrados en efluentes de aguas residuales y aguas superficiales.	7
1.5	Micro-especies de los fármacos a pH 5.5 y sus nombres según la nomenclatura de la IUPAC.	11
1.6	Distribución de especiación en la escala de pH de 0-14 de los fármacos.	12
2.1	Métodos de activación empleados en la obtención de materiales carbonáceos con distinta química superficial.	19
3.1	Líneas de fluorescencia de rayos X detectadas en el residuo agro-industrial de flor de jamaica (línea color negro) y picos correspondientes a fichas de referencia de los elementos presentes en la flor de jamaica.	25
3.2	Espectro infrarrojo de <i>Hibiscus Sabdariffa L.</i> , material proveniente del proceso de extracción de licor y extractos de jamaica.	27
3.3	Análisis termogravimétrico obtenido de la flor de jamaica.	28
3.4	Correlación entre la composición química medida y predicha con espectros NIR en el rango espectral de 1700-2300 nm para a celulosa y 1400-2300 nm para b lignina. Los símbolos rellenos corresponden al conjunto de las muestras de calibración y los símbolos abiertos al conjunto de muestras de validación.	29

3.5	Escalamiento del proceso de activación y carbonización con las características descritas en la Tabla 3.7.	30
3.6	Isotermas de adsorción de nitrógeno de los 5 carbones obtenidos en escala 1.	33
3.7	Isotermas de adsorción de nitrógeno de los carbones C800, CA y CB obtenidos en distintos hornos, en las condiciones de la escala 2 y escala 3.	34
3.8	Distribución de tamaño de poro de los carbones obtenidos en la escala 2 y escala 3.	36
3.9	Distribución de grupos funcionales de los carbones obtenidos mediante a) activación física y b) química, obtenidos en las condiciones de la escala 1 (Tabla 3.7).	37
3.10	Distribución de grupos funcionales del carbón activado con ácido fosfórico (CA), orina (CB) y sin activante químico (C800) carbonizados a 800 °C en horno rotatorio.	37
3.11	Espectros IR del residuo agro-industrial y carbones obtenidos en escala 1. Panel izquierdo: residuo de jamaica (FJ) y carbones con activación física carbonizados a diferente temperatura (800 y 1000 °C). Panel derecho carbones químicamente activados.	40
3.12	Espectros IR de los carbones obtenidos en horno rotatorio.	41
3.13	Imagen SEM y contenido relativo de elementos de (a) carbón activado físicamente, (b) carbón activado con ácido fosfórico y (c) carbón activado con orina, obtenidos en la escala 1.	42
3.14	Micrografías SEM y mediciones EDS de los carbones obtenidos en horno rotatorio, activado físicamente (C800); activado con ácido fosfórico (CA); activado con orina (CB).	42
3.15	Cromatogramas de fármacos que fueron empleados como adsorbatos. Régimen de separación: a) gradiente b) isocrático.	43
3.16	Curva de calibración de disoluciones de cloranfenicol (CL), diclofenaco (DI), eritromicina (ER) y paracetamol (PA).	44

3.17	Los puntos representan los datos experimentales de la cinética de adsorción de cloranfenicol, diclofenaco, eritromicina y paracetamol sobre los carbones C800, CA y CB. Las líneas corresponden a la ecuación cinética con el mejor ajuste de los datos.	45
3.18	Isotermas de adsorción de eritromicina (0.05 a 0.5 mM), cloranfenicol, diclofenaco y paracetamol (0.2 a 2 mM) sobre los carbones C800, CA y CB.	48
3.19	Isotermas de adsorción de CL/ER en sistemas binarios en los carbones C800, CB y CA. Las líneas corresponden al mejor ajuste con las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Isotermas obtenidas en el intervalo de 0.05 a 0.5 mM.	52
3.20	Modelo competitivo de Langmuir extendido para los sistemas binarios CL/ER en el intervalo de concentración de 0.05 a 0.5 mM.	54
3.21	Isotermas de adsorción de los sistemas binarios estudiados con una baja concentración de ER sobre los carbones C800 y CA.	56
3.22	Isotermas de adsorción del cloranfenicol, diclofenaco y paracetamol en mezclas binarias en el intervalo de concentración de 0.1 a 1 mM sobre los carbones C800 y CA.	58
3.23	Modelo competitivo de Langmuir extendido para los sistemas binarios con los compuestos CL, DI y PA en el intervalo de concentración de 0.01 a 1 mM.	60
3.24	Datos experimentales y ajustados de las isotermas de adsorción del cloranfenicol, diclofenaco, eritromicina y paracetamol en mezclas binarias con concentraciones en el intervalo de concentración de 0.2 a 2 mM sobre los carbones C800 y CB.	62
3.25	Modelo competitivo de Langmuir extendido para sistema binario en el intervalo de concentración de 0.2 a 2mM.	63
3.26	Datos experimentales y ajustados de las isotermas de adsorción del cloranfenicol, diclofenaco, eritromicina y paracetamol en	65

	sistemas ternarios en el intervalo de concentración de 0.5 a 0.5 mM sobre los carbones C800, CA y CB.	
3.27	Isotermas de adsorción de sistemas ternarios en el intervalo de concentración de 0.05 a 0.5 mM. Datos ajustados al modelo competitivo de Langmuir extendido para sistema ternario.	67
3.28	Datos experimentales y ajustados de las isotermas de adsorción del cloranfenicol, diclofenaco y paracetamol en sistemas ternarios en el intervalo de concentración de 0.2 a 2.0 mM sobre los carbones C800 y CB.	69
3.29	Modelo competitivo de Langmuir extendido para sistema ternario en el intervalo de concentración a 2 mM.	71
3.30	Capacidad de adsorción en sistema cuaternario en el intervalo de concentración de 0.05 a 0.5 mM (CL/DI/ER/PA).	72
3.31	Isotermas de adsorción del sistema cuaternario CL/DI/ER/PA ajustadas al modelo competitivo de Langmuir extendido. Intervalo de concentración de 0.05 a 0.5 mM.	74

LISTA DE TABLAS

Tabla	Título	Pág.
1.1	Propiedades de los fármacos que serán empleados como adsorbibles en este trabajo.	9
1.2	Ecuaciones para cinética e isothermas de adsorción.	14
2.1	Ecuaciones usadas en análisis de regresión NIR.	17
3.1	Datos para el cálculo de humedad del residuo de jamaica.	24
3.2	Datos y cálculo de cenizas en el material de jamaica.	25
3.3	Resultados de Fluorescencia de rayos X (elementos mayoritarios).	26
3.4	Porcentaje de elementos contenidos en la jamaica obtenidos del análisis elemental por combustión.	26
3.5	Bandas FTIR características de celulosa y lignina.	28
3.6	Descomposición térmica del residuo agro-industrial de jamaica.	29
3.7	Condiciones empleadas y rendimientos de las distintas carbonizaciones.	31
3.8	Propiedades texturales de los materiales obtenidos en escala 1.	33
3.9	Propiedades texturales de los materiales obtenidos, el volumen y superficie de microporo fue obtenido por el método t.	35
3.10	Punto de carga cero y grupos funcionales (mmol g^{-1}) determinados en muestras de carbón activado obtenido en diferentes escalas y métodos de activación.	38
3.11	Parámetros característicos y coeficientes de determinación de los modelos de <i>pseudo</i> - primer y <i>pseudo</i> - segundo orden.	46
3.12	Ajuste de bondad χ^2 de los modelos cinéticos de cada sistema mono-componente, valores de $\chi^2 \times 10^{-7}$. El menor valor indica el mejor ajuste.	47
3.13	Parámetros de la ecuación de Langmuir ^L y Freundlich ^F de sistemas mono-componente. El superíndice corresponde al modelo que se ajusta mejor a los datos.	51
3.14	Parámetros de las ecuaciones de Freundlich y Langmuir de la adsorción de CL/ER en sistemas binarios en el intervalo de	54

	concentración de 0.05 a 0.5 mM. Los valores de los parámetros corresponden al componente subrayado. El superíndice corresponde al modelo que se ajusta mejor a los datos.	
3.15	Parámetros del modelo competitivo de Langmuir de las isothermas de la Figura 3.20. Los valores corresponden al compuesto subrayado.	55
3.16	Parámetros de adsorción de los sistemas binario estudiados con una baja concentración de ER. Los valores de los parámetros corresponden al componente subrayado. El superíndice corresponde al modelo que se ajusta.	57
3.17	Parámetros de las isothermas de adsorción de CL, DI y PA en mezclas binarias en el intervalo de concentración de 0.1 a 1 mM. Los valores de los parámetros corresponden al componente subrayado. El superíndice corresponde al modelo que se ajusta mejor a los datos experimentales.	59
3.18	Parámetros del modelo competitivo de Langmuir de las isothermas de adsorción de CL, DI y PA en mezclas binarias en el intervalo de concentración de 0.1 a 1 mM. Los valores de los parámetros corresponden al componente subrayado.	61
3.19	Parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir para la adsorción de DI/CL en sistemas binarios en el intervalo de 0.2 a 2mM. Los valores de los parámetros corresponden al componente subrayado.	62
3.20	Parámetros de la ecuación extendida de Langmuir para los sistemas binarios CL/DI en los carbones C800 y CB. Los valores de los parámetros corresponden al componente subrayado.	63
3.21	Parámetros característicos y coeficientes de determinación de sistemas ternarios ajustados por la ecuación de Langmuir ^L y Freundlich ^F , respectivamente.	66
3.22	Parámetros característicos y coeficientes de determinación del modelo competitivo de Langmuir de sistemas ternarios en el	68

intervalo de concentración de 0.05 a 0.5 mM, los parámetros de adsorción se refieren al compuesto que encabeza la lista.

- | | | |
|------|--|----|
| 3.23 | Parámetros característicos y coeficientes de determinación del sistema ternario CL/DI/PA ajustados por la ecuación de Langmuir ^L y Freundlich ^F , respectivamente. | 70 |
| 3.24 | Parámetros del modelo competitivo de Langmuir del sistema ternario CI/DI/PA. | 71 |
| 3.25 | Parámetros característicos y coeficientes de determinación de sistemas cuaternarios ajustados por la ecuación de Langmuir ^L y Freundlich ^F , respectivamente. | 73 |
| 3.26 | Parámetros del modelo competitivo de Langmuir de múltiples componentes correspondientes a los datos de equilibrio del sistema cuaternario. | 76 |

Objetivos

Objetivo general

Usar el residuo de la flor de jamaica para preparar carbón activado capaz de retener cuatro fármacos de preocupación emergente.

Objetivos específicos

- Caracterizar el residuo agroindustrial de jamaica.
- Preparar y caracterizar carbón activado por diferentes métodos de activación.
- Desarrollar métodos cromatográficos por HPLC para análisis de mezclas multicomponentes de cuatro fármacos.
- Realizar el estudio cinético y de equilibrio de adsorción multicomponente de cuatro fármacos en carbón activado.

Hipótesis

A partir del residuo agro-industrial de jamaica se obtendrá carbón activado capaz de adsorber cloranfenicol, diclofenaco, eritromicina y paracetamol simultáneamente, en un sistema de adsorción competitiva.

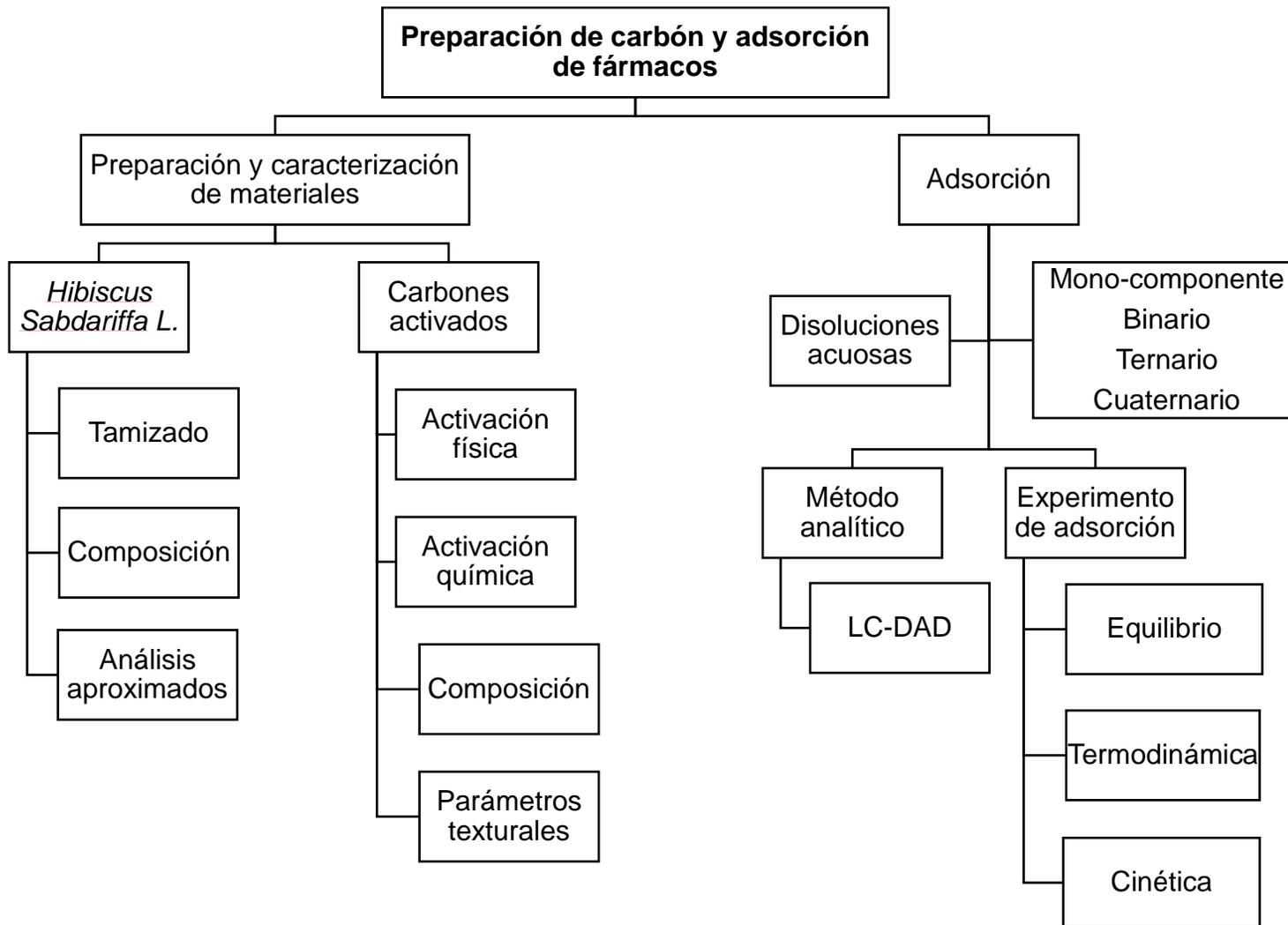
Justificación

La materia prima para la elaboración de los adsorbentes carbonáceos fueron los residuos agroindustriales de la flor de jamaica, debido a que cada año se produce una gran cantidad de ellos en México, provenientes de la industria de extractos y licores de jamaica. En el año 2011 la producción cosechada de jamaica en México fue de 5673 toneladas, con lo que México ocupó el séptimo lugar en la producción a nivel mundial [1]. El carbón activado obtenido de biomasa, es una alternativa de eliminación de contaminantes emergentes del agua. La contaminación del agua debida a desechos municipales, agrícolas e industriales que contienen fármacos es muy alta y nuestro interés particular radica en la eliminación de 2 analgésicos y 2 antibióticos: diclofenaco, paracetamol, cloranfenicol y eritromicina. Dichos fármacos aparecen en la lista de vigilancia de contaminantes encontrados en distintos efluentes y que en 2016 la Unión Europea tomó la decisión de monitorear [2].

Las plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) no eliminan muchos de los compuestos químicos por su baja concentración y persistencia a los tratamientos biológicos. Los fármacos llegan a los cuerpos de agua donde pueden ser absorbidos por organismos acuáticos y seguir en la cadena trófica hasta llegar incluso a las personas. La presencia de antibióticos en el medio ambiente es alarmante, ya que podría aumentar la resistencia de bacterias y reducir la eficacia de los antimicrobianos para el tratamiento de infecciones humanas [3].

Diversos estudios demuestran la presencia de fármacos en efluentes de PTAR que usan la adsorción por carbón activado, ozonización y radiación ultravioleta, en donde la eficiencia de eliminación de algunos medicamentos fue del 50-65% con un alto costo de implementación. Para la aplicación de cualquier método se debe tomar en cuenta: la eficiencia de eliminación, la factibilidad, consumo de energía y costo del proceso. La adsorción por carbón activado ha demostrado tener un equilibrio entre bajo costo y eficiencia a comparación de los otros dos tratamientos [4].

Diagrama general de la tesis



CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1. Carbones activados a partir de residuos agroindustriales.

El desarrollo industrial, las actividades agrícolas y forestales generan desechos que se van acumulando en el medio ambiente provocando efectos nocivos en los ecosistemas. Las aplicaciones que se han dado a los residuos agro-industriales de vegetales y frutas como las cáscaras de cebolla, paja de arroz, paja de trigo, cáscaras de granada, caña de azúcar, también el estiércol de ganado y desperdicio de aves son: producción de ácidos cítricos, enzimas, biocombustibles, pigmentos para la industria textil, polímeros biodegradables, compuestos bioactivos, saborizantes, composta agrícola y preparación de carbones activados [5]. Recientemente, se han realizado trabajos de investigación para preparar adsorbentes a partir de dichos materiales, como una alternativa económica y ecológica, transformando los residuos en carbón activado, que tiene un precio elevado en el mercado [6,7].

Específicamente, en la industria de extractos y productos de jamaica, se genera un residuo que tiene potencial aplicación en la preparación de materiales adsorbentes. La producción a nivel mundial de este cultivo la encabeza China con el 27.76%, seguido por la India 17.91%, Sudán 9.1%, Uganda 8.40%, Indonesia 6.23%, Malasia 5.53% y en séptimo lugar México con el 5.14% [8]. En México, la producción de jamaica se concentra en los estados de Guerrero con 77.52%, Oaxaca con 12.61%, Michoacán con 3.60%, Nayarit con 2.68%, Puebla con 1.89% y el 1.7% restante se produce en los estados de Campeche, Colima, Jalisco y Veracruz [1]. En el estado de Puebla, la jamaica se cultiva en la región mixteca, principalmente en los municipios de Chiautla de Tapia, Ixcamilpa de Guerrero, Cohetzala, Huehuetlán el Chico, Chietla, Acatlán de Osorio y Tehuiztingo; la superficie sembrada y producción en los últimos dos años fue de 359 hectáreas y 142 toneladas por año, respectivamente. En Chiautla de Tapia se produce un promedio de 92 toneladas y en el año 2005 se inició el diseño de una planta procesadora (Integradora Agroindustrial de Chiautla de Tapia S.A. de C.V.) para el desarrollo de productos derivados de la flor de jamaica: licor, mermelada, jarabe, jalea, ate, extracto y bebida

refrescante, beneficiando a 158 agricultores de cinco municipios de la mixteca poblana [1].

El consumo de la flor de jamaica cuenta con múltiples beneficios; reduce problemas de deficiencia nutricional, ayuda a evitar la ceguera nocturna, escorbuto y raquitismo, además es una fuente económica de proteínas vegetales, grasas y minerales, tiene propiedades anticancerígenas y es mejor antioxidante que la frambuesa y el arándano [9,10]. Jaroni y Ravishankar reportaron que los cálices de jamaica tienen efecto antimicrobiano sobre bacterias patógenas [11]. Los jugos, vinos, té y salsas son algunos productos que se derivan de su procesamiento.

La flor de jamaica (*Hibiscus Sabdariffa L.*) es un arbusto perteneciente a la familia de las malváceas, es nativa de Asia y se cultiva ampliamente en zonas tropicales. La planta mide alrededor de 3.5 m de altura, tiene una raíz de penetración profunda, su tallo es liso, cilíndrico de color verde oscuro a rojo, los cálices están alternados y miden alrededor de 7.5 a 12.5 cm de largo, la flor consta de 5 pétalos, cuenta con 5 a 12 brácteas delgadas y puntiagudas [12].

El cáliz de la jamaica contiene ácido polifenólico, flavonoides y antocianinas con alta actividad antioxidante [13]. La planta contiene 9.2% de humedad, 1.145% de proteína, 2.61% de grasa, 12% de fibra, 6.90% de ceniza, 12.63 mg/100 g de calcio, 273.2 mg/100 g de fósforo, 8.98 mg/100 g de hierro, 0.117 mg/100 g tiamina, 0,277 mg/100 g de riboflavina y 3,765 mg/100 g de niacina [14,15].

Existen pocas investigaciones relacionadas con el uso del cáliz de jamaica como precursor para carbón activado. Sohrabi y colaboradores, obtuvieron carbón activado a partir del tallo de la flor para la adsorción de colorante Rojo 81, el cual obtuvieron por activación química con ácido sulfúrico a 1000 °C por 5 horas. Para comprobar la selectividad del carbón hacia el colorante, se investigó la influencia del pH, tiempo de contacto, efecto de la temperatura, cantidad del adsorbente, concentración del colorante y radiaciones ultrasónicas sobre la adsorción del Rojo 81. Se concluyó que el 97% del colorante se adsorbía a los 40 minutos, con un pH ácido entre 2 y 6, a 25 °C y empleando 1.5 g de adsorbente y con agitación ultrasónica [16].

Ho y Nurhazwani, utilizaron las semillas de jamaica como coagulante para eliminación de colorantes. La extracción del colorante se realizó con una solución de cloruro de sodio. La separación del colorante rojo congo ocurrió a un pH entre 2 y 3, debido a que la proteína coagulante extraída de las semillas de la flor de jamaica contiene 27 % de ácido glutámico y 11 % de ácido aspártico, ambos del grupo amino catiónico, lo que mejora la carga positiva de la solución al aumentar la densidad de cargas del coagulante [17].

1.2. Carbones activados.

Es bien conocido el uso de residuos lignocelulósicos como precursores de carbón activado. La carbonización consiste en una descomposición térmica de la materia prima, produciendo una masa de carbón con una estructura de poros (pequeños y cerrados). Esto ocurre a través de un proceso llamado pirólisis que se define como la degradación térmica de una sustancia en ausencia de oxígeno o con una cantidad limitada del mismo. Los materiales de origen lignocelulósico más utilizados son madera y la cáscara de coco, debido a su gran disponibilidad, pues generan 300,000 ton/año de residuos [18].

Durante la degradación térmica, la celulosa produce volátiles inflamables liberando agua, ácidos y oxígeno. Con el incremento de temperatura aparecen radicales libres, grupos carbonilo, carboxilo e hidroperóxidos. La lignina produce fenoles cuando la degradación supera los 200 °C.

En la activación física del carbón, se utilizan gases oxidantes (CO₂, vapor, aire, etc.) que generan carbones con baja superficie específica; el proceso está libre de desechos provenientes de agentes químicos, no es corrosivo, no requiere etapa de lavado y es económico.

En la activación química se emplean agentes deshidratantes que inhiben la formación de alquitrán y reducen el contenido de minerales, se tiene un mejor control de las propiedades texturales, se produce un alto rendimiento y alta superficie específica en el carbón, con microporosidad bien desarrollada y distribución estrecha en el tamaño de microporos.

El área superficial y el tamaño de poro del carbón dependen de la relación entre la masa del agente químico y la materia prima, el tiempo de activación, temperatura de carbonización y velocidad de calentamiento [19].

La concentración y el tipo agente activante conduce a la formación de diferencias en el tamaño de los poros y en la química superficial del carbón activado, por ejemplo, si se utiliza una baja concentración de H_3PO_4 o $ZnCl_2$ y baja temperatura de carbonización (350-600 °C) se obtendrán microporos; en cambio, si la concentraciones del activante y la temperatura son altas, se tendrán mesoporos, debido a que el agente químico afectará al precursor ya sea degradándolo u ocupando volumen que impedirá la contracción de poros [20].

Los materiales activados químicamente tienen un rendimiento mayor que los activados físicamente. Por ejemplo, el carbón de aserrín activado físicamente tuvo un rendimiento del 24% y al activar con agentes químicos (cloruro de aluminio III, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y ácido sulfúrico) se obtuvieron rendimientos de 50, 52, 42 y 67%, respectivamente [21].

1.3. Eficiencia de adsorción.

Para lograr la remoción de contaminantes orgánicos por carbón activado, es importante conocer el mecanismo de adsorción entre el adsorbato y el adsorbente. La eficiencia de adsorción varía de un compuesto a otro y depende de las propiedades del adsorbente como la superficie específica, tipo de porosidad, punto de carga cero y grupos funcionales, principalmente, así como de las características químicas del adsorbato, tales como pK_a y grupos funcionales.

La química superficial del material carbonáceo está definida por heteroátomos como el oxígeno, hidrógeno o nitrógeno, que tienen una fuerte influencia en el proceso de adsorción, siendo el oxígeno uno de los más importantes debido a que se encuentra presente en la mayoría de los grupos funcionales [22]. Dentro de los grupos funcionales con carácter básico están el cromeno o benzopirano [23] y la pirona [24] ya que presentan propiedades de base de Lewis. Los anhídridos, lactonas, lactoles, carboxilos o fenoles tienen carácter ácido [25].

El punto de carga cero (pH_{pzc}) es el pH al cual la carga neta del adsorbente es igual a cero porque la carga de los sitios se equilibra con el pH de la disolución. La carga de la superficie está condicionada al pH de la disolución y permite deducir la interacción que se dará con la especie del adsorbible al pH de la disolución [26].

Las interacciones entre contaminantes orgánicos y carbón activado pueden ser específicas y no-específicas, dependiendo de los grupos superficiales, por puentes de hidrógeno, interacciones electrostáticas, llenado de poros, e interacciones hidrofóbicas [27]. Los mecanismos de interacción entre el carbón activado y moléculas orgánicas del grupo de los fármacos se resumen en la Figura 1.1.

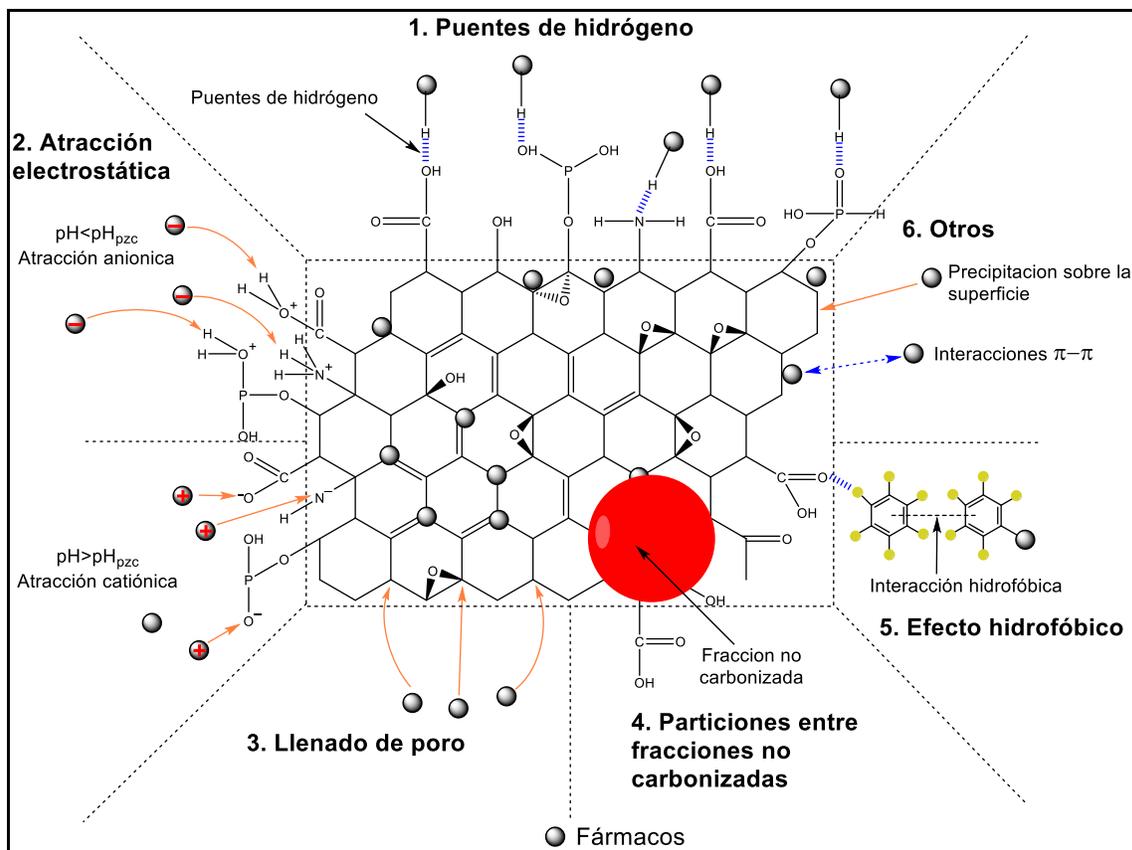


Figura 1.1 Esquema de los mecanismos de adsorción de fármacos sobre carbón activado. Modificación hecha al esquema presentado por Boshir et al. (2015) [28].

1.4. Contaminantes emergentes.

Los contaminantes emergentes en el medio ambiente provienen de fuentes domésticas, municipales, industriales o agrícolas que no se monitorean comúnmente y que pueden tener efectos ambientales adversos.

La concentración de dichos contaminantes en los cuerpos de agua es baja y su detección ha sido posible por la sensibilidad de los métodos analíticos actuales. Los productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs, por sus siglas en inglés, personal and pharmaceutical care products) concentran la atención de los investigadores, debido a que sus efectos tóxicos son desconocidos [3]. En la Figura 1.2 se muestra el número de publicaciones referentes a la detección de PPCPs en el medio ambiente en revistas, revisiones y reportes en los últimos 10 años, donde se observa un aumento en la tendencia hacia la investigación de estos contaminantes emergentes.

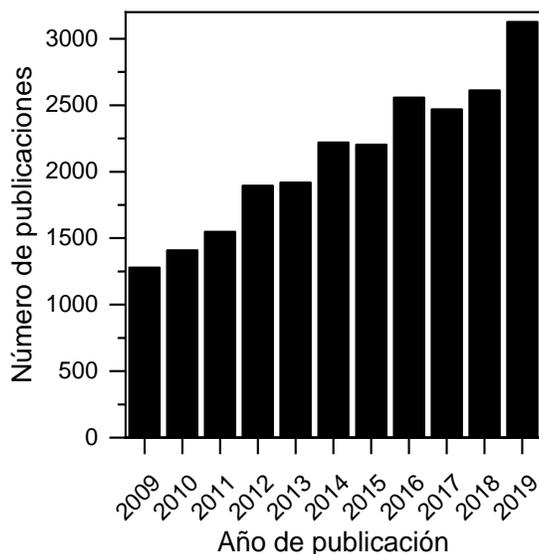


Figura 1.2 Publicaciones de productos farmacéuticos y de cuidado personal detectados en el medio ambiente.

En 2016, la Unión Europea tomó la decisión de monitorear fármacos en los efluentes de aguas residuales, porque su eliminación por los tratamientos convencionales (físicos, biológicos y químicos) es difícil debido a las bajas concentraciones a las que se encuentran [2]. La concentración de antiinflamatorios y antibióticos

encontrados en efluentes de aguas residuales y en el agua superficial, se muestra en las figuras 1.3 y 1.4, respectivamente, observándose su persistencia después del tratamiento.

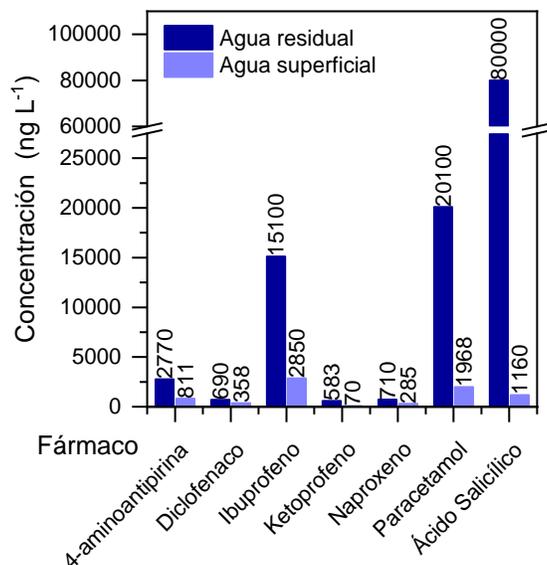


Figura 1.3 Analgésicos encontrados en efluentes de aguas residuales y aguas superficiales.

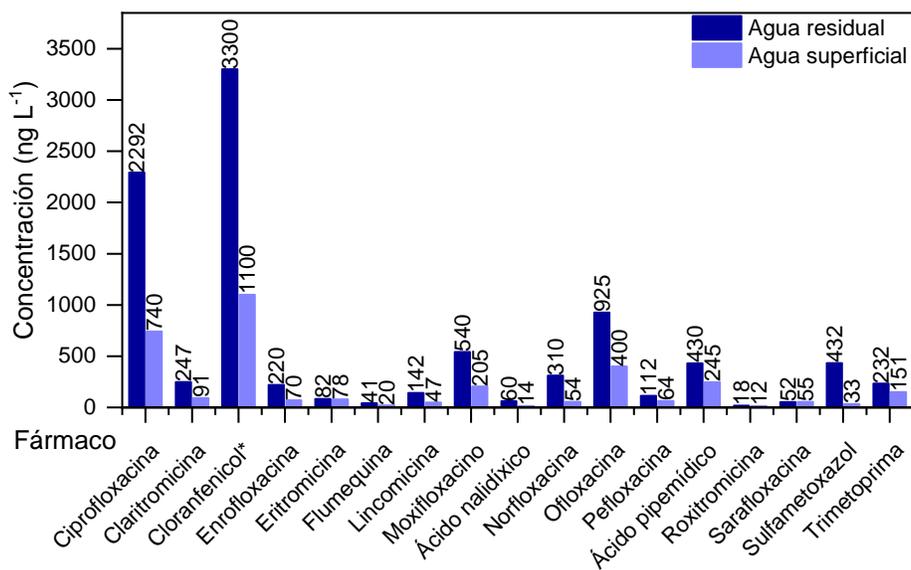


Figura 1.4 Antibióticos encontrados en efluentes de aguas residuales y aguas superficiales.

En este trabajo de tesis, se estudiará la adsorción de cuatro los fármacos de amplio uso: cloranfenicol (CL), diclofenaco (DI), eritromicina (ER) y paracetamol (PA). Enseguida se describen aspectos importantes de cada uno.

El cloranfenicol es un antibiótico de amplio espectro obtenido de una cepa de *Streptomyces Venezuelae* descubierta en 1947. Es activo sobre la mayoría de bacterias aeróbicas grampositivas y gramnegativas, gérmenes anaerobios incluidos patógenos intracelulares como *Chlamydiae*, micoplasmas y rickettsias [29]. Se excreta el 50% mediante orina.

El diclofenaco es un fármaco antiinflamatorio no esteroideo (AINE) de la clase del ácido fenilacético, específicamente de la fenilbutazona descubierta en 1952. Se usa para reducir el dolor, la inflamación y la rigidez de la artritis, los cólicos menstruales y afecciones similares, por sus efectos secundarios creados por la acción inhibidora de la ciclooxigenasa [30] y es uno de los más prescritos por los médicos. Vieno y Sillanpää investigaron la ruta metabólica donde el 65% se excreta a través de orina y heces [31].

La eritromicina es un antibiótico macrólido descubierta en 1952, aislado por McGuire y colaboradores en los productos metabólicos de una cepa de *Streptomyces Erythreus* de una muestra de suelo colectado en la isla de Panay en un archipiélago filipino. Se utiliza para infecciones como neumonía y clamidia, se excreta rápidamente por la bilis (95%) pero también por la orina (5%) [32].

El paracetamol se descubrió en 1893 en la orina de individuos que habían tomado fenacetina. En 1899, se encontró que es un metabolito de la acetanilida [33]. Es un analgésico y antipirético que se usa para aliviar dolores leves y fiebre, además es un importante ingrediente en numerosos medicamentos para el resfriado y gripe. El 95% se excreta a través de la orina.

En la Tabla 1.1 se muestran algunas propiedades importantes de los fármacos bajo estudio.

Tabla 1.1 Propiedades de los fármacos que serán estudiados como adsorbibles en este trabajo [34].

Parámetro	Cloranfenicol	Diclofenaco	Eritromicina	Paracetamol
Fórmula química	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₅	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₃	C ₈ H ₉ NO ₂
Masa molecular, g mol ⁻¹	323.129	318.13	733.937	151.165
Solubilidad, g L ⁻¹	2.5	50	2	14
pK _a	12.93 15.5	4 -2.1	8.25, 12.9, 13.75, 14.23, 17.07	9.76
Área molecular, nm ²	3.86	3.6	12.2	2.23
λ _{max} , nm	276	275	207	243

En general, los medicamentos son eliminados del cuerpo por excreción u orina y llegan al medio ambiente por las aguas residuales que los contienen. Aunque se encuentren en bajas concentraciones, pueden ser adsorbidos por organismos acuáticos y terrestres, causando un grave problema ambiental. Por ello, es de interés en este trabajo de investigación proponer un adsorbente carbonáceo capaz de adsorber un grupo de fármacos considerados contaminantes emergentes.

1.5. Adsorción de fármacos en carbón activado.

En los últimos años, se ha estudiado la adsorción de los fármacos sobre carbón activado, obtenido de residuos agro-industriales, con la finalidad de dar un uso a los residuos. Se ha estudiado la adsorción de cloranfenicol en carbón granular obtenido del rastrojo de maíz, carbonizado a 500 y 700 °C y activado con vapor de agua a 600 °C, con un porcentaje de remoción mayor al 95% [35]. El cloranfenicol también ha sido adsorbido en carbón de espadaña (planta acuática) activado con ácido fosfórico carbonizado a 450 °C, logrando una remoción del 87% en agua desionizada y un 66% en agua residual [36].

La remoción de diclofenaco por adsorción ha sido ampliamente estudiada, debido a que se ha detectado en distintos cuerpos de agua. Para removerlo se ha utilizado carbón bituminoso y de cáscara de coco, ambos granulares y comerciales similares en área superficial (1050 m² g⁻¹) logrando una remoción del 94% en efluentes de plantas de tratamiento [37]. Empleando un carbón comercial activado con vapor, se logró una remoción superior al 95 % [38]; un aserrín de pino activado con ácido fosfórico a 400 °C eliminó un 40 % y hueso de durazno activado ácido fosfórico

carbonizado a 435 °C logró remover solamente un 20% [39,40]. El carbón comercial aumentó hasta 6 veces su capacidad de adsorción de diclofenaco al ser modificado con persulfato de amonio [41] y carbón de cáscara de papa activado con carbonato de potasio removió hasta 70% del fármaco [42].

En cambio, la adsorción de eritromicina cuenta solo con algunos estudios específicos donde se han utilizado carbones activados comerciales o modificados. Sin embargo, la remoción se encuentra en un intervalo de 20-40 % [43–45].

Para la eliminación de paracetamol por adsorción se han empleado diferentes carbones activados: carbones de hojas de té activados con agentes químicos [46], carbón de cáscara de coco pretratada con NaOH, HNO₃, ozono y quitosano [47], carbón de madera de roble activado químicamente [48]; en todos los casos la eliminación fue mayor al 90%.

Las interacciones electrostáticas determinan la adsorción de contaminantes orgánicos [49], por tanto, la interacción adsorbato-adsorbente depende del punto de carga cero de los materiales y las especies del fármaco a consecuencia del pH de la disolución. En la Figura 1.6 se muestra la distribución de micro-especies (pK_a) de los fármacos en un intervalo de pH de 0-14, obtenido con el software Chemicalize.

De acuerdo con las estructuras de los fármacos (Figura 1.5), pueden formarse puentes de hidrógeno con los grupos funcionales de los carbones y los átomos electronegativos (O, N), así como puentes intramoleculares [50,51]. Al pH 5.5 de los experimentos de adsorción, existe una micro-especie de eritromicina cargada positivamente que se adsorberá mejor sobre un material con una superficie cargada negativamente ($pH > pH_{pzc}$).

Las micro-especies cargadas negativamente como el diclofenaco, se adsorberán mejor sobre una superficie positiva ($pH < pH_{pzc}$). El cloranfenicol y el paracetamol se encuentran como especies neutras a pH 5.5.

En la Figura 1.5 se muestran las especies de los fármacos a pH 5.5, de acuerdo con los diagramas de la Figura 1.6.

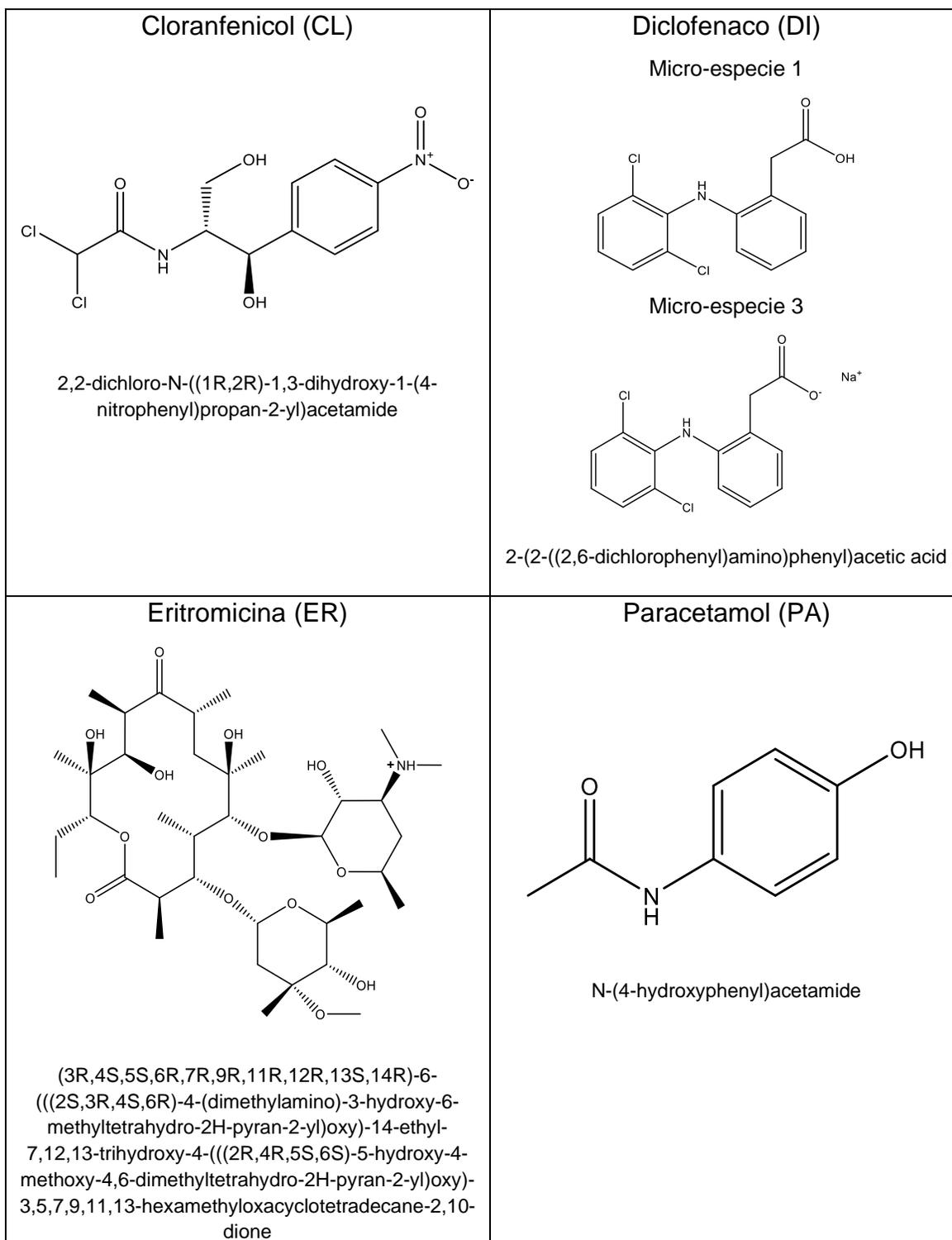


Figura 1.5 Micro-especies de los fármacos a pH 5.5 y sus nombres según la nomenclatura de la IUPAC.

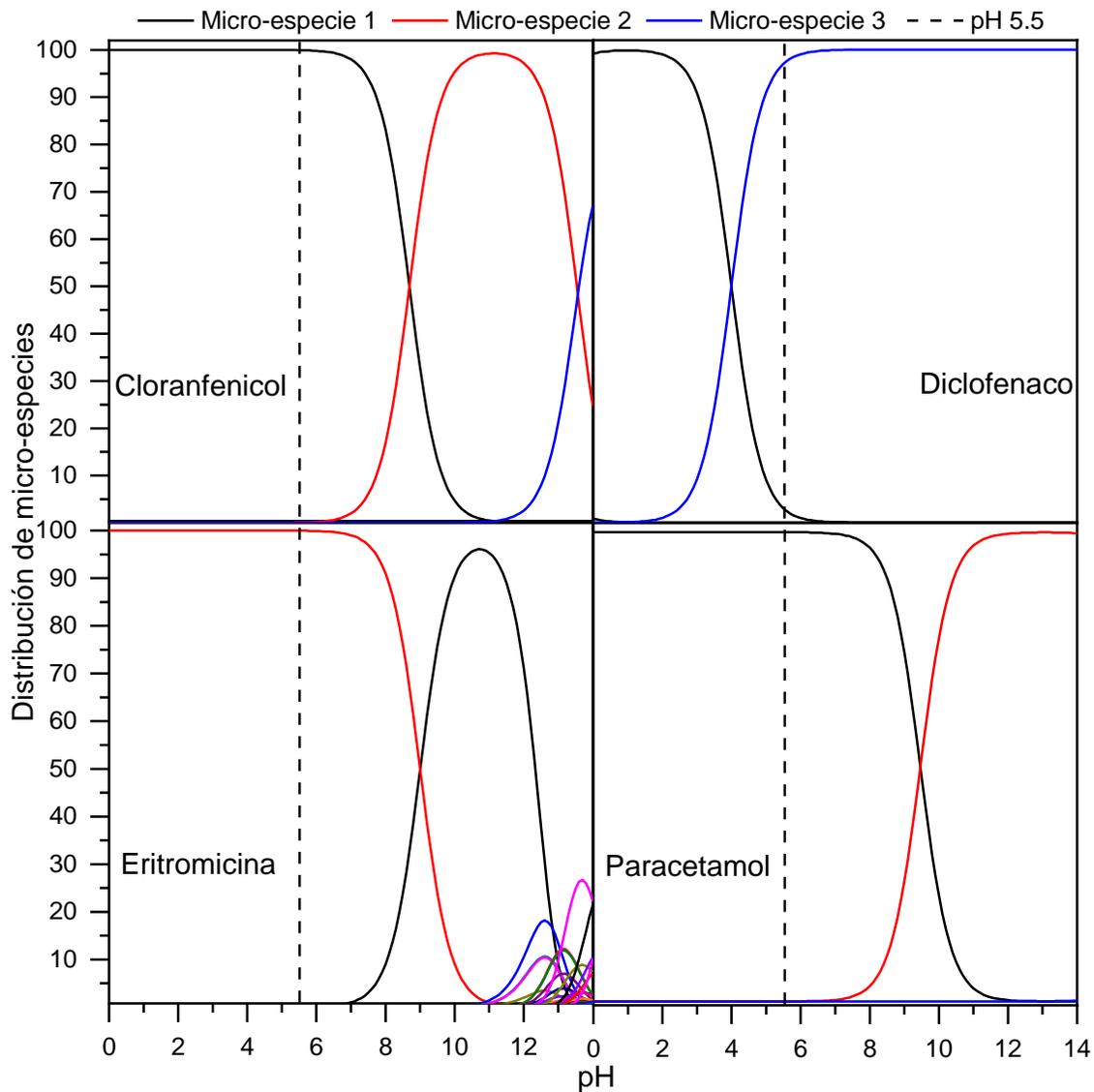


Figura 1.6 Distribución de especiación en la escala de pH de 0-14 de los fármacos.

1.6. Cinética y equilibrio de adsorción.

La cinética de adsorción tiene por objetivo determinar el tiempo en que se alcanza el equilibrio, dependiendo de la interacción del adsorbato-adsorbente y las condiciones del sistema.

En 1898, Lagergren presentó la ecuación de velocidad de *pseudo*- primer orden para la adsorción de ácido oxálico y ácido malónico en carbón (Tabla 1.2), siendo la primera referencia en describir la capacidad de adsorción de materiales [52].

La ecuación de velocidad de segundo orden ha tenido variaciones a lo largo del tiempo. En 1974, Sobkowsk y Czerwinski utilizaron la ecuación para describir la velocidad de adsorción de CO_2 en un electrodo de platino [53]. En 1977, Ritchie presentó una ecuación empírica de segundo orden para probar la adsorción de gases en sólidos [54]. En 1984, Blanchard y colaboradores reportaron una ecuación similar para la reacción de intercambio de iones de NH_4^+ anclados en zeolita por iones metálicos divalentes en solución [55]. En 1995 Ho determinó que la velocidad de segundo orden puede depender de la cantidad de ion metálico divalente presente en la disolución y la cantidad de ion metálico divalente adsorbido sobre el material, es decir, que la expresión de velocidad permite describir las fuerzas de valencia a través del intercambio de electrones entre el adsorbente y adsorbato, también llamado fenómeno de quimisorción. A esta ecuación la llamó ecuación de *pseudo*-segundo orden (Tabla 1.2) [56,57].

Las isothermas de adsorción son curvas que describen el cambio de la cantidad adsorbida dependiendo de la concentración de equilibrio, algunos modelos de isothermas relacionan las propiedades superficiales de los adsorbentes y la afinidad con el adsorbato. La isoterma de adsorción de Langmuir describe cuantitativamente la formación de la monocapa del adsorbato en la superficie del material que contiene un número finito de sitios localizados [58]. La isoterma de Freundlich es una ecuación empírica que asume que el proceso de adsorción se lleva a cabo sobre una superficie heterogénea a través de un mecanismo de adsorción multicapa, donde la capacidad de adsorción está relacionada con la concentración del adsorbato en el equilibrio [59]. La ecuación combinada de Langmuir-Freundlich es utilizada para predecir el sistema de adsorción heterogéneo y superar el inconveniente asociado con el modelo de Freundlich del aumento continuo en la cantidad adsorbida con el incremento de la concentración [60]. En la Tabla 1.2 se muestran las ecuaciones de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich.

La mayoría de las investigaciones en el campo de la adsorción se enfocan en la eliminación efectiva de un solo componente. Sin embargo, sabemos que las aguas residuales contienen muchos tipos de contaminantes que interfieren y compiten

entre ellos en el proceso de adsorción. Por lo tanto, las isothermas competitivas intentan expresar relaciones entre la cantidad adsorbida de un componente y las concentraciones de todos los demás componentes, ya sea en solución o adsorbidos. Para ello, se han propuesto modelos multicomponente que permiten explicar el equilibrio y la competencia de adsorción para cada sistema [61]. En la Tabla 1.2 se presenta el modelo de Langmuir extendido para el estudio de isothermas de adsorción multicomponente que será empleado en este trabajo de investigación.

Tabla 1.2 Ecuaciones para cinética e isothermas de adsorción [62,63].

Ecuación	Parámetros
<i>Pseudo</i> - primer orden $q_t = q_e - q_e e^{-kt}$	q_e (mmol g ⁻¹), capacidad de adsorción en el equilibrio k (min ⁻¹), constante de velocidad t (min), tiempo
<i>Pseudo</i> - segundo orden $q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt}$	q_e (mmol g ⁻¹), capacidad de adsorción en el equilibrio k (g mmol ⁻¹ min ⁻¹), constante de velocidad t (min), tiempo
Modelo de Langmuir $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	q_m (mmol g ⁻¹), cantidad adsorbida en la monocapa K_L (L mmol ⁻¹), constante de Langmuir C_e (mmol L ⁻¹), concentración de equilibrio
Modelo de Freundlich $q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F (mmol g ⁻¹) (L mmol) ^{1/n} , constante de Freundlich C_e (mmol L ⁻¹), concentración de equilibrio
Modelo de Langmuir-Freundlich $q_e = \frac{q_m K_L C_e^{1/n}}{1 + K_L C_e^{1/n}}$	q_m (mmol g ⁻¹), cantidad adsorbida en la monocapa K_L (L mmol ⁻¹) ^{1/n} , constante de Langmuir C_e (mmol L ⁻¹), concentración de equilibrio
Modelo de Langmuir Extendido $q_{e,i} = \frac{q_{m,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} C_{e,j}}$	$q_{m,i}$ (mmol g ⁻¹), cantidad adsorbida en la monocapa $K_{L,i}$ (L mmol ⁻¹), constante de Langmuir del fármaco i $K_{L,j}$ (L mmol ⁻¹), constante de Langmuir del fármaco j $C_{e,i}$ (mmol L ⁻¹), concentración de equilibrio no adsorbida en la mezcla del fármaco i $C_{e,j}$ (mmol L ⁻¹), concentración de equilibrio no adsorbida en la mezcla del fármaco j

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología experimental de la caracterización del residuo de jamaica, obtención y caracterización de carbones activados, así como de los experimentos cinéticos y de equilibrio de adsorción.

2.1. Determinación de humedad.

El residuo agro-industrial de jamaica está húmedo cuando es recolectado y para su almacenamiento fue secado al sol. Se determinó la humedad en 6 muestras de un lote de material tamizado con un tamaño de partícula 1.68 mm (malla 12). Se pesaron 2 gramos de muestra sin tamizar y se colocaron en un crisol de porcelana que se mantuvo a 70 °C el tiempo necesario para obtener la pérdida de masa debido a la evaporación total del agua. El crisol con la muestra se pesó cada hora hasta obtener un peso constante. El contenido de humedad se calculó por diferencia de peso entre la muestra inicial y la muestra seca. El resultado se expresa en porcentaje en peso.

$$\%Humedad = \frac{\text{Peso de humedad perdida}}{\text{Peso inicial de la muestra}} \times 100 \quad (1)$$

2.2. Determinación de ceniza.

Un crisol de porcelana se secó en el horno a 550 °C durante dos horas, se enfrió en un desecador y se determinó el peso del crisol vacío. Se pesaron 2 gramos de muestra sin tamizar y se colocaron en el crisol. La muestra se calcinó en el crisol a 550 °C por dos horas, se dejó enfriar en un desecador y se pesó. Por diferencia de peso entre el crisol vacío y con el material después de calcinar, se calculó el contenido de cenizas.

$$\%Ceniza = \frac{\text{Peso de la ceniza}}{\text{Peso de la muestra}} \times 100 \quad (2)$$

2.3. Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis se realizó en el instrumento TGA Q500 (TA Instruments). La charola de platino se calentó al rojo vivo con gas butano para eliminar impurezas. Se colocaron

12.8 mg de la jamaica tamizada en la charola. La muestra se llevó hasta 950 °C en 90 minutos en un ambiente inerte de nitrógeno. El TGA mide la pérdida de masa de una muestra mientras se calienta en una atmósfera definida. Por esta técnica puede determinarse el porcentaje de pérdida de peso por deshidratación y descomposición a medida que aumenta la temperatura.

2.4. Análisis de Fluorescencia de Rayos X (XRF) y análisis elemental.

Con un molino (Moulimex) y un mortero con pistilo se obtuvieron 5 gramos de materia prima tamizada a un tamaño de partícula 0.074 mm (malla 200), necesarios para el análisis XRF y TGA.

Los análisis cuantitativos se realizaron con el método QUANT-EXPRESS (Parámetros Fundamentales) en el rango de sodio (Na) a Uranio (U) en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos-X de longitud de onda dispersiva de 1 KW marca BRUKER modelo S8 TIGER, con un detector de centelleo (elementos pesados) y flujo (elementos livianos), un tubo de rodio (Rh) como fuente de rayos X, goniómetro de alta precisión para ángulos theta y 2 theta. Algunas pastillas se prepararon con cera (10% en peso) y otras solo polvo de jamaica, por compresión.

El análisis elemental del residuo agro-industrial de jamaica se realizó en un analizador elemental de la marca Thermo Scientific modelo Flash 2000, a una temperatura de 950 °C. El análisis se realizó por triplicado y el contenido de oxígeno se obtuvo por diferencia.

2.5. Determinación de celulosa y lignina por espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR).

En un instrumento Bruker MPA con detector DTGS (833-2500 nm) se obtuvieron 15 espectros NIR (cercano infrarrojo) de la flor de jamaica tamizada en malla 100 y se transformaron de transmitancia a absorbancia con ayuda del software The Unscrambler versión 10.4.

Se aplicó la primera derivada y el método variable normal estándar como pretratamiento de los datos para aumentar la calidad del modelo de regresión de

mínimos cuadrados parciales (PLS) [64]. La derivación es un método de corrección de línea base para eliminar el ruido [65]. El método variable normal estándar (SNV) realiza una normalización de los espectros que consiste en restar cada espectro con la media y dividirlo entre la desviación estándar, para hacer que todos los espectros sean comparables en términos de intensidades o nivel de absorbancia [66]. Después del pretratamiento se aplicó el modelo $y_{nj} = \sum_{i=0}^k \beta_i x_{ni} + \varepsilon_{nj}$ a los datos en la región correspondiente: celulosa 1700-2300 nm y lignina 1400-2300 nm. Se aplicó el método PLS usando el contenido de celulosa obtenido por vía húmeda, para este trabajo se emplearon los datos reportados por Lavanya y colaboradores [67]. Finalmente, el contenido de celulosa y lignina se determinó con los coeficientes obtenidos por PLS. Las ecuaciones utilizadas para el análisis de regresión se muestran en la Tabla 2.1. El modelo original utiliza reflectancia, entonces las ecuaciones en términos de transmitancia se adaptaron a absorbancia.

Tabla 2.1 Ecuaciones usadas en análisis de regresión NIR [68].

A = -Log T

$$Y_i = \beta_0 - \beta_1 \log T_1 - \beta_2 \log T_2 - \dots$$

Primera derivada

$$Y_i = \beta_0 - \beta_1 [\log T_2 + \log T_1] - \beta_2 [\log T_4 + \log T_3] - \dots$$

Segunda derivada

$$Y_i = \beta_0 - \beta_1 [2 \log T_2 + \log T_1 + \log T_3] - \beta_2 [2 \log T_5 + \log T_4 + \log T_6] - \dots$$

Modelo PLS

$$y_{nj} = \sum \beta_i x_{ni} + \varepsilon_{nj}$$

Donde

A = Absorbancia

Y_i = % composición

T_j = Transmitancia a la longitud de onda j

β_k = Coeficiente de regresión para el término k.

2.6. Análisis de espectroscopía infrarroja (FTIR).

Para el análisis por FTIR se prepararon pastillas con 100 mg de KBr y con diferente cantidad de muestra (0.1 - 1 mg) tamizada en malla 200 y 100. La mezcla se homogenizó en un mortero añadiendo 100 μ L de tetracloruro de carbono. Para formar la pastilla se utilizó una prensa con 8 toneladas, manteniendo la compresión por 3 minutos. Las pastillas se calentaron en la estufa a 110 °C para evaporar el disolvente. El análisis se realizó en el instrumento NICOLET 6700 (Thermo Scientific), haciendo pasar el láser 3 veces en distintos puntos de la pastilla, en un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.7. Preparación de carbón activado con activación física.

Una cantidad de 23 g de material precursor con un tamaño de partícula 1.86 mm (malla 12) se colocó en una nave de porcelana dentro de un tubo de cuarzo en el horno tubular (Horno GSL-1100X) con el siguiente programa de carbonización: de 25 a 70 °C aumentando 8 °C/min y manteniendo por una hora a 70°C; de 70 a 800 °C aumentando 5 °C/min y manteniendo la temperatura final por 120 min. Se prepararon lotes con diferente temperatura final, a 800 y 1000 °C. El proceso fue escalado en un horno rotatorio OTF-1200X-4-R-II (MARCA) para obtener una mayor cantidad de carbón, logrando carbonizar hasta 200 g de material precursor por lote. Se utilizó el programa de carbonización ya descrito y una temperatura máxima de 800 °C.

2.8. Preparación de carbón activado químicamente.

El precursor se activó químicamente con ácido fosfórico al 50%, previamente a la carbonización. Se emplearon dos metodologías para realizar la impregnación (Figura 2.1), una de ellas fue por inmersión del material en la disolución de activante, en una relación masa/volumen de 0.01 g mL^{-1} y con agitación magnética durante una hora. La disolución se decantó y el material se puso a secar al sol por 4 horas sobre papel filtro antes de la carbonización. El otro método empleado fue asperjando el material con la disolución de activante en una relación masa/volumen de 2 g mL^{-1} y dejando impregnar en un recipiente cerrado durante una hora (Figura 2.1 b). Se

emplearon los siguientes activantes químicos: 50% H_3PO_4 , orina y NaOH 5N. La carbonización se realizó como se describe en la sección de activación física.

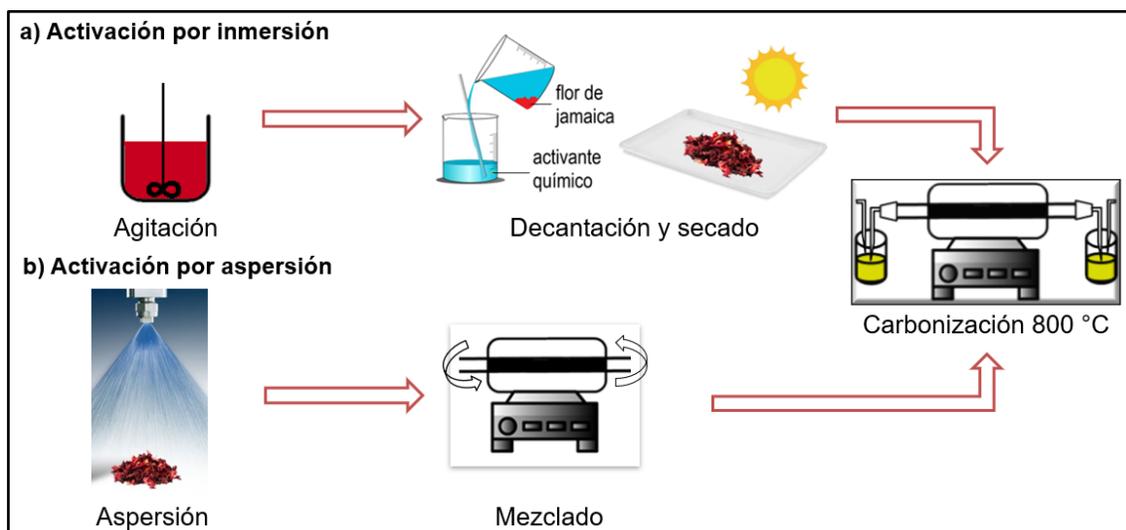


Figura 2.1 Métodos de activación empleados en la obtención de materiales carbonáceos con distinta química superficial.

2.9. Punto de carga cero de los carbones activados.

Se pesó 0.1 g de muestra previamente seca a 110 °C durante 24 h y tamizada en malla 100. Se prepararon las siguientes soluciones: nitrato de potasio 0.022 M (electrolito), hidróxido de sodio 1M y ácido nítrico 0.5 M (titulante).

En una celda de vidrio se adicionaron 45 mL de nitrato de potasio y 300 μL de hidróxido de sodio, esta mezcla constituye el blanco del experimento. Sobre la celda se puso una tapa de teflón con 2 orificios; en uno se colocó una manguera con un flujo de nitrógeno y en el otro se colocó el electrodo. Finalmente, el blanco se tituló con la solución de ácido nítrico manteniendo agitación magnética en todo momento.

En otra celda se colocó la muestra de carbón con las soluciones de nitrato de potasio e hidróxido de sodio en las cantidades empleadas en el blanco. Se agitó por 4 horas haciendo pasar un flujo de nitrógeno por 1 hora con la celda completamente tapada. Finalmente, la disolución se tituló igual que el blanco. Las muestras se titularon a 21°C usando el titulador automático 809 Titrando (Metrohm) con un método de titulación automático a punto de equivalencia (Anexo B1) [69].

La determinación del punto de carga cero se obtuvo por el método de titulación potenciométrica al graficar el pH de equilibrio contra el volumen de HNO₃ gastado obteniendo diferentes curvas de titulación para cada adsorbente en suspensión y el blanco de titulación. El pH_{pzc} se identifica como el pH donde converge la curva de blanco y la titulación del material [26].

2.10. Grupos funcionales en los adsorbentes carbonáceos.

Para la determinación de los grupos funcionales de los adsorbentes carbonáceos se usó un titulador automático Metrohm 809 Titrando con un programa que se muestra en el Anexo B2.

La calibración del equipo se realizó con soluciones búfer de pH 2, 4, 7 y 10. El blanco se preparó con 50 mL de una disolución de NaCl 0.1 M y 1 mL de HCl 0.1 M dentro de una celda de vidrio con tapa con 3 perforaciones y agitación magnética. En las aberturas de la tapa se introdujeron: el electrodo, la línea del titulador que dosificó el NaOH 0.01 M para el ajuste del pH y la línea con flujo de nitrógeno, con el objetivo de eliminar el dióxido de carbono presente en la solución y establecer el equilibrio entre el carbón y el medio [70].

Para el análisis, la muestra fue pulverizada y tamizada entre la malla 60 y 100. Posteriormente, se lavó para retirar todos los finos generados en el proceso de molienda cualquier contaminación remanente y finalmente se secó. Después, se pesó 100 mg de carbón y se introdujo en la celda de vidrio junto con 50 mL de la disolución de NaCl 0.1 M, 1 mL de HCl 0.1 M y agitación magnética. La mezcla se tituló a punto final de pH 11 con dosificación automática de NaOH 0.01 M a una velocidad de dosificación 0.5 mL/min y con flujo de nitrógeno. El software del instrumento registró el volumen de titulante y el pH alcanzado en cada adición.

La cantidad de protones intercambiados por gramo de carbón (Q) para cada punto de equilibrio se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Q \left(\frac{mmol}{g} \right) = \frac{-V(ml) * C_{NaOH}(M)}{m_{carbón}(g)} \quad (3)$$

donde V es el volumen de NaOH consumido por el carbón para cada punto de la gráfica, C es la concentración molar del NaOH (determinada en la titulación del blanco) y m es la masa del carbón utilizada.

Con los datos de pH y Q se graficó la distribución de grupos funcionales utilizando una hoja de cálculo (Anexo C1).

2.11. Superficie específica de los carbones activados.

La caracterización textural de los materiales se realizó mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K en un analizador de superficie Quantachrome-Autosorb 1. Se desgasificaron 200 mg de carbón tamizado en el intervalo de tamaño de partícula de 1.18 a 1.4 mm a 300 °C durante 8 horas. La superficie específica (S_{BET}) se calculó por la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller en el intervalo de validez de presión relativa de 0.05 a 0.3 [71].

$$\frac{p/p^0}{q(1 - p/p^0)} = \frac{1}{q_m C} + \frac{C - 1}{q_m C} (p/p^0) \quad (4)$$

donde q es la cantidad específica adsorbida a la presión relativa p/p^0 y q_m es la capacidad de la monocapa específica. La constante C, está relacionada con la energía de adsorción en la primera capa adsorbida y, en consecuencia, su valor es un indicativo de la magnitud de las interacciones adsorbente/adsorbato.

La superficie de microporo se calculó con la ecuación de Dubinin-Radushkevich (S_{DR}) en el intervalo de 0.005 a 0.1 de presión relativa [72]:

$$V = V_0 e^{[-(A/E)^N]} \quad (5)$$

donde A es la energía libre de adsorción o potencial de adsorción de Polanyi:

$$A = -RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (6)$$

N es el parámetro de Dubinin-Asthakov y E es el potencial de adsorción requerido para el trabajo isotérmico:

$$E = RT \ln \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad (7)$$

2.12. Cinética y equilibrio de adsorción de fármacos sobre carbón activado.

Las curvas cinéticas de adsorción se obtuvieron poniendo en contacto 1 g del adsorbente (C800, CA y CB) con 100 mL de disolución de fármaco con una concentración 0.5 mM durante 24 horas. Se tomaron muestras de 0.4 mL a las 0, 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 y 24 horas. Los sistemas se mantuvieron en agitación durante todo el experimento en un agitador horizontal a 180 oscilaciones min^{-1} . Las alícuotas se hicieron pasar a través de filtros con membranas de nylon (poros de 0.2 μm , Agilent Technologies®)

Se obtuvieron las isotermas de adsorción de los fármacos en tres materiales, individualmente y en mezclas multi-componente. Se utilizó 0.1 g de adsorbente en 10 ml de disolución, con una concentración inicial de 0.05 a 2.0 mM para el cloranfenicol, diclofenaco y paracetamol, para el caso de la eritromicina la concentración máxima fue de 0.5 mM, por su límite de solubilidad. La adsorción se midió después de un tiempo de equilibrio de 24 horas a una temperatura de 25 °C.

Los fármacos utilizados en los experimentos de adsorción multicomponente estuvieron en concentraciones equimolares para tener el mismo número de moléculas compitiendo por los sitios activos de adsorción.

En los resultados se muestra la adsorción de los compuestos estudiados en diferentes muestras de carbón y la concentración del fármaco utilizado.

2.13 Determinación de la concentración de equilibrio de los fármacos por HPLC.

La concentración de los fármacos se determinó por LC-DAD utilizando un cromatógrafo Agilent con detector de arreglo de diodos, con las siguientes condiciones cromatográficas: el análisis se realizó a 298 K y el volumen de inyección para cloranfenicol, diclofenaco y paracetamol fue de 5 μL y 25 μL para la eritromicina, con inyección de agua cada 10 muestras. Se utilizó una columna Agilent Zorbax Eclipse XDB (2.1 x 150 mm) con fase estacionaria (FE) C18 (5 μm). La fase móvil (FM) fue buffer (A) y acetonitrilo (B) a una velocidad de flujo de 0.3 mL min^{-1} . La disolución buffer se preparó disolviendo 0.9073 g de fosfato de potasio

monobásico en 100 ml de agua y 0.8936 g de fosfato de sodio dibásico anhidro en 50 ml de agua. Se midieron 31.3 ml de fosfato de sodio dibásico anhidro y se aforaron a 100 ml con la solución de fosfato de potasio monobásico. El pH del buffer fue de 6.8. La composición de la FM para separar el cloranfenicol, diclofenaco y paracetamol fue de 5% de B en el tiempo 0 y de 55% de B en 8 minutos. La eritromicina se separó en un régimen isocrático con 60% de acetonitrilo. La detección se realizó a 192, 200, 210, 243 y 275 nm. Finalmente, se determinó la concentración a la longitud de onda de máxima absorbancia de cada fármaco.

Se construyeron curvas de calibración del cloranfenicol, diclofenaco, eritromicina y paracetamol en disolución acuosa a pH 5.5. Primero se preparó una disolución de cada fármaco a 0.5 mM y a partir de esta se obtuvieron disoluciones a 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 mM de concentración.

Para evaluar los ajustes de la tesis se utilizó R^2 que también se conoce como coeficiente de determinación (COD), es una medida estadística para calificar la regresión lineal. El software lo describe como un porcentaje de la variación de la variable de respuesta que se explica por la línea de regresión ajustada, por ejemplo, el valor R^2 sugiere que el modelo explica aproximadamente más del 89% de la variabilidad en la variable de respuesta. El algoritmo que el software OriginPro 9.5 utiliza es el siguiente:

$$R^2 = \frac{\text{Variación explicada}}{\text{Variación total}} = \frac{TSS - RSS}{TSS} = 1 - \frac{RSS}{TSS} \quad (8)$$

donde TSS es la suma total del cuadrado y RSS es la suma residual del cuadrado.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización del residuo agro-industrial de jamaica y los materiales carbonáceos obtenidos. Además, los resultados de los experimentos cinéticos e isotermas de adsorción de sistemas mono y multi-componente.

3.1. Caracterización del residuo agro-industrial de flor de jamaica.

3.1.1. Determinación de humedad y cenizas.

Morton reportó que el contenido de humedad en cálices frescas es de 9.2%. En la Tabla 3.1 se muestran los datos para la determinación de humedad, con un contenido promedio de 6.8%.

Tabla 3.1 Datos para el cálculo de humedad del residuo de jamaica.

Crisol con muestra húmeda (g)	Crisol con muestra seca (g)	Pérdida de peso (g)	Porcentaje de humedad (%)
22.59	22.46	0.14	6.8
22.59	22.46	0.14	6.9
22.59	22.46	0.14	6.9
21.24	21.11	0.13	6.6
21.24	21.10	0.13	6.7
21.24	21.10	0.14	6.8
Promedio			6.8
Desviación estándar			0.45

La cantidad de sólidos inorgánicos presentes después de la calcinación de la flor de jamaica fue de 6.7% en promedio. En la Tabla 3.2 se muestra el porcentaje de ceniza, muy similar a lo reportado por Morton quien encontró que el contenido en los cálices de jamaica fresca era de 6.9% [73]. Esto indica que la extracción que se hace a la flor para obtener los productos en la planta procesadora no altera las propiedades de este residuo agro-industrial.

Tabla 3.2 Datos y cálculo de cenizas en el material de jamaica.

Crisol con muestra antes de calcinar (g)	Crisol sin muestra después de calcinar (g)	Peso de ceniza (g)	Porcentaje de ceniza (%)	Promedio (%)	Desviación estándar
46.05	45.92	0.13	6.72	6.7	7.07 x 10 ⁻³
46.00	45.87	0.14	6.73		

3.1.2. Análisis de Fluorescencia de Rayos X (XRF) y análisis elemental.

La técnica de Fluorescencia de Rayos X se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. La radiación incide sobre la muestra excitando los átomos, que emiten la radiación característica denominada fluorescencia de rayos X. La Figura 3.1 muestra un espectro de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva.

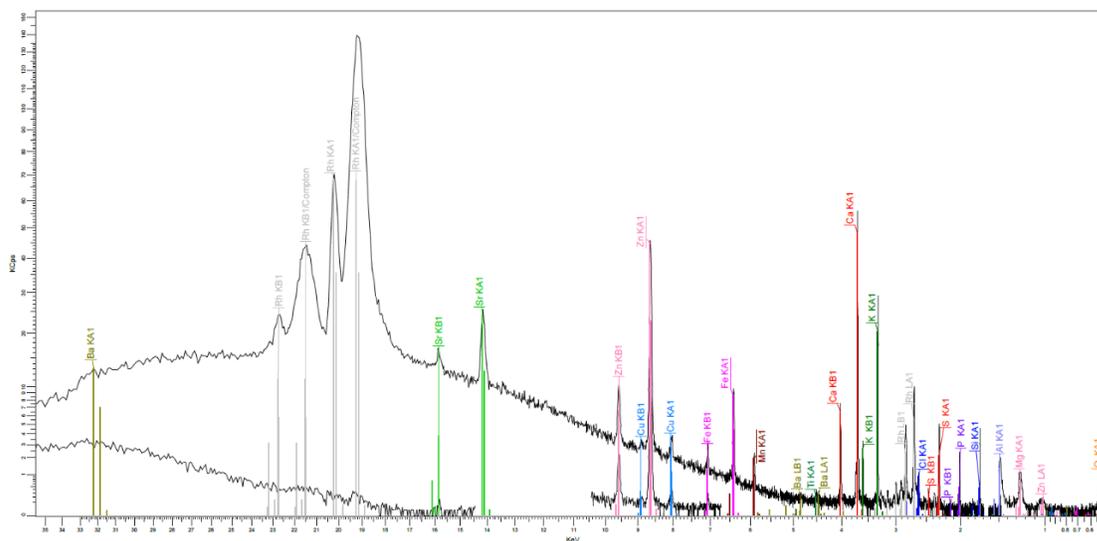


Figura 3.1 Líneas de fluorescencia de rayos X detectadas en el residuo agro-industrial de flor de jamaica (línea color negro) y picos correspondientes a fichas de referencia de los elementos presentes en la flor de jamaica.

En la Tabla 3.3 se muestran el porcentaje de los elementos detectados en la muestra, donde el 98% corresponde a elementos ligeros (C₂ e H₂). El elemento inorgánico mayoritario es el calcio, comúnmente presente en materiales de origen vegetal [74].

La concentración de los elementos detectados en la muestra es congruente con el porcentaje de ceniza, pues la jamaica tiene pocos elementos inorgánicos no volátiles.

Tabla 3.3 Resultados de Fluorescencia de rayos X (elementos mayoritarios).

Elemento	Concentración (ppm)	Elementos	Concentración (%)
S	888 ± 73	Elementos ligeros	98 %
Mg	839 ± 62	Ca	0.95 ± 0.1
P	818 ± 87	K	0.51 ± 0.03
Zn	433 ± 29	Si	0.24 ± 0.01
Fe	284 ± 27		
Sr	60.3 ± 8		

El análisis elemental se realizó para determinar el contenido de los elementos C, H, N y S en el residuo agro-industrial de jamaica (Tabla 3.4). El contenido total presente en la muestra permitió conocer la composición química de los materiales que pueden obtenerse en la carbonización de los materiales.

Tabla 3.4 Porcentaje de elementos contenidos en la jamaica obtenidos del análisis elemental por combustión.

Corrida	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]
1	40.93	5.37	1.25	0.09	52.36
2	40.77	5.36	1.24	0.08	52.55
3	40.67	5.35	1.23	0.09	52.66
Promedio	40.79	5.36	1.24	0.09	52.52

3.1.3. Espectroscopía infrarroja (FTIR) de la materia prima.

La Figura 3.2 muestra los espectros en la región infrarroja del residuo agro-industrial de jamaica, mostrando con una línea roja las bandas características de celulosa. La banda ancha centrada a 3440 cm^{-1} corresponde con el estiramiento O-H. En 2929 cm^{-1} se tiene el estiramiento simétrico del enlace C-H, a 2844 cm^{-1} la banda corresponde al estiramiento asimétrico del enlace C-H. En 1736 cm^{-1} se asigna la banda para el estiramiento C=O (cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres aromáticos). En 1642 cm^{-1} están presentes las bandas correspondientes al estiramiento del C=C de la cadena aromática solo para la lignina. Entre 1400 y 1300 cm^{-1} se tiene la flexión del O-H para fenoles y finalmente entre 1100 y 1000 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-O, presente tanto en celulosa como en lignina.

En la Tabla 3.5 se identifican las bandas características de la celulosa y la lignina y se comparan con la jamaica ya que se trata de un material lignocelulósico.

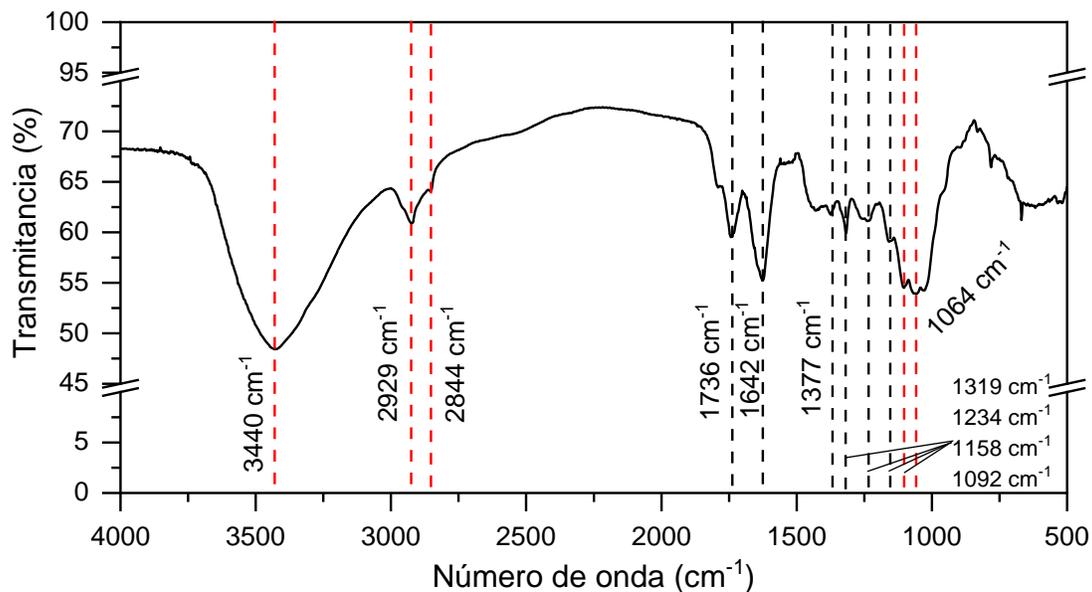


Figura 3.2 Espectro infrarrojo de *Hibiscus Sabdariffa L*, material proveniente del proceso de extracción de licor y extractos de jamaica.

Tabla 3.5 Bandas FTIR características de celulosa y lignina [75].

No. de onda, cm ⁻¹	Asignación	Celulosa	Lignina	<i>Hibiscus Sabdariffa L.</i>
3440	OH estiramiento	●	●	●
2929	CH estiramiento asimétrico	●	●	●
2844	CH estiramiento simétrico	●	●	●
1736	C=O estiramiento (Cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres aromáticos)		●	●
1642	C=C estiramiento (Aromático)		●	●
1377, 1319	OH flexión (Fenoles)		●	●
1234, 1158	CN estiramiento (Aminas)			●
1092, 1064	C-O estiramiento	●	●	●

3.1.4. Análisis termogravimétrico (TGA).

Se estudió la degradación de los componentes de la jamaica en atmósfera de nitrógeno, empleando 12.73 mg. La Figura 3.3 muestra las curvas DTG del material, donde se aprecian dos decrementos de peso importantes a 237°C y 328 °C. En la Tabla 3.6 se muestran las etapas de descomposición térmica de la jamaica, que coinciden con lo reportado para materiales ligno-celulósicos [76].

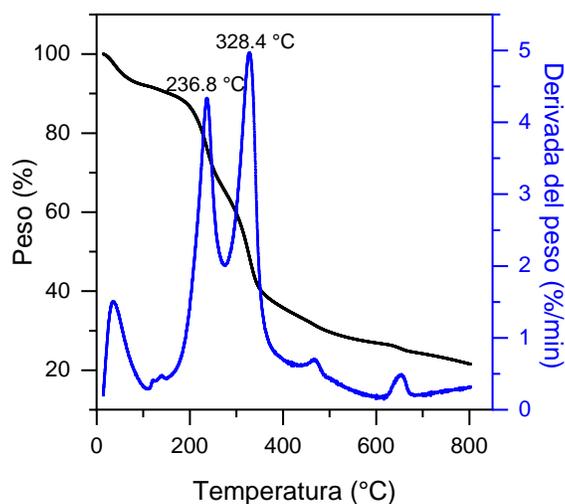


Figura 3.3 Análisis termogravimétrico obtenido de la flor de jamaica.

Tabla 3.6 Descomposición térmica del residuo agro-industrial de jamaica.

Zona	Intervalo de temperatura	% de pérdida de peso	Observación
I	<100 °C	8	Evolución de la humedad
II	237 °C	16	Descomposición de los extraíbles
III	326 °C	27	Descomposición de la hemicelulosa
IV	350-500 °C	19	Descomposición de celulosa y lignina
V	>500 °C	9	Descomposición de lignina

3.1.5. Determinación de celulosa y lignina por espectroscopía en la región infrarroja cercana (NIR).

Los modelos de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS) se construyeron con datos de análisis por vía húmeda reportados por Lavanya y col. [67] y espectros NIR del residuo agro-industrial de jamaica.. El contenido de celulosa y lignina encontrado para el lote de flor de jamaica fue de 46.5 ± 1.8 y 20.5 ± 0.3 , respectivamente. Los gráficos de los modelos de PLS para la celulosa y lignina se muestran en la Figura 3.4.

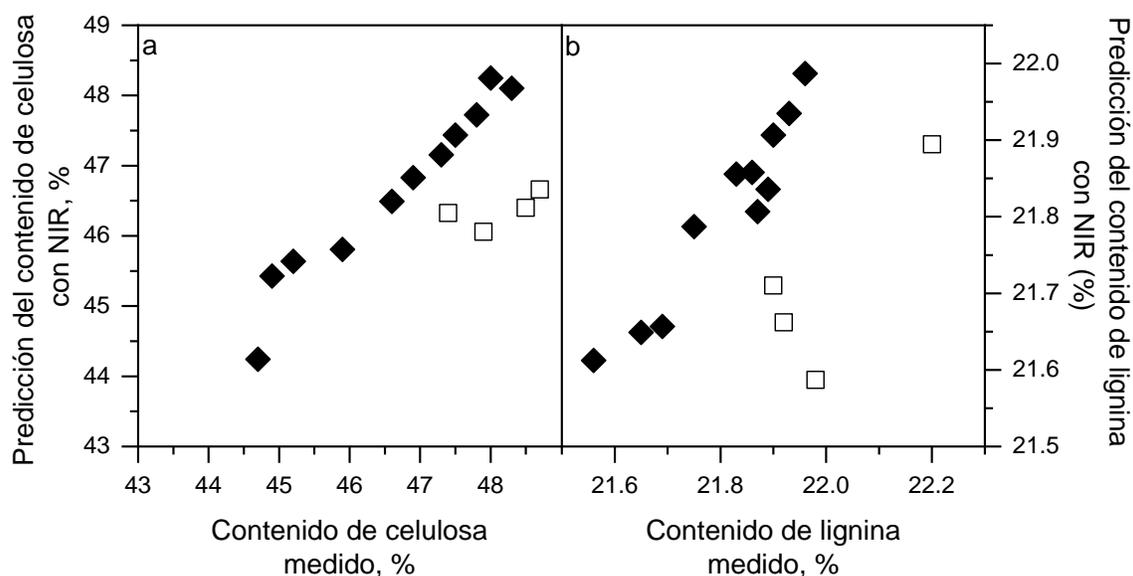


Figura 3.4 Correlación entre la composición química medida y predicha con espectros NIR en el rango espectral de 1700-2300 nm para **a** celulosa y 1400-2300 nm para **b** lignina. Los símbolos rellenos corresponden al conjunto de las muestras de calibración y los símbolos abiertos al conjunto de muestras de validación.

La calidad del ajuste de los modelos se puede medir de distintas maneras. En este caso, se utilizaron el coeficiente de determinación (R^2) y la raíz del error cuadrático medio (RMSE, por sus siglas en inglés) para determinar el número de factores óptimos para un mejor ajuste. Para la celulosa se utilizó solo un factor, obteniendo un valor de 0.949 en R^2 y de 0.276 en RMSE. Los datos de lignina se ajustaron con 2 factores, obteniendo valores de R^2 y RMSE de 0.917 y 0.035, respectivamente. El valor más bajo de RMSE indica el mejor ajuste en el modelo de calibración.

Los modelos permitirán comparar el contenido de lignina y celulosa de la materia prima entre diferentes lotes, evitando el análisis por vía húmeda que implica el uso de reactivos químicos y un procedimiento laborioso. Para la lignina, que se hizo el ajuste con un solo factor, se obtuvo un valor de R^2 de 0.763, que es bajo, sin embargo coincide con lo reportado por Kelley y Wessman donde obtuvieron valores de R^2 entre 0.78 – 0.85 [64,68].

3.2. Carbones activados.

En este trabajo se obtuvieron carbones activados físicamente y con activación química empleando ácido fosfórico y orina. Se usaron dos hornos con diferente capacidad, con el objetivo de estudiar la escalabilidad del proceso de activación y carbonización y obtener una mayor cantidad de carbón con las mismas características químicas y texturales. (Figura 3.5).

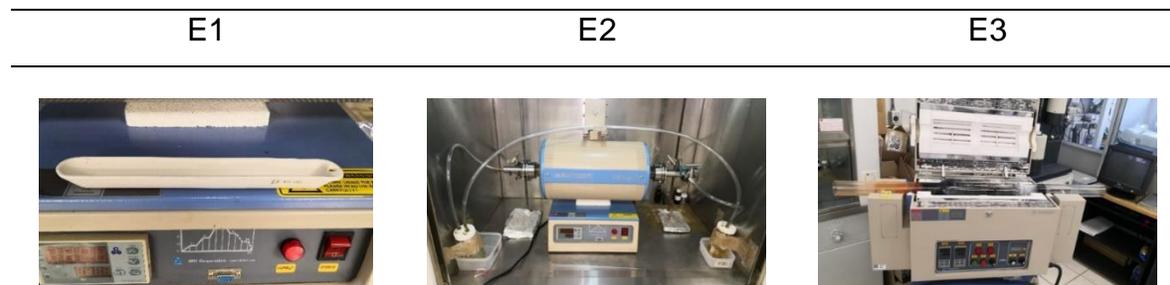


Figura 3.5 Hornos utilizados para el escalamiento del proceso de activación y carbonización usando las condiciones descritas en la Tabla 3.7.

En la Tabla 3.7 se muestran las condiciones empleadas y el rendimiento en cada caso.

Tabla 3.7. Condiciones empleadas y rendimientos de las distintas carbonizaciones.

Carbón activado	Activante químico	Métodos de impregnación	Temperatura de carbonización, °C	% Rendimiento en diferentes escalas
C800	-	-	800	E1= 23 E2= 23 E3= 24
C1000	-	-	1000	E1= 22
CAB	50% H ₃ PO ₄ NaOH 5 N	Inmersión (10 ml g ⁻¹)	800	E1= 24
CA	50% H ₃ PO ₄	Inmersión (10 ml g ⁻¹) Aspersión (0.5 ml g ⁻¹)	800 800	E1= 26 E2= 45 E3= 43
CB	Orina	Inmersión (10 ml g ⁻¹)	800	E1= 17 E2= 33 E3= 23

E1= Escala 1, carbonización en nave de alúmina y horno tubular, usando 20 g de residuo agro-industrial

E2= Escala 2, carbonización en tubo empacado y horno tubular, usando 50 g de residuo agro-industrial

E3= Escala 3, Carbonización en tubo empacado y horno rotatorio, usando 200 g de residuo agro-industrial

La escala 1 corresponde a la carbonización para 20 g de residuo agro-industrial en una nave de alúmina en horno tubular. El proceso de carbonización física y el carbón activado con orina produjeron los materiales esperados. El carbón activado con ácido fosfórico por inmersión quedó pegado a la nave de alúmina. Los carbones obtenidos en E1 se caracterizaron y a partir de los parámetros químicos y texturales se eligieron 3 para realizar el escalamiento. Los materiales elegidos fueron el carbón prístino C800, CB Y CA. C1000 y CAB se descartaron debido a que requieren un mayor consumo energético y de reactivos químicos, respectivamente.

Antes de pasar al horno rotatorio, que es la mayor escala que se puede alcanzar en el laboratorio, se realizó un escalamiento intermedio (E2) en el horno tubular empacando el tubo de cuarzo con 50 g de precursor. Las condiciones empleadas para C800, CA y CB se muestran en la Tabla 3.7. C800 y CB se carbonizaron sin problemas, pero la activación por inmersión del material en ácido fosfórico no pudo escalarse debido a que el material absorbe una gran cantidad de líquido, se hincha y se vuelve pastoso aún después de intentar secarlo al sol por 24 horas. Al final del

proceso se obtuvo un carbón húmedo y se decidió cambiar el método de impregnación. El nuevo método consistió en la aspersion del agente activante sobre el residuo agro-industrial en una relación de 0.5 ml g^{-1} ; se mezcló y se dejó en reposo por una hora en un recipiente cerrado para posteriormente empacar el tubo y carbonizar, con la ventaja de que no se generaron residuos del agente activante.

La escala 3 corresponde a la carbonización para 200 g de residuo agro-industrial empacado en horno rotatorio. La velocidad de rotación fue de 0.5 rpm. Los carbones C800 y C1000 no tuvieron diferencias significativas en el rendimiento de las 3 escalas. El rendimiento de CA y CB aumentó significativamente, en las escalas 2 y 3 como se muestra en la Tabla 3.7.

3.2.1. Isotermas de adsorción de nitrógeno.

La Figura 3.6 muestra las isotermas de adsorción de los carbones obtenidos en escala 1 y tamizados en malla 100. Las isotermas son del tipo Ib, según la clasificación IUPAC [71], dadas para sólidos microporosos que se encuentran en materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un intervalo que incluye microporos más anchos y posiblemente mesoporos estrechos ($<2.5 \text{ nm}$). El volumen adsorbido es alto para los carbones activados químicamente y bajo para los de activación física. En la Tabla 3.8 se muestran los parámetros texturales de los materiales. El material CAB, activado con ácido fosfórico e hidróxido de sodio desarrolló la mayor porosidad, debido a que durante la etapa de impregnación con ácido se produce la hidrólisis de los materiales lignocelulósicos y extraen parcialmente algunos componentes, la partícula se debilita y se hincha. El ácido ocupa un volumen que inhibe la contracción de la partícula durante el tratamiento térmico, dejando una cierta porosidad cuando el ácido es extraído por lavado después de la carbonización [40]. El carbón de la primera etapa, se impregnó nuevamente con NaOH 5 N, para eliminar las impurezas, incrementando el volumen de microporos y mesoporos.

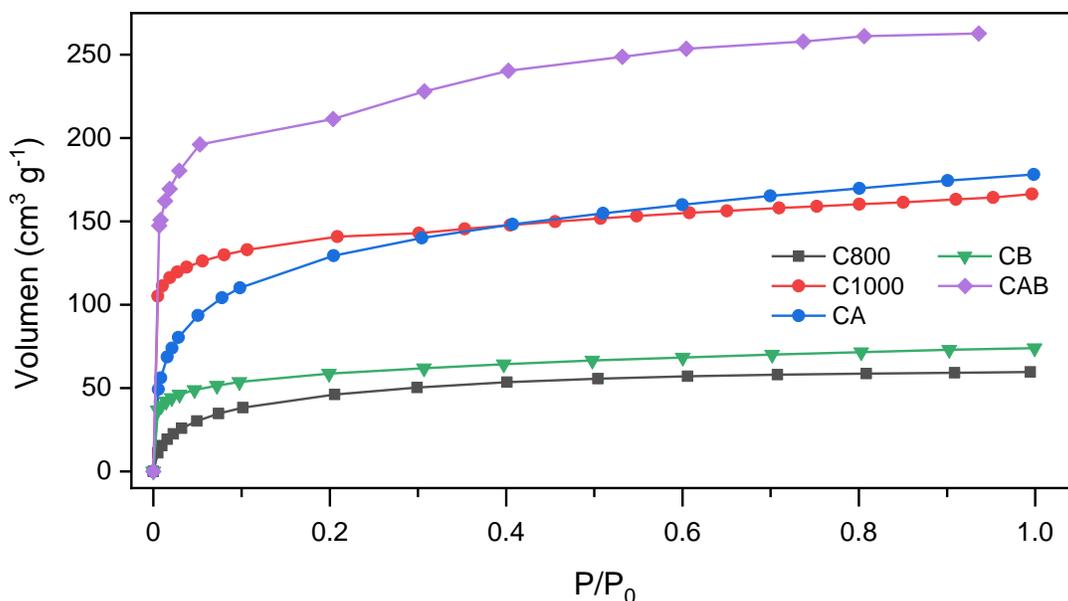


Figura 3.6 Isotermas de adsorción de nitrógeno de los 5 carbones obtenidos en escala 1.

Tabla 3.8 Propiedades texturales de los materiales obtenidos en escala 1.

Muestra	S_L, m^2 g^{-1}	S_{DR}, m^2 g^{-1}	S_{meso}, m^2 g^{-1}	V_{micro}, cm^3 g^{-1}	V_T, cm^3 g^{-1}	D_p, nm
C800	269	208	61	0.074	0.092	3.6
C1000	743	576	167	0.205	0.258	1.4
CA	779	538	241	0.19	0.276	2.9
CB	320	230	90	0.082	0.115	1.8
CAB	1146	930	216	0.331	0.407	1.9

S_L = Superficie específica calculada con la ecuación de Langmuir

S_{DR} = Superficie de microporo por la ecuación de Dubinin-Radushkevich

S_{meso} = Superficie de mesoporo

Los materiales obtenidos en la escala 1 sirvieron como prueba preliminar para desarrollar el método de activación (inmersión o aspersion) y determinar la relación masa / volumen del residuo de jamaica y activante, dado que la activación química de residuos jamaica no se encuentra reportada. El método de activación por inmersión no pudo escalarse pues el material absorbe una gran cantidad de la

solución activante y gran parte de la energía del tratamiento térmico se dedica a evaporar el ácido fosfórico.

Las isotermas de adsorción para las escalas 2 y 3 se muestran en la Figura 3.7. Los materiales C800 y CB muestran una isoterma tipo Ib. Las isotermas son tipo langmuiriano, en C800 se observa un salto característico de materiales con mesoporos estrechos. En CA se observa una isoterma tipo IVa, donde el lazo de histéresis se presenta en carbones con poros de un tamaño igual o mayor a 4 nm. Esto se confirma con la distribución por el modelo DFT en la Figura 3.8 del carbón CA (E2 Y E3), donde se observa la presencia de poros de un tamaño cercano a 4 nm.

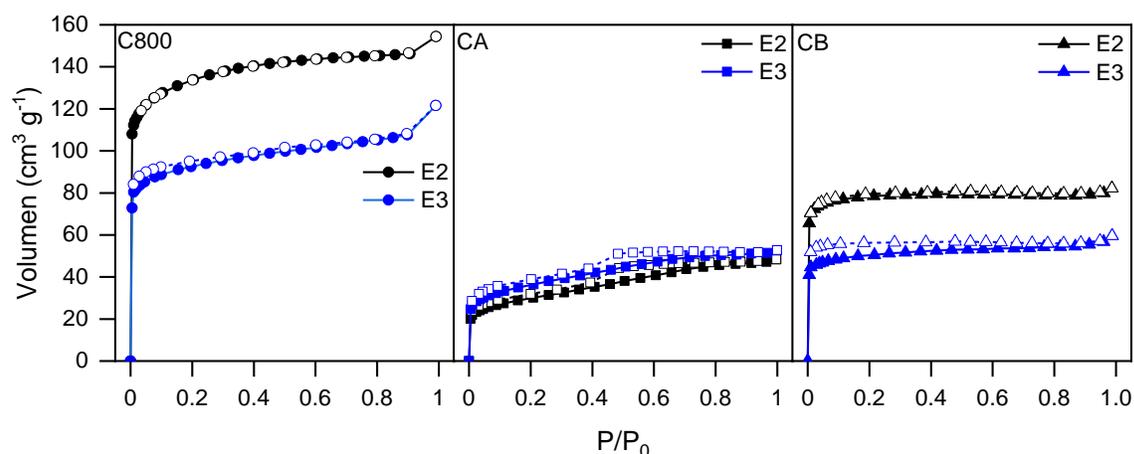


Figura 3.7 Isotermas de adsorción de nitrógeno de los carbones C800, CA y CB obtenidos en distintos hornos, en las condiciones de la escala 2 y escala 3.

En la Tabla 3.9 se presentan las propiedades texturales de los materiales obtenidos en las escalas 2 y 3, en ambos casos se utilizó la aspersión para impregnar. Las diferencias en los parámetros texturales se deben al activante, al diseño y capacidad del horno (capacidad de transferencia de calor, cantidad de masa carbonizada). Se observó que C800 tiene una superficie mayor que los carbones activados químicamente, esto se debe probablemente a que la energía calorífica se aprovecha para la evolución de los volátiles y desarrollo de porosidad, mientras que en el material impregnado, parte del calor se emplea para la evaporación del propio activante debido a que en la escala 3 se utilizó la misma rampa de temperatura que

en la escala 1 y 2 y se necesita una mayor cantidad de tiempo porque la cantidad de masa es cinco veces mayor.

Tabla 3.9 Propiedades texturales de los materiales obtenidos, el volumen y superficie de microporo fue obtenido por el método t.

Muestra	S_{BET} , $m^2 g^{-1}$	S_{DR} , $m^2 g^{-1}$	S_{meso} , $m^2 g^{-1}$	V_{micro} , $cm^3 g^{-1}$	V_T , $cm^3 g^{-1}$	D_P , nm
C800 ^{E2}	501	568	145	0.202	0.238	1.2
C800 ^{E3}	353	399	74	0.142	0.188	1.0
CA ^{E2}	105	121	92	0.043	0.075	1.7
CA ^{E3}	127	150	82	0.053	0.082	1.7
CB ^{E2}	309	345	241	0.123	0.127	1.3
CB ^{E3}	194	218	28	0.078	0.092	1.3

La distribución de tamaño de poro (Figura 3.8) se determinó por la teoría funcional de densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Este modelo proporciona un tratamiento microscópico de los fenómenos de adsorción en micro y mesoporos a nivel molecular.

De acuerdo con los resultados de la Figura 3.8, las distribuciones de tamaño de poro para los carbones C800 y CB es unimodal y bimodal para CA. Se observó que el tamaño de poro solo depende del tipo de activación, no cambió al utilizar diferente escala en la carbonización.

En general, los materiales son microporosos (0-2 nm) con mesoporos estrechos (2-6 nm) [71]. La distribución del tamaño de poro en C800 es más ancha, con mesoporos estrechos que hacen que la isoterma tenga un pequeño salto en el punto de presión relativa cercana a 1.

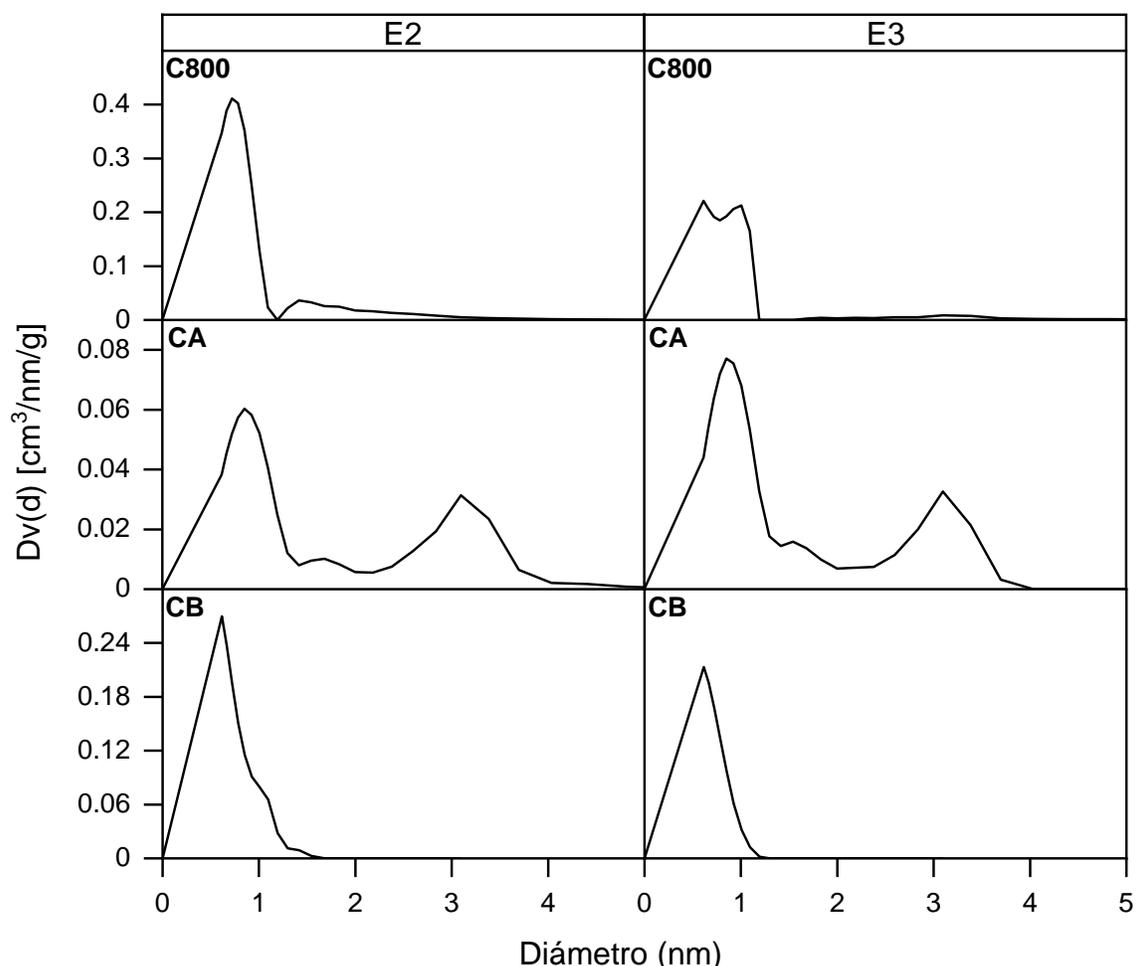


Figura 3.8 Distribución de tamaño de poro DFT de los carbones obtenidos en la escala 2 y escala 3.

3.2.2. Química superficial de los carbones activados.

Empleando el método potenciométrico, se determinaron los grupos funcionales y el punto de carga cero en los carbones activados preparados. En la figura 3.9 se muestra la distribución de grupos funcionales del carbón obtenido en nave de alúmina (escala 1) e impregnando el material por inmersión. Se pudo observar que los materiales activados químicamente presentaron una mayor variedad de grupos funcionales. Algunos grupos como ácidos fosfonosos ($-\text{PO}_2\text{H}_2$, $\text{pK}_a= 3 - 4.5$), fosfinas ($-\text{PR}_3$, $\text{pK}_a= 3 - 6.5$ y $8 - 9$) y ácidos fosfónicos ($-\text{PO}_3\text{H}_2$, $\text{pK}_a= 7-9$) se deben a las reacciones del material con el ácido, el fósforo se incorporó al carbón pues es un elemento muy reactivo [22].

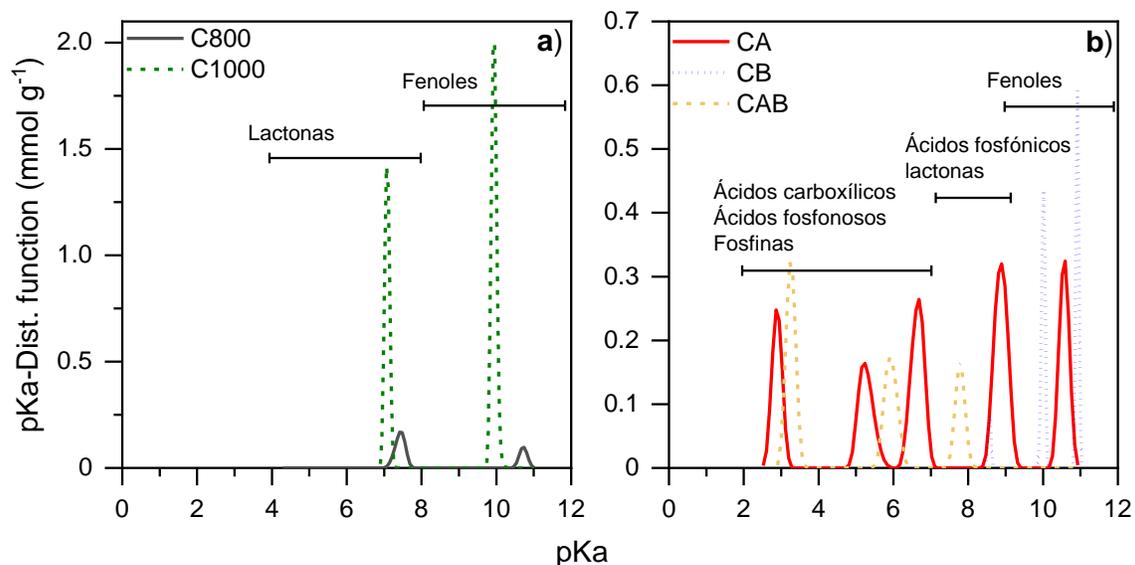


Figura 3.9 Distribución de grupos funcionales de los carbonos obtenidos mediante a) activación física y b) química, obtenidos en las condiciones de la escala 1 (Tabla 3.7).

La distribución de grupos funcionales de los carbonos obtenidos en horno rotatorio (escala 3) se muestran en la Figura 3.10. La cantidad de grupos funcionales que contienen fósforo disminuyó, pues el carbón se activó por aspersión con una cantidad de ácido mucho menor que en la activación por inmersión.

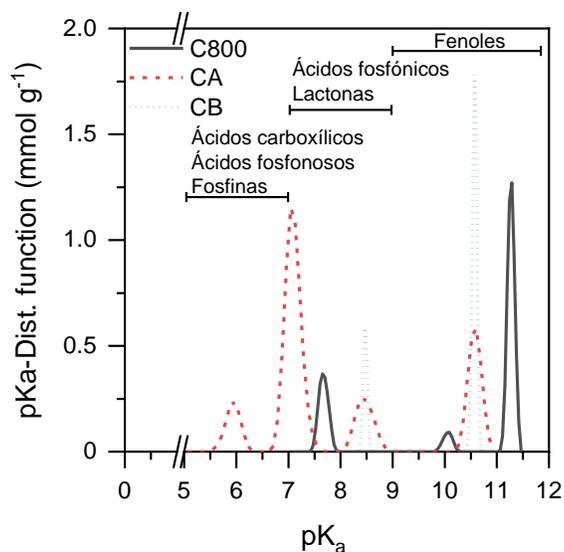


Figura 3.10 Distribución de grupos funcionales del carbón activado con ácido fosfórico (CA), orina (CB) y sin activante químico (C800) carbonizados a 800 °C en horno rotatorio.

En la Tabla 3.10 se muestra la concentración de grupos funcionales asignados de acuerdo al valor de pH para los carbones obtenidos en diferente escala [77].

El carbón obtenido con ácido fosfórico (CA), presentó el menor punto de carga cero y es similar en el carbón activado por inmersión (escala 1) y por aspersion (escala 3), en el que se utiliza una menor cantidad de ácido fosfórico. En general, los carbones que tienen un pH_{pzc} ácido tendrán una carga negativa sobre la superficie si el pH de la disolución es mayor que el pH_{pzc} del carbón. Los carbones con mayor pH_{pzc} tiene un mayor porcentaje de grupos tipo lactónicos y fenólicos.

Tabla 3.10 Punto de carga cero y grupos funcionales ($mmol\ g^{-1}$) determinados en muestras de carbón activado obtenido en diferentes escalas y métodos de activación.

Carbón	pH_{pzc}	a		b		c	
		pK_a 2-7	%	pK_a 7-9	%	pK_a 9-11	%
Escala 1							
C800	5.45					0.09	100
C1000	5.76					0.60	100
CA	2.51	0.29	52	0.15	28	0.11	20
CB	6.26			0.01	7	0.11	93
CAB	5.62	0.18	77	0.05	23		
Escala 3							
C800	5.6			0.09	26	0.25	74
CA	2.64	0.09	10	0.55	67	0.20	23
CB	6.01			0.06	24	0.21	76

a - Ácidos carboxílicos, ácidos fosfonosos, fosfinas

b - Ácidos fosfónicos, lactonas, amonio

c - Fenoles

3.2.3. Espectroscopía infrarroja de los carbones activados.

La Figura 3.11 muestra los espectros infrarrojos de los materiales obtenidos en horno tubular y nave de alúmina (escala 1) y en la Figura 3.12 los espectros de los carbones obtenidos en horno rotatorio (escala 3). Las bandas correspondientes a vibraciones de estiramiento O-H observadas a $3434 - 3440 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a grupos funcionales como ácidos carboxílicos, grupos con hidroxilos o fenoles. Se observaron claramente las bandas de los estiramientos C-H simétricos y asimétricos alrededor de 2925 cm^{-1} , característicos de grupos metilo y metileno, así como de grupos aromáticos. En 1735 cm^{-1} la banda pertenece a los estiramientos C=O y se atribuyen a la hidrólisis de ésteres de la lignina [75], estos grupos también se encuentran en ácidos carboxilos, lactonas y cetonas. En todos los espectros se presentaron bandas entre $1500 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes a estiramientos de C=C, algunas sobrelapadas en bandas muy intensas. Entre $1360 - 1480 \text{ cm}^{-1}$ se encuentra la flexión del enlace O-H de los fenoles y la flexión del C-H simétrico y asimétrico. En 1070 cm^{-1} y 1035 cm^{-1} las bandas corresponden a estiramientos C-O que en algunos materiales se presentan dentro de bandas anchas. Las bandas en 1203 cm^{-1} se deben a estiramientos de P-O-C en complejos de ésteres carbón-fosfato, debido a la activación con ácido fosfórico [75]. Entre $670 - 910 \text{ cm}^{-1}$ se encuentra la vibración de flexión fuera del plano del enlace C-H de compuestos aromáticos. La inserción en la Figura 3.11 muestra la deconvolución de las bandas de $1620 - 520 \text{ cm}^{-1}$, donde se encuentran señales características de grupos que contienen fósforo, tales como P-O-C a 1084 cm^{-1} o de P=O entre $1100 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ [78,79].

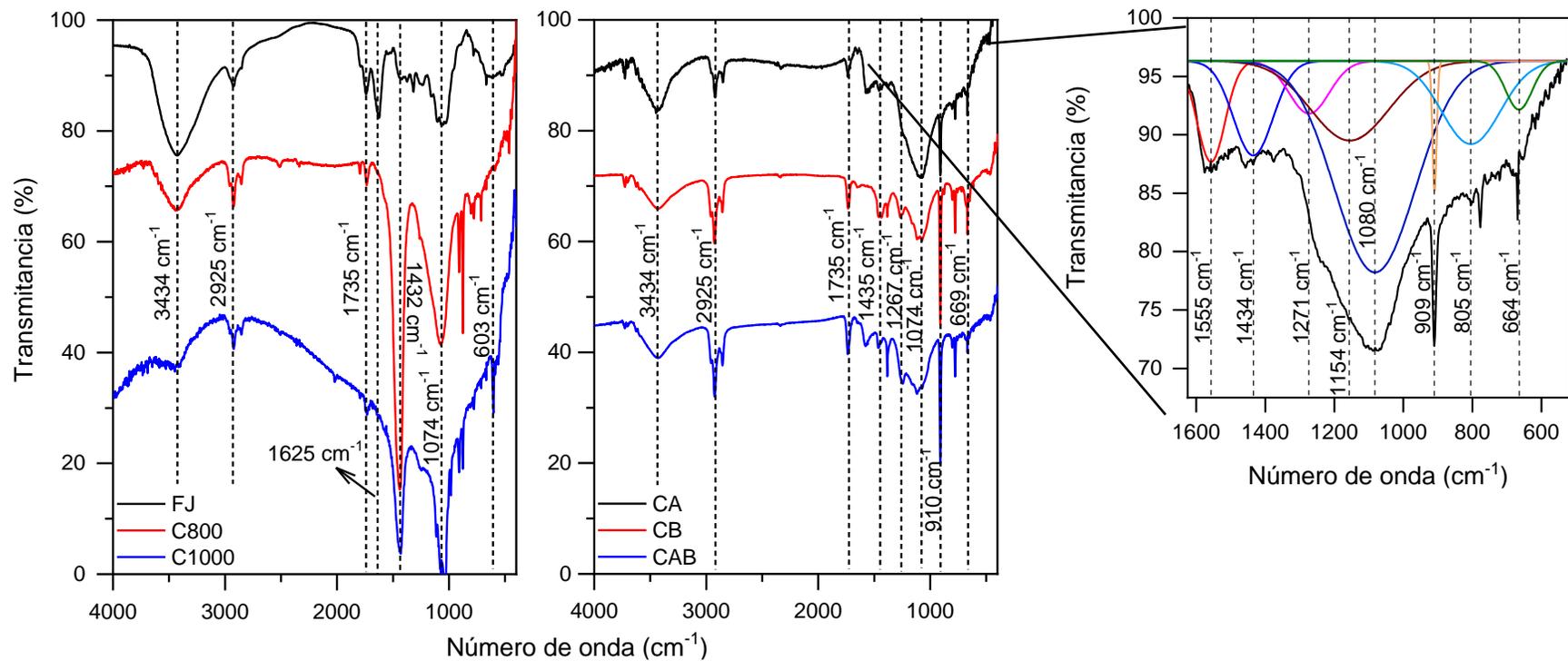


Figura 3.11 Espectros IR del residuo agro-industrial y carbones obtenidos en escala 1. Panel izquierdo: residuo de jamaica (FJ) y carbones con activación física carbonizados a diferente temperatura (800 y 1000 °C). Panel derecho carbones químicamente activados.

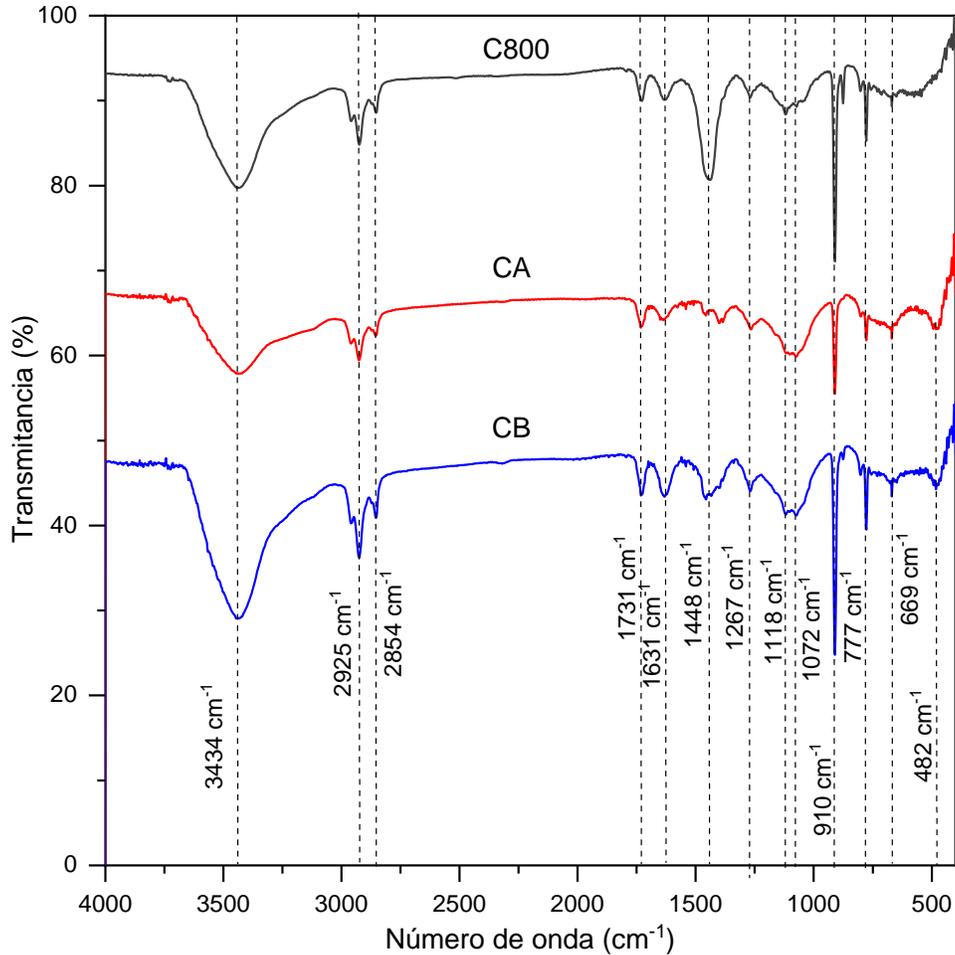


Figura 3.12 Espectros IR de los carbones obtenidos en horno rotatorio.

3.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

En las Figuras 3.13 y 3.14 se muestran las micrografías SEM de la materia prima y de los carbones obtenidos por activación física y química de la escala 1 y escala 3, respectivamente. Se puede observar que los carbones activados químicamente tienen una superficie más limpia a diferencia de los que solamente se activaron con temperatura, esto es apreciable en el porcentaje de calcio presente en el carbón activado físicamente. Los agentes químicos reducen la formación de material volátil y alquitranes, aumentando el rendimiento del carbón.

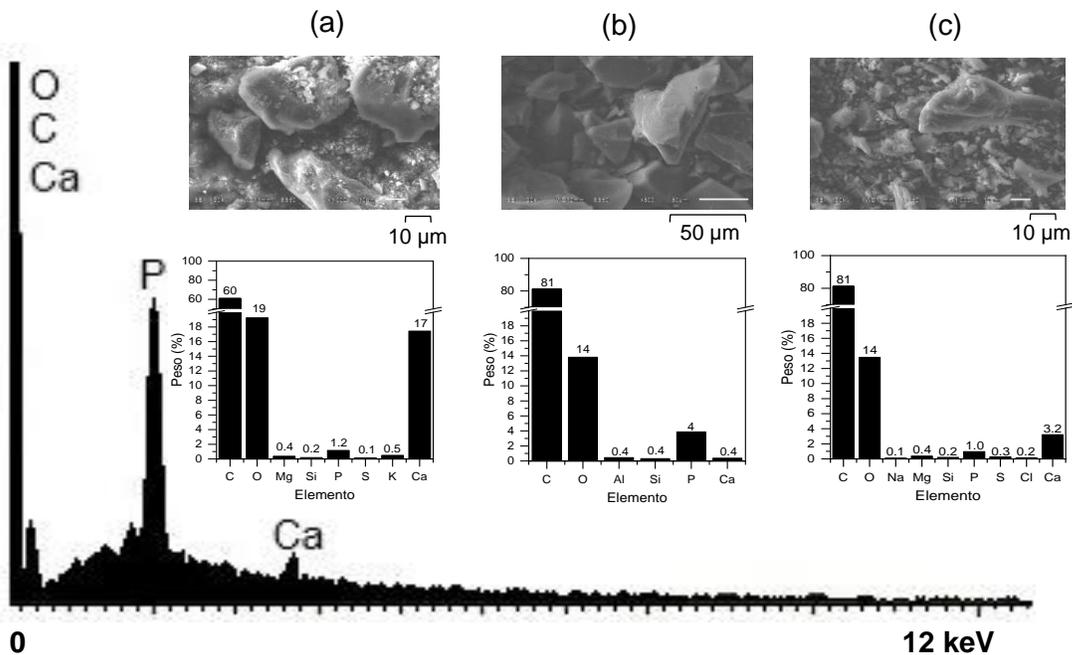


Figura 3.13 Imagen SEM y contenido relativo de elementos de (a) carbón activado físicamente, (b) carbón activado con ácido fosfórico y (c) carbón activado con orina, obtenidos en la escala 1.

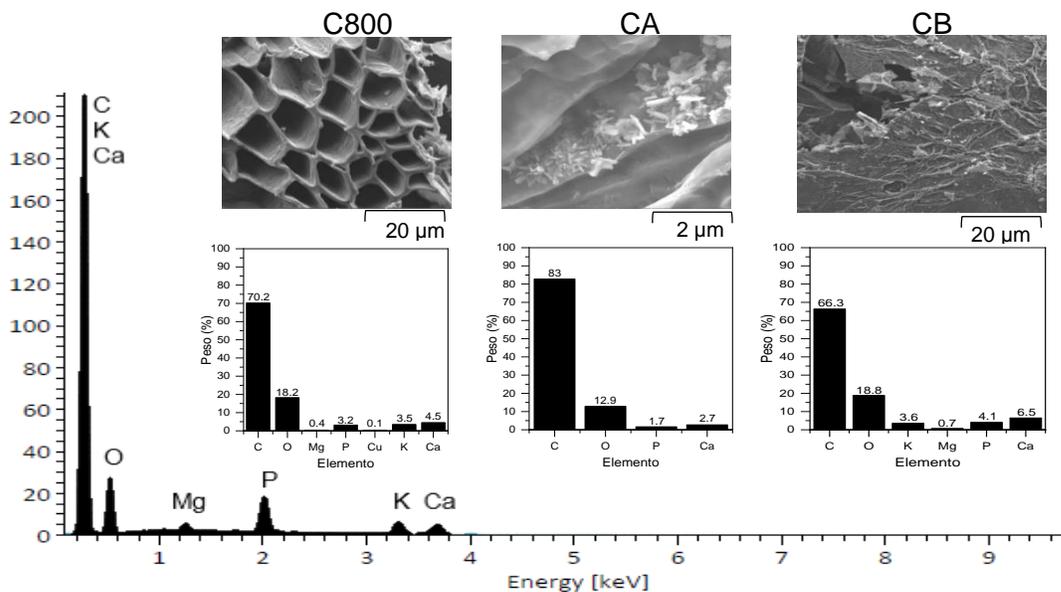


Figura 3.14 Micrografías SEM y mediciones EDS de los carbones obtenidos en horno rotatorio, activado físicamente (C800); activado con ácido fosfórico (CA); activado con orina (CB).

3.3. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

En esta sección se muestra la separación cromatográfica de los compuestos de interés empleando diferentes métodos cromatográficos. En la Figura 3.15 se muestran los cromatogramas de la detección y separación de los fármacos usados en este trabajo.

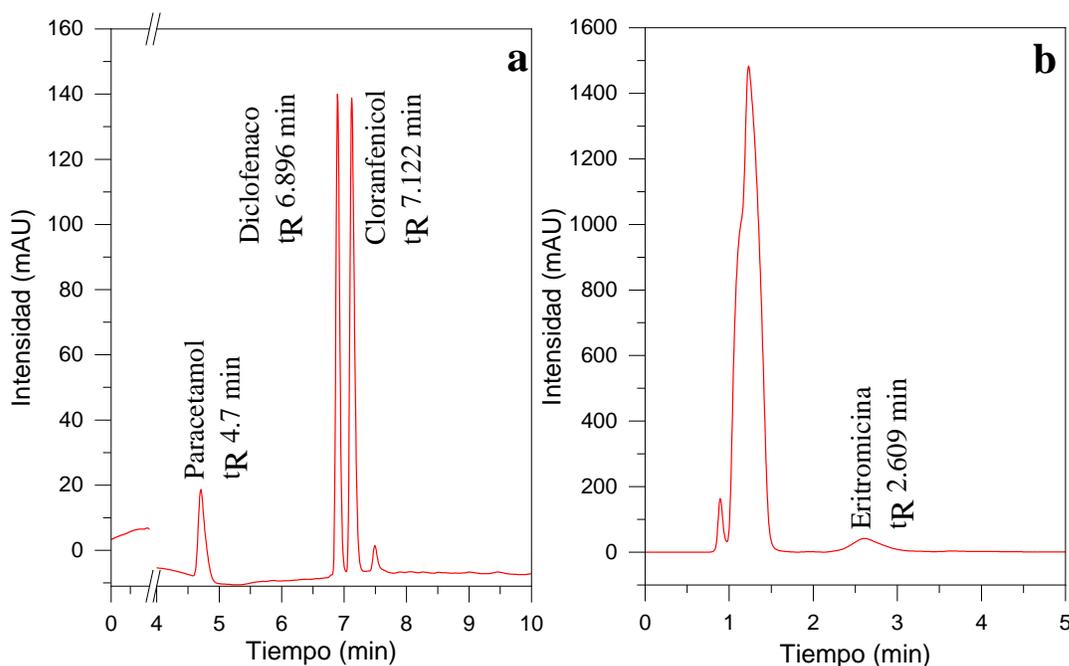


Figura 3.15 Cromatogramas de fármacos que fueron empleados como adsorbatos. Régimen de separación: a) gradiente b) isocrático.

En la Figura 3.16 se muestran las curvas de calibración de los diferentes fármacos empleadas para determinar las concentraciones de equilibrio de adsorción. Para ello, se prepararon las disoluciones con concentraciones en el intervalo de 0.1 a 0.5 mM.

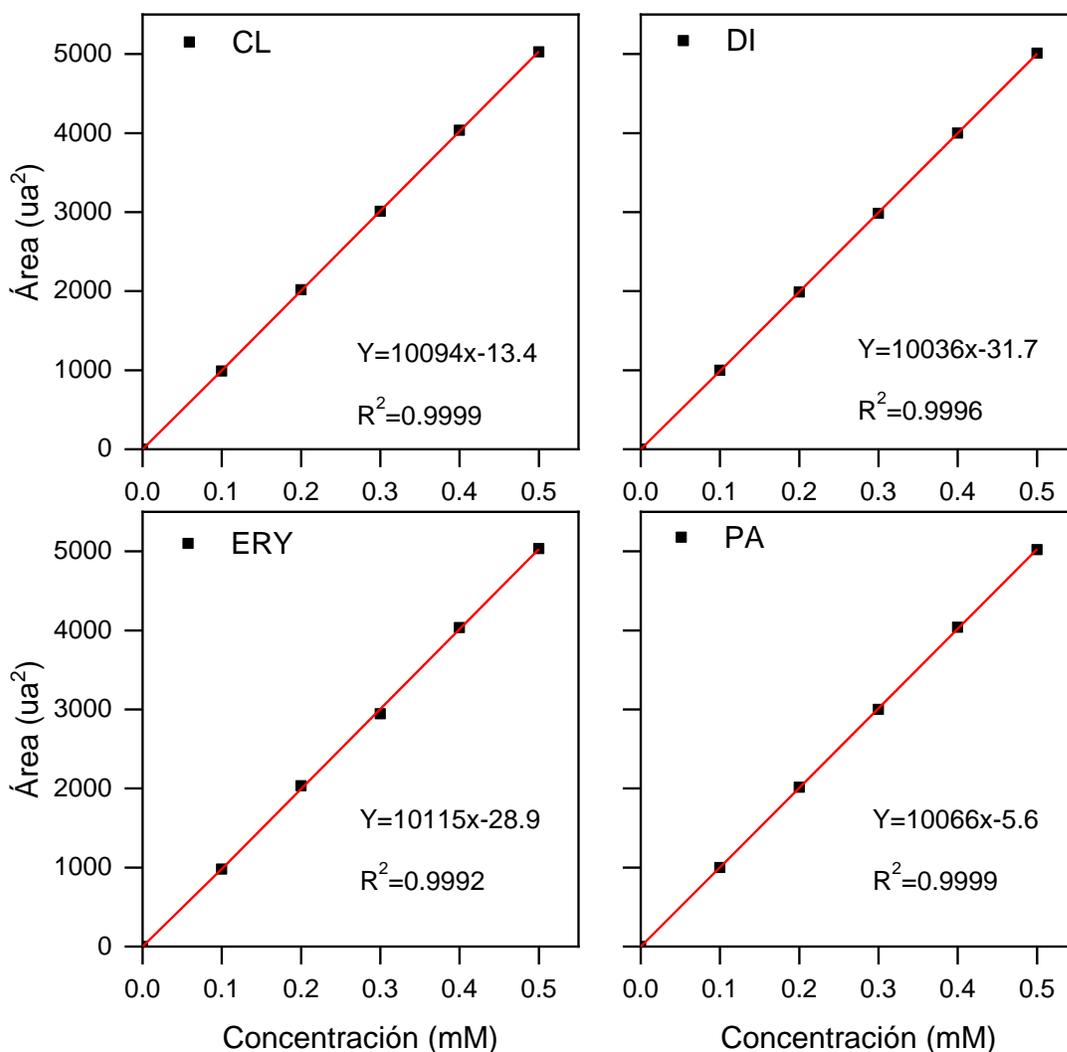


Figura 3.16 Curvas de calibración de disoluciones de cloranfenicol (CL), diclofenaco (DI), eritromicina (ER) y paracetamol (PA).

3.4. Cinética de adsorción.

La cinética de adsorción describe la velocidad en que el adsorbato se atrapa en la superficie del adsorbente y tiene el objetivo de predecir el tiempo que se requiere para remover el contaminante del efluente tratado, haciendo uso de modelos que describen las leyes de velocidad en sistemas de adsorción [80]. En la Figura 3.17 se muestran las curvas cinéticas de adsorción de cuatro diferentes fármacos en los diferentes carbones activados.

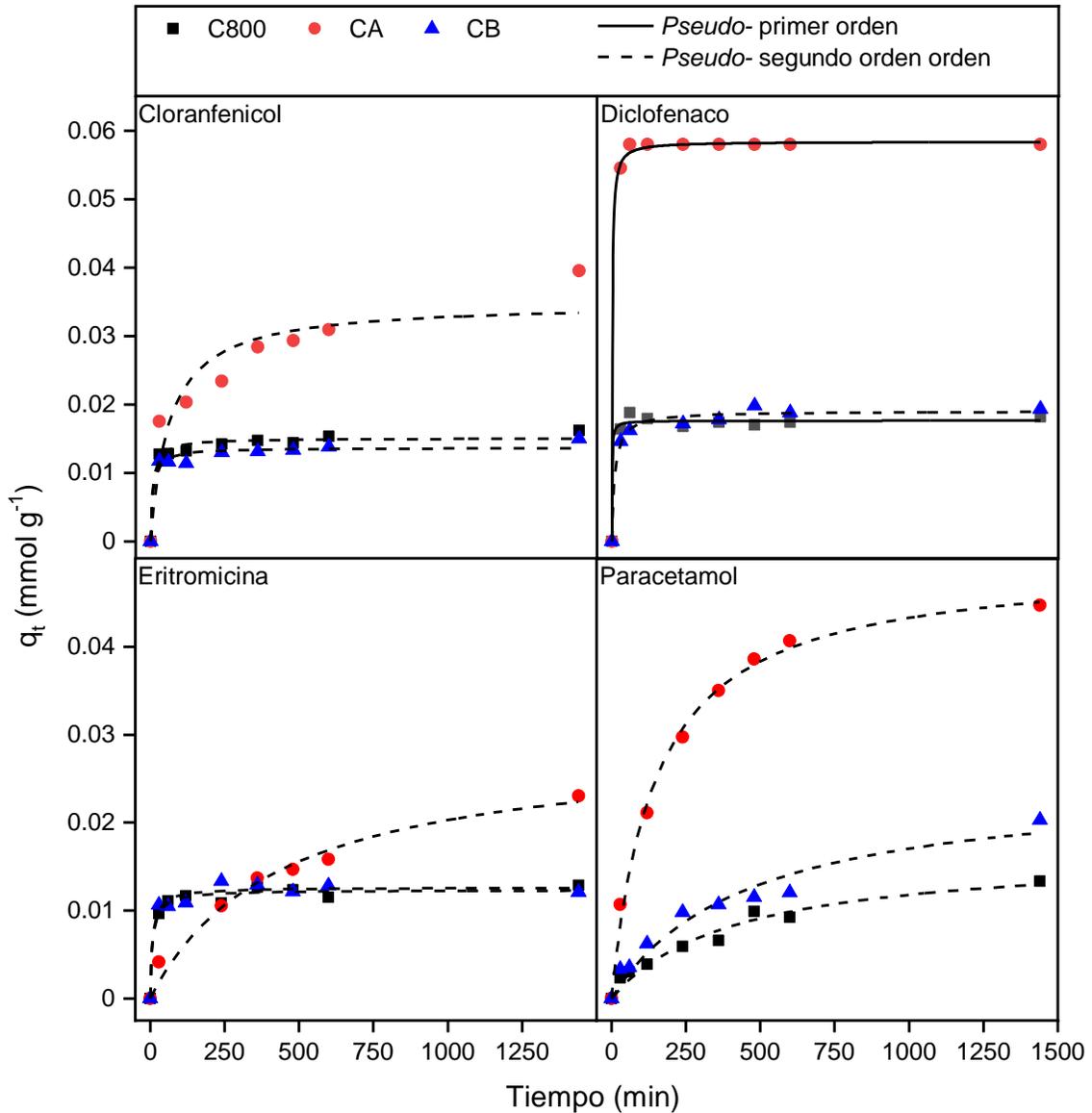


Figura 3.17 Cinética de adsorción de cloranfenicol, diclofenaco, eritromicina y paracetamol sobre los carbones C800, CA y CB. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas corresponden a la ecuación cinética con el mejor ajuste a los datos.

En la Tabla 3.11 se presentan los parámetros cinéticos de adsorción determinados por ajuste no lineal a las ecuaciones de *pseudo-primer orden* y *pseudo-segundo orden*, utilizando el software OriginPro 9.5. Se observó que los sistemas con diclofenaco alcanzaron el equilibrio en 50 minutos, mientras el cloranfenicol y eritromicina llegaron al equilibrio a los 100 minutos en C800 y CB.

Tabla 3.11 Parámetros característicos y coeficientes de determinación de los modelos de *pseudo*- primer y *pseudo*-segundo orden.

Fármaco	C800			CA			CB		
<i>Pseudo</i> - primer orden									
	k_1	q_t	R^2	k_1	q_t	R^2	k_1	q_t	R^2
Cloranfenicol	0.06±0.02	0.015±4E-4	0.9556	0.010±0.005	0.03±0.003	0.7699	0.07±0.02	0.013±4E-4	0.9367
Diclofenaco	0.09±0.02	0.02±2.6E-4	0.987	0.09±7.5E-4	0.06±2.8E-5	0.9999	0.047±0.007	0.02±4.5E-4	0.9746
Eritromicina	0.05±0.01	0.012±2.7E-4	0.9719	0.002±4.1E-4	0.02±0.002	0.9626	0.06±0.02	0.01±3.7E-4	0.9481
Paracetamol	0.002±4.6E-4	0.013±0.001	0.9468	0.005±6.5E-4	0.04±0.002	0.981	0.002±5E-4	0.02±0.002	0.9204
<i>Pseudo</i> - segundo orden									
	k_2	q_t	R^2	k_2	q_t	R^2	k_2	q_t	R^2
Cloranfenicol	8.6±2.9	0.015±3.6E-4	0.9775	0.45±0.25	0.03±0.003	0.8733	9.6±4.2	0.014±4E-4	0.9619
Diclofenaco	-	0.018±3.5E-4	0.9831	9.99±2.19	0.06±2.7E-4	0.9991	5.4±1.2	0.02±3.8E-4	0.9869
Eritromicina	9.9±3.2	0.012±3E-4	0.9777	0.08±0.03	0.03±0.003	0.9753	10.3±4.1	0.013±3.6E-4	0.9678
Paracetamol	0.14±0.05	0.017±0.002	0.9595	0.14±0.02	0.05±0.001	0.9939	0.09±0.04	0.02±0.003	0.9453

k_1 , constante de velocidad de *pseudo*- primer orden (min^{-1})

k_2 , constante de velocidad de *pseudo*- segundo orden ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$)

q_t , cantidad adsorbida en el equilibrio (mmol g^{-1})

Se calcularon el coeficiente de determinación R^2 y el valor χ^2 para determinar la calidad de ajuste de las ecuaciones. En la Tabla 3.12 se observa que la mayoría de los sistemas obedecen a la ecuación de *pseudo*-segundo orden, a excepción del diclofenaco.

Tabla 3.12 Ajuste de bondad χ^2 de los modelos cinéticos de cada sistema mono-componente, valores de $\chi^2 \times 10^{-7}$. El menor valor indica el mejor ajuste.

Fármaco	Primer orden (Lagergren)			Segundo orden (Ho)		
	C800	CA	CB	C800	CA	CB
Cloranfenicol	10.5	320	13	5.3	170	7.5
Diclofenaco	4.5	0.053	11	5.8	3.4	5.5
Eritromicina	4.5	22	8.7	3.5	15	5.4
Paracetamol	9.4	47	30	7.2	15	20.3

Los fármacos continuaron adsorbiéndose sobre la superficie del carbón CA después de 24 horas a excepción del diclofenaco. Finalmente, el paracetamol fue el último en llegar al equilibrio, después de 24 horas aún variaba la concentración en los 3 materiales.

El modelo de *pseudo*-segundo orden describe sistemas donde ocurren fenómenos de intercambio iónico y de quimisorción [81,82]. La adsorción de los fármacos depende de la naturaleza química sobre la superficie del carbón activado y el pH de la solución [83]. Este modelo establece que la adsorción se lleva a cabo por enlaces químicos entre las moléculas del adsorbato con los grupos funcionales sobre la superficie del adsorbente, también llamados sitios activos. El modelo de *pseudo*-primer orden describe la cinética del diclofenaco y supone que cada molécula de adsorbato se adsorbe en un sitio de adsorción del material adsorbente [80].

3.5. Isotermas de adsorción mono-componente.

El equilibrio de adsorción fue determinado obteniendo isotermas de adsorción mono-componente, binario, ternario y cuaternario con los fármacos de interés en los diferentes carbones. Los experimentos se llevaron a cabo al pH natural de la disolución de los fármacos en agua y a 25°C. La Figura 3.18 contiene las isotermas de adsorción mono-componente.

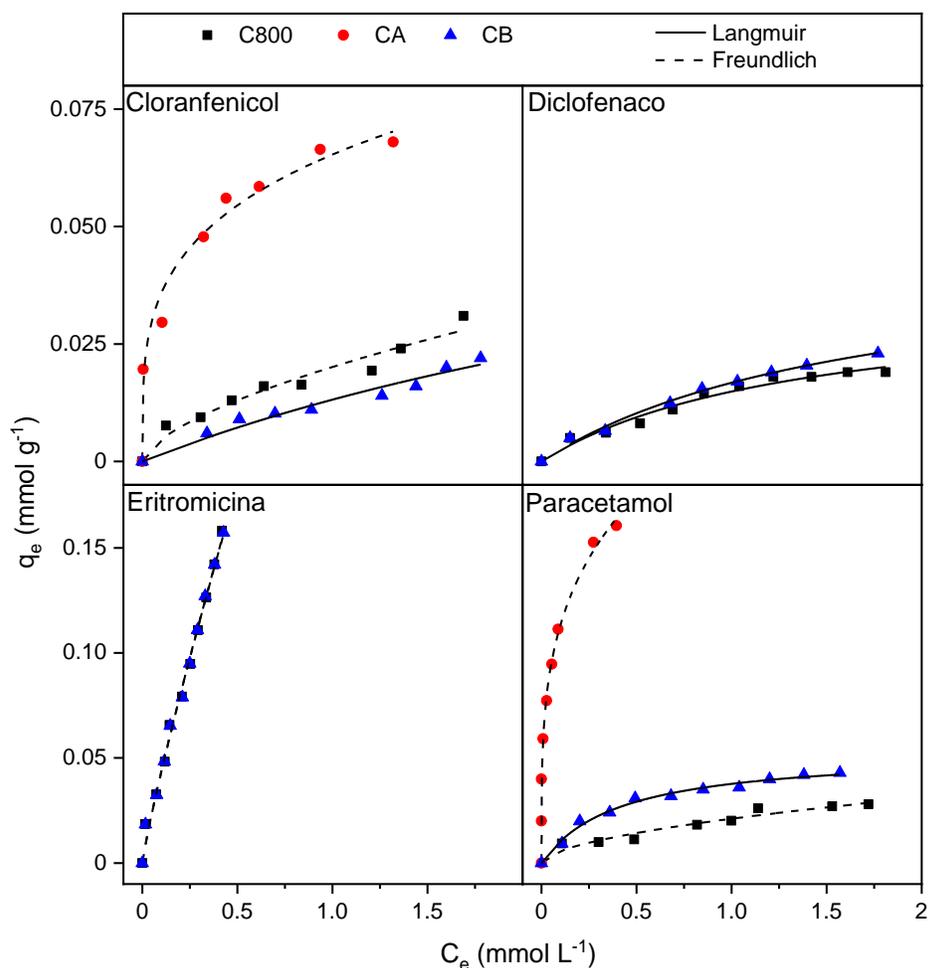


Figura 3.18 Isotermas de adsorción de eritromicina (0.05 a 0.5 mM), cloranfenicol, diclofenaco y paracetamol (0.2 a 2 mM) sobre los carbones C800, CA y CB.

La isoterma de adsorción de diclofenaco/CA no se pudo medir debido a que el diclofenaco precipita al pH de la disolución en contacto con el carbón (pH = 4), a este valor de pH el diclofenaco se encuentra sin el catión de sodio y es insoluble

(micro-especie 1, Figura 1.5). La adsorción de eritromicina/CA no pudo determinarse debido a que la eritromicina se adsorbió completamente y no fue posible medir la concentración en equilibrio, pues la concentración inicial de este fármaco está limitada por la solubilidad.

En el sistema mono-componente, la cantidad de soluto adsorbido de CL y PA sobre CA continúa aumentando a medida que incrementa la concentración del fármaco en el equilibrio y no se mantiene asintóticamente a altas concentraciones, como ocurre en las isothermas de Langmuir. Las isothermas de adsorción exhiben un comportamiento lineal a bajas concentraciones [84] y esto se observa en la mayoría de los sistemas que se encuentran en el intervalo de concentración de 0.05 a 1 mM, principalmente en antibióticos que tienen baja solubilidad.

La clasificación de Giles permite conocer el mecanismo de adsorción y también la naturaleza de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente [85]. Las isothermas de adsorción sobre C800 y CB son del tipo C1 para ER, L1 para CL y PA en CA y L3 para el resto de fármacos; indicando que la adsorción del fármaco en agua sobre el carbón aumenta progresivamente. La isoterma sobre CA es del tipo L1 para el paracetamol y el cloranfenicol; ocurre cuando existen muchos sitios activos sobre la superficie del material y debido a la química superficial del adsorbente.

Las isothermas del tipo L3 se forman debido a la orientación horizontal del adsorbato en la primera capa, la adsorción se dificulta con el aumento de la concentración por la disminución de sitios vacantes. Para un nuevo incremento de la adsorción, la primera capa funciona como centro de adsorción o bien, las moléculas absorbidas en ella se reorientan.

Las isothermas tipo C1, observadas en la adsorción de ER en C800 y CB, son características de moléculas con baja solubilidad y la linealidad se presenta cuando los sitios de adsorción se mantienen constantes, es decir, la misma molécula adsorbida funciona como sitio de adsorción.

Los datos de equilibrio se ajustaron a las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich y se determinó el estadístico χ^2 para determinar la mejor

descripción de los datos experimentales en sistemas mono y multi-componente (Anexo D).

Las isotermas de adsorción de fármacos en C800 y CB en sistema acuoso reflejan la interacción progresiva entre el fármaco y el carbón. El pH de las disoluciones de fármacos está en el intervalo de 4 a 5.5. Los valores del pH_{pzc} del C800 y CB son 5.6 y 6.01, respectivamente, lo que indica que la superficie del material está cargada positivamente en la disolución ($pH < pH_{pzc}$). El pH_{pzc} de CA es 2.64, por tanto la superficie está cargada negativamente ($pH > pH_{pzc}$). Cuando el valor del pH_{pzc} y el pH de la disolución es cercano, la carga de la superficie es casi neutra y la cantidad adsorbida es mínima. La carga negativa de la superficie de CA se debe a los grupos funcionales ácidos y favorece una mayor cantidad adsorbida del contaminante sobre la superficie del carbón.

La Tabla 3.13 muestra los parámetros de las ecuaciones que se ajustaron a las isotermas mono-componente. Considerando que el ajuste de Freundlich (Anexo F) es bueno para el sistema de un componente, se seleccionó para la discusión.

El parámetro F de la ecuación de Freundlich, denota la constante de capacidad relativa del adsorbente con el adsorbato. Un valor alto de F refleja la facilidad en la adsorción del compuesto orgánico al carbón [86]. El valor de $1/n$ es una constante empírica usada como medida de la capacidad de adsorción, también llamado factor de heterogeneidad; valores de $0 < 1/n < 1$ indican una adsorción favorable [87]. Los resultados observados en el factor de heterogeneidad ($1/n$) indican que todos los fármacos tienen una adsorción favorable y en CA se presentaron valores altos de F, lo que indica una alta afinidad de los compuestos orgánicos al carbón ácido. El incremento en la cantidad adsorbida de CL, ER (que se adsorbió completamente) y PA sobre CA se debe a la atracción de la superficie cargada negativamente con las cargas positivas de los fármacos. El valor de la constante de Freundlich F en C800 fue $ER > DI > CL \approx PA$ y para CA fue $PA > CL$ (DI precipitó sobre CA). El ajuste de Langmuir se seleccionó para determinar la capacidad de adsorción en CB (Anexo E) que fue $ER > CL > DI \approx PA$.

Además, analizando por separado los resultados en ER por su límite de solubilidad a 0.5 mM, se observa buena afinidad por los tres carbones ya que se tienen altos valores de F y se adsorbe completamente sobre CA.

Tabla 3.13 Parámetros de la ecuación de Langmuir^L y Freundlich^F de sistemas mono-componente. El superíndice corresponde al modelo que se ajusta mejor a los datos.

Parámetro	Cloranfenicol			Diclofenaco	
	C800 ^F	CA ^F	CB ^L	C800 ^L	CB ^L
q _m	-	-	0.08 ±4E-2	0.04 ±5E-3	0.05 ± 5E-3
F	0.02 ± 9E-4	0.07 ± 2E-3	-	-	-
K _L	-	-	0.21±0.15	0.72±0.2	0.58±0.1
n	1.6±0.2	3.8±0.5	-	-	-
R ²	0.929	0.959	0.936	0.959	0.989
χ ²	4.8E-6	1.7E-5	2.3E-6	1.4E-6	5.6E-7
Parámetro	Paracetamol			Eritromicina	
	C800 ^F	CA ^F	CB ^L	C800 ^F	CB ^F
q _m	-	-	0.05 ± 2E-3	-	-
F	0.02 ± 9E-4	0.21 ± 3E-2	-	0.33 ± 5E-4	0.33 ± 2E-2
K _L	-	-	2.5±0.3	-	-
n	1.8±0.3	3.7±0.8	-	1.1±6E-2	1.1±5E-2
R ²	0.924	0.886	0.979	0.990	0.992
χ ²	5.4E-6	3.4E-4	2.6E-6	2.4E-5	2.0E-5

Langmuir: $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$; q_m (mmol g⁻¹); K_L (L mmol⁻¹)

Freundlich: $q_e = F C_e^{1/n}$; F (mmol g⁻¹) (L mmol⁻¹)^{1/n}, n adimensional

3.6. Adsorción de mezclas binarias.

3.6.1. Mezclas binarias eritromicina (ER) / cloranfenicol (CL) en el intervalo de 0.05 a 0.5 mM.

Los experimentos de adsorción binaria se realizaron con diferente intervalo de concentración inicial, limitados por la solubilidad de algunos de los compuestos. La Figura 3.19 contiene las isotermas de adsorción de ER y CL en mezclas binarias, en el intervalo de concentración de 0.05 a 0.5 mM.

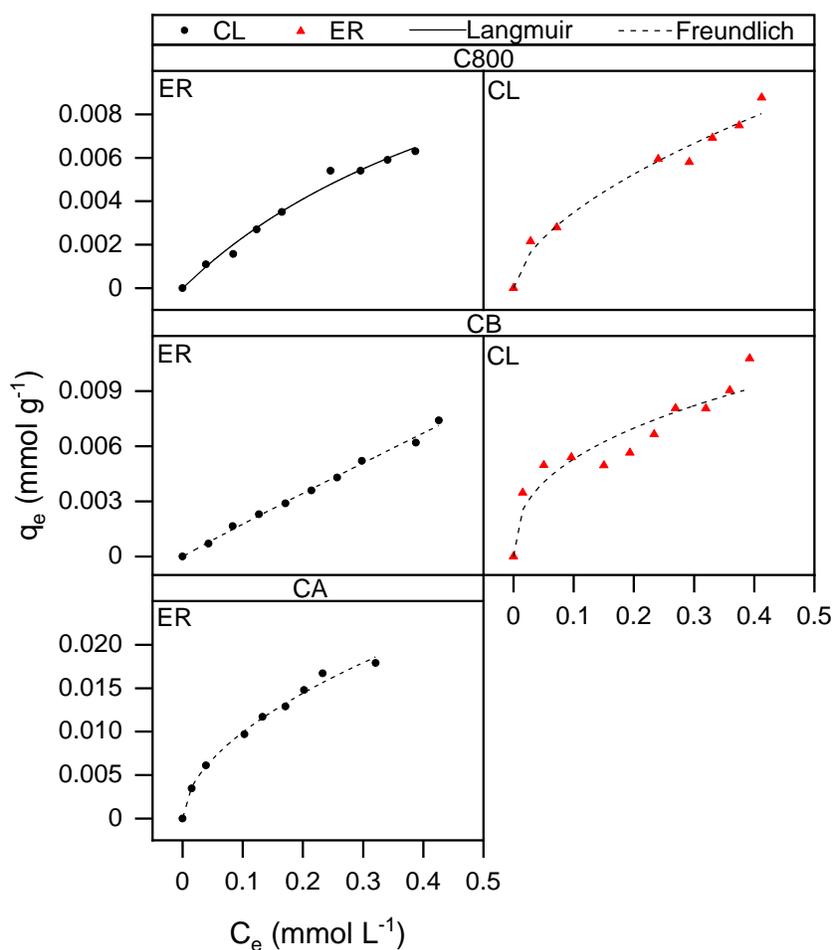


Figura 3.19 Isotermas de adsorción de CL/ER en sistemas binarios en los carbones C800, CB y CA. Las líneas corresponden al mejor ajuste con las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Isotermas obtenidas en el intervalo de 0.05 a 0.5 mM.

Según la clasificación de Giles, la isotermas de adsorción de cloranfenicol sobre CB es del tipo C1; lo que indica que los sitios de adsorción se mantienen constantes,

las moléculas adsorbidas funcionan como sitios activos que dan lugar a que la adsorción continúe. Las isothermas de adsorción de cloranfenicol sobre C800 es del tipo L1, indicando que la adsorción del fármaco sobre los materiales incrementa progresivamente conforme aumenta la concentración.

El comportamiento de adsorción de la eritromicina en este sistema competitivo muestra una isoterma tipo H3, característica de la formación de conjuntos de moléculas grandes apiladas o formando agregados y separados entre sí por moléculas de agua, que no debe interpretarse como una multicapa adsorbida. La cantidad adsorbida de ER en los carbones fue $CA > CB = C800$.

La Tabla 3.14 muestra los parámetros de las ecuaciones con mejor ajuste a los datos experimentales, el superíndice (L o F) es la ecuación con mejor ajuste, el valor corresponde al fármaco subrayado. En el sistema binario la constante de Freundlich de la eritromicina disminuyó en un orden con respecto a la adsorción individual.

El valor de la constante de Freundlich del cloranfenicol fue similar a la obtenida en el sistema mono-componente para el carbón CA, a pesar de que la concentración máxima usada en el sistema binario fue cuatro veces menor (0.5 mM) que en la adsorción individual (2 mM). Para C800 y CB cambió el comportamiento, paso a tipo Langmuir y Freundlich, respectivamente. Aunque numéricamente se mantiene el orden de magnitud del valor.

La eritromicina se adsorbió completamente sobre CA por la carga negativa en la superficie del material, los grupos funcionales y la carga positiva de la molécula. La capacidad de adsorción del cloranfenicol en CA disminuyó en un 50% respecto al sistema mono-componente.

Tabla 3.14. Parámetros de las ecuaciones de Freundlich y Langmuir de la adsorción de CL/ER en sistemas binarios en el intervalo de concentración de 0.05 a 0.5 mM. Los valores de los parámetros corresponden al componente subrayado. El superíndice corresponde al modelo que se ajusta mejor a los datos.

	C800	CB	CA	C800	CB
Parámetro	<u>CL/ER</u> ^L	<u>CL/ER</u> ^F	<u>CL/ER</u> ^F	<u>ER/CL</u> ^F	<u>ER/CL</u> ^F
q_m	0.02 ± 1E-2	-	-	-	-
F	-	0.02 ± 8E-4	0.03 ± 2E-3	0.01 ± 1E-3	0.01 ± 1E-3
K_L	1.6 ± 0.6	-	-	-	-
n	-	1.0 ± 4E-2	2 ± 0.11	1.7 ± 0.2	2.5 ± 0.5
R^2	0.967	0.993	0.983	0.960	0.811
χ^2	1.1E-7	3.6E-8	3.3E-7	2.8E-7	1.1E-6

Langmuir: $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$; q_m (mmol g⁻¹); K_L (L mmol⁻¹)

Freundlich: $q_e = F C_e^{1/n}$; F (mmol g⁻¹) (L mmol⁻¹)^{1/n}, n adimensional

Los sistemas binarios CL/ER mostrados en esta sección se calcularon con la ecuación de Langmuir extendido del modelo competitivo (Tabla 1.2). En la Figura 3.20 se muestran las isotermas ajustadas y en la Tabla 3.15 se encuentran los parámetros obtenidos de la ecuación, donde $q_{m,i}$, $K_{L,i}$ y $C_{e,i}$ se obtienen de la adsorción mono-componente y corresponden al fármaco subrayado (compuesto i). Los parámetros $K_{L,j}$ y $C_{e,j}$ del fármaco en competencia (compuesto j) fueron calculados por regresión no lineal.

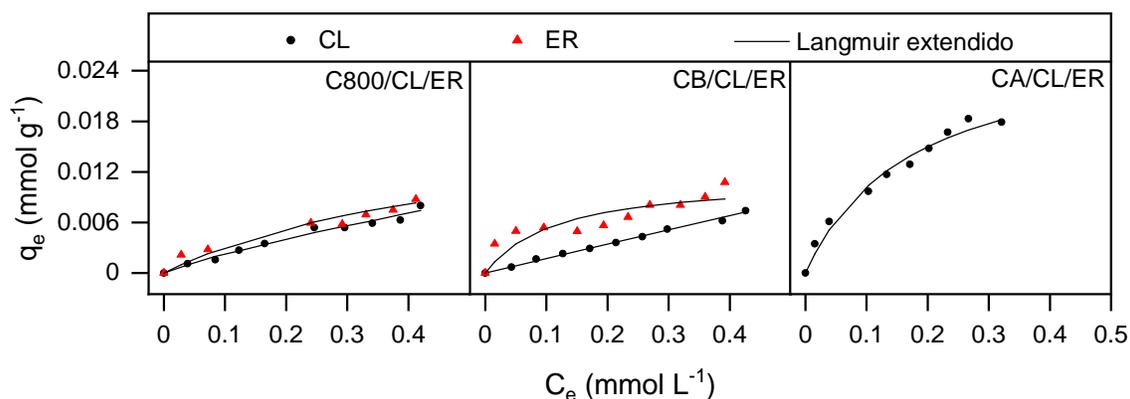


Figura 3.20 Modelo competitivo de Langmuir extendido para los sistemas binarios CL/ER en el intervalo de concentración de 0.05 a 0.5 mM.

Por la forma de la isoterma, se puede decir que la adsorción es menos favorable en estas mezclas que en la adsorción individual de los compuestos.

Este mismo método se utilizó para todas las isotermas del modelo competitivo de Langmuir extendido. Los parámetros obtenidos tienen una gran desviación, a pesar de que el coeficiente de determinación no es bajo a excepción de CB/ER/CL. Cuando los límites de confianza de los parámetros determinados son tan amplios, se pierde el sentido fisicoquímico y se hace imposible la comparación entre los sistemas. En algunas publicaciones los errores estándar o límites de confianza no son incluidos y solo centran la discusión en el coeficiente de determinación (cercano a 1), eliminando la posibilidad de dar conclusiones válidas.

Tabla 3.15. Parámetros del modelo competitivo de Langmuir de las isotermas de la Figura 3.20. Los valores corresponden al compuesto subrayado.

	C800	CB	CA	C800	CB
Parámetro	<u>CL</u> /ER	<u>CL</u> /ER	<u>CL</u> /ER	<u>ER</u> /CL	<u>ER</u> /CL
$q_{m,i}$	0.05 ± 0.1	0.5 ± 1.9	0.03 ± 3E-3	0.02 ± 8E-3	0.01 ± 9E-3
K_L^{CL}	0.6 ± 1.0	0.04 ± 0.15	5.7 ± 1.2	9E-17 ± 0	7E-16 ± 5
K_L^{ER}	0.52 ± 1.4	4E-14 ± 0	0.01 ± 0	1.9 ± 1.3	9 ± 10
R^2	0.967	0.994	0.974	0.929	0.635
χ^2	2.4E-7	4.4E-8	9.2E-7	5.8E-7	2.4E-6

Langmuir extendido: $q_{e,i} = \frac{q_{m,i}K_{L,i}C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j}C_{e,j}}$; $q_{m,i}$ (mmol g⁻¹); $K_{L,i}$ (L mmol⁻¹)

3.6.2. Mezclas binarias con eritromicina (ER) en menor concentración.

Se estudió la adsorción de la eritromicina en mezcla binaria, en una concentración menor al otro componente, con el objetivo de observar el efecto que tiene la concentración de este fármaco en la adsorción multicomponente, por la tendencia a formar agregados que se observó en experimentos previos. Las isotermas de adsorción binarias en concentraciones no equimolares para los sistemas ER/DI y ER/PA se obtuvieron con una relación de concentración de 1:4. La concentración inicial estuvo en el intervalo de 0.025 a 0.25 mM para ER y 0.1 a 1 mM para DI y PA, respectivamente. En estos sistemas no se hicieron experimentos de adsorción con el carbón CB. Las isotermas de adsorción de dichos sistemas se presentan en

la Figura 3.21. Los parámetros del ajuste a las ecuaciones de los modelos de Langmuir y Freundlich se resumen en la Tabla 3.16.

Según la clasificación de Giles, las isothermas de adsorción sobre C800 son del tipo L3, características del incremento progresivo de la adsorción de los fármacos. La isoterma de adsorción sobre CA es del tipo L1, indicativo de un incremento de adsorción lento. De acuerdo a R^2 , el modelo que mejor se ajusta en C800 es el de Langmuir, seleccionándolo para su discusión.

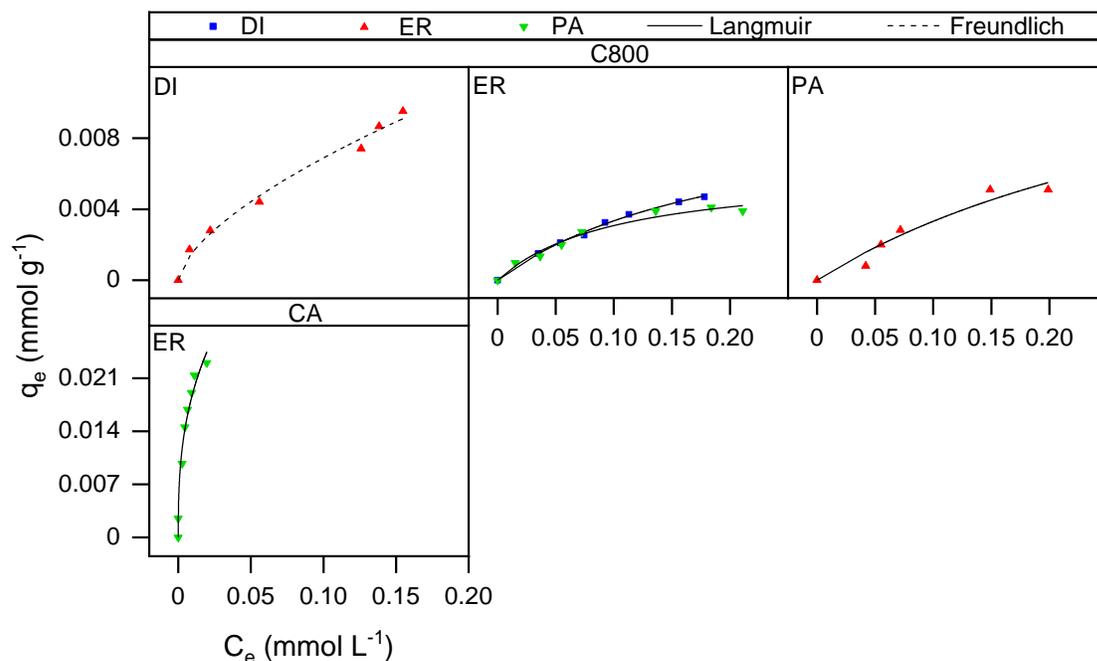


Figura 3.21 Isothermas de adsorción de los sistemas binarios estudiados con una baja concentración de ER sobre los carbones C800 y CA.

A pesar de que ER tenía una concentración inicial cuatro veces menor, la cantidad adsorbida fue mayor o similar que DI y PA en el carbón C800, respectivamente. En el estudio cinético, la ER y el DI fueron los compuestos que alcanzaron rápido el equilibrio individualmente, por tanto, tienen mayor afinidad al carbón que PA. La eritromicina se adsorbió completamente en CA y el diclofenaco precipitó, por tanto, no fue posible obtener la isoterma de adsorción. La cantidad adsorbida de paracetamol en CA fue superior que en C800, la carga superficial del adsorbente

hizo la diferencia significativa. En estos sistemas no se evaluó el modelo de Langmuir competitivo pues es requisito que las concentraciones sean equimolares.

Tabla 3.16 Parámetros de adsorción de los sistemas binarios estudiados con una baja concentración de ER. Los valores de los parámetros corresponden al componente subrayado. El superíndice corresponde al modelo que se ajusta.

	C800		CA		
	<u>Eritromicina</u>		<u>Diclofenaco</u>	<u>Paracetamol</u>	<u>Paracetamol</u>
	DI ^F	PA ^L	ER ^L	ER ^L	ER ^F
q _m	-	0.02±1E-2	0.01±8E-4	0.01±8E-4	-
F	0.03±4E-3	-	-	-	0.104±0.03
K _L	-	2.6±2.6	4.8±0.6	9.7±2.6	-
n	1.6±0.2	-	-	-	2.7±0.49
R ²	0.984	0.916	0.994	0.962	0.947
χ ²	2.1E-7	4.1E-7	8.7E-9	7.6E-8	3.1E-6

Langmuir: $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$; q_m (mmol g⁻¹); K_L (L mmol⁻¹)

Freundlich: $q_e = F C_e^{1/n}$; F (mmol g⁻¹) (L mmol⁻¹)^{1/n}, n adimensional

3.6.3. Mezclas binarias con los compuestos cloranfenicol (CL), diclofenaco (DI) y paracetamol (PA) en el intervalo de concentración de 0.1 a 1mM.

La Figura 3.22 muestra las isotermas de adsorción de CL/PA y DI/PA en mezclas binarias en el intervalo de concentración de 0.1 a 1 mM. Las isotermas no muestran un comportamiento lineal, como ocurre a bajas concentraciones.

Según la clasificación de Giles, las isotermas de adsorción de C800 son del tipo L3, donde la adsorción de los fármacos incrementa progresivamente. Las isotermas de adsorción de CA son del tipo L1, indicativo de que aún hay muchos sitios vacantes para la adsorción.

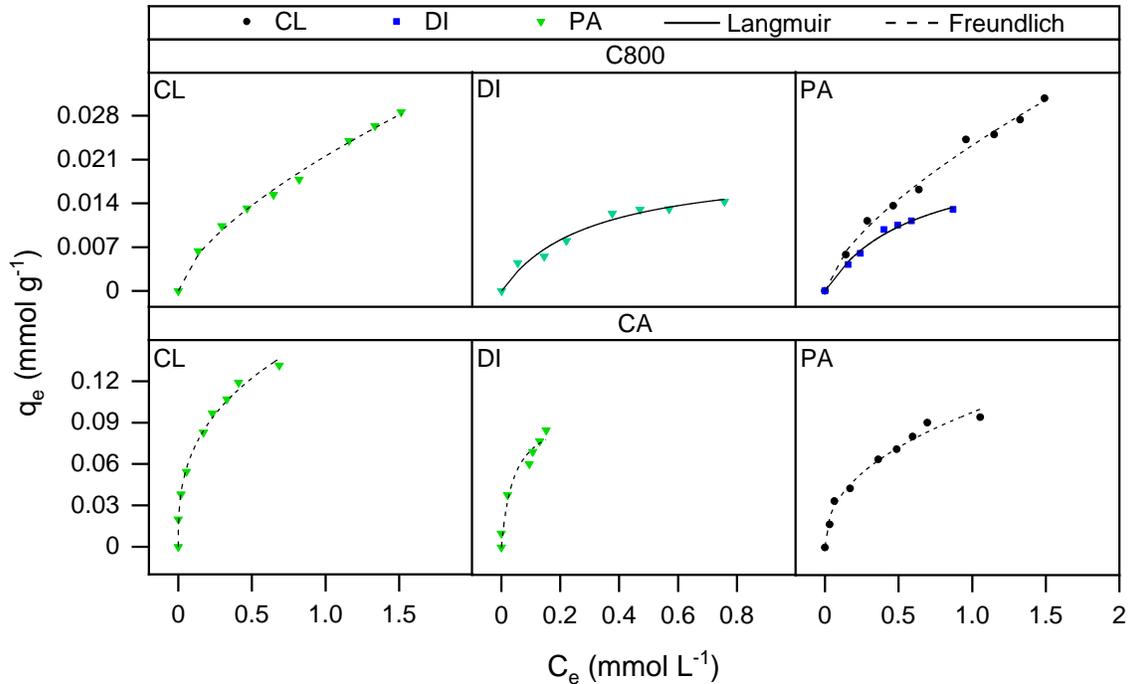


Figura 3.22 Isothermas de adsorción del cloranfenicol, diclofenaco y paracetamol en mezclas binarias en el intervalo de concentración de 0.1 a 1 mM sobre los carbones C800 y CA.

La Tabla 3.17 muestra los parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich, siendo el modelo de Freundlich el que mejor describe los datos. Los valores del factor de heterogeneidad ($1/n$) son favorables para la adsorción sobre ambos materiales. En el carbón C800, la constante de Freundlich es similar a los valores obtenidos en el sistema de adsorción individual.

El carbón CA tiene una mayor capacidad de adsorción que C800, por su carga superficial, para los compuestos CL y PA, aunque el DI precipita por el pH que alcanza la disolución en contacto con el CA, como se ha mencionado anteriormente.

En C800 el compuesto de las mezclas binarias que mejor se adsorbió fue CL, mientras el DI tuvo la menor cantidad adsorbida. La adsorción del PA dependió del compuesto que formaba la mezcla.

Tabla 3.17 Parámetros de las isothermas de adsorción de CL, DI y PA en mezclas binarias en el intervalo de concentración de 0.1 a 1 mM. Los valores de los parámetros corresponden al componente subrayado. El superíndice corresponde al modelo que se ajusta mejor a los datos experimentales.

C800				
	<u>Paracetamol</u>		<u>Cloranfenicol</u>	<u>Diclofenaco</u>
	CL ^F	DI ^L	PA ^F	PA ^L
q _m	-	0.02±3E-3	-	0.02±2E-3
F	0.02±3E-4	-	0.02±4E-4	-
K _L	-	3.3±1.0	-	1.7±0.4
n	1.5±0.07	-	1.5±0.09	-
R ²	0.993	0.948	0.989	0.978
χ ²	5.1E-7	1.0E-6	1E-6	3.1E-7

CA			
	<u>Paracetamol</u>		<u>Cloranfenicol</u>
	CL ^F	DI ^F	PA ^F
F	0.16±9E-3	0.18±0.04	0.1 ±3E-3
n	2.9±0.37	2.3±0.52	2.3±0.2
R ²	0.958	0.959	0.975
χ ²	7.9E-5	3.9E-5	2.3E-5

Langmuir: $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$; q_m (mmol g⁻¹); K_L (L mmol⁻¹)

Freundlich: $q_e = F C_e^{1/n}$; F (mmol g⁻¹) (L mmol⁻¹)^{1/n}, n adimensional

Los sistemas binarios mostrados también se ajustaron al modelo competitivo de Langmuir. La Figura 3.23 y la Tabla 3.18 contienen las isothermas ajustadas a dicho modelo y los parámetros respectivamente.

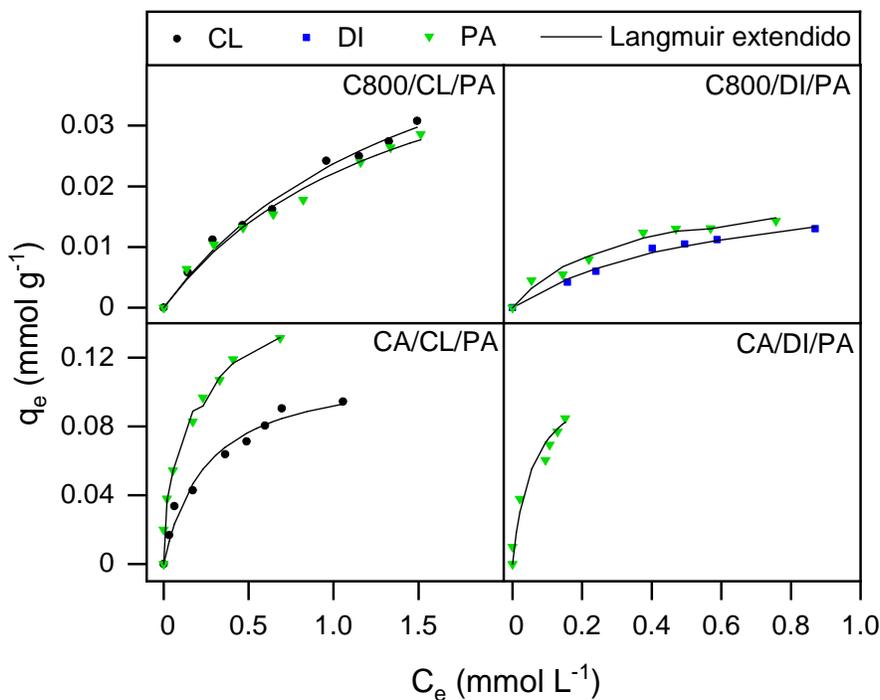


Figura 3.23 Modelo competitivo de Langmuir extendido para los sistemas binarios con los compuestos CL, DI y PA en el intervalo de concentración de 0.01 a 1 mM.

Se seleccionaron algunos juegos de datos para discutir el modelo competitivo, en los que la desviación de los parámetros q_m y $K_{L,i}$ no es tan alta. Las constantes de equilibrio (K_L) en el modelo extendido de Langmuir, tienen el mismo significado físico que en la ecuación de Langmuir para la adsorción de un solo componente. La diferencia entre el valor de K_L^{CL} , K_L^{DI} y K_L^{PA} refleja la competencia del componente relevante (elegido como número 1 en la ecuación) en la adsorción del otro compuesto. Valores similares de $K_{L,i}$ indicarían que no hay un efecto de uno de los compuestos en la adsorción del otro, como es el caso de la adsorción de PA/DI en C800. En los sistemas DI/PA en C800 no se puede concluir que hay competencia, por el amplio intervalo de error que tienen los parámetros. En cambio, para la adsorción de CL/PA y PA/DI sobre CA, la diferencia entre las constantes refleja la competencia de los compuestos.

El modelo extendido de Langmuir se ajusta mejor cuando la capacidad de adsorción en la saturación de cada componente individual es similar.

Tabla 3.18 Parámetros del modelo competitivo de Langmuir de las isothermas de adsorción de CL, DI y PA en mezclas binarias en el intervalo de concentración de 0.1 a 1 mM. Los valores de los parámetros corresponden al componente subrayado.

C800				
Parámetro	<u>CL</u> /PA	<u>DI</u> /PA	<u>PA</u> /CL	<u>PA</u> /DI
q _{m,i}	0.27±1.2	0.02±1E-2	127±3.4E5	0.03±2E-2
K _L ^{CL}	0.1±0.6	-	0.7±0.85	-
K _L ^{DI}	-	1.5±0.7	-	0.66±1.7
K _L ^{PA}	0.5±0.6	0.2±0.7	3E-4±0.8	3±1.5
R ²	0.985	0.981	0.983	0.950
χ ²	1.6E-6	3.2E-7	1.5E-6	1.2E-6
CA				
Parámetro	<u>CL</u> /PA		<u>PA</u> /CL	<u>PA</u> /DI
q _{m,i}	0.1±1E-2		77±2E4	0.11±2E-2
K _L ^{CL}	4±1.3		21±28	-
K _L ^{DI}	-		-	0.01±0
K _L ^{PA}	5E-14±0.3		0.1±16	17±7
R ²	0.961		0.958	0.947
χ ²	4.2E-5		9.4E-5	4.4E-7

Langmuir extendido: $q_{e,i} = \frac{q_{m,i}K_{L,i}C_{e,i}}{1+\sum_{j=1}^N K_{L,j}C_{e,j}}$; q_{m,i} (mmol g⁻¹); K_{L,i} (L mmol⁻¹)

3.6.4. Mezclas binarias de cloranfenicol (CL) / diclofenaco (DI) en el intervalo de 0.2 a 2mM.

La Figura 3.24 muestra las isothermas de adsorción de CL/DI en sistema binario en el intervalo de concentración de 0.2 a 2 mM. El experimento en CA no se realizó pues el diclofenaco precipita. Según la clasificación de Giles, las isothermas de adsorción sobre C800 y CB son del tipo L3. La cantidad adsorbida de CL y DI en C800 es similar en CB. Esto se refleja en los parámetros de la ecuación de Langmuir en la Tabla 3.19. La eficiencia de adsorción en C800, de acuerdo a la predicción de q_m de ambos fármacos, se redujo un 40% para CL y 50% para DI con respecto a la adsorción individual de los compuestos (Ver ANEXO E). La cantidad máxima adsorbida en CB se redujo un 62.5% para CL y 60% para DI, respecto al sistema mono-componente.

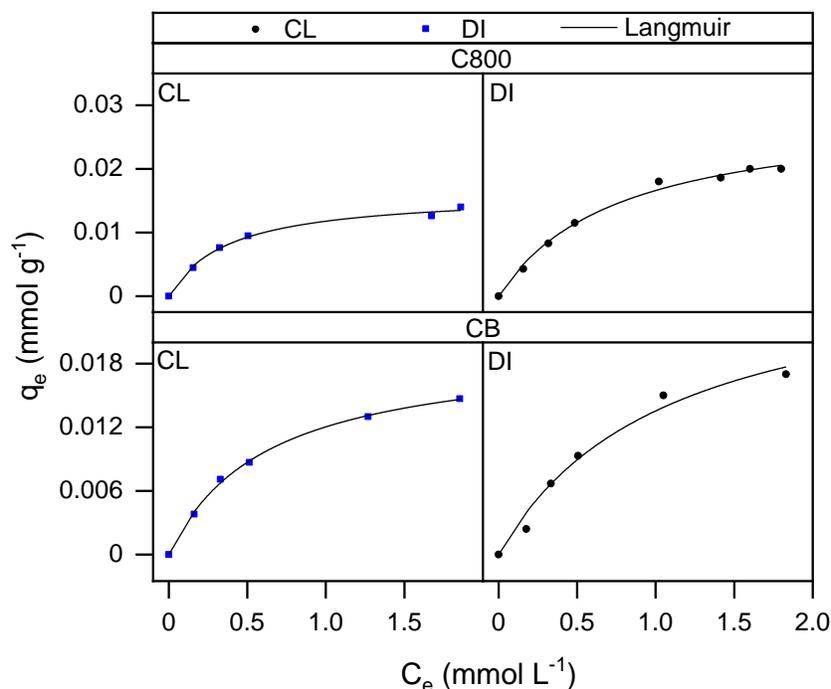


Figura 3.24 Datos experimentales y ajustados de las isothermas de adsorción del cloranfenicol, diclofenaco, eritromicina y paracetamol en mezclas binarias con concentraciones en el intervalo de concentración de 0.2 a 2 mM sobre los carbones C800 y CB.

Tabla 3.19 Parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir para la adsorción de DI/CL en sistemas binarios en el intervalo de 0.2 a 2mM. Los valores de los parámetros corresponden al componente subrayado.

	C800		CB	
	<u>Diclofenaco</u>	<u>Cloranfenicol</u>	<u>Diclofenaco</u>	<u>Cloranfenicol</u>
	CL ^L	DI ^L	CL ^L	DI ^L
q_m	0.02±7E-4	0.03±2E-3	0.02±6E-4	0.03±5E-3
K_L	2.7±0.4	1.3±0.2	1.6±0.1	0.9±0.3
R^2	0.987	0.988	0.997	0.970
χ^2	2.6E-7	5.3E-7	6.9E-8	1.4E-6

Langmuir: $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$; q_m (mmol g^{-1}); K_L (L mmol^{-1})

Freundlich: $q_e = F C_e^{1/n}$; F (mmol g^{-1}) (L mmol^{-1})^{1/n}, n adimensional

Los sistemas binarios fueron ajustados al modelo competitivo de Langmuir, como se muestra en la Figura 3.25 y la Tabla 3.20. En estos sistemas se observó un mejor ajuste al modelo extendido de Langmuir, debido a que en la adsorción individual CL y DI tienen una capacidad de adsorción similar en la saturación.

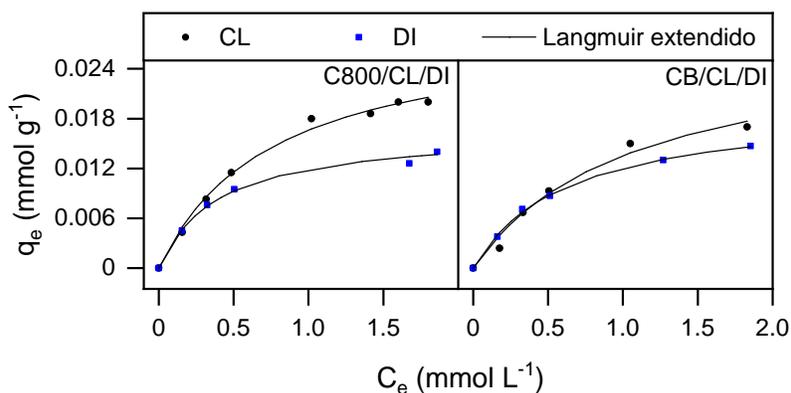


Figura 3.25 Modelo competitivo de Langmuir extendido para sistema binario en el intervalo de concentración de 0.2 a 2mM.

Tabla 3.20 Parámetros de la ecuación extendida de Langmuir para los sistemas binarios CL/DI en los carbones C800 y CB. Los valores de los parámetros corresponden al componente subrayado.

Parámetro	C800		CB	
	<u>CL</u> /DI	DI/ <u>CL</u>	<u>CL</u> /DI	DI/ <u>CL</u>
$q_{m,i}$	0.03±2E-3	0.02±8E-4	0.03±5E-3	0.02±7E-4
K_L^{CL}	1.3±0.2	9E-14±0.1	0.9±0.4	4E-15±0
K_L^{DI}	7E-15±0	2.5±0.3	3E-15±0	1.6±0.14
R^2	0.989	0.988	0.970	0.997
χ^2	6.7E-7	2.6E-7	2.1E-6	1.04E-7

Langmuir extendido: $q_{e,i} = \frac{q_{m,i}K_{L,i}C_{e,i}}{1+\sum_{j=1}^N K_{L,j}C_{e,j}}$; $q_{m,i}$ (mmol g⁻¹); $K_{L,i}$ (L mmol⁻¹)

La interacción entre las moléculas de adsorbato en una mezcla multicomponente puede describirse en función de la relación de la capacidad adsorción en el sistema multicomponente ($q_{m,i}$) y la capacidad de adsorción con un solo componente (q_m). Si $q_{m,i} / q_m > 1$ existe una interacción sinérgica, la capacidad de adsorción mejora cuando en la solución hay diferentes adsorbatos. Si $q_{m,i} / q_m < 1$ existe una interacción antagónica, la capacidad de adsorción disminuye por la interacción entre

componentes. Si $q_{m,i} / q_m = 1$ no hay interacción, la capacidad de adsorción se mantiene sin cambios [88]. En los sistemas presentados en esta sección se observó una interacción de tipo antagónica, dada la disminución de la cantidad adsorbida en la mezcla de DI y CL.

La constante de equilibrio K_L de los sistemas con concentración de 0.5 mM para ER y 2 mM para el resto de fármacos, es mayor en el sistema de adsorción binario que en el individual (Ver ANEXO E). Esto refleja una interacción de repulsión en la fase volumétrica entre los compuestos, que provoca un cambio en la relación de velocidad de adsorción-desorción. Por otra parte, la diferencia entre K_L^{CL} y K_L^{DI} de cada fármaco indica que existe competencia entre ellos.

3.7. Adsorción de mezclas ternarias.

3.7.1. Isotermas de adsorción en el intervalo de 0.05 a 0.5 mM.

La Figura 3.26 muestra las isotermas de adsorción en sistemas ternarios que incluyen a la eritromicina en el intervalo de concentración de 0.05 a 0.5 mM. Según la clasificación de Giles, las isotermas de adsorción del cloranfenicol sobre C800 y CB son del tipo L1; indicativo de un aumento progresivo en la adsorción, pero lento por la presencia de los otros dos fármacos. Las isotermas de adsorción de la eritromicina sobre C800 y CB son del tipo S1; esto indica que, al inicio las moléculas tienen poca afinidad por el material, pero con el incremento de la concentración se crean nuevos sitios que favorecen la adsorción. Las isotermas de adsorción del paracetamol sobre C800 y CB son del tipo L3, lo que sugiere una saturación progresiva de la fase sólida. La isoterma de adsorción del paracetamol sobre CA es del tipo L2; la isoterma de adsorción del cloranfenicol es del tipo L3, ya que se observa la meseta al final de los puntos experimentales.

La cantidad adsorbida de todos los compuestos en C800 fue similar, mientras que en CA y CB el paracetamol se adsorbió en mayor cantidad. La Tabla 3.21 muestra los parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich de la adsorción de sistemas ternarios en C800, CA y CB. La cantidad adsorbida de todos los compuestos en C800 fue similar, mientras que en CA y CB el paracetamol se adsorbió en mayor cantidad.

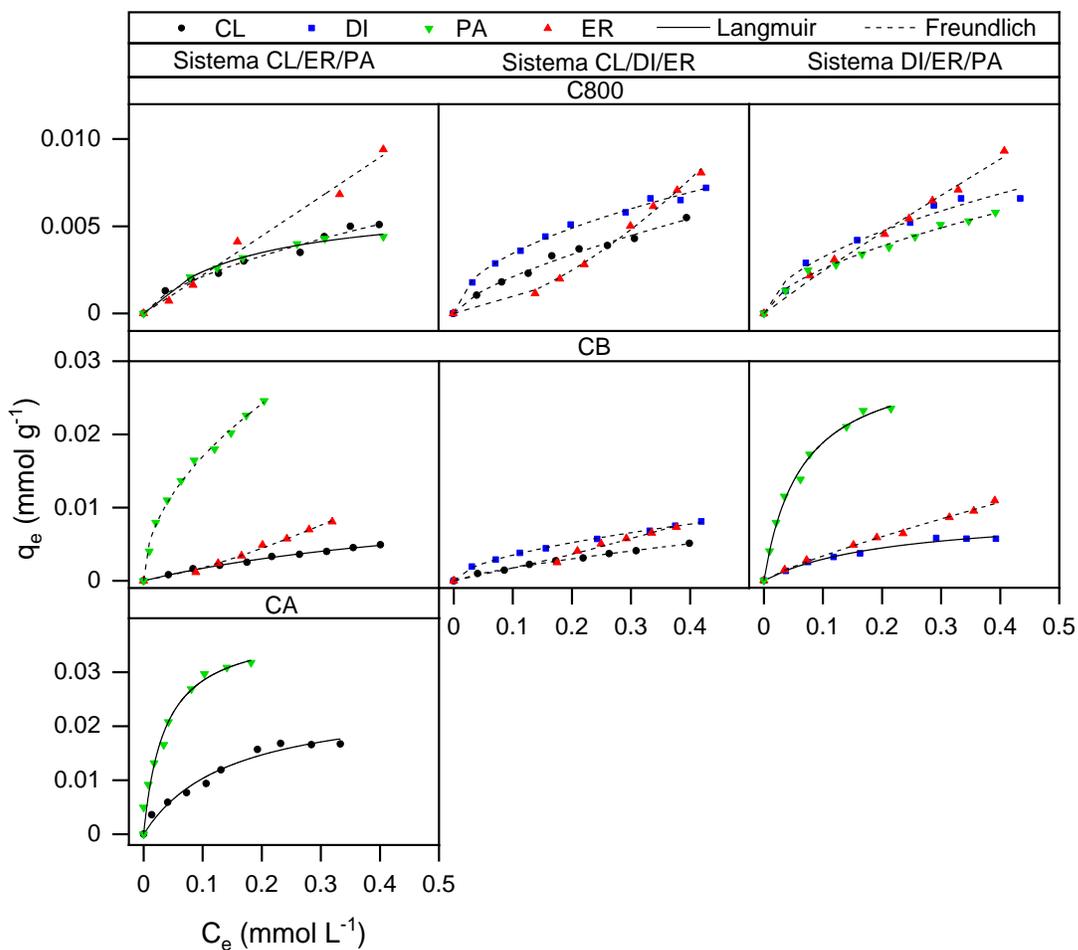


Figura 3.26 Datos experimentales y ajustados de las isothermas de adsorción del clorfenicol, diclofenaco, eritromicina y paracetamol en sistemas ternarios en el intervalo de concentración de 0.5 a 0.5 mM sobre los carbones C800, CA y CB.

La adsorción diferenciada del paracetamol en CA ya se había observado desde la adsorción individual y en la adsorción en mezclas se detectó que cantidad adsorbida de PA depende fuertemente de los compuestos de la mezcla. La constante de Freundlich tiene valores similares para los compuestos en todos los carbones. En general, el comportamiento de adsorción, fue similar que en las mezclas binarias. Por el intervalo de concentración empleado en estos sistemas, solo es posible comparar la adsorción de la ER con la adsorción individual, observándose una disminución del 90% en la cantidad adsorbida. En CA no se hizo la adsorción de mezclas con diclofenaco, pues precipitó y tampoco se obtuvieron datos de ER pues se adsorbió completamente.

Tabla 3.21 Parámetros característicos y coeficientes de determinación de sistemas ternarios ajustados por la ecuación de Langmuir^L y Freundlich^F, respectivamente.

C800									
	Sistema CL/ER/PA			Sistema CL/DI/ER			Sistema DI/ER/PA		
	CL ^F	ER ^F	PA ^L	CL ^F	DI ^F	ER ^F	DI ^F	ER ^F	PA ^F
q _m	-	-	0.01 ± 4E-4	-	-	-	-	-	-
F	0.01 ± 7E-4	0.02 ± 3E-3	-	0.01 ± 7E-4	0.01 ± 4E-4	0.03 ± 3E-3	0.01 ± 1E-3	0.02 ± 1E-3	0.01 ± 5E-4
K _L	-	-	5.9 ± 0.8	-	-	-	-	-	-
n	1.6 ± 0.1	0.99 ± 0.1	-	1.4 ± 0.1	2.0 ± 0.1	0.6 ± 3E-2	1.8 ± 0.2	1.7 ± 6E-2	1.7 ± 0.1
R ²	0.974	0.983	0.984	0.983	0.990	0.994	0.956	0.989	0.987
χ ²	6.1E-8	2.97E-7	1.8E-8	4.2E-8	3.8E-8	5.2E-8	2.2E-7	7.3E-8	3.2E-8
CB									
	CL ^L	ER ^F	PA ^F	CL ^F	DI ^F	ER ^F	DI ^L	ER ^F	PA ^L
q _m	0.01 ± 2E-3	-	-	-	-	-	0.01 ± 9E-4	-	0.03 ± 1E-3
F	-	0.04 ± 4E-3	0.05 ± 2E-3	0.01 ± 3E-4	0.01 ± 3E-4	0.02 ± 4E-3	-	0.02 ± 1E-3	-
K _L	1.6 ± 0.3	-	-	-	-	-	4.5 ± 0.9	-	16 ± 2
n	-	0.8 ± 4E-2	2.0 ± 9E-2	1.3 ± 3E-2	1.7 ± 5E-2	0.9 ± 0.1	-	1.2 ± 6E-2	-
R ²	0.993	0.991	0.992	0.997	0.997	0.956	0.979	0.994	0.991
χ ²	1.5E-8	6.8E-8	4.2E-7	7.2E-9	1.7E-8	1.7E-7	8.1E-8	8.1E-8	5.5E-7
CA									
	CL ^L	PA ^L							
q _m	0.03 ± 3E-3	0.04 ± 3E-3							
K _L	6.8 ± 1.6	28 ± 6.6							
R ²	0.961	0.955							
χ ²	1.2E-6	5.1E-6							

Langmuir: $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$; q_m (mmol g⁻¹); K_L (L mmol⁻¹)

Freundlich: $q_e = F C_e^{1/n}$; F (mmol g⁻¹) (L mmol⁻¹)^{1/n}, n adimensional

Los sistemas ternarios presentados también se ajustaron al modelo competitivo de Langmuir, las isotermas y parámetros calculados con dicho modelo se muestran en la Figura 3.27 y en la Tabla 3.22.

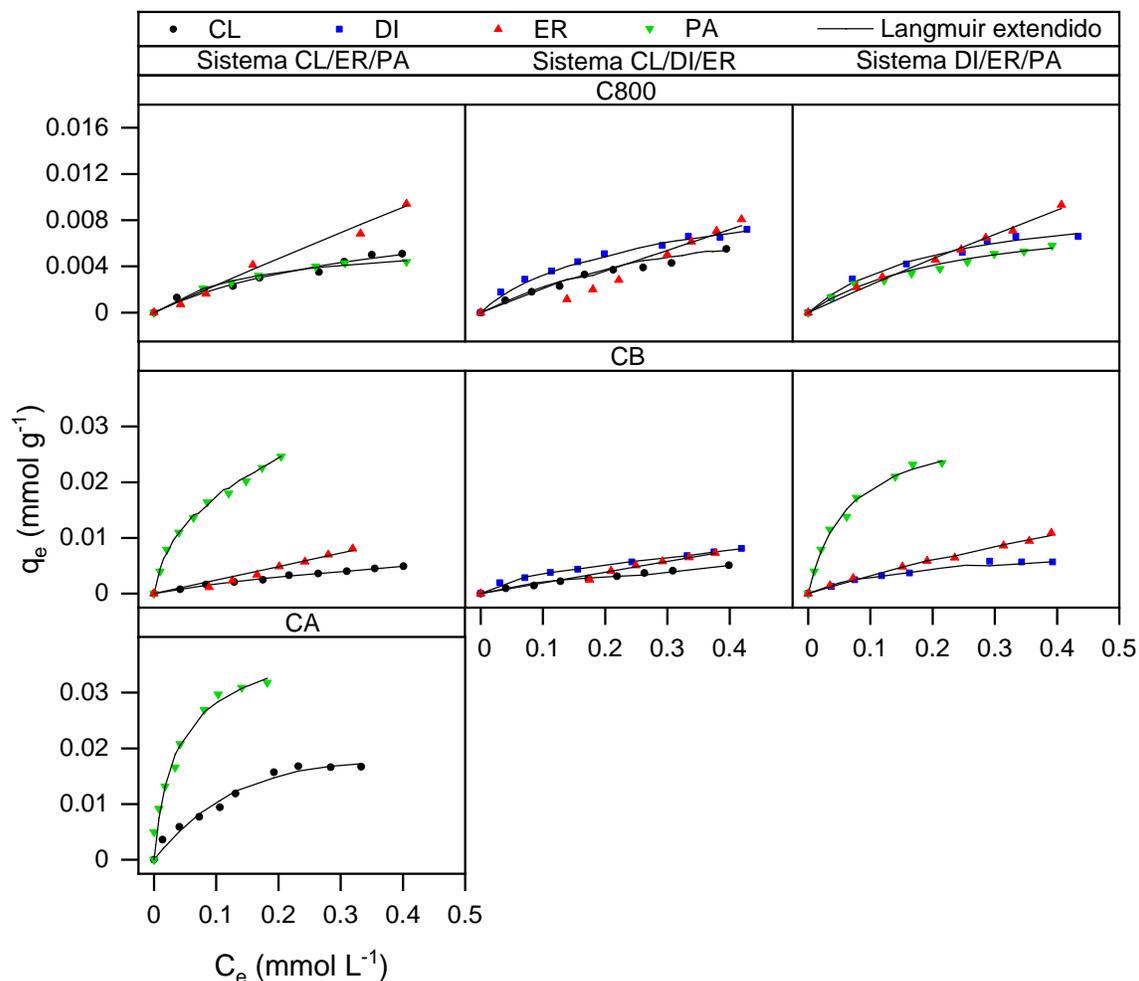


Figura 3.27 Isotermas de adsorción de sistemas ternarios en el intervalo de concentración de 0.05 a 0.5 mM. Datos ajustados al modelo competitivo de Langmuir extendido para sistema ternario.

Los datos del modelo competitivo son difíciles de interpretar pues en algunos valores la desviación es grande. De manera general, se observó un comportamiento competitivo, pues la constante de equilibrio del compuesto seleccionado como principal fue mayor a las otras constantes, excepto para el paracetamol, que fue el compuesto menos afectado por la competencia con los otros fármacos.

Tabla 3.22 Parámetros característicos y coeficientes de determinación del modelo competitivo de Langmuir de sistemas ternarios en el intervalo de concentración de 0.05 a 0.5 mM, los parámetros de adsorción se refieren al compuesto que encabeza la lista.

C800						
	Sistema CL/ER/PA			Sistema CL/DI/ER	Sistema DI/ER/PA	
	CL	ER	PA	DI	DI	PA
$q_{m,i}$	0.01±8E-3	0.16±0.7	0.01±2E-3	0.02±2E-2	0.01±2E-3	0.01±1E-3
K_L^{CL}	2.7±1.9	1E-15±0	0.54±1.4	2.5±3.5	-	-
K_L^{DI}	-	-	-	3.6±2.8	4.8±1.5	2E-17±0
K_L^{ER}	1E-12±2	0.15±0.7	2.4E-14±0	1.7±2.2	2E-14±0	1E-13±0.3
K_L^{PA}	2E-16±0	4E-9±0.6	5.7±1.9	-	6E-13±0.9	4.2±1.3
R^2	0.954	0.988	0.985	0.989	0.977	0.979
χ^2	1.6E-7	2.8E-7	2.2E-8	6E-8	1.9E-7	1.1E-7

CB				CA	
	Sistema CL/ER/PA		Sistema DI/ER/PA		Sistema CL/ER/PA
	CL	PA	DI	PA	PA
$q_{m,i}$	0.02±1E-2	0.06±5E-2	0.04±5E-2	0.03±1E-2	0.05±4E-2
K_L^{CL}	1.1±0.6	3E-11±13	-	-	27±10
K_L^{DI}	-	-	1.3±1.7	9E-13±3	-
K_L^{ER}	3E-17±0	15±11	2E-17±0	2E-14±0	3.9±16.04
K_L^{PA}	1.1±1.2	18.7±14.7	4.9±2.4	15.7±3.7	0.01±0
R^2	0.994	0.995	0.992	0.991	0.956
χ^2	1.8E-8	3.6E-7	4.8E-8	8.2E-7	7.1E-6

Langmuir extendido: $q_{e,i} = \frac{q_{m,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} C_{e,j}}$; $q_{m,i}$ (mmol g⁻¹); $K_{L,i}$ (L mmol⁻¹)

3.7.2. Isotermas de adsorción de sistemas ternarios en el intervalo de concentración 0.2 a 2 mM.

Las isotermas de adsorción simultánea de CL, DI y PA se muestran en la Figura 3.28. Según la clasificación de Giles, las isotermas de adsorción sobre C800 y CB son del tipo L3. En la Tabla 3.23 se muestran los parámetros característicos y se utilizarán los valores de Freundlich para la discusión. Se observa el mismo comportamiento del cloranfenicol y diclofenaco en los valores de la constante de Freundlich, así como en la cantidad adsorbida.

La constante de capacidad F disminuyó para CL y DI y aumentó para PA, dicha constante es directamente proporcional a la cantidad adsorbida y los valores obtenidos reflejan que en el caso de PA, la capacidad de adsorción no se afecta por la presencia de los otros fármacos.

La cantidad máxima adsorbida de DI y CL disminuyó considerablemente (4-5 veces), comparada con la adsorción individual en C800 y en CB. Sin embargo, la adsorción de PA en CB disminuyó 20%; la diferencia entre ambos carbones se debe a los distintos grupos funcionales de cada material.

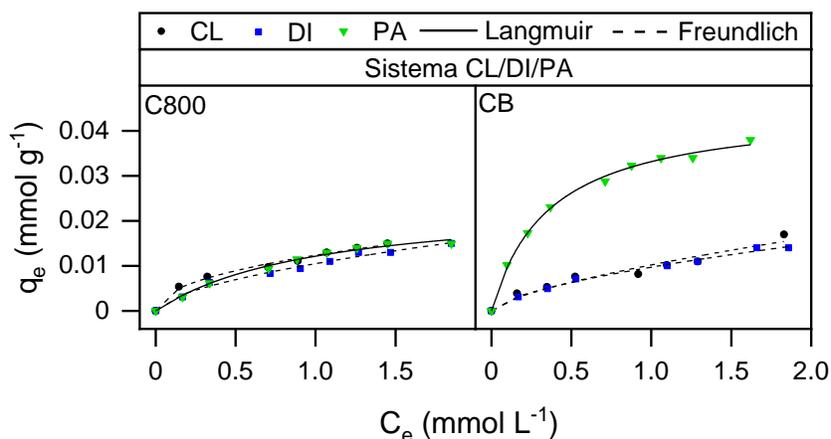


Figura 3.28 Datos experimentales y ajustados de las isotermas de adsorción del cloranfenicol, diclofenaco y paracetamol en sistemas ternarios en el intervalo de concentración de 0.2 a 2.0 mM sobre los carbones C800 y CB.

Si comparamos el parámetro $1/n$ de la ecuación de Freundlich del sistema ternario con la adsorción individual, observamos la linealidad entre la cantidad adsorbida y la concentración disminuyó para CL, aumentó para DI y se mantuvo similar para PA, lo que confirma que es el fármaco menos afectado por la competencia.

Tabla 3.23 Parámetros característicos y coeficientes de determinación del sistema ternario CL/DI/PA ajustados por la ecuación de Langmuir^L y Freundlich^F, respectivamente.

Sistema CL/DI/PA						
	C800			CB		
	CL ^F	DI ^F	PA ^L	CL ^F	DI ^F	PA ^L
q _m	-	-	0.03±2E-3	-	-	0.05±1E-3
F	0.01±2E-4	0.01±2E-4	-	0.01±5E-4	0.01±2E-4	-
K _L	-	-	1.0±0.2	-	-	2.8±0.23
n	2.1±0.16	1.1±0.1	-	1.5±0.2	1.7±0.1	-
R ²	0.981	0.980	0.985	0.925	0.989	0.993
χ ²	2.8E-7	3.6E-7	3.3E-7	1.7E-6	2.3E-7	7.3E-7

Langmuir: $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$; q_m (mmol g⁻¹); K_L (L mmol⁻¹)

Freundlich: $q_e = F C_e^{1/n}$; F (mmol g⁻¹) (L mmol⁻¹)^{1/n}, n adimensional

Para este mismo juego de datos (concentración máxima 2 mM) se realizó el ajuste a la ecuación del modelo competitivo de Langmuir que se muestra en la Figura 3.29 y en la Tabla 3.24 se encuentran los parámetros característicos y coeficientes de determinación del modelo competitivo de Langmuir de mezclas multicomponentes.

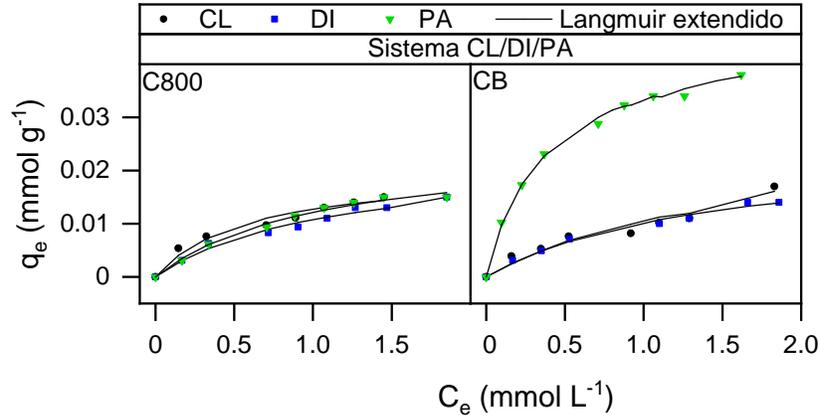


Figura 3.29 Modelo competitivo de Langmuir extendido para sistema ternario en el intervalo de concentración de 0.2 a 2 mM.

Los valores de las constantes $K_{L,i}$, indicaron que todos los compuestos afectan en la adsorción de los demás, aunque en el caso de CL/DI no es muy claro porque la desviación de las constantes es alta. En la Tabla 3.24, el valor de los parámetros se refiere al compuesto que encabeza la lista y el superíndice indica la constante de Langmuir del fármaco en el sistema. Los valores sombreados indican el valor de la constante del compuesto que fue seleccionado como principal (que encabeza la lista) en el modelo extendido de Langmuir.

Tabla 3.24 Parámetros del modelo competitivo de Langmuir del sistema ternario CL/DI/PA.

Sistema CL ¹ /DI ² /PA ³						
	C800			CB		
	CL	DI	PA	CL	DI	PA
$q_{m,i}$	0.02±2E-3	0.04±4E-2	0.02 ±3E-3	20.3±1.7E4	0.03 ±1E-2	0.06 ±1E-2
K_L^{CL}	1.7±0.6	4±0.96	3E-17±0	8E-4±0.7	0.03±0.37	0.7±0.3
K_L^{DI}	8E-16±0	0.51±0.44	3E-16±0	0.45±0.7	0.7±0.4	4E-15
K_L^{PA}	3E-16±0	2E-13±0.6	0.97±0.2	1E-16±0	3E-16±0	2.1±0.36
R^2	0.935	0.973	0.985	0.943	0.985	0.997
χ^2	1.4E-6	7.3E-7	4.9E-7	2E-6	5E-7	4.7E-7

Langmuir extendido: $q_{e,i} = \frac{q_{m,i}K_{L,i}C_{e,i}}{1+\sum_{j=1}^N K_{L,j}C_{e,j}}$; $q_{m,i}$ (mmol g⁻¹); $K_{L,i}$ (L mmol⁻¹)

3.8. Adsorción de mezclas cuaternarias.

La Figura 3.30 muestra las isothermas de adsorción en sistema cuaternario en el intervalo de concentración de 0.05 a 0.5 mM. Según la clasificación de Giles, las isothermas de adsorción sobre C800 son del tipo L1, indicativo de que los fármacos se adsorben lentamente. Las isothermas de adsorción en CA son del tipo L2, con el inicio de la meseta de saturación en los últimos puntos; un comportamiento similar que en la mezcla ternaria. Las isothermas de adsorción en CB caen en diferente clasificación, para el cloranfenicol y diclofenaco es del tipo L3, para el paracetamol es tipo L1 y C1 para la eritromicina, que describe que el compuesto va encontrando sitios de adsorción a medida que los otros 3 se adsorben.

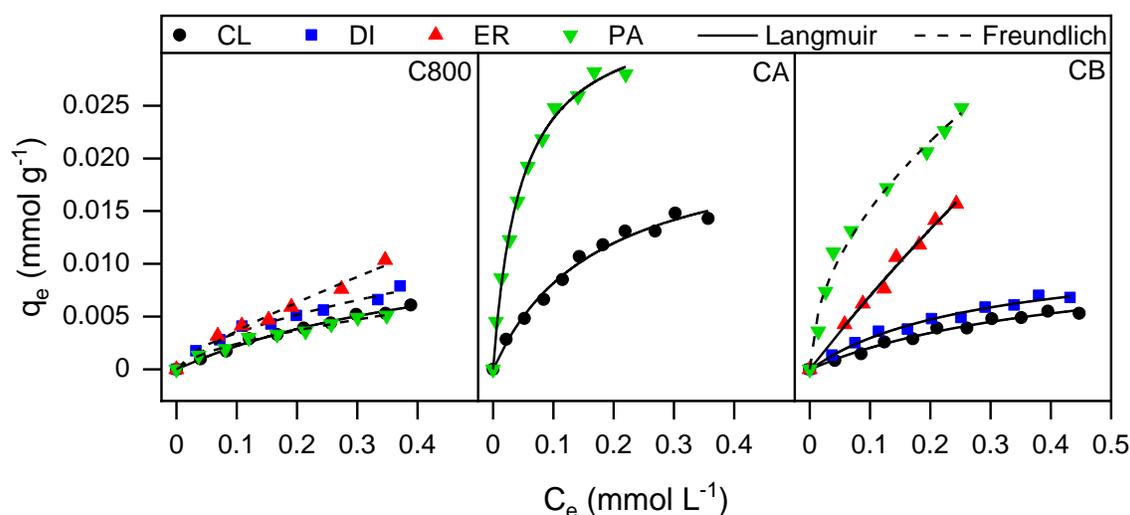


Figura 3.30 Capacidad de adsorción en sistema cuaternario en el intervalo de concentración de 0.05 a 0.5 mM (CL/DI/ER/PA).

La Tabla 3.25 muestra los parámetros característicos del sistema cuaternario. Las isothermas de adsorción en C800 se ajustaron a la ecuación de Freundlich, mientras que en CB y CA, las isothermas se ajustaron a la ecuación de Langmuir.

El valor de la constante de afinidad (n) de los 4 fármacos en C800 muestran valores óptimos para la adsorción y valores similares entre ellos. Las constantes Freundlich fueron similares a las obtenidas en las mezclas binarias, ternarias y un 50% menor respecto al sistema mono-componente.

En CB se muestra una buena afinidad por el paracetamol, como ya se había observado en otros sistemas. La cantidad adsorbida de CL y DI fue similar. El comportamiento de adsorción en CB fue similar a otros sistemas, donde la cantidad adsorbida fue PA>ER>CL≈DI.

Tabla 3.25 Parámetros característicos y coeficientes de determinación de sistemas cuaternarios ajustados por la ecuación de Langmuir^L y Freundlich^F, respectivamente.

C800				
Parámetros	CL ^L	DI ^F	ER ^F	PA ^F
q _m	0.014±2E-3	-	-	-
F	-	0.013±9E-4	0.023±3E-3	0.01±6E-4
K _L	1.8±0.4	-	-	-
n	-	1.7±0.14	1.3±0.1	1.6±0.1
R ²	0.988	0.975	0.969	0.983
χ ²	3.8E-8	1.1E-7	2.7E-7	3.6E-8
CB				
	CL ^L	DI ^L	ER ^L	PA ^F
q _m	0.011±1E-3	0.012±1E-3	0.14±0.1	-
F	-	-	-	0.05±4E-3
K _L	2.2±0.5	3.5±0.7	0.51±0.5	-
n	-	-	-	1.95±0.15
R ²	0.976	0.977	0.984	0.979
χ ²	7.1E-8	8.9E-8	3.5E-7	1.3E-6
CA				
	CL ^L	PA ^L		
q _m	0.022±1E-3	0.035±1E-3		
K _L	5.8±0.9	21.96±2.0		
R ²	0.982	0.992		
χ ²	3.6E-7	6.3E-7		

Langmuir: $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$; q_m (mmol g⁻¹); K_L (L mmol⁻¹)

Freundlich: $q_e = F C_e^{1/n}$; F (mmol g⁻¹) (L mmol⁻¹)^{1/n}, n adimensional

De manera general, la cantidad adsorbida en los carbones C800 y CB disminuyó en el sistema cuaternario, con respecto del sistema binario y ternario evaluados en el mismo intervalo de concentración, por lo que se descarta algún efecto de tipo sinérgico en la adsorción cuando están presentes los cuatro compuestos.

La adsorción de la mezcla cuaternaria sobre CA se realizó, aun cuando el diclofenaco precipitó, además la eritromicina se adsorbió completamente. En estas condiciones, se observó que la cantidad adsorbida de PA y CL aumentó, lo sugiere que el DI precipitado no afecta la adsorción y el sistema se comportó igual que el sistema ternario CL/ER/PA, donde la ER se adsorbió por completo. Entonces, luego que el DI precipita, el sistema se comporta como si solo hubiera tres componentes sin cambios en la afinidad.

Se aplicó el modelo competitivo de Langmuir para los sistemas cuaternarios mostrados, en la Figura 3.31 se encuentra el ajuste de los datos al modelo y en la Tabla 3.26 los parámetros correspondientes.

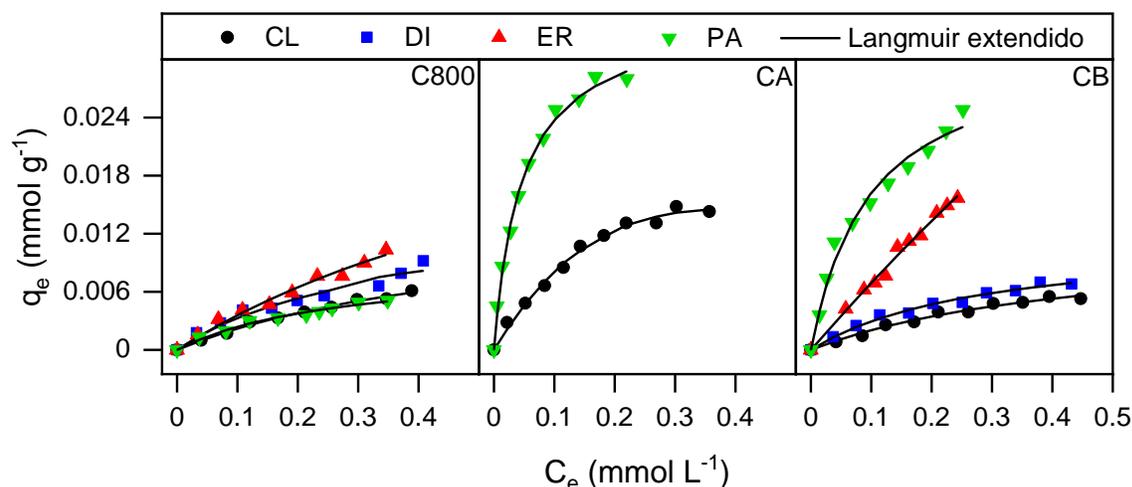


Figura 3.31 Isothermas de adsorción del sistema cuaternario CL/DI/ER/PA ajustadas al modelo competitivo de Langmuir extendido. Intervalo de concentración de 0.05 a 0.5 mM.

Como se observa en la Figura 3.31, los datos experimentales tuvieron un buen ajuste al modelo extendido de Langmuir, que se reflejó en los valores de desviación mostrados en la Tabla 3.26. Los valores de $K_{L,i}$ muestran que hay competencia de

adsorción de todos los compuestos, pues en todos los casos el valor de la constante del compuesto seleccionado como primer componente, fue mucho mayor que para los demás.

En el carbón C800, el ajuste al modelo competitivo usando el DI como primer componente, arrojó valores muy grandes de desviación de los datos y no es correcto hacer conclusiones con ellos. Cuando se seleccionó el CL como compuesto principal, se observó que la constante de equilibrio de PA no fue tan pequeña como para ER y DI, este comportamiento ya había sido observado en otros sistemas donde la adsorción de PA no siempre es afectada por la presencia de otros compuestos. La constante de equilibrio en C800 fue $PA > CL > ER$. La cantidad máxima adsorbida en este carbón fue $ER > DI > CL > PA$, sin que la diferencia entre ellos fuera significativa.

El comportamiento observado para $K_{L,i}$ y $q_{m,i}$ es un buen ejemplo para explicar que el valor de la constante de equilibrio no está ligado con la cantidad máxima adsorbida, pues el sentido físico de la constante es la relación entre la velocidad de adsorción y desorción, mientras que la cantidad adsorbida depende los sitios disponibles y de la concentración en el equilibrio. En varias publicaciones se nombra a K_L como “constante de afinidad” y si se acepta este término, no es posible explicar cómo la afinidad no es proporcional a la cantidad adsorbida.

En el carbón CB el valor del constante equilibrio de adsorción $K_{L,i}$ fue en el siguiente orden $PA > DI > CL > ER$, mientras que el comportamiento de la cantidad máxima adsorbida q_m fue $ER > PA > CL = DI$, en este caso q_m de PA y ER fueron significativamente mayores al resto de los componentes.

Finalmente, en el carbón CA sólo pudo evaluarse el modelo competitivo con el PA y CL como compuestos principales y solo pueden sacarse conclusiones de los valores de PA, por la alta desviación en los valores de CL.

En las isotermas de adsorción del sistema cuaternario se observó que la cantidad adsorbida fue $CA > CB > C800$. En los carbones químicamente activados, el PA fue el compuesto que más se adsorbió, seguido de la ER.

Tabla 3.26 Parámetros del modelo competitivo de Langmuir de múltiples componentes correspondientes a los datos de equilibrio del sistema cuaternario.

C800				
Parám.\Fármaco	CL	DI	ER	PA
q _{m,i}	0.015±2E-2	0.07±0.77	0.03±2E-2	0.01±1E-3
K _L ^{CL}	1.7±2.7	9E-15±0	8E-18±0	10E-15±0
K _L ^{DI}	2E-17±0	0.64±6.98	1E-15±0	4E-17±0
K _L ^{ER}	2.0E-15±0	2.6±10.01	1.2±0.7	3E-15±0
K _L ^{PA}	0.2±3.4	5.7E15±0	9E-16±0	3.7±1.1
R ²	0.988	0.937	0.974	0.974
χ ²	6.6E-8	7E-7	4.3E-7	8.5E-8
CB				
	CL	DI	ER	PA
q _{m,i}	0.01±2E-3	0.01±1E-3	0.18±0.17	0.03±3E-3
K _L ^{CL}	2.2±0.7	2E-14±0	1E-14±0	2E-39±0
K _L ^{DI}	8E-17±0	3.5±0.8	1E-16±0	7E-16±0
K _L ^{ER}	3E-15±0	2E-14±0	0.4±0.4	2E-13±0.3
K _L ^{PA}	4E-15±0	5E-15±0	1E-14±0	10.3±2.4
R ²	0.976	0.977	0.986	0.974
χ ²	1.1E-17	1.4E-7	3.9E-7	2.1E-6
CA				
	CL	PA		
q _{m,i}	0.14±0.57	0.04±1E-2		
K _L ^{CL}	0.71±2.9	0.8±4.1		
K _L ^{DI}	1E-11±0	1E-12±0		
K _L ^{ER}	1E-3±0	0.01±0		
K _L ^{PA}	5.8±3.36	21.6±3.1		
R ²	0.987	0.992		
χ ²	4.1E-7	1E-6		

Langmuir extendido: $q_{e,i} = \frac{q_{m,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} C_{e,j}}$; q_{m,i} (mmol g⁻¹); K_{L,i} (L mmol⁻¹)

CONCLUSIONES

Acerca del material esta investigación arrojó las siguientes conclusiones:

- El residuo agro-industrial de la jamaica sirvió para preparar carbón activado física y químicamente, con rendimiento competitivo (23%) para carbones activados provenientes de biomasa.
- El contenido de lignina y celulosa en el residuo de jamaica observado por FTIR fue similar al de la jamaica sin procesar, el proceso de extracción industrial no destruyó las fibras y el residuo fue apto para obtener carbón activado.
- La metodología de análisis proximales y NIR permitió conocer la composición de celulosa y lignina del precursor del carbón, de una manera rápida, precisa y evita el uso de agentes químicos usados en la extracción convencional.
- El proceso de carbonización fue escalado hasta 10 veces en cantidad de masa y se mejoró el rendimiento de obtención de carbón con y sin activación química.
- El método de impregnación por aspersion para la activación con ácido fosfórico, incrementó el rendimiento y disminuyó la cantidad de ácido empleada en la activación.
- El carbón activado preparado por el método de aspersion generó una distribución de tamaño de poro bimodal con microporos y mesoporos estrechos, bajo contenido en cenizas y una variedad importante de grupos funcionales.
- En el carbón activado con orina, no se desarrollaron los grupos funcionales nitrogenados esperados, debido a que se volatilizaron a la temperatura de carbonización empleada.
- En los carbones obtenidos se generaron microporos y mesoporos estrechos y la superficie específica desarrollada fue $C800 > CB > CA$, la activación cumplió el propósito de obtener carbones con diferente química superficial.
- Los carbones activados obtenidos fueron aptos para usarse como adsorbente de fármacos.

El estudio de adsorción en este trabajo permitió establecer las siguientes conclusiones:

- La cinética de adsorción de los fármacos en estudio obedeció la ecuación de *pseudo*-segundo orden en la mayoría de los casos para los tres carbones.
- El carbón CA tuvo la mayor capacidad de adsorción de los fármacos, por la variedad de grupos funcionales que contiene, pues tiene la menor superficie específica de los carbones preparados; sin embargo, disminuye el pH de la disolución al contacto.
- La afinidad de adsorción de los fármacos estuvo determinada por el pH_{pzc} , los grupos funcionales superficiales y la especie química de los fármacos al pH de adsorción, por encima de la superficie específica.
- El paracetamol fue el compuesto menos afectado por la competencia para adsorberse y en todos los fármacos en mezclas multicomponente se observó la adsorción competitiva.
- El modelo competitivo de Langmuir tiene limitaciones para describir los datos experimentales, sobre todo a bajas concentraciones de los fármacos, no siempre es posible hacer una interpretación adecuada por la amplia desviación estándar de los parámetros.
- La química superficial fue preponderante en la adsorción multicomponente, por encima de la superficie específica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Ortega-Cid, J.A. Beltrán Guerrero, Propiedades funcionales de la jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.), *Temas Sel. Ing. Aliment.* 2 (2012) 47–63. <http://web.udlap.mx/tsia/files/2013/12/TSIA-62Cid-Ortega-et-al-2012.pdf>.
- [2] M.O. Barbosa, N.F.F. Moreira, A.R. Ribeiro, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495, *Water Res.* 94 (2016) 257–279. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>.
- [3] D.S. Aga, *Fate of Pharmaceuticals in the Environment and in Water Treatment Systems*, CRC Press, 2007. <https://doi.org/10.1201/9781420052336>.
- [4] L. Kovalova, H. Siegrist, U. Von Gunten, J. Eugster, M. Hagenbuch, A. Wittmer, R. Moser, C.S. Mc Ardell, Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 7899–7908. <https://doi.org/10.1021/es400708w>.
- [5] M. Yusuf, Agro-Industrial Waste Materials and their Recycled Value-Added Applications: Review, *Handb. Ecomater.* 1 (2017) 1–3773. https://doi.org/10.1007/978-3-319-68255-6_48.
- [6] B. Kumar, U. Kumar, Removal of Malachite Green and Crystal Violet Dyes from Aqueous Solution with Bio-Materials: A Review, *Glob. J. Res. Eng.* 14 (2014) 50–60.
- [7] A.P. Vieira, S.A.A. Santana, C.W.B. Bezerra, H.A.S. Silva, J.A.P. Chaves, J.C.P. de Melo, E.C. da Silva Filho, C. Airoidi, Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 1272–1278. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.043>.
- [8] SAGARPA, CONACyT, Jamaica - Generación de variedades de jamaica (*Hibiscus Sabdariffa* L.) con alta concentración de compuestos bioactivos de alto rendimiento y tolerantes a enfermedades para una producción sustentable en México, (2010) 1–8.
- [9] S.O. Babalola, A.. Babalola, O.C. Aworh, Compositional Attributes of the Calyces of Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.), *J. Food Technol. Africa.* (2011). <https://doi.org/10.4314/jfta.v6i4.19306>.
- [10] T. Villani, H.R. Juliani, J.E. Simon, Q.L. Wu, *Hibiscus sabdariffa*: Phytochemistry, quality control, and health properties, *ACS Symp. Ser.* 1127 (2013) 209–230. <https://doi.org/10.1021/bk-2013-1127.ch014>.
- [11] D. Jaroni, S. Ravishankar, Bactericidal effects of roselle (*Hibiscus sabdariffa*) against foodborne pathogens in vitro and on romaine lettuce and alfalfa sprouts, *Qual. Assur. Saf. Crop. Foods.* 4 (2012) 33–40. <https://doi.org/10.1111/j.1757-837X.2011.00117.x>.

- [12] G.S. Manjula, H.C. Krishna, M. Chirag Reddy, M. Karan, M. Mohan Kumar, Effect of Storage Temperature on Various Parameters of Extracted Pigment from Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) Calyces for Edible Colour, *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 7 (2018) 3382–3390. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2018.701.400>.
- [13] A. Mohagheghi, S. Maghsoud, P. Khashayar, M. Ghazi-Khansari, The Effect of *Hibiscus Sabdariffa* on Lipid Profile, Creatinine, and Serum Electrolytes: A Randomized Clinical Trial, *ISRN Gastroenterol.* 2011 (2011) 1–4. <https://doi.org/10.5402/2011/976019>.
- [14] A. Arslaner, M.A. Salik, İ. Bakirci, The effects of adding *Hibiscus sabdariffa* L. flowers marmalade on some quality properties, mineral content and antioxidant activities of yogurt, *J. Food Sci. Technol.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04533-z>.
- [15] N. Mahadevan, Shivali, P. Kamboj, *Hibiscus sabdariffa* Linn – An overview, *Nat. Prod. Radiance.* 8 (2009) 77–83. https://doi.org/10.1007/978-0-387-70638-2_749.
- [16] N. Sohrabi, N. Rasouli, M. Karimi, Influence of Ultrasound on Adsorption of Direct Red 81 Dye onto Low Cost Activated Carbon: Kinetic and Thermodynamic Studies, 3 (2016) 46–55.
- [17] H.N.J. Hoong, N. Ismail, Removal of Dye in Wastewater by Adsorption-Coagulation Combined System with *Hibiscus sabdariffa* as the Coagulant, *MATEC Web Conf.* 152 (2018). <https://doi.org/10.1051/mateconf/201815201008>.
- [18] A. Alicia, M.M. Margarita, Lignocellulosic Precursors Used in the Elaboration of Activated Carbon, *Lignocellul. Precursors Used Synth. Act. Carbon - Charact. Tech. Appl. Wastewater Treat.* (2012). <https://doi.org/10.5772/39364>.
- [19] V. Hernandez-Montoya, J. Garca-Servin, J. Ivn, Thermal Treatments and Activation Procedures Used in the Preparation of Activated Carbons, *Lignocellul. Precursors Used Synth. Act. Carbon - Charact. Tech. Appl. Wastewater Treat.* (2012). <https://doi.org/10.5772/39365>.
- [20] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 241 (2004) 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.007>.
- [21] P. Álvarez, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, Thermal degradation of lignocellulosic materials treated with several acids, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 74 (2005) 337–343. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.11.030>.
- [22] H. Benaddi, T.J. Bandosz, J. Jagiello, J.A. Schwarz, J.N. Rouzaud, D. Legras, F. Béguin, Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood, *Carbon N. Y.* 38 (2000) 669–674. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00134-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00134-7).

- [23] V.A. Garten, D.E. Weiss, A new interpretation of the Acidic and Basic structures in Carbons. II. The Chromene-carbonium ion couple in Carbon, *Aust. J. Chem.* 10 (1930) 309–328. <https://doi.org/10.1071/CH9570309>.
- [24] H.P. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon N. Y.* 32 (1994) 9–481. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0).
- [25] H.P. Boehm, Chemical Identification of Surface Groups, *Adv. Catal.* 16 (1966) 179–274. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60354-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60354-5).
- [26] N. Fiol, I. Villaescusa, Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies, *Environ. Chem. Lett.* 7 (2009) 79–84. <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0139-0>.
- [27] X. Tan, Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu, Z. Yang, Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions, *Chemosphere.* 125 (2015) 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>.
- [28] M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges, *Sci. Total Environ.* 532 (2015) 112–126. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.130>.
- [29] O. Epaulard, J.-P. Brion, Fenicoles (cloranfenicol y tianfenicol), *EMC - Tratado Med.* 14 (2010) 1–6. [https://doi.org/10.1016/s1636-5410\(10\)70519-5](https://doi.org/10.1016/s1636-5410(10)70519-5).
- [30] M.N. M, M. D., J. S., Safety and Efficacy of Lornoxicam and Diclofenac in Patients with Post Traumatic Pain- A Review, *J. Evol. Med. Dent. Sci.* 9 (2020) 1827–1833. <https://doi.org/10.14260/jemds/2020/399>.
- [31] N. Vieno, M. Sillanpää, Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review, *Environ. Int.* 69 (2014) 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.03.021>.
- [32] M.Á.M. Olívia, M. Oliva, G. del P.J. Antonio, Eritromicina. Descubrimiento, características y aplicaciones, 21 (2002) 78–83.
- [33] K. Brune, B. Renner, G. Tiegs, Acetaminophen/paracetamol: A history of errors, failures and false decisions, *Eur. J. Pain (United Kingdom).* 19 (2015) 953–965. <https://doi.org/10.1002/ejp.621>.
- [34] Chemicalize was used for prediction of physical and chemical properties. 05/2019. <https://chemicalize.com/> developed by ChemAxon, (2019).
- [35] X. Cheng, C. Zheng, Q. Lu, J. Liu, Q. Wang, Y. Fan, J. Zhang, Adsorption of Furazolidone, D-Cycloserine, and Chloramphenicol on Granular Activated Carbon Made from Corn Stover, *J. Environ. Eng. (United States).* 145 (2019) 1–11. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001546](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001546).
- [36] Y. Li, J. Zhang, H. Liu, Removal of chloramphenicol from aqueous solution using low-cost activated carbon prepared from *Typha orientalis*, *Water (Switzerland).* 10 (2018). <https://doi.org/10.3390/w10040351>.

- [37] L. Paredes, C. Alfonsin, T. Allegue, F. Omil, M. Carballa, Integrating granular activated carbon in the post-treatment of membrane and settler effluents to improve organic micropollutants removal, *Chem. Eng. J.* 345 (2018) 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.120>.
- [38] A. Gil, N. Taoufik, A.M. García, S.A. Korili, Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon, *Environ. Technol. (United Kingdom)*. 0 (2018) 1–14. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1464066>.
- [39] S. Álvarez-Torrellas, M. Muñoz, J.A. Zazo, J.A. Casas, J. García, Synthesis of high surface area carbon adsorbents prepared from pine sawdust-*Onopordum acanthium* L. for nonsteroidal anti-inflammatory drugs adsorption, *J. Environ. Manage.* 183 (2016) 294–305. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.077>.
- [40] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellés, Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid, *Carbon N. Y.* 33 (1995) 1105–1113. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00059-M](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00059-M).
- [41] B.N. Bhadra, P.W. Seo, S.H. Jung, Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon, *Chem. Eng. J.* 301 (2016) 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.143>.
- [42] M. Bernardo, S. Rodrigues, N. Lapa, I. Matos, F. Lemos, M.K.S. Batista, A.P. Carvalho, I. Fonseca, High efficacy on diclofenac removal by activated carbon produced from potato peel waste, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 13 (2016) 1989–2000. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1030-3>.
- [43] T.C. Alves, A. Cabrera-Codony, D. Barceló, S. Rodriguez-Mozaz, A. Pinheiro, R. Gonzalez-Olmos, Influencing factors on the removal of pharmaceuticals from water with micro-grain activated carbon, *Water Res.* 144 (2018) 402–412. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.037>.
- [44] R. Mailler, J. Gasperi, Y. Coquet, A. Buleté, E. Vulliet, S. Deshayes, S. Zedek, C. Mirande-Bret, V. Eudes, A. Bressy, E. Caupos, R. Moilleron, G. Chebbo, V. Rocher, Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale, *Sci. Total Environ.* 542 (2016) 983–996. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.153>.
- [45] S.T. Danalıoğlu, Ş.S. Bayazit, Ö. Kerkez Kuyumcu, M.A. Salam, Efficient removal of antibiotics by a novel magnetic adsorbent: Magnetic activated carbon/chitosan (MACC) nanocomposite, *J. Mol. Liq.* 240 (2017) 589–596. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.131>.
- [46] S. Wong, Y. Lim, N. Ngadi, R. Mat, O. Hassan, I.M. Inuwa, N.B. Mohamed, J.H. Low, Removal of acetaminophen by activated carbon synthesized from spent tea leaves: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies, *Powder Technol.* 338 (2018) 878–886. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.07.075>.
- [47] L. Yanyan, T.A. Kurniawan, M. Zhu, T. Ouyang, R. Avtar, M.H. Dzarfan

- Othman, B.T. Mohammad, A.B. Albadarin, Removal of acetaminophen from synthetic wastewater in a fixed-bed column adsorption using low-cost coconut shell waste pretreated with NaOH, HNO₃, ozone, and/or chitosan, *J. Environ. Manage.* 226 (2018) 365–376. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.032>.
- [48] H. Nourmoradi, K.F. Moghadam, A. Jafari, B. Kamarehie, Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from *Quercus Brantii* (Oak) acorn as a low-cost biosorbent, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 6807–6815. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.047>.
- [49] M. Inyang, B. Gao, A. Zimmerman, M. Zhang, H. Chen, Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube-biochar nanocomposites, *Chem. Eng. J.* 236 (2014) 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.074>.
- [50] A. West, *Intermolecular Forces and Solvation*, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801970-2.00002-1>.
- [51] G.R. Desiraju, A bond by any other name, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 52–59. <https://doi.org/10.1002/anie.201002960>.
- [52] S.H. Yuh, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics.* 59 (2004) 171–177.
- [53] J. Sobkowski, A. Czerwiński, Kinetics of carbon dioxide adsorption on a platinum electrode, *J. Electroanal. Chem.* 55 (1974) 391–397. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80433-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80433-X).
- [54] A.G. Ritchie, Alternative to the Elovich Equation for the Kinetics of Adsorption of Gases on Solids, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 1650 (1977) 1650–1653. <https://doi.org/10.1039/F19777301650>.
- [55] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res.* 18 (1984) 1501–1507. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6).
- [56] H. Yuh-Shan, Adsorption of heavy metals from waste streams by peat, *Sch. Chem. Eng.* (1995) 130–137.
- [57] Y.S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>.
- [58] H. Yu, T. Wang, W. Dai, L. Yu, N. Ma, Competitive adsorption of dye species onto biomass nanoporous carbon in single and bicomponent systems, *Brazilian J. Chem. Eng.* 35 (2018) 253–264. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180351s1s20160>.
- [59] M.R. Mafra, L. Igarashi-Mafra, D.R. Zuim, É.C. Vasques, M.A. Ferreira, Adsorption of remazol brilliant blue on an orange peel adsorbent, *Brazilian J. Chem. Eng.* 30 (2013) 657–665. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322013000300022>.

- [60] Saruchi, V. Kumar, Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb +2 ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger, Arab. J. Chem. 12 (2019) 316–329. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.11.009>.
- [61] A.H. Ali, Removal of Cd²⁺, Cu²⁺, and Ni²⁺ metals from simulated wastewater in single and competitive systems using local iraqi phosphate rocks, Chem. Eng. Commun. 201 (2014) 1620–1644. <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.823542>.
- [62] A.H. Ali, Treatment of wastewater contaminated with dyes using modified low-cost adsorbents, Desalin. Water Treat. 140 (2019) 326–336. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23513>.
- [63] H. Wang, Z. Wang, R. Yue, F. Gao, R. Ren, J. Wei, X. Wang, Z. Kong, Functional group-rich hyperbranched magnetic material for simultaneous efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution, J. Hazard. Mater. 384 (2020) 121288. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121288>.
- [64] S.S. Kelley, T.G. Rials, R. Snell, L.H. Groom, A. Sluiter, Use of near infrared spectroscopy to measure the chemical and mechanical properties of solid wood, Wood Sci. Technol. 38 (2004) 257–276. <https://doi.org/10.1007/s00226-003-0213-5>.
- [65] R. De Maesschalck, F. Estienne, J. Verdú-Andrés, A. Candolfi, V. Centner, F. Despagne, D. Jouan-Rimbaud, B. Walczak, D. Massart, S. De Jong, The development of calibration models for spectroscopic data using principal component regression, Internet J. Chem. 2 (1999) 1.
- [66] J. Sandak, A. Sandak, R. Meder, Assessing trees, wood and derived products with near infrared spectroscopy: Hints and tips, J. Near Infrared Spectrosc. 24 (2016) 485–505. <https://doi.org/10.1255/jnirs.1255>.
- [67] A.K. Lavanya, A. Sharma, S.B. Choudhary, H.K. Sharma, P.K.S. Nain, S. Singh, L. Nain, Mesta (*Hibiscus spp.*)—a potential feedstock for bioethanol production, Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff. 42 (2020) 2664–2677. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1618980>.
- [68] C.A. Wessman, J.D. Aber, D.L. Peterson, J.M. Melillo, Foliar analysis using near infrared reflectance spectroscopy, Can. J. For. Res. (1988).
- [69] J.S. Noh, J.A. Schwarz, Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons, Carbon N. Y. 28 (1990) 675–682. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(90\)90069-B](https://doi.org/10.1016/0008-6223(90)90069-B).
- [70] T.J. Bandoz, J. Jagiello, C. Contescu, J.A. Schwarz, Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions, Carbon N. Y. 31 (1993) 1193–1202. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90072-I](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90072-I).
- [71] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso,

- J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [72] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer S, Kluwer Academic Publishers, New York, 2004. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3>.
- [73] J.F. Morton, *Fruits of warm climates: Roselle*, 1987.
- [74] P.J. White, M.R. Broadley, Calcium in plants, *Ann. Bot.* 92 (2003) 487–511. <https://doi.org/10.1093/aob/mcg164>.
- [75] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, A comparative study of the thermal decomposition of apple pulp in the absence and presence of phosphoric acid, *Polym. Degrad. Stab.* 75 (2002) 375–383. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00243-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00243-9).
- [76] K. Raveendran, A. Ganesh, K.C. Khilar, Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, *Fuel.* 75 (1996) 987–998. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00030-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00030-0).
- [77] J. Barkauskas, M. Dervinyte, An investigation of the functional groups on the surface of activated carbons, *J. Serbian Chem. Soc.* 69 (2004) 363–375. <https://doi.org/10.2298/JSC0405363B>.
- [78] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, P. Bréant, J. michel Trémillon, Carbonization mechanisms resulting from intumescence-part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system, *Carbon N. Y.* (1995). [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00131-l](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00131-l).
- [79] M. Le Bras, S. Bourbigot, B. Revel, Comprehensive study of the degradation of an intumescent EVA-based material during combustion, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 5777–5782. <https://doi.org/10.1023/A:1004758218104>.
- [80] M.L. Pinzón-Bedoya, L. Estella, V. Villamizar, Kinetic modeling biosorption of Cr(III) using orange shell, *Dyna* 160. (2009) 95–106.
- [81] Z.L. Yaneva, M.S. Staleva, N.V. Georgieva, Study on the host-guest interactions during caffeine encapsulation into zeolite, *Eur. J. Chem.* 6 (2015) 169–173. <https://doi.org/10.5155/eurjchem.6.2.169-173.1228>.
- [82] S. Malamis, E. Katsou, A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms, *J. Hazard. Mater.* 252–253 (2013) 428–461. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.024>.
- [83] L.F. Delgado, P. Charles, K. Glucina, C. Morlay, The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and

cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon-A review, *Sci. Total Environ.* 435–436 (2012) 509–525. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.046>.

- [84] L.R. Ramos, Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida, *Sólidos Porosos, Prep. Caracter. y Apl.* (2007) 160–170.
- [85] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.H. Nakhwa, D. Smith, *Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids*, *J. Chem. Soc.* 846 (1960) 3973–3993.
- [86] D. Kumar, A. Singh, J.P. Gaur, Mono-component versus binary isotherm models for Cu(II) and Pb(II) sorption from binary metal solution by the green alga *Pithophora oedogonia*, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8280–8287. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.008>.
- [87] M.P. Medina, E. Michel, M. Cutiño, V. Calzadilla, D.S. Tort, Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco, *Tecnol. Química. XXXV* (2015) 73–91. <https://doi.org/10.1590/2224-6185.2015.1>.
- [88] C.R. Girish, Various isotherm models for multicomponent adsorption: A review, *Int. J. Civ. Eng. Technol.* 8 (2017) 80–86.

ANEXO A

Tabla A1. Reactivos utilizados en los experimentos realizados en esta tesis.

Reactivo	Fórmula química	Marca	Características
Bromuro de Potasio	KBr	Merck	Espectroscopía infrarroja
WAX	N/A	N/A	Cera para XRF
Agua Tridestilada	H ₂ O	Hercotec	Tridestilada
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	J. T. Baker	Pureza 86.5 %
Cloruro de potasio	KCl	Merk	Pureza 99.5%
Hidróxido de Sodio	NaOH	J. T. Baker	5 N
Cloruro de sodio	NaCl	OmniChem	Pureza 99%
Ácido nítrico	HNO ₃	J. T. Baker	Pureza 64.4 %
Fosfato de sodio monobásico	NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	J. T. Baker	Buffer de pH
Tetraborato de disodio decahidratado	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10 H ₂ O	Meyer	Buffer de pH
Biftalato de potasio, Cristales	KC ₈ H ₅ O ₄	J. T. Baker	Buffer de pH
Ácido acético glacial	CH ₃ CO ₂ H	Sigma-Aldrich	Pureza 60.05%
Metanol	CH ₃ OH	Merk	Grado HPLC
Tetracloruro de Carbono	CCl ₄	Química Meyer	Grado técnico
Hidróxido de sodio, Pellets	NaOH	J. T. Baker	Pureza 98.4%
Nitrato de potasio	KNO ₃	N/A	Titulación
Fosfato de potasio monobásico	KH ₂ PO ₄	J. T. Baker	Buffer HPLC
Fosfato de sodio dibásico anhidro	Na ₂ HPO ₄	J. T. Baker	Buffer HPLC

Tabla A2. Equipos utilizados para la realización de la tesis.

Equipo	Marca	Observaciones
Analizador Termogravimétrico	TGA Q500	TGA
Agitador	MLW ER10	Lavado de carbón
Balanza analítica	OHAUS Analytical Plus	Pesado de reactivos y muestras
Balanza granataria	Sohelene	Pesado de materia prima
Coffret	Moulimex	Molienda
Conductividad	OAKTON pH/CON 510 Series	Lavado de carbón
Cromatógrafo de líquidos	Agilent Technologies 1260 Infinity II	Detección de analito
Espectrofotómetro de UV-Vis	HACH DR5000	Lavado de carbón
Espectrómetro infrarrojo	Thermo Scientific Producto Laser de Clase 1, NICOLET 6700 FT-IR	Materia prima y carbones, grupos funcionales
Espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos-X	Marca BRUKER modelo S8 TIGER	Composición química
Horno 1	EUROTHERM	Cenizas
Horno 2	GSL-1100X	Carbonización
Horno para muestras	LAB-LINE INSTRUMENTS, Inc 3620	Humedad, muestras
Parrilla de agitación 1	Corning Stirrer/Hotplate	Impregnación
Parrilla de agitación 2	IKA® RT5	Agitación punto carga cero
Parrilla de calentamiento	Scientific Products (SP) 65037	Lavado
Prensa	Carver	Infrarrojo
Titulador potenciométrico	Metrohm 809 Titrande Metrohm 801 Stirrer	Grupos funcionales, punto de carga cero
Espectroscopía de infrarrojo cercano	Bruker MPA con detector DTGS	NIR (Celulosa y lignina)
Analizador elemental	Thermo Scientific Flash 2000	Análisis elemental

ANEXO B

Tabla B1. Parámetros del programa del titulador Metrohm para la determinación de punto de carga cero.

Determinación de punto de carga cero		
Parámetros	Análisis de blanco	Análisis de muestra
Pausa en el arranque, s	0	0
Tiempo de espera, s	1	1
Densidad de puntos	1	1
Incremento mínimo, μL	20	2
Incremento máximo, μL	400	200
Vel. de dosificación, mL/min	0.5	0.5
Deriva valor medido, mV/min	3	3
Tiempo de espera de titulación, s	30	60
Tiempo máximo de titulación, s	600	600
Volumen de parada, mL	20	20
pH de parada	2	2

Tabla B2. Parámetros del programa del titulador Metrohm para la determinación de grupos funcionales.

Determinación de grupos funcionales		
Parámetros	Análisis de blanco	Análisis de muestra
Pausa en el arranque, s	1200	3000
Tiempo de espera, s	1	1
Densidad de puntos	1	1
Incremento mínimo, μL	20	2
Incremento máximo, μL	400	200
Vel. de dosificación, mL/min	0.5	0.5
Deriva valor medido, mV/min	3	3
Tiempo de espera de titulación, s	30	60
Tiempo máximo de titulación, s	600	600
Volumen de parada, mL	20	20
pH de parada	11	11

ANEXO C

Tabla C1. Procedimiento para la determinación de los grupos funcionales mediante el archivo “pkacalc.xls” en Microsoft® Excel®.

1. Abrir el archivo, habilitando los macros.
2. Abrir el menú MACROS/VER MACROS de la barra de herramientas VISTA y seleccionar el macro START 0.
3. Seguir las instrucciones del macro con los siguientes parámetros:
 - a. El pKa máximo y mínimo deben ser iguales a los puntos iniciales y finales de la curva de titulación.
 - b. No mover ningún parámetro en el menú “degree of smoothing”.
 - c. Indicar que los resultados se agregan en la columna G.
 - d. Posteriormente, la gráfica “Proton Binding Curve” debe mostrar la curva de ajuste (en rojo) de los datos experimentales.
 - e. Una vez realizado los cálculos, las ventanas de la derecha se actualizarán. Seleccionar el mejor grado de suavizado en la gráfica titulada “Series of pKa distribution”.
4. Seleccionar el macro START2 del menú VISTA e ingresar el grado de suavizado seleccionado. Una vez realizado este paso, se genera la distribución de grupos funcionales ácidos (pK distribution, celda Q13).
5. Para integrar las distribuciones y generar la tabla de datos, agregar los intervalos de integración en las columnas Q3 y R3.
6. Ejecutar el macro “peak_int” del menú vista. La columna S representa el área bajo la curva, que es proporcional a la concentración de dicho grupo funcional en la muestra. La columna T es el centro del pico, equivalente al pKa promedio del grupo funcional.
7. Finalmente, copiar las columnas L y M que representan la distribución de grupos funcionales y la tabla de integración (Q a T).

ANEXO D

Tabla D1. Ajuste de bondad de χ^2 para las ecuaciones de Langmuir (L), Freundlich (F) y Langmuir-Freundlich (LF) de sistemas monocomponente, valor de $\chi^2 \times 10^{-5}$.

Parámetro	Cloranfenicol			Diclofenaco	
	C800	CA	CB	C800	CB
L	0.78	6.6	0.23	0.14	0.05
F	0.48	1.7	1.8	0.18	0.07
L-F	0.93	8.3	0.27	0.16	0.06
Parámetro	Paracetamol			Eritromicina	
	C800	CA	CB	C800	CB
L	0.79	48	0.27	3.50	2.6
F	0.54	34	0.55	2.40	2.0
L-F	0.95	57	0.30	3.56	2.9

Tabla D2. Ajuste de bondad de χ^2 para las ecuaciones de Langmuir (L), Freundlich (F) y Langmuir-Freundlich (L-F) de sistemas binarios. Valores de $\chi^2 \times 10^{-7}$.

C800												
	Cloranfenicol			Diclofenaco			Eritromicina			Paracetamol		
	DI	ER	PA	CL	ER	PA	CL	DI	PA	CL	DI	ER
L	5.3	1.1	15	2.6	0.087	3.1	5.3	4.8	4.05	17	0.76	10.2
F	19.7	1.5	10	86	0.19	7.7	2.8	2.1	4.9	5.1	1.27	12.2
LF	6.67	1.3	17.7	3.9	0.105	4.1	6.7	6.43	6.1	21	0.95	13
CA												
	Cloranfenicol		Paracetamol									
	ER	PA	CL	DI	ER							
L	7.2	350	1,300	610	16							
F	3.3	230	790	392	31							
LF	8	422	1,520	816	20.2							
CB												
	Cloranfenicol		Diclofenaco	Eritromicina								
	DI	ER	CL	CL								
L	11	0.38	0.69	21								
F	34.3	0.36	5.5	11								
LF	21.2	0.443	1.04	23.4								

Tabla D3. Ajuste de bondad de χ^2 para las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich de sistema ternario.

C800												
	Sistema CL/ER/PA			Sistema CL/DI/ER			Sistema CL/DI/PA			Sistema DI/ER/PA		
	CL	PA	ER	CL	DI	ER	CL	DI	PA	DI	ER	PA
L	1.1	0.18	3	0.51	0.56	9.9	10.4	5.4	3.3	1.14	0.88	0.73
F	0.61	2.2	2.97	0.42	0.38	0.52	2.8	3.6	9.5	0.73	0.73	0.32
L-F	1.3	0.24	4.5	0.615	0.66	12	13	6.43	3.9	41.4	1.1	0.85
CB												
L	0.15	10.5	4.1	0.18	1.3	2.2	26	4	7.3	0.81	1.3	5.5
F	27	4.16	0.68	0.072	0.17	1.7	17	2.3	27	1.4	0.81	18
L-F	0.17	12.2	4.97	0.21	1.6	2.95	33	5.1	8.7	1.02	1.6	6.55
CA												
L	12	51										
F	15	63.7										
L-F	14	56										

ANEXO E

Tabla E1. Parámetros de la ecuación de Langmuir de sistemas mono-componente.

	Cloranfenicol			Diclofenaco	
Parámetro	C800	CA	CB	C800	CB
q_m	0.054±0.018	0.076±0.009	0.076±0.043	0.04±0.005	0.05±0.005
K_L	0.62±0.33	6.14±3.14	0.21±0.15	0.718±0.19	0.58±0.11
R^2	0.889	0.837	0.938	0.957	0.986
χ^2	7.8E-6	6.6E-5	2.3E-6	1.36E-6	5.6E-7
	Paracetamol			Eritromicina	
Parámetro	C800	CA	CB	C800	CB
q_m ó F	0.05±0.01	0.16±0.02	0.05±0.002	1.06±0.6	0.95±0.43
K_L ó n	0.81±0.4	33.4±16.2	2.45±0.32	0.41±0.26	0.46±0.23
R^2	0.891	0.836	0.975	0.989	0.987
χ^2	7.9E-6	4.8E-4	2.66E-6	3.1E-5	2.6E-5

Langmuir: q_m (mmol g⁻¹); K_L (L mmol⁻¹)

Tabla E2. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir de la adsorción de CL/ER en sistemas binarios en el intervalo de concentración de 0.05 a 0.5 mM. Los valores corresponden al compuesto subrayado.

	C800	CB	CA	C800	CB
Parámetro	<u>CL</u> /ER	<u>CL</u> /ER	<u>CL</u> /ER	<u>ER</u> /CL	<u>ER</u> /CL
q_m	0.017±0.004	0.16±0.22	0.03±0.003	0.013±0.004	0.011±0.002
K_L	1.59±0.6	0.11±0.17	6.20±1.42	3.44±2.01	9.98±5.6
R^2	0.967	0.993	0.983	0.960	0.811
χ^2	1.1E-7	3.8E-8	7.2E-7	5.34E-7	2.1E-6

Langmuir: q_m (mmol g⁻¹); K_L (L mmol⁻¹)

Tabla E3. Parámetros de la ecuación de Langmuir de la adsorción de sistemas binarios estudiados con una baja concentración de ER. Los valores corresponden al compuesto subrayado.

	C800				CA
	<u>ER/DI</u>	<u>ER/PA</u>	<u>DI/ER</u>	<u>PA/ER</u>	<u>PA/ER</u>
q_m	0.017±0.004	0.016±0.01	0.01±7.7E-4	0.006±7.7E-4	0.029±0.002
K_L	6.99±3.6	2.55±2.6	4.8±0.57	9.66±2.6	206.2±47.2
R^2	0.984	0.916	0.994	0.962	0.974
χ^2	4.8E-7	4.05E-7	8.7E-9	7.6E-8	1.6E-6

Langmuir: q_m (mmol g⁻¹); K_L (L mmol⁻¹)

Tabla E4. Parámetros de la isoterma de Langmuir de la adsorción de CL, DI y PA en mezclas binarias en el intervalo de concentración de 0.1 a 1 mM. Los valores corresponden al compuesto subrayado.

	C800			
	<u>Paracetamol</u>		<u>Cloranfenicol</u>	<u>Diclofenaco</u>
	CL	DI	PA	PA
q_m	0.057±0.009	0.02±0.003	0.06±0.008	0.022±0.002
K_L	0.63±0.17	3.33±0.99	0.66±0.15	1.65±0.37
R^2	0.993	0.948	0.98	0.978
χ^2	1.7E-6	1.02E-6	1.5E-6	3.1E-7
	CA			
	<u>Paracetamol</u>	<u>Cloranfenicol</u>		
	CL	DI	PA	
q_m ó F	0.14±0.013	0.099±0.016	0.113±0.009	
K_L ó 1/n	10.66±3.77	23.88±13.17	4.14±1.05	
R^2	0.958	0.959	0.96	
χ^2	1.3E-4	6.12E-5	3.5E-5	

Langmuir: q_m (mmol g⁻¹); K_L (L mmol⁻¹)

Tabla E5. Parámetros de la isoterma de Langmuir de la adsorción de DI/CL en sistemas binarios en el intervalo de 0.2 a 2mM. Los valores corresponden al compuesto subrayado.

	C800		CB	
	<u>Diclofenaco</u>	<u>Cloranfenicol</u>	<u>Diclofenaco</u>	<u>Cloranfenicol</u>
	CL	DI	CL	DI
q_m	0.016±7.2E-4	0.029±0.002	0.02±5.9E-4	0.028±0.005
K_L	2.67±0.37	1.31±0.19	1.6±0.12	0.93±0.31
R^2	0.987	0.988	0.997	0.970
χ^2	2.6E-7	5.3E-7	6.92E-8	1.41E-6

Langmuir: q_m (mmol g⁻¹); K_L (L mmol⁻¹)

Tabla E6. Parámetros característicos y coeficientes de determinación de sistemas ternarios ajustados por la ecuación de Langmuir.

C800									
	Sistema CL/ER/PA			Sistema CL/DI/ER			Sistema DI/ER/PA		
	CL	ER	PA	CL	DI	ER	DI	ER	PA
q_m	0.01±0.002	2.3±130	0.006±3.7E-4	0.01±0.002	0.01±5.6E-4	1.8±183	0.01±0.001	0.14±0.21	0.01±0.001
K_L	2.69±0.95	0.01±0.5	5.94±0.82	2.24±0.58	5.2±0.7	0.01±0.9	4.86±1.13	0.17±0.25	3.58±0.81
R^2	0.974	0.983	0.984	0.983	0.990	0.994	0.956	0.989	0.987
χ^2	1.1E-7	3E-7	1.8E-8	5.1E-8	5.6E-8	10E-7	1.14E-7	8.8E-8	7.28E-8
CB									
	CL	ER	PA	CL	DI	ER	DI	ER	PA
q_m	0.012±0.002	1.2±42.8	0.032±0.002	0.014±0.002	0.012±0.001	9.8±3E3	0.01±9.2E-4	0.05±0.02	0.03±0.001
K_L	1.56±0.27	0.02±0.8	12.3±2.1	1.34±0.29	3.78±0.8	0.002±0.6	4.5±0.93	0.75±0.3	15.6±1.72
R^2	0.993	0.991	0.992	0.997	0.997	0.956	0.979	0.994	0.991
χ^2	1.47E-8	4.1E-7	1.05E-6	1.77E-8	1.3E-7	2.2E-7	8.12E-8	1.3E-7	5.46E-7
CA		Langmuir: q_m (mmol g ⁻¹); K_L (L mmol ⁻¹)							
	CL	PA							
q_m	0.03±0.003	0.04±0.003							
K_L	6.8±1.6	28.1±6.6							
R^2	0.961	0.955							
χ^2	1.2E-6	5.13E-6							

Tabla E7. Parámetros característicos y coeficientes de determinación de sistemas ternarios ajustados por la ecuación de Langmuir.

Sistema CL/DI/PA						
	C800			CB		
	CL	DI	PA	CL	DI	PA
q_m	0.02±0.002	0.03±0.003	0.03±0.002	0.04±0.02	0.02±0.003	0.05±0.001
K_L	1.89±0.6	0.77±0.2	0.97±0.17	0.37±0.29	0.71±0.17	2.76±0.23
R^2	0.981	0.980	0.985	0.925	0.989	0.993
χ^2	1.04E-6	5.4E-7	3.3E-7	2.6E-6	4.02E-7	7.25E-7

Langmuir: q_m (mmol g⁻¹); K_L (L mmol⁻¹)

Tabla E8. Parámetros característicos y coeficientes de determinación de sistemas cuaternarios ajustados por la ecuación de Langmuir.

C800				
Parámetros	CL	DI	ER	PA
q_m	0.014±0.002	0.012±0.0002	0.04±0.02	0.009±0.001
K_L	1.83±0.38	3.94±1.14	0.99±0.7	3.67±0.83
R^2	0.988	0.975	0.969	0.983
χ^2	3.8E-8	2.04E-7	3.8E-7	5.1E-8
CB				
	CL	DI	ER	PA
q_m	0.011±0.001	0.012±0.001	0.14±0.13	0.032±0.002
K_L	2.17±0.53	3.46±0.65	0.51±0.49	10.83±1.98
R	0.976	0.977	0.984	0.979
χ^2	7.1E-8	8.9±-8	3.5E-7	1.38E-6
CA				
	CL	PA		
q_m	0.022±0.001	0.035±0.001		
K_L	5.76±0.89	21.96±1.95		
R^2	0.982	0.929		
χ^2	3.56E-7	6.3E-7		

Langmuir: q_m (mmol g⁻¹); K_L (L mmol⁻¹)

ANEXO F

Tabla F1. Parámetros de la ecuación de Freundlich de sistemas mono-componente.

	Cloranfenicol			Diclofenaco	
Parámetro	C800	CA	CB	C800	CB
F	0.02±9E-4	0.065±0.002	0.013±6E-4	0.14±4.5E-4	0.016±3E-4
n	1.6±0.22	3.8±0.5	1.26±0.14	1.64±0.17	1.5±0.1
R ²	0.929	0.959	0.949	0.948	0.986
χ ²	4.8E-6	1.67E-5	1.8E-5	1.8E-6	6.7E-7
	Paracetamol			Eritromicina	
Parámetro	C800	CA	CB	C800	CB
F	0.02±8.9E-4	0.21±0.03	0.04±8.4E-4	0.33±5.4E-4	0.33±0.016
n	1.77±0.26	3.7±0.83	2.4±0.21	1.13±0.06	1.13±0.05
R ²	0.925	0.886	0.957	0.990	0.992
χ ²	5.43E-6	3.4E-4	5.5E-6	2.4E-5	1.99E-5

Freundlich: F (mmol g⁻¹) (L mmol⁻¹)^{1/n}, n adimensional

Tabla F2. Parámetros de las ecuaciones de Freundlich de la adsorción de CL/ER en sistemas binarios en el intervalo de concentración de 0.05 a 0.5 mM. Los valores corresponden al compuesto subrayado.

	C800	CB	CA	C800	CB
Parámetro	<u>CL</u> /ER	<u>CL</u> /ER	<u>CL</u> /ER	<u>ER</u> /CL	<u>ER</u> /CL
F	0.013±0.001	0.016±8E-4	0.034±0.002	0.014±0.001	0.013±0.001
n	1.3±0.12	1.03±0.04	1.9±0.11	1.7±0.23	2.52±0.51
R ²	0.968	0.993	0.987	0.960	0.809
χ ²	1.5E-7	3.6E-8	3.3E-7	2.8E-7	1.1E-6

Freundlich: F (mmol g⁻¹) (L mmol⁻¹)^{1/n}, n adimensional

Tabla F3. Parámetros de la ecuación de Freundlich de la adsorción de sistemas binarios estudiados con una baja concentración de ER. Los valores corresponden al compuesto subrayado.

	C800				CA
	<u>ER/DI</u>	<u>ER/PA</u>	<u>DI/ER</u>	<u>PA/ER</u>	<u>PA/ER</u>
F	0.03±0.004	0.021	0.016±0.001	0.01±0.002	0.104±0.03
n	1.6±0.15	1.23±0.3	1.47±0.08	1.87±0.27	2.7±0.49
R ²	0.984	0.900	0.986	0.937	0.949
χ ²	2.1E-7	4.9E-7	1.9E-8	1.27E-7	3.1E-6

Freundlich: F (mmol g⁻¹) (L mmol⁻¹)^{1/n}, n adimensional

Tabla F4. Parámetros de la isoterma de Freundlich de la adsorción de CL, DI y PA en mezclas binarias en el intervalo de concentración de 0.1 a 1 mM. Los valores corresponden al compuesto subrayado.

	C800			
	<u>Paracetamol</u>		<u>Cloranfenicol</u>	<u>Diclofenaco</u>
	CL	DI	PA	PA
F	0.022±2.8E-4	0.017±0.001	0.023±4E-4	0.015±9E-4
n	1.52±0.07	2.06±0.3	1.5±0.09	1.7±0.24
R ²	0.993	0.937	0.989	0.944
χ ²	5.1E-7	1.22E-6	1E-6	7.7E-7
	CA			
	<u>Paracetamol</u>	<u>Cloranfenicol</u>		
	CL	DI	PA	
F	0.16±0.009	0.18±0.04	0.097±0.003	
n	2.87±0.37	2.33±0.52	2.3±0.2	
R ²	0.957	0.959	0.975	
χ ²	7.9E-5	3.92E-5	2.3E-5	

Freundlich: F (mmol g⁻¹) (L mmol⁻¹)^{1/n}, n adimensional

Tabla F5. Parámetros de la isoterma de Freundlich de la adsorción de DI/CL en sistemas binarios en el intervalo de 0.2 a 2mM. Los valores corresponden al compuesto subrayado.

	C800		CB	
	<u>Diclofenaco</u>	<u>Cloranfenicol</u>	<u>Diclofenaco</u>	<u>Cloranfenicol</u>
	CL	DI	CL	DI
F	0.011±4.5E-4	0.016±5.7E-4	0.011±3.7E-4	0.012±9.47E-4
n	2.7±0.4	1.92±0.23	2.11±0.2	1.7±0.3
R ²	0.956	0.959	0.978	0.928
χ ²	8.6E-6	1.97E-6	5.5E-7	3.4E-6

Freundlich: F (mmol g⁻¹) (L mmol⁻¹)^{1/n}, n adimensional

Tabla F6. Parámetros característicos y coeficientes de determinación de sistemas ternarios ajustados por la ecuación de Freundlich.

C800									
	Sistema CL/ER/PA			Sistema CL/DI/ER			Sistema DI/ER/PA		
	CL	ER	PA	CL	DI	ER	DI	ER	PA
F	0.01±7E-4	0.02±0.003	0.007±5E-4	0.01±7E-4	0.01±4E-4	0.034±0.003	0.011±0.001	0.02±0.001	0.01±5E-4
n	1.57±0.13	0.99±0.12	2.2±0.24	1.4±0.1	1.97±0.1	0.61±0.03	1.8±0.23	1.07±0.06	1.7±0.1
R ²	0.974	0.983	0.961	0.983	0.990	0.994	0.956	0.989	0.987
χ ²	6.1E-8	2.97±E-7	2.2E-7	4.2E-8	3.8±E-8	5.2E-8	7.3E-8	7.3E-8	3.23E-8
CB									
	CL	ER	PA	CL	DI	ER	DI	ER	PA
	F	0.01±4E-4	0.04±0.004	0.054±0.002	0.01±3E-4	0.013±3E-4	0.023±0.004	0.01±9E-4	0.02±0.001
n	1.3±0.05	0.75±0.04	1.96±0.09	1.3±0.03	1.7±0.05	0.87±0.1	1.8±0.19	1.19±0.06	2.14±0.19
R ²	0.994	0.991	0.992	0.997	0.997	0.956	0.964	0.994	0.971
χ ²	2.7E-6	6.8E-8	4.16E-7	7.2E-9	1.7E-8	1.7E-7	1.4E-7	8.1E-8	1.8E-6
CA			Freundlich: $F \text{ (mmol g}^{-1}) \text{ (L mmol}^{-1})^{1/n}$, n adimensional						
	CL	PA							
F	0.03±0.003	0.06±0.008							
n	1.97±0.22	2.6±0.35							
χ ²	1.4E-6	6.4E-6							

Tabla F7. Parámetros característicos y coeficientes de determinación de sistemas ternarios ajustados por la ecuación de Freundlich.

Sistema CL/DI/PA						
	C800			CB		
	CL	DI	PA	CL	DI	PA
F	0.012±2E-4	0.01±2E-4	0.012±4E-4	0.01±5E-4	0.01±2E-4	0.03±7E-4
n	2.1±0.16	1.67±0.13	1.8±0.2	1.46±0.23	1.67±0.13	2.5±0.2
R ²	0.981	0.980	0.957	0.925	0.989	0.975
χ ²	2.8E-7	3.6E-7	9.5E-7	1.7E-6	2.3E-7	2.7E-6

Freundlich: F (mmol g⁻¹) (L mmol⁻¹)^{1/n}, n adimensional

Tabla F8. Parámetros característicos y coeficientes de determinación de sistemas cuaternarios ajustados por la ecuación de Freundlich.

C800				
Parámetros	CL	DI	ER	PA
F	0.012±6.9E-4	0.013±9.25E-4	0.023±0.003	0.01±6.1E-4
n	1.37±0.08	1.7±0.14	1.25±0.12	1.63±0.11
R ²	0.987	0.975	0.969	0.983
χ ²	4.4E-8	1.14E-7	2.7E-7	3.6E-8
CB				
	CL	DI	ER	PA
F	0.01±8.1E-4	0.012±6.5E-4	0.06±0.007	0.05±0.004
n	1.46±0.13	1.7±0.12	1.1±0.07	1.95±0.15
R ²	0.961	0.976	0.983	0.979
χ ²	1.13E-7	9.16E-8	3.5±E-7	1.33E-6
CA				
	CL	PA		
F	0.027±0.002	0.06±0.005		
n	1.87±0.18	2.46±0.22		
R ²	0.958	0.963		
χ ²	8.3E-7	2.93E-6		

Freundlich: F (mmol g⁻¹) (L mmol⁻¹)^{1/n}, n adimensional