UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Adsorción de compuestos fenólicos de uso farmacéutico sobre carbones activados granulares con diferente química superficial: aspectos termodinámicos de las interacciones sólido – líquido.

Valentina Bernal Fernández

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2018

Adsorción de compuestos fenólicos de uso farmacéutico sobre carbones activados granulares con diferente química superficial: aspectos termodinámicos de las interacciones sólido – líquido.

Valentina Bernal Fernández

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Doctora en Ciencias Química

Director (a):

Doctora Liliana Giraldo Gutiérrez

Línea de Investigación:

Termodinámica

Grupo de Investigación:

Calorimetría

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2018

"If I have seen further, it is by standing upon the shoulders of Giants."

Bernard of Chartre

Agradecimientos

Quiero agradecer a Dios por todas las oportunidades que ha puesto en mi vida para mejorar a nivel personal y académico, también por las personas que me ha puesto en el camino, de cada uno he aprendido lecciones de vida que me acompañan a diario.

A mi familia, en especial a mi mamá, abuela y padre por su apoyo incondicional en todas mis decisiones, el cariño y la fuerza que me dan a diario. ¡Los amo infinitamente!, gracias a ustedes soy lo que soy. ¡Este es nuestro logro!

A la Profesora Dra. Liliana Giraldo, le agradezco el haber confiado en mí y haberme formado como investigador, también le agradezco el haberme trasmitido su gusto por la termodinámica, eso permitió que este trabajo fuera realizado con agrado porque estaba haciendo lo que más me gusta.

Así mismo, le agradezco al profesor Dr. Juan Carlos Moreno de la Universidad de los Andes por su paciencia, tiempo, dedicación, consejos, trabajo y confianza, todo esto fue muy importante en mi formación y en mi vida.

Mil gracias al profesor Dr. Fernando Gómez de la Universidad Nacional de Colombia por sus consejos, paciencia, ayuda y tiempo dedicado a escucharme.

Un agradecimiento especial a los profesores Dr. Marco Balsamo y Dr. Alessandro Erto de la Università degli Studi di Napoli Federico II y al Dr. Pablo Húmpola de la Universidad Nacional del Litoral, por el aporte invaluable hecho a esta tesis.

Les agradezco a mis compañeros: Paola, Yesid, Diana, Claudia, Rafael, Aída, Sergio y María Fernanda por las experiencias vividas durante esta etapa, cuentan conmigo siempre. Cara Ana María, jamás olvidaré los consejos dados y nuestra grata experiencia en Italia.

A la Universidad Nacional de Colombia por mi formación académica y ser mi segunda casa. Al personal de los Departamentos de Química de la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad de los Andes y al Convenio Marco entre estas Universidades. A la Fundación CEIBA y la alcaldía mayor de Bogotá por el apoyo económico mediante la Beca Rodolfo Llinás para la promoción de la formación avanzada y el espíritu científico en Bogotá.

Resumen

Se realiza la adsorción de fenol, ácido salicílico acetaminofén, metilparabeno y triclosán (compuestos fenólicos) sobre carbones activados con diferente química superficial en soluciones acuosas con diferente temperatura, pH y fuerza iónica; se analiza el equilibrio de adsorción y datos calorimétricos con el objetivo de determinar el efecto del sustituyente sobre la capacidad de adsorción.

Los datos de equilibrio se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich, Sips y Redlich-Peterson; los resultados indican que la adsorción de los compuestos fenólicos de análisis sobre carbón activado son procesos heterogéneos debido al tipo de adsorbente usado y las interacciones formadas en el sistema.

Se determinó que el proceso de adsorción se desfavorece con el cambio de pH y fuerza iónica. Para el proceso llevado a cabo en agua se determinó que la capacidad adsorbida de cada compuesto fenólico disminuye 0.02 mmoles g^{-1} por cada gramo adicional presente en el sustituyente que acompaña al anillo fenólico; la máxima capacidad de adsorción determinada corresponde a la adsorción de fenol en el carbón activado CAR1073 (Q=2.60 mmol g^{-1}).

A partir de datos calorimétricos y cálculos termodinámicos se determinó que las entalpías de interacción adsorbato-adsorbente varian entre -20.0 J g^{-1} y 45.0 J g^{-1}, mientras que el cambio en la entalpía asociado a interacciones con los sustituyentes está entre -1.00 y -31.3 J g^{-1} para el ácido carboxílico, entre -12.1 y 5.56 J g^{-1} para la amida y entre 0.40 y -33.0 J g^{-1}para el grupo éster.

Palabras clave: Acetaminofén, Ácido salicílico, Adsorción, Carbón activado, Energía de Gibbs, Entalpía, Entropía, Fenol, Metilparabeno, Triclosán

Abstract

Adsorption of phenol, salicylic acid, acetaminophen, methylparaben and triclosan (phenolic compounds) on activated carbons with different surface chemistry in aqueous solutions with different temperature, pH and ionic strength were carried out; the equilibrium of adsorption and calorimetric data is analyzed in order to determine the effect of the substituent on the adsorption capacity.

The equilibrium data were adjusted to the Langmuir, Freundlich, Sips and Redlich-Peterson models; the results indicate that the adsorption of the phenolic compounds on activated carbon are heterogeneous processes due to the type of adsorbent used and the interactions formed in the system.

It was determined that the adsorption process is disadvantageous with the change in pH and ionic strength. For the process carried out in water, it was determined that the adsorbed capacity of each phenolic compound decreases 0.02 mmoles g^{-1} for each additional gram present in the substituent that accompanies the phenolic ring; the maximum adsorption capacity determined corresponds to the adsorption of phenol on activated carbon CAR1073 ($Q = 2.60$ mmol g^{-1}).

From calorimetric data and thermodynamic calculations, it was determined that enthalpies of adsorbate-adsorbent interactions varies between -20.0 J g^{-1} and 45.0 J g^{-1}, while the change in enthalpy associated with substituents interactions are between -1.00 and -31.3 J g^{-1} for the carboxylic acid, for amide group between -12.1 and 5.56 J g^{-1} and between 0.40 and -33.0 J g^{-1} for the ester group.

Keywords: Acetaminophen, Activated carbon, Adsorption, Enthalpy, Entropy, Gibbs energy, Methylparaben, Phenol, Salicylic acid, Triclosan

Contenido

Pág.

Resumen ..... **V**

Lista de figuras ..... **X**

Lista de tablas ..... **XIII**

Introducción **1**

1. Capítulo 1. Adsorción de compuestos farmacéuticos sobre carbón activado: Perspectiva global, situación actual y antecedentes. **3**
1.1 Perspectiva global. 3
1.2 Antecedentes y situación actual: Estado del arte. 5
1.2.1 Fenol 5
1.2.2 Acetaminofén 7
1.2.3 Metilparabeno 8
1.2.4 Ácido salicílico 9
1.2.5 Triclosán 10

2. Capítulo 2. Conceptos teóricos referentes al proceso de adsorción. **11**
2.1 Equilibrio de adsorción 11
2.1.1 Definición 11
2.1.2 Tipos de adsorción 11
2.1.3 Isotermas de adsorción 12
2.1.4 Adsorción en fase gaseosa. 13
2.1.5 Adsorción en fase líquida 14
2.2 Modelos de adsorción 17
2.2.1 Modelo de Langmuir 17
2.2.2 Modelo de Freundlich 18
2.2.3 Modelos Langmuir - Freundlich. 20
2.3 Termodinámica de adsorción 22

3. Capítulo 3. Materiales y métodos **25**
3.1 Materiales 25
3.1.1 Carbones Activados 25
3.1.2 Compuestos farmacéuticos 34
3.2 Ensayos de adsorción en solución acuosa. 39

3.2.1 Determinación del tiempo de equilibrio. 39
3.2.2 Experimentos de adsorción: Isotermas 40
3.2.3 Aplicación de los modelos de adsorción 41
3.2.4 Diseño experimental. 41
3.2.5 Análisis Estadístico: Validación de la metodología analítica. 42
3.3 Determinación de la entalpía de inmersión 43
3.3.1 Calorimetría y Calorímetros 43
3.3.2 Calificación del equipo: Evaluación del desempeño. 47

4. Capítulo 4 Aspectos relevantes de las características fisicoquímicas de los carbones activados 49
4.1 Generalidades 49
4.2 Caracterización textural. 50
4.3 Caracterización química 53

5. Capítulo 5. Análisis de Resultados. Adsorción de compuestos fenólicos de uso farmacéutico sobre carbones activados granulares: Isotermas de adsorción y estudio termodinámico. 59
5.1 Isotermas de adsorción 59
5.2 Análisis Termodinámico del proceso de adsorción de los compuestos farmacéuticos aromáticos sobre los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 en solución acuosa. 77
5.2.1 Entalpía de inmersión 77
5.2.2 Entalpía de interacción. 79
5.2.3 Espontaneidad del proceso de adsorción: Energía de Gibbs y entropía. 85
5.2.4 Efecto de la temperatura en el proceso de adsorción. 90
5.3 Adsorción de Triclosán sobre carbones activados: Efecto de un tercer componente en las interacciones adsorbato-adsorbente. 92

6. Capítulo 6. Análisis de Resultados. Efecto de las variables operativas pH y fuerza iónica en la capacidad de adsorción de los compuestos farmacéuticos aromáticos y las interacciones adsorbato-adsorbente. 97
6.1 Efecto del pH 97
6.1.1 Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG CAR1073 y CAR1173. 97
6.1.2 Efecto del pH en las interacciones adsorbato-adsorbente. Entalpías de inmersión e interacción. 105
6.2 Efecto de la fuerza iónica 109
6.2.1 Efecto de la fuerza iónica sobre la capacidad de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG CAR1073 y CAR1173. 109
6.2.2 Efecto de la fuerza iónica en las interacciones adsorbato-adsorbente. Entalpías de inmersión e interacción. 114

7. Conclusiones 118
7.1 Caracterización fisicoquímica de los carbones activados. 118
7.2 Proceso de adsorción. 119
7.2.1 Efecto del pH 119
7.2.2 Efecto de la fuerza iónica 120

8. Recomendaciones.....121

9. Productos 122
9.1 Articulos científicos. 122
9.2 Asistencia a congresos.....123
9.3 Premios 124
9.4 Pasantías de investigación 124

10. Referencias.....125

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1: Número de sustancias farmacéuticas detectadas en agua potable por país (Umweltbundesamt, 2016). 4
Figura 2-1: Representación de las superficies que conforman un adsorbente. 1. Superficie de van der Walls, 2. Área superficial accesible 3. Superficie-r. (Thommes et al., 2015) 13
Figura 2-2: Representación de la superficie divisora de Gibbs para sistemas sólido-líquido (Chattoraj, 2012)..... 15
Figura 3-1 Esquema general de un calorímetro calvet (calorímetro usado en este trabajo)..... 45
Figura 3-2 Curva calorimétrica obtenida para la inmersión del carbón activado CAR1073 en una solución de triclosán..... 46
Figura 4-1: Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K determinadas para los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 51
Figura 4-2: Distribución de tamaños de poro obtenida con el método DFT (QSDFT, Poros ranura-cilíndricos) para los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 52
Figura 4-3: Relación entre la entalpía de inmersión en agua y la acidez total de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 54
Figura 4-4: Relación entre la cantidad de grupos fenol y la entalpía de inmersión en agua de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 55
Figura 4-5: Relación entre la cantidad de grupos básicos y la entalpía de inmersión en agua de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 57
Figura 4-6: Relación entre la cantidad de grupos básicos y el pH en el punto de carga cero (pH_{pcc}) de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.. 58
Figura 5-1: Isoterma de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAG. A) Región entre 0.06 – 10.6 mmol L^{-1} B) Región entre 0.06- 1.06 mmol L^{-1}. 60
Figura 5-2: Isoterma de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAO. A) Región entre 0.06 – 10.6 mmol L^{-1} B) Región entre 0.06- 1.06 mmol L^{-1}. 61
Figura 5-3: Isoterma de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAR1073. A) Región entre 0.06 – 10.6 mmol L^{-1} B) Región entre 0.06- 1.06 mmol L^{-1}. 62

Figura 5-4: Isoterma de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAR1173. A) Región entre 0.06 – 10.6 mmol L^{-1} B) Región entre 0.06- 1.06 mmol L^{-1}. 63
Figura 5-5: Isoterma de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAR1273. A) Región entre 0.06 – 10.6 mmol L^{-1} B) Región entre 0.06- 1.06 mmol L^{-1}. 64
Figura 5-6: Relación entre la capacidad de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno y el área superficial de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 67
Figura 5-7: Relación entre la capacidad de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno y el volumen de microporo de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 67
Figura 5-8: Efecto del peso del sustituyente en la capacidad de adsorción de los adsorbatos en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 en el rango de concentraciones entre 0.06- 1.06 mmol L^{-1}. 69
Figura 5-9: Efecto del peso del sustituyente en la capacidad de adsorción de los adsorbatos en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 en el rango de concentraciones entre 0.06- 10.6 mmol L^{-1}. 69
Figura 5-10: Representación gráfica de la superficie de un carbón activado bajo el efecto del pH. (1) pH ácido (2) pH básico 72
Figura 5-11: Relación entre la capacidad de adsorción y la cantidad de grupos básicos en el proceso de adsorción de fenol, ácido salicílico y acetaminofén en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 73
Figura 5-12: Relación entre la capacidad de adsorción y la cantidad de grupos ácidos en el proceso de adsorción de metilparabeno en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 76
Figura 5-13: Efecto de la hidrólisis de los grupos Lactona en la adsorción de metilparabeno sobre carbón activado. 77
Figura 5-14: Relación entre la capacidad de adsorción y la entalpía de interacción en el proceso de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 81
Figura 5-15: Relación entre la basicidad total o la acidez total y la entalpía de interacción en el proceso de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 83
Figura 5-16: Relación entre la basicidad total o la acidez total y el cambio en la energía de Gibbs en el proceso de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 88
Figura 5-17: Relación entre la basicidad total o la acidez total y el cambio en la energía de Gibbs en el proceso de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 89
Figura 5-18: Isotermas de adsorción de triclosán en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 a 293 K. 93

Figura 6-1 Efecto del pH en la cantidad adsorbida de fenol en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 a pH 1.54, 6.55 y 9.68. 98
Figura 6-2 Efecto del pH en la cantidad adsorbida de ácido salicílico en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 a pH 1.54, 6.55 y 9.68. 99
Figura 6-3 Efecto del pH en la cantidad adsorbida de acetaminofén en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 a pH 1.54, 6.55 y 9.68. 99
Figura 6-4 Efecto del pH en la cantidad adsorbida de metilparabeno en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 a pH 1.54, 6.55 y 9.68. 100
Figura 6-5 Relación entre la cantidad adsorbida de fenol, acetaminofén y metilparabeno con la cantidad de grupos ácidos presentes en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 a pH ácido. 102
Figura 6-6 Relación entre la cantidad adsorbida de ácido salicílico y las propiedades texturales en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 a pH ácido. 103
Figura 6-7 Relación entre la cantidad adsorbida de fenol y acetaminofén con la cantidad de grupos básicos presentes en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 a pH básico. 104
Figura 6-8 Relación entre la cantidad adsorbida de ácido salicílico y metilparabeno con las propiedades texturales en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 a pH básico. 105
Figura 6-9 Efecto de la fuerza iónica en la cantidad adsorbida de fenol en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173. 109
Figura 6-10 Efecto de la fuerza iónica en la cantidad adsorbida de ácido salicílico en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173. 110
Figura 6-11 Efecto de la fuerza iónica en la cantidad adsorbida de acetaminofén en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173. 110
Figura 6-12 Efecto de la fuerza iónica en la cantidad adsorbida de metilparabeno en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173. 111
Figura 6-13 Relación entre el contenido de grupos ácidos de los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 con la cantidad adsorbida de fenol, acetaminofén y metilparabeno a fuerza iónica 0.01M (NaCl 0.01 M). 113
Figura 6-14 Relación entre el contenido de grupos ácidos de los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 con la cantidad adsorbida de ácido salicílico a fuerza iónica 0.01M (NaCl 0.01 M). 114

Lista de tablas

Pág.

Tabla 3-1: Ficha técnica carbón activado granular CAG. 25
Tabla 3-2: Métodos de modificación de la química superficial del carbón activado CAG.26
Tabla 3-3 Solventes empleados en la preparación de las soluciones de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno y triclosán usadas para los sistemas de adsorción y calorimetrías. 35
Tabla 3-4 Método de preparación de las soluciones stock de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno y triclosán. 36
Tabla 3-5 Características fisicoquímicas de las soluciones de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno y triclosán en agua, HCl, NaOH y NaCl. 37
Tabla 3-6 Longitudes de onda máxima para análisis en espectrofotometría UV-vis de los analitos Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico y metilparabeno. 41
Tabla 3-7 Resumen del diseño experimental aplicado al estudio de las diferentes variables de estudio en el proceso de adsorción sobre carbones activados. 42
Tabla 3-8 Descripción matemática de la metodología estadística aplicada para la validación de la metodología analitica. 43
Tabla 4-1 Estabilidad térmica de los principales grupos funcionales presentes en un carbón activado 50
Tabla 4-2 Características texturales de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 51
Tabla 4-3 Características químicas de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 53
Tabla 5-1 Parámetros determinados para los modelos de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAG. 60
Tabla 5-2 Parámetros determinados para los modelos de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAO. 61
Tabla 5-3 Parámetros determinados para los modelos de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAR1073. 62
Tabla 5-4 Parámetros determinados para los modelos de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAR1173. 63
Tabla 5-5 Parámetros determinados para los modelos de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAR1273. 64

Tabla 5-6 Capacidades de adsorción calculadas con los modelos de Freundlich, Sips, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en los carbones activados de estudio. 65
Tabla 5-7 Efecto del peso del sustituyente en la capacidad de adsorción de los adsorbatos en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273..... 70
Tabla 5-8 Valores de pH inicial, de equilibrio y porcentaje de ionización de las soluciones de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico y metilparabeno. 71
Tabla 5-9 Valores de entalpía de inmersión determinados para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en solución acuosa con los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 78
Tabla 5-10 Valores de entalpía de interacción determinados para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en solución acuosa con los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 80
Tabla 5-11 Entalpía de interacción asociada al sustituyente del anillo aromático del ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en la interacción adsorbato-adsorbente con los carbones activados de estudio. 84
Tabla 5-12 Cambio en la energía de Gibbs para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en solución acuosa con los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 85
Tabla 5-13 Valores del cambio en la entropía para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en solución acuosa con los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. 86
Tabla 5-14 Parámetros termodinámicos determinados para la para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en solución acuosa con los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 a 278, 283 y 293 K. 91
Tabla 5-15 Parámetros del modelo de Sips para la adsorción de triclosán en los carbones activados CAO, CAG y CAR1073. 93
Tabla 5-16 Entalpía de inmersión de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 en etanol absoluto. 94
Tabla 5-17 Entalpía de interacción entre el etanol y los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 obtenida para el solvente binario (16% p/p EtOH). 94
Tabla 5-18 Entalpía de interacción entre el triclosán y los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 obtenida para el solvente binario (16% p/p EtOH). 95
Tabla 5-19 Cambio en la energía de Gibbs de adsorción de triclosán en los carbones activados CAO, CAG y CAR1073. 96
Tabla 6-1 Porcentaje de ionización inicial y de equilibrio del fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno a pH 2 (valores color negro) y 11 (valores color rojo).... 101
Tabla 6-2 Entalpías de inmersión e interacción determinadas para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG,CAR1073 y CAR1173 a pH ácido..... 106
Tabla 6-3 Entalpías de inmersión e interacción determinadas para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG,CAR1073 y CAR1173 a pH básico. 107

Tabla 6-4 Entalpía de interacción asociada al sustituyente del anillo aromático del ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en la interacción adsorbato-adsorbente con los carbones activados de estudio a pH ácido (valores en negro) y básico (valores en rojo). 108
Tabla 6-5 Porcentaje de ionización inicial y de equilibrio del fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno a fuerza iónica 0.01 M (NaCl 0.01 M) y 0.1 M (NaCl 0.1 M). 112
Tabla 6-7 Entalpías de inmersión determinadas para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG,CAR1073 y CAR1173 a fuerza iónica 0.01 M. 115
Tabla 6-8 Entalpía de interacción asociada al sustituyente del anillo aromático del ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en la interacción adsorbato-adsorbente con los carbones activados de estudio a fuerza iónica 0.01M.....116

Introducción

El estudio de la adsorción de compuestos farmacéuticos sobre adsorbentes porosos es relevante debido a las aplicaciones de este proceso a diversos campos como el medio ambiente, la medicina, la industria farmacéutica, química y alimentaria; actualmente se investiga este proceso en adsorbentes modelo (SBA- 15, carbón activado, MCM-41, MOFs) con el objetivo de comprender los principales mecanismos por los cuales los fármacos se adsorben/desorben sobre matrices porosas (Miriyala et al., 2017) y diseñar nuevas formas farmacéuticas o adsorbentes más selectivos para depuración de aguas o técnicas como la extracción en fase sólida (Dil et al., 2015).

En las últimas décadas ha crecido el interés por encontrar técnicas que permitan mejorar la remoción de contaminantes emergentes orgánicos e inorgánicos del aire y del agua, en la literatura se encuentran estudios que demuestran que la adsorción sobre materiales porosos es una técnica eficiente para este fin (Yang et al., 2017) (Rodriguez-Narvaez et al., 2017) (Nayak et al., 2017). Así mismo, el estudio de sistemas adsorbato-adsorbente que incluyan contaminantes que pongan en riesgo la salud humana o el ambiente son importantes debido al potencial peligro que implica su presencia en el hábitat, en el caso de los fármacos algunos de los potenciales riesgos incluyen daño al ADN, estrés oxidativo, infertilidad, daño hepático y disrupción hormonal (Klatte et al., 2017)

Los estudios actuales demuestran que el carbón activado puede adsorber un diverso rango de moléculas de uso farmacéutico con diferentes propiedades fisicoquímicas debido a la elevada área y variada química superficial que poseen estos adsorbentes (Ahmed et al., 2018) (Wong et al., 2018). Para algunos compuestos, la capacidad de adsorción puede depender de la formación de interacciones adsorbato-adsorbente ya que se presentan restricciones difusivas en los poros de menor tamaño, por lo tanto el estudio de las interacciones presentes en el sistema permite comprender qué variables afectan el proceso de adsorción de compuestos orgánicos con diferencias de polaridad, de estructura química, pKa y solubilidad en carbones activados con diferente química superficial, así mismo a partir del cambio en las interacciones adsorbato-adsorbente se puede evaluar el efecto del cambio en las variables operativas como temperatura, pH y fuerza iónica.
En este trabajo se evalúa el proceso de adsorción de cinco moléculas sobre carbones activados con diferente química superficial, partiendo de un carbón activado granular comercial (CAG), el cual fue sometido a tratamientos de modificación química con HNO_3 (CAO), y reducciones térmicas a 1073, 1173 y 1273 K (CAR 1073, CAR 1173 y CAR 1273). Las moléculas de estudio son el Acetaminofén, Ácido Salicílico, Metilparabeno y Triclosán; moléculas que muestran en común la estructura química del Fenol, y que representan a los analgésicos y a las moléculas provenientes de productos de aseo y cuidado personal, grupos considerados contaminantes emergentes del ecosistema.

Los datos obtenidos de las isotermas de adsorción se complementan con la determinación de la entalpía de inmersión; parámetro termodinámico asociado a la energía transferida en el sistema

cuando un sólido es puesto en contacto con un líquido puro o solución, y cuantifica la magnitud de las interacciones solvente-adsorbente- adsorbato. El análisis termodinámico se suplementa con los resultados del cambio en la energía de Gibbs y entropía determinados a partir de la constante de equilibrio y la ecuación de Gibbs-Helmholtz respectivamente.
El estudio se llevó a cabo con cambio de temperatura, pH y fuerza iónica con el objetivo de evaluar el efecto de estas variables en la capacidad de adsorción y la formación de interacciones adsorbato-adsorbente.

Este trabajo se enmarca en la temática empleada por el grupo de Calorimetría de la Universidad Nacional de Colombia en el uso y preparación de sólidos porosos que han sido probados para la adsorción de metales pesados, contaminantes orgánicos volátiles, fenoles y gases de efecto invernadero; así mismo, la calorimetría de inmersión es una técnica empleada por el grupo para caracterización química de los adsorbentes y la determinación de la magnitud de las interacciones adsorbato-adsorbente. El aporte de este trabajo al estado del arte es la descripción termodinámica de los sistemas de estudio haciendo uso de unos carbones activados preparados en el grupo de investigación y la correlación de los datos de equilibrio con propiedades termodinámicas asociadas a la formación de diferentes tipos de interacciones en el sistema.

1. Capítulo 1. Adsorción de compuestos farmacéuticos sobre carbón activado: Perspectiva global, situación actual y antecedentes.

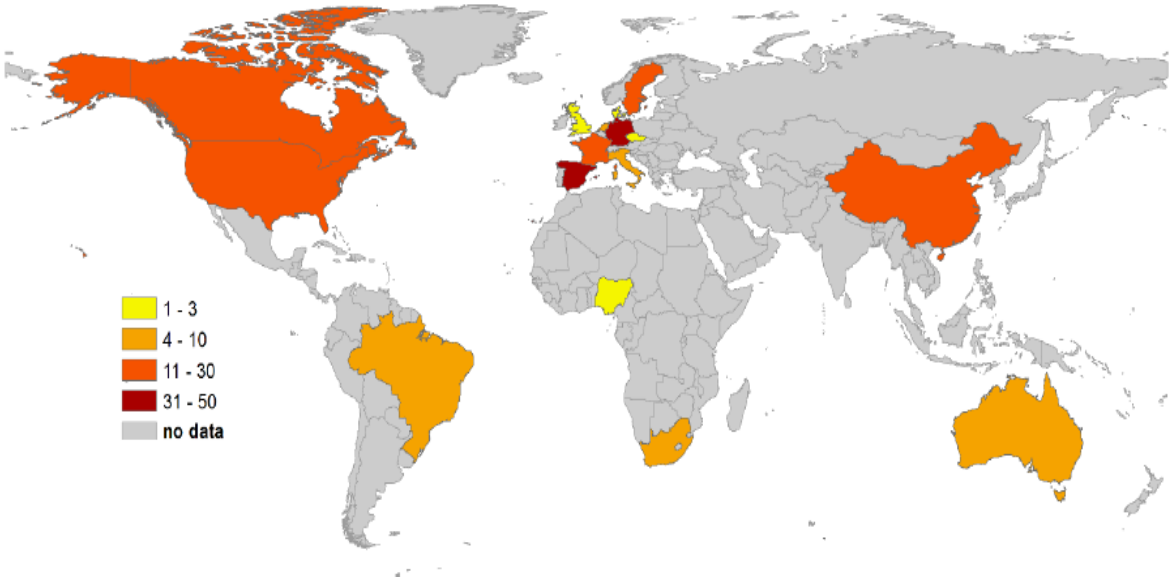
1.1 Perspectiva global.

El crecimiento de la industria farmacéutica ha permitido mejorar la calidad de vida de la población mundial; sin embargo, de forma paralela la aparición de moléculas con actividad biológica ha incrementado en fuentes hídricas, suelos, alimentos, tejidos de animales y humanos debido al desecho, uso inadecuado de los medicamentos, aumento de la población adulta mayor y deficientes sistemas sanitarios en países en desarrollo (Organización mundial de la salud, 2012) (Sierps et al., 2017).

De acuerdo con el informe “Pharmaceuticals in the environment: Global occurrence and potential cooperative action under the Strategic Approach to International Chemicals Management (SAICM)” de la agencia ambiental alemana (Umweltbundesamt, 2016), se han determinado en fuentes hídricas 631 moléculas provenientes de medicamentos o de productos de limpieza y aseo personal en 71 países de los 193 que conforman la Organización de las Naciones Unidas (ONU). La Figura 1-1 evidencia que la presencia de moléculas con actividad biológica en agua potable es un problema a nivel mundial; también muestra que la mayoría de los países aún no estudian el tema.

La legislación actual muestra que solo los países miembros de la Unión Europea, Estados Unidos, Japón y Australia tienen normativas frente a la contaminación en las que se incluyen moléculas de tipo farmacéutico, como ejemplo se encuentran disposiciones como la Directiva (2004/27/CE) promulgada por la Unión europea en la que se exige una evaluación del impacto ambiental por cada fármaco de uso humano (Montpart, et al.,2005) así mismo desde 2008 la Agencia ambiental de los Estados Unidos promulgo una lista de contaminantes prioritarios en aguas tratadas en la cual se incluyen fármacos (USEPA, 2008); en Colombia la resolución 371/2009 del Ministerio de Vivienda y Desarrollo Territorial establece las directrices para la gestión postconsumo de productos farmacéuticos, pero no establece ninguna norma frente a las concentraciones permitidas de contaminantes de este tipo en acuíferos, otras normas emitidas por este mismo ministerio como el decreto 1575/2007 y la resolución 2115/2007 establecen el sistema para el control y protección del agua destinada a consumo humano pero tampoco hacen referencia a contaminantes farmacéuticos; el país asume las políticas del convenio de Basilea en lo referente a la gestión de residuos peligrosos (Decreto 1077/2015) (Caviedes et al., 2017).

Figura 1-1: Número de sustancias farmacéuticas detectadas en agua potable por país (Umweltbundesamt, 2016).



Tomada y modificada de Pharmaceuticals in the environment – The global perspective under SAICM. Umweltbundesamt, (2016).

Para organizaciones estatales como la FDA (Food and Drug Administration), la agencia ambiental alemana (Umweltbundesamt), el parlamento europeo, la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la European Environmental Bareau (EEB) la presencia de fármacos y moléculas con actividad biológica debe ser considerada un riesgo a la salud pública, y por lo tanto deben realizarse esfuerzos desde varios frentes (político, social, ambiental, académico, industrial) que permitan mitigar o evitar los daños que puedan causar estas moléculas.

De acuerdo con el informe “Estrategia sobre el agua dulce 2017-2021” del programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA, 2017), el porcentaje de agua dulce presente en el planeta es del 2.5% pero solo el 0.025% corresponde a fuentes de agua de fácil acceso; por lo tanto, se hace relevante el estudio de técnicas que permitan reciclar o mejorar la calidad del agua disponible para uso, y de esta manera cumplir con los objetivos e indicadores propuestos por la OMS para el 2030 en lo referente al acceso equitativo a agua potable, sanitización e higiene (OMS, 2017) (United Nations Children's Fund, 2017).

De acuerdo con la guía para la producción de agua segura de la OMS (2017), los tratamientos a realizar sobre el agua dependen de la calidad que se desee, una barrera para cumplir los niveles básicos de saneamiento hasta cuatro barreras para eliminar trazas

de compuestos orgánicos; un esquema típico de tratamiento de aguas incluye la separación física, el paso por un biorreactor de membrana o lodo activado, seguido de un tratamiento como la oxidación avanzada, la adsorción en carbón activado o la filtración en membrana.

La adsorción sobre carbón activado es una alternativa a procesos como la oxidación avanzada, la cloración y la ozonización cuando están involucradas moléculas reactivas como es el caso de los fármacos, los cuales pueden llegar a transformarse en compuestos más tóxicos en presencia de agentes como el peróxido de hidrogeno, el ozono y el cloro dando origen a compuestos organoclorados, furanos, dioxinas y cloroformo; moléculas que presentan mayor persistencia y baja degradabilidad en el ambiente. El carbón activado se considera una barrera no reactiva que retiene compuestos orgánicos e inorgánicos debido a sus propiedades fisicoquímicas como alta área superficial, porosidad y presencia de grupos químicos superficiales que le permiten interactuar con compuestos que presentan diversas características químicas.

1.2 Antecedentes y situación actual: Estado del arte.

En la sección 1.1 se evidencia que la presencia de moléculas de uso farmacéutico en fuentes hídricas es un problema actual, sobre el cual diversas organizaciones estatales, ambientales, políticas y académicas se interesan con el objetivo de evaluar soluciones desde diferentes áreas, se indicó que uno de los procesos avalados por la OMS en la guía para la producción de agua segura, es la adsorción sobre carbón activado debido a que se considera una alternativa a procesos químicos que alteran las propiedades de los compuestos farmacéuticos convirtiéndolos en compuestos más tóxicos y con mayor dificultad de remoción.

A continuación, se hará un análisis de estudios disponibles en la literatura en referencia a la adsorción de compuestos farmacéuticos sobre carbón activado, haciendo énfasis en los compuestos seleccionados para este trabajo, el tipo de carbón activado empleado, el cambio de variables operativas (pH y fuerza iónica) y estudio de propiedades termodinámicas en estos sistemas. Se fijaron como criterios de búsqueda la aparición de palabras clave relacionadas con los temas mencionados y año de publicación (2000-actualidad).

1.2.1 Fenol

El proceso de adsorción de este compuesto ha sido evaluado en varios estudios, las principales conclusiones que comparten estos trabajos son que el proceso de adsorción depende de factores como la naturaleza física del adsorbente (estructura porosa, química superficial), la naturaleza física del adsorbato (pKa, polaridad, tamaño) y condiciones de la solución (pH, fuerza iónica, concentración del adsorbato) (Dąbrowski et al. 2005) (Kuśmierek et al. 2017).

En lo referente al adsorbente, de la composición inicial del precursor dependerán factores como la heterogeneidad geométrica y química, los cuales afectan el proceso de adsorción de fenol debido a la presencia de poros de diferente tamaño que modifican no solo la cinética del proceso sino la capacidad de adsorción, ya que al aumentar el volumen de los microporos baja la cantidad adsorbida de fenol (Lorenc-Grabowska et al.,2016) por otro lado, la presencia de microporosidad estrecha puede no favorecer el proceso debido a que el fenol puede formar agregados con el agua y aumentar su tamaño, presentando restricciones difusivas en poros muy pequeños como lo indican los datos cinéticos reportados por Rincón-Silva et al. (2016).

El análisis de la influencia de la química superficial en la capacidad de adsorción de Fenol también ha sido evaluado, los estudios concluyen que superficies de carbón activado que han sido sometidas a tratamientos oxidativos presentan menores capacidades de adsorción debido a un aumento de la polaridad en la superficie que incrementa la afinidad por el solvente, esto genera un bloqueo de los poros y por lo tanto el fenol interactúa con el carbón activado a través de interacciones por electrones π; sin embargo, un exceso de grupos oxidados puede generar un efecto inductivo de los electrones debilitando también la formación de interacciones de este tipo (Dąbrowski et al. 2005) (Vargas et al. 2017).

Otro de los mecanismos postulados en la adsorción de fenol sobre carbones activados es la interacción donor-aceptor de electrones donde grupos carbonilo presentes en el carbón activado son donores de electrones y el anillo aromático del fenol es aceptor. Zhang et al. (2016) reportan el efecto del tratamiento térmico a carbones activados en la adsorción de fenol, de acuerdo a los datos el proceso se favorece en un carbón activado sometido a tratamiento térmico a 1173 K, seguido de uno tratado a 973 K y por último uno tratado a 1373 K, el autor atribuye este comportamiento al aumento de área superficial provocado por el incremento de estructuras porosas generadas en el tratamiento térmico, sin embargo un exceso de temperatura conlleva al colapso de la estructura porosa. Al comparar las capacidades de adsorción del carbón activado sin tratamiento térmico y con tratamiento a 1173 K a diferentes temperaturas (298 K, 313 K, 328 K) determinaron que la capacidad de adsorción no varía con la temperatura pero que el tratamiento térmico favorece el proceso ($1.27 < 1.54$ mmol g^{-1}).

Carvajal-Bernal et al. (2017) reportan que el calor isostérico de adsorción disminuye al aumentar la concentración de -78 kJ mol^{-1} a -5.5 kJ mol^{-1}, así mismo las entalpías de inmersión presentan la misma tendencia y varían entre -2152 y 82.8 J g^{-1}.

A pH básico la presencia de grupos oxigenados sobre el carbón activado disminuye la capacidad de adsorción de fenol debido a un fuerte efecto de repulsión entre el fenolato y los grupos químicos ácidos que se encuentran ionizados con caga negativa, sin embargo, grupos oxigenados de carácter básico como las pironas pueden contribuir a formar interacciones adsorbato-adsorbente debido a que no se encuentran disociados (Dąbrowski et al. 2005) (Gaber et al. 2017).

Kowalczyk et al. (2018) indican que la adsorción de fenol involucra tres fases: la adsorción a dilución infinita, el llenado de microporos y el llenado de microporos de mayor tamaño.

En la primera fase existe una correlación entre la cantidad de grupos oxigenados y un descenso en la capacidad de adsorción, que se asocia a un incremento de la afinidad de la superficie por el solvente, la cual es corroborada por un aumento de la entalpía de inmersión en agua con respecto a la cantidad de grupos ácidos. Este mismo autor afirma que compuestos aromáticos como el fenol presentan tres mecanismos mediante los cuales se lleva a cabo la adsorción en carbón activado desde fase acuosa: interacciones por dispersión de electrones π, formación de puentes de hidrógeno y formación de complejos donor-aceptor de electrones.

La mayoría de las interacciones fenol-adsorbente se deben a fisisorciones; sin embargo, el acoplamiento oxidativo de fenol en el carbón activado está asociado a quimisorciones.

Desde el punto de vista termodinámico, la adsorción de fenol en carbón activado se considera exotérmico con valores de entalpía entre -6.03 y -30.4 kJ mol^{-1}, de acuerdo con Silva – Rincón et al. (2016) el proceso presenta una baja barrera energética para llevarse a cabo dado que las energías de activación se encuentran alrededor de 13 kJ mol^{-1}, lo cual confirma que el proceso es una fisisorción. Los valores de cambio de entropía son positivos y dependen de la química superficial del adsorbente y la química de la solución.

1.2.2 Acetaminofén

La adsorción de acetaminofén se ha estudiado en carbones activados preparados a partir de residuos industriales (como Tereftalato de polietileno) y residuos agropecuarios (cáscaras de fruta, pepas), los resultados reportados indican que el acetaminofén presenta menores capacidades de adsorción en superficies carbonosas preparadas a partir de polímeros a pesar de que estas superficies poseen características texturales y químicas adecuadas (Q= 0.75 mmol g^{-1}), por el contrario carbones activados derivados de biomasa presentan mayores capacidades y velocidades de adsorción (Q= 1.35 mmol g^{-1}); esta diferencia se atribuye al tipo de basicidad que tiene cada adsorbente, en el caso de los carbones activados derivados de polímeros la basicidad proviene de los electrones π deslocalizados que actúan como bases de Lewis mientras que en los carbones activados provenientes de biomasa se incrementa el carácter básico del adsorbente debido a la adición de grupos oxigenados como las pironas y cromenos que se forman durante la transformación termoquímica del precursor; sin embargo, el exceso de grupos oxigenados aumenta la polaridad de la superficie adsorbente lo que se asocia a un incremento en las interacciones adsorbente-solvente desfavoreciendo la adsorción del acetaminofén (Cabrita et al.,2010)

Asociado a las propiedades texturales la formación de microporos no garantiza un aumento en la capacidad de adsorción de acetaminofén en carbones activados; sin embargo, en materiales derivados de biomasa se ha encontrado que la activación química produce carbones activados con microporos de mayor tamaño y mesoporos que facilitan la formación adecuada de grupos químicos y acceso del adsorbato a los sitios activos de adsorción (Cabrita et al., 2010) (Lladó et al., 2015).

Rey-Mafull et al. (2014) muestran la adsorción de acetaminofén en carbones activados Norit® en presencia de fluido gástrico simulado (agua, HCl, NaCl), de acuerdo con sus resultados el acetaminofén se adsorbe en el carbón activado por la formación de interacciones electrostáticas y no electrostáticas, el tipo de interacción que se forma

depende de las características fisicoquímicas del adsorbente y de las propiedades químicas de la solución. Otros autores indican un comportamiento contrario debido a la formación de interacciones π-π entre el anillo fenólico del acetaminofén y los electrones deslocalizados de las capas grafenicas del carbón activado (Ocampo-Perez et al. 2017).

Desde el punto de vista termodinámico Terzyk et al. (2000) reportan datos del cambio en la entalpía del proceso de adsorción de acetaminofén en carbones activados (ΔH= 6 y 16 kJ mol $^{-1}$), otros valores de entalpía se encuentran entre 2.1 y 20.9 kJ mol $^{-1}$ para los procesos de fisisorción y entre 80 y 200 kJ mol $^{-1}$ para la quimisorción.

Sellaouí et al. (2017) indican que los cambios de entropía son dependientes de la concentración de acetaminofén en el sistema y la cantidad de grupos químicos superficiales. A bajas concentraciones de adsortivo la entropía aumenta y es correlacionable con los grupos superficiales del adsorbente; sin embargo, a altas concentraciones la entropía baja y no se presenta correlación con la química superficial.

Para la mayoría de estudios las isotermas de adsorción de acetaminofén en carbón activado se consideran como tipo Langmuir, esto confirma que la adsorción de este adsorbato es mediante la ubicación paralela de los anillos aromáticos del adsorbato y del adsorbente, y que el soluto y el solvente no compiten por los sitios activos, el modelo de adsorción que mejor describe estos procesos es el propuesto por Langmuir, para la adsorción llevada a cabo en un carbón activado Norit® y ajustada a este modelo la capacidad de adsorción fue de 1.32 mmol g^{-1} (Rey-Mafull et al., 2014).

El efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de acetaminofén depende de las características fisicoquímicas del adsorbente. A valores de pH ácido, la capacidad de adsorción de acetaminofén disminuye debido a la interacción de los electrones π con los iones hidronio del medio mientras en medio básico la adsorción se desfavorece en valores cercanos al pKa del acetaminofén debido a la presencia de iones fenolato que pueden presentar efectos repulsivos con la superficie del carbón activado si el pH de la solución se encuentra por encima del pH de punto de carga cero (Lladó et al. 2015).

1.2.3 Metilparabeno

La información reportada en la literatura acerca de la adsorción de metilparabeno en carbón activado es escasa, lo que hace que su estudio sea novedoso e interesante. Delgado et al. (2016) reportan una capacidad de adsorción de 1.97 mmol g^{-1} de metilparabeno en un carbón activado comercial Filtrosorb 400 en soluciones sin ajuste de pH a 298 K y ajustando los datos de equilibrio al modelo de Langmuir.

Usando carbones activados Norit® a una temperatura de 298 K, el porcentaje de remoción de metilparabeno en aguas grises es del 72 % y en un carbón activado (μGAC) se calcularon porcentajes de remoción entre el 28 y el 77 % para un proceso de adsorción dinámica (Mailler et al., 2016). Hernández-Leal et al. (2011) reportan que la capacidad de

adsorción de parabenos en distintos adsorbentes aumenta cuando la cadena carbonada del grupo ester aumenta debido a un descenso en la solubilidad.

Chen et al. (2017) estudiaron la adsorción de metilparabeno en nanopartículas magnéticas funcionalizadas con grupos fenilo, bajo las condiciones de estudio los investigadores reportan un 19.5 % de efectividad del proceso, el cual los autores atribuyen a la formación de interacciones por electrones π dependientes del pH; en este mismo adsorbente se llevaron a cabo estudios cinéticos y los datos se ajustaron al modelo de pseudo-segundo orden, sugiriendo un proceso de adsorción rápido y dominado por adsorción química.

Forte et al. (2017) determinaron que el pH que favorece la adsorción de metilparabeno se encuentra en 5 y reportan un calor de adsorción de 10.1 J mol^{-1}; Atheba et al. (2015) estudiaron la adsorción de butilparabeno en un carbón activado de Côte d'Ivoire, coinciden en mencionar que a pH ácido la adsorción es mayor que a pH neutro y básico.

1.2.4 Ácido salicílico

Las investigaciones llevadas a cabo por Essandoch (2015), Pathak (2016) y Lladó et al. (2016) en adsorción de ácido salicílico en carbones activados de diferente naturaleza muestran que la capacidad de adsorción se favorece a pH 2 y 7, a pH 7 se presume que el mecanismo de interacción es a través de puentes de Hidrógeno dada la carga negativa del carboxilato que tiene efectos repulsivos con la superficie del carbón activado. A pH básico los efectos repulsivos son más notorios por lo que para un carbón activado comercial Filtrosorb 400 se reporta una capacidad de adsorción a este pH de 0.23 mmol g^{-1}.

Otero et al. (2004) compararon la adsorción de ácido salicílico en carbón activado (Filtrosorb 400) con adsorbentes poliméricos preparados a partir de divinilbenceno y estireno, los resultados demuestran que el carbón activado adsorbe mayor cantidad de ácido salicílico (2.54 mmol g^{-1} vs 0.59 mmol g^{-1}). Los autores reportan que la adsorción

decrece con el aumento de la temperatura. Desde el punto de vista termodinámico la adsorción de ácido salicílico en carbón activado es exotérmica y con un descenso de entropía.

Ania et al. (2002) usaron carbones activados oxidados con HNO_3 y tratados térmicamente a 723 K y 1123 K en la adsorción de ácido salicílico; la capacidad de adsorción desciende con el grado de oxidación. En este caso, el descenso en la capacidad de adsorción es atribuida a la disminución en la densidad de electrones π disponibles para interactuar con el anillo aromático del adsorbato, a esto se suma la adición de grupos funcionales de carácter ácido que incrementan la polaridad de la superficie y la destrucción de la estructura microporosa por efecto del ácido concentrado, estos investigadores indican que el efecto de la estructura porosa en la capacidad de adsorción es más relevante que el rol de la química superficial.

Combarros et al. (2014) comparan los datos reportados por Otero (pH 5, Q= 2.54 mmol g^{-1}) con los datos obtenidos para la adsorción de ácido salicílico en un carbón activado Filtrosorb 400 a pH básico, reportan que la capacidad de adsorción fue de 0.22 mmol g^{-1} e indican que la diferencia en las cantidades adsorbidas está relacionada con el aumento de pH y el incremento de la densidad de cargas negativas en el adsorbente y en el adsorbato, lo que conlleva a la repulsión de los componentes del sistema.

Rakić et al. (2015) indican que la capacidad de adsorción de ácido salicílico depende de las características fisicoquímicas del carbón activado (pHpcc, cantidad de grupos ácidos y básicos, área superficial), los investigadores indican que la adsorción de ácido salicílico se favorece en carbones activados con alta cantidad de grupos ácidos y mayor área superficial. Vilaça et al. (2015) indican que sólidos mesoporosos presentan mejores capacidades de adsorción.

1.2.5 Triclosán

Fang et al. (2008) estudiaron el efecto de la química superficial del carbón activado en la adsorción de triclosán, los autores indican que el proceso de adsorción se favorece en carbones activados sometidos a tratamiento térmico y con alto contenido de nitrógeno debido al grado de basicidad del adsorbente; por el contrario, en superficies con alto contenido de grupos oxigenados la capacidad de adsorción baja (Q= 2.06 mmoles y 0.86 mmoles g^{-1}).

Cho et al. (2011) mostraron el efecto del pH y la fuerza iónica en la capacidad de adsorción de triclosán en nanotubos de carbón, los investigadores indican que a pH 7 la capacidad de adsorción es mayor que la alcanzada a pH 10 (Q= 1.90 mmol g^{-1} > 0.360 mmol g^{-1}), esto se debe a la formación de interacciones electrostáticas a pH 7 y efectos repulsivos a pH 10. Resultados similares son reportados por Weiner et al. quienes indican que el aumento de pH desfavorece las reacciones de sustitución nucleofílica, que es el mecanismo de interacción propuesto por estos autores para la adsorción de triclosán en carbones activados (Weiner et al.,2017).

Sharipova et al. (2016) reportan que la adsorción de triclosán en carbón activado preparado a partir de filtros de máscaras de gas presenta una capacidad de adsorción de 0.28 mmol g^{-1}, los investigadores indican que las isotermas de adsorción presentan forma de S y por lo tanto no se ajustan a modelos como el de Langmuir o Freundlich, por lo que ellos sugieren el uso de modelos de tres parámetros como el propuesto por SIPS debido a que estos sistemas presentan alta heterogeneidad. Los valores de energía de Gibbs se encuentran entre -8.2 y -8.7 kJ mol^{-1}.

Khori et al. (2018) estudio la adsorción de triclosán en carbón activado preparado a base de cáscara de coco, los investigadores indican que la capacidad de adsorción aumenta de 5.79 x 10^{-3} mmol g^{-1} a 6.97 x 10^{-3} mmol g^{-1} cuando el pH incrementa de 3 a 6, cuando el pH cambia de 7 a 9 la capacidad de adsorción disminuye de 5.31 x 10^{-3} mmol g^{-1} a 5.17 x 10^{-3} mmol g^{-1} , este comportamiento se explica con los argumentos expuestos por Behera et al. (2010).

2. Capítulo 2. Conceptos teóricos referentes al proceso de adsorción.

La adsorción de compuestos farmacéuticos sobre carbón activado debe ser entendida a partir de los conceptos teóricos que fundamentan los resultados mencionados en el estado del arte. Este capítulo tiene por objetivo señalar los aspectos teóricos más relevantes que permitirán comprender a profundidad los resultados obtenidos en este trabajo. Para facilidad de lectura el capítulo será divido en tres secciones: equilibrio de adsorción, modelos de adsorción y termodinámica de adsorción.

2.1 Equilibrio de adsorción.

2.1.1 Definición

La superficie del carbón activado presenta un alto nivel de energía debido al desequilibrio que se presenta en los campos de fuerza superficiales; el proceso de adsorción es el resultado de la compensación energética de la superficie a través de la formación de interacciones con moléculas que pueden encontrarse en fase de vapor o líquida. A la concentración de moléculas que rodean la superficie del adsorbente se le denomina exceso de superficie, la cual se puede cuantificar y previo tratamiento matemático ajustar a modelos de adsorción que permiten describir el proceso a partir de fundamentos cinéticos y termodinámicos (Bansal et al., 2005).

El sistema se compone por un sólido que se denomina adsorbente, un compuesto en fase gaseosa o líquida que se desea adsorber, llamado adsortivo y que trás el proceso de adsorción se designa como adsorbato. En los procesos de adsorción que se llevan a cabo en solución, debe tenerse en cuenta la presencia de solvente.

2.1.2 Tipos de adsorción

Se distinguen dos clases de adsorción que dependen del tipo de interacciones que presenta el adsorbato con la superficie; cuando se involucran reordenamiento y transferencia de electrones se presenta una quimisorción, si las interacciones son de dispersión- repulsión (van der Waals) y contribuciones electrostáticas (polarización, interacciones dipolo y cuádruplo) la adsorción es de carácter físico (fisisorción), y suele ser prevalente en procesos que involucran superficies polares. Por lo general las quimisorciones se asocian a procesos que forman monocapas debido a la formación de

interacciones especificas adsorbato-adsorbente; por el contrario, las adsorciones en multicapa (y monocapa también) se relacionan a fisisorciones y la formación de interacciones laterales (Ruthven, 2008). Sin embargo, la principal diferencia entre la adsorción física y química está en los valores de la entalpía de adsorción, para la fisisorción se encuentran entre 10-20 kJ y para la quimisorción entre 40-400 kJ (Bansal et al., 2005).

2.1.3 Isotermas de adsorción

La adsorción se evalúa por medio de la medida del descenso en la concentración inicial de soluto en un sistema que fue expuesto a un adsorbente.

La forma matemática en que se relaciona la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente con respecto a la cantidad final del soluto en el equilibrio a una determinada temperatura se denomina isoterma de adsorción, teniendo en cuenta la definición dada por Gibbs para determinar la cantidad adsorbida y con el fin de ampliar la explicación al respecto serán definidos los siguientes términos (Rouquerol et al. 2013):

Concentración superficial de exceso, Γ, definida como la cantidad de exceso de superficie por unidad de área,

$$\Gamma = n^{\sigma}/A \qquad (2.1)$$

Donde A es para el área superficial y n^{σ} es la cantidad de componente adsorbida en la superficie divisora de Gibbs.

El área específica de superficie, a_{sp}, se define como la relación entre el área superficial, A, por unidad de masa del adsorbente, m_s,

$$a_{sp} = A/m^{s} \qquad (2.2)$$

La relación que asocia la cantidad de exceso de cada componente en la superficie por unidad de masa de adsorbente es conocida como cantidad de exceso de superficie específica, $a^{\sigma}{}_{sp}$ y es expresada como:

$$a^{\sigma}{}_{sp} = n^{\sigma}/m^{s} \qquad (2.3)$$

La ecuación 2.4 se conoce como la ecuación fundamental y se le denomina isoterma de adsorción del componente, y permite una descripción termodinámica del estado de equilibrio del proceso de adsorción, a partir del comportamiento de cada componente en la fase fluida.

$$a^{\sigma}{}_{sp} = f(C)_T \qquad (2.4)$$

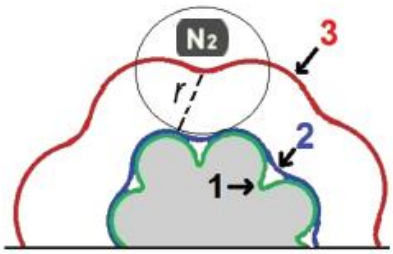
De esta manera, la adsorción puede ser definida como un intercambio de materia entre la fase fluida y la superficie divisora de Gibbs, o como la disminución de los grados de libertad para el componente que se adsorbe debido a la transición de este componente de una fase de tres dimensiones a una de dos.

2.1.4 Adsorción en fase gaseosa.

En este trabajo se hará uso de la adsorción en fase gaseosa como parte del protocolo experimental para la determinación de las características texturales de los carbones activados objeto de estudio. Thommes et al. (2015) indican que la adsorción de diversos fluidos subcríticos (Nitrógeno a 77 K, Argón 87K y Dióxido de carbono a 273 K) permite la caracterización de materiales porosos (análisis textural de poros y determinación de área superficial) de diferentes características partir de las isotermas de adsorción y desorción y la aplicación de modelos matemáticos como los expuestos en las teorías de Brunauer-Emmett-Teller (BET), de los funcionales de densidad (DFT) y simulación molecular (método Montecarlo).

La superficie del adsorbente puede ser descrita a partir de tres niveles: la superficie de van der Waals, el área superficial accesible y la superficie-r. La superficie de van der Waals está conformada por la parte externa de las esferas de van der Waals de los átomos superficiales que conforman el adsorbente, el área accesible corresponde a la superficie dibujada por la rotación superficial de una molécula sonda sobre la superficie de van der Waals, finalmente la superficie-r se ubica a una distancia r del área superficial accesible. La Figura 2-1 muestra el diagrama de las tres superficies presentes en un sólido.

Figura 2-1: Representación de las superficies que conforman un adsorbente. 1. Superficie de van der Walls, 2. Área superficial accesible 3. Superficie-r. (Thommes et al., 2015)



Tomada y modificada de: Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Thomes et al. 2015

Otra clasificación de las superficies está dada para sólidos porosos, el área externa e interna, donde la primera considera el área fuera de los poros y la segunda considera el área total incluidos los poros. En presencia de microporosidad, la superficie externa se define como la superficie no microporosa (Thommes et al., 2015).

Por otro lado, la determinación del área de un sólido debe ser evaluada teniendo en cuenta el tamaño y la forma de la molécula sonda (N_2, CO_2) ya que de estos factores depende la accesibilidad a los poros (empaquetamiento y efecto de tamiz molecular).

Algunos de los parámetros más importantes a caracterizar en un adsorbente son la rugosidad (grado de resistencia que ofrece las paredes y fondo de un canal al paso de un fluido) y morfología del poro (forma geométrica, estructura del poro, ancho del poro), aspecto que será analizado en este trabajo. Para iniciar ampliaremos la deficición y clasificación de los poros.

La porosidad se define como la relación entre el volumen total de poro y el volumen de la partícula, principalmente se clasifican en (Rodriguez-Reinoso et al., 2006):

- Macroporos: Poros con un ancho mayor a 50 nm
- Mesoporos: Poros con un ancho entre 2 nm y 50 nm
- Microporos Poros con un ancho no mayor a 2 nm

Sin embargo, otras nuevas clasificaciones han surgido:

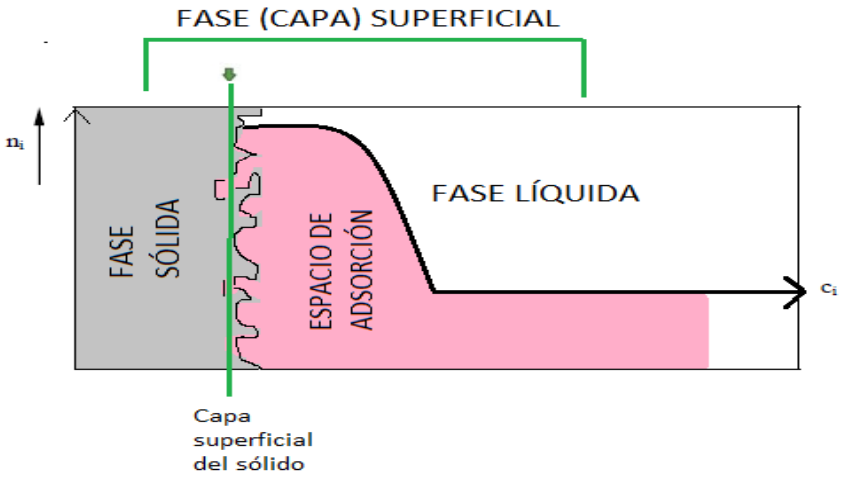
- Nanoporos: Poros con un ancho límite de 100 nm
- Supermicroporos: Poros con diámetro entre 0.7nm y 2 nm
- Ultramicroporos: Poros con un ancho menor a 0.7 nm

2.1.5 Adsorción en fase líquida

El proceso de adsorción desde fase líquida presenta como principal diferencia a la adsorción en fase gaseosa la presencia de solvente que puede competir por los sitios activos del adsorbente. Por lo tanto, el proceso además de incluir la formación de interacciones adsorbato-adsorbente requiere el desplazamiento de las interacciones adsorbente-solvente previo a la adsorción.

Chattoraj (2012) describe el proceso de adsorción desde fase líquida a través del modelo de Gibbs. La Figura 2-2 muestra un esquema representativo de la superficie divisora de Gibbs para soluciones. Se observa que las fases sólida y líquida se encuentran separadas por una interfase (superficie divisora de Gibbs), que delimita con una capa imaginaria denominada fase superficial. En la fase líquida la composición es homogénea, mientras la fase superficial está definida por el área del sólido y la concentración (uniforme) de moléculas de adsorbato retenidas en ella; por lo tanto, su composición no corresponde a la del adsorbente pero tampoco a la de la solución. El adsorbente se considera una fase inerte que actúa como un campo de fuerza que atrae moléculas a su superficie. Así, el sistema está compuesto por una fase líquida homogénea independiente de la interfase y la interfase propiamente dicha.

Figura 2-2: Representación de la superficie divisora de Gibbs para sistemas sólido-líquido (Chattoraj, 2012).



En la Figura 2-2 los términos n_i y c_i representan la composición en moles del adsorbente y la concentración de la solución.
Moreno-Castilla et al. (2004) indican que los mecanismos de adsorción en sistemas sólido-líquido son ambiguos debido al efecto que tienen múltiples factores sobre el proceso. Las condiciones que mayor incidencia tienen en la adsorción de compuestos farmacéuticos desde fase acuosa sobre carbón activado son:

Características del adsorbente: Los compuestos farmacéuticos requieren ingresar a la matriz porosa del carbón activado para ser adsorbidos; por lo tanto, aspectos como el área y la porosidad son relevantes en el proceso, moléculas pequeñas como el fenol pueden ingresar hasta los microporos; sin embargo, entre mayor tamaño posea el adsorbato se presentará un efecto de tamiz molecular en los poros del carbón activado.

El carbón activado presenta variedad de poros y grupos funcionales en la superficie debido al precursor, el método de carbonización, activación y modificaciones químicas o físicas si se realizaron; esto genera alta heterogeneidad geométrica (estructura y forma de poros) y química (grupos funcionales oxigenados o que presentan algún heteroátomo); lo que de acuerdo con Kowalczyk et al. (2017) puede influenciar la adsorción de un compuesto de manera preferencial frente a la presencia de otro componente, estos autores evidencian que la heterogeneidad no afecta la capacidad de adsorción de compuestos apolares en sistemas multicomponente pero si cambia la forma como interactúan los componentes con la superficie.

El contenido de heteroátomos en la superficie cambia la polaridad del carbón activado, así como la afinidad por compuestos de baja polaridad. Así mismo, al poner en contacto el carbón activado con agua, se forman cargas debido a la formación de equilibrios ácido-base, el pH en el punto carga cero es el parámetro usado para designar una carga neta a la superficie del carbón activado, en el valor de pH en el punto de carga cero la carga neta del adsorbente es cero, a valores de pH inferiores la carga es positiva y en valores superiores la carga es negativa (Kosmulski, 2017).

Zhu et al. (2015) indican que la cantidad de grupos oxigenados no solo afecta la polaridad de la superficie sino el acceso a los poros de menor tamaño dado que estos grupos tienen a formarse en la entrada de los microporos.

Naturaleza del adsorbativo: Moreno-castilla et al. (2004) (Pérez-Cadenas et al., 2018) indican que factores como el tamaño molecular, solubilidad y pKa, son las propiedades fisicoquímicas más relevantes en la adsorción de compuestos orgánicos en solución.

La regla de Lundelius indica que la relación entre la solubilidad del compuesto y la capacidad de adsorción es inversamente proporcional; sin embargo, la aplicación de esta regla depende de factores como la estructura del compuesto y el peso molecular.

De acuerdo con Martin et al. (1993) la solubilidad se define como la máxima cantidad de soluto en un determinado solvente a cierta temperatura, de forma cualitativa es la interacción espontánea de dos o más componentes para formar una dispersión molecular homogénea.

La solubilidad de un compuesto depende de: las propiedades del soluto y del solvente, la temperatura, presión, pH de la solución y en menor medida del grado de división del soluto.

En el estado de equilibrio tres interacciones coexisten en el sistema, las interacciones solvente-solvente, soluto-soluto y solvente-soluto, se considera que en el estado de equilibrio el sistema alcanza una menor energía. Respecto al proceso de adsorción la interacción soluto-solvente debe ser baja para que el adsortivo por afinidad se adhiera al carbón activado, en este trabajo la solubilidad es un indicativo de la magnitud de la interacción soluto-solvente.

Los compuestos farmacéuticos habitualmente poseen grupos funcionales capaces de disociarse debido al pH; sin embargo, al ser ácidos o bases débiles su disociación es parcial, la variación de la solubilidad de estos compuestos se define por el pH, el pKa y la solubilidad intrínseca del fármaco. La ecuación 2.5 es la ecuación de Henderson Hasselbach que permite conocer el grado de disociación del adsortivo a un determinado pH.

$$pH = pKa + Log\frac{[A^-]}{[HA]} \qquad (2.5)$$

Química de la solución: el efecto de la fuerza iónica es un parámetro asociado al cambio de pH debido a la dependencia del pKa con la fuerza iónica, esta relación se muestra en la ecuación 2.6.

$$pKa_2 = pKa + \frac{0.509\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \qquad (2.6)$$

Donde pKa_2 representa el nuevo pKa a una determinada fuerza iónica (I). Por otro lado, la fuerza iónica también modifica la constante del producto de solubilidad (K_{ps}) y puede en algunos casos favorecer la adsorción al generar un efecto de "salting out" del soluto e incrementar la afinidad con la superficie adsorbente (Yang et al., 2017). Sin embargo, Albadarin et al. (2017) indica que la adsorción de azul de metileno en una mezcla de lignina y quitosán activada se desfavorece por el aumento en la fuerza iónica debido a la competencia del adsortivo por los sitios activos con el solvente y los iones que forman las sales.

2.2 Modelos de adsorción

El análisis de las isotermas de adsorción experimentales puede realizarse a partir del ajuste a ecuaciones matemáticas derivadas de modelos fundamentados en principios físicos y químicos, que permiten orientar la explicación de los procesos reales a través de supuestos que intentan asemejar sistemas ideales.

2.2.1 Modelo de Langmuir

Se considera la teoría más básica y fue propuesta por Langmuir en 1918, permite entender la adsorción superficial en monocapa sobre superficies homogéneas ideales. En fase gaseosa la adsorción se lleva a cabo por la formación directa de interacciones adsorbato-adsorbente; de acuerdo con los postulados del modelo, las moléculas de adsorbato no tienen interacciones entre sí y la superficie del adsorbente no presenta diferencias energéticas asociadas a heterogeneidad geométrica (tamaños de poro) y química (grupos químicos superficiales); por lo tanto, la entalpía de adsorción es igual para todos los sitios de adsorción (Do, 1998) (Bläker et al., 2017).

Desde el punto de vista fisicoquímico el modelo puede ser descrito matemáticamente al asumir que el adsorbato presenta un equilibrio dinámico de acuerdo con la ecuación 2.7.

$$v_{ads} = v_{des} \tag{2.7}$$

Donde v_{ads} representa la velocidad de adsorción de las moléculas y v_{des} la velocidad de desorción.

La velocidad de adsorción es una función del coeficiente de condensación, la fracción de sitios activos no ocupados y la constante cinética de los gases de acuerdo con la ecuación 2.8.

$$v_{ads} = \alpha K_L P \theta_o \tag{2.8}$$

La velocidad de desorción es un proceso activo que involucra el calor diferencial de desorción como se muestra en la ecuación 2.9.

$$v_{des} = Z_m \theta \boldsymbol{f} e^{-E/RT} \tag{2.9}$$

Donde Z_m es el número de moléculas adsorbidas por unidad de área y $\boldsymbol{f}$ es la frecuencia de oscilación de las moléculas perpendiculares a la superficie.

Teniendo en cuenta el equilibrio dinámico la ecuación 2.8 se transforma a:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{\alpha K_L P}{Z_m \boldsymbol{f} e^{-E/RT}} = K_L P \qquad (2.10)$$

Donde $K_L = \frac{aK}{Z_m \boldsymbol{f} e^{-E/RT}}$ y $\theta = \frac{K_L p}{1+K_L p}$

Este modelo asume adicionalmente que las interacciones adsorbato-adsorbato son despreciables.

La constante K_L o de afinidad de Langmuir indica cuán fuerte son atraídas las moléculas a la superficie. Cuanto mayor sea esta constante mayor será la afinidad adsorbato-adsorbente debido a que las moléculas requieren mayor energía para desorberse

Aunque es un modelo muy utilizado para describir la adsorción en carbón activado debe tenerse en cuenta que la superficie del carbón activado es de carácter heterogéneo y rugoso.

2.2.2 Modelo de Freundlich

Este modelo de carácter semi-empírico fue ampliamente usado por Freundlich (1932), la ecuación matemática del modelo corresponde a la 2.11

$$q = K_1 (P \text{ o } C_e)^{\frac{1}{n}} \qquad (2.11)$$

En esta ecuación se evidencia la dependencia que la cantidad de moléculas adsorbidas (q) de la concentración o presión de moléculas en equilibrio y unas constantes K_1 y n dependientes de la temperatura. Por lo general, la constante n es mayor a 1 y entre mayor sea su valor menor tendencia lineal tienen el modelo.

Esta ecuación es ampliamente usada para describir los datos de adsorción de compuestos orgánicos en carbón activado debido a que este modelo tiene en cuenta factores de heterogeneidad; sin embargo, se debe tener cuidado en su uso ya que los rangos de concentración o presión de aplicabilidad son estrechos, a valores bajos de presión el modelo no tiene un adecuado comportamiento de la ley de Henry y en altas presiones no tiene un límite finito (Do, 1998).

El desarrollo de la ecuación de Freundlich se basa en considerar la heterogeneidad de la superficie, la cual consiste en una distribución energética sectorizada, donde los sitios activos que conforman la zona poseen la misma energía (esta energía es la de interacción adsorbato-adsorbente) y son independientes, es decir, no existe interacción entre zonas. Así mismo asume que cada molécula de adsorbato interactúa con un único sitio en cada zona, por lo cual la adsorción en cada zona se puede describir a partir del modelo de Langmuir como se muestra en la ecuación 2.12

$$q(E) = \frac{qK_1(E)P}{1 + K_1(E)P} = \frac{qK_{1_\infty}^{\frac{E}{RT}P}}{1 + K_{1_\infty}^{\frac{E}{RT}P}} \qquad (2.12)$$

Donde K_L es la constante de Langmuir y K_{L_∞}corresponde a la constante de Freundlich (K_F) y E la energía de interacción adsorbato-adsorbente.

La energía de adsorción sigue un comportamiento de decaimiento exponencial, el número de sitios que tienen una energía E puede ser descrito como una función $f(E)$ como se muestra en la ecuación 2.13

$$f(E) = a^{\frac{-E}{E_0}} \qquad (2.13)$$

Donde el producto de a por E_o es el número total de sitios activos.

La fracción de cobertura total (θ) es el promedio de las isotermas de adsorción locales a lo largo de toda la distribución energética

$$\theta = \frac{\int_0^\infty \theta(E)\, f(E) \partial E}{\int_0^\infty f(E) \partial E} \qquad (2.14)$$

Donde

$$\theta(E) = \frac{q(E)}{q_\mu} \qquad (2.15)$$

Al sustituir las ecuaciones 2.14 y 2.15 en la ecuación 2.16 y realizar el tratamiento matemático se obtiene la ecuación de Freundlich (ec. 2.13)

Los parámetros K_1 y n del modelo pueden ser explicados a partir del potencial de adsorción A, definido como el trabajo (energía) requerido para traer una molécula desde la fase gaseosa (P) a la fase condensada (P_0).

$$A = RTLn\frac{P_0}{P} \qquad (2.16)$$

Si el potencial de adsorción del gas es menor que el potencial de adsorción del sitio activo se llevará a cabo la adsorción de lo contario el sitio no será ocupado.

A partir del potencial de adsorción la isoterma puede ser expresada como:

$$q_\mu = \int_A^\infty f(A)\partial A \qquad (2.17)$$

Si la función $f(A)$ toma la forma de decaimiento exponencial:

$$f(A) = \delta^{\frac{-A}{A_0}} \qquad (2.18)$$

Donde A_o representa el potencial característico de adsorción. Al integrar la ecuación 2.17 se obtiene la ecuación 2.11. Por lo anterior, se deduce que:

$$K_1 = (\delta A_0) P_0^{\frac{-RT}{A_0}} \qquad (2.19)$$

$$\frac{1}{n} = \frac{RT}{A_O} \qquad (2.20)$$

2.2.3 Modelos Langmuir - Freundlich.

Los modelos de tres parámetros se usan para describir sistemas de adsorción de compuestos que debido a las condiciones heterogéneas (superficiales y de la solución) no son posibles de ajustar a un solo modelo. Estos modelos presentan como ventaja la mejora de algunas limitaciones que presentan los modelos de Langmuir y Freundlich por separado.

- **Modelo de Sips:** Propuesto por Sips en 1948, este modelo parte de la ecuación de Freundlich, pero limita a alta presiones la cantidad adsorbida. La ecuación que describe el modelo se presenta en la ecuación 2.21 (Do, 1998).

$$Q = Q_m \frac{K_1 P^{\frac{1}{n}}}{1 + K_1 P^{\frac{1}{n}}} \qquad (2.21)$$

Escrita de esta manera, la ecuación es similar a la propuesta por Langmuir con la adición de un exponente n, cuando este parámetro toma el valor de 1, la ecuación es el modelo de Langmuir; por lo tanto, este parámetro describe la heterogeneidad del sistema.

Este modelo presenta la misma desventaja que el modelo de Freundlich a bajas concentraciones, y es la deviación del comportamiento a la ley de Henry.

La distribución energética respecto a la isoterma de adsorción se describe mediante la ecuación 2.22 y 2.23.

$$q_\mu = q_{\mu s} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{q K_{1_\infty}{}^{\frac{E}{RT}P}}{1 + K_{1_\infty}{}^{\frac{E}{RT}P}} f(E) \partial E \qquad (2.22)$$

$$f(E) = \frac{1}{RT}{}^{\frac{1E_m - E}{n\ RT}} \qquad (2.23)$$

Donde E_m representa la energía máxima de la distribución. La ecuación 2.23 corresponde a la distribución energética cuando la energía presenta valores grandes y positivos. Las constantes K_1 y n se definen como:

$$K_1 = K_{1_0}{}^{\frac{1}{RT}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)} \qquad (2.24)$$

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha \left(\frac{1 - T_o}{T}\right) \qquad (2.25)$$

Se evidencia que las constantes del modelo dependen de la temperatura y una constaste α.

- **Modelo de Redlich-Peterson:** De forma semejante al modelo de Sips, el modelo de Redlich-Peterson toma la forma de la ecuación de Freundlich cuando la constante del modelo es lo suficientemente grande (Wu et al. 2010).
  La ecuación 2.26 muestra la forma matemática del modelo de Redlich-Peterson

$$Q = \frac{K_{RP} C_e}{1 + K_2 {C_e}^n} \qquad (2.26)$$

Cuando n=1 y K_{RP} = K_2 la ecuación 2.26 se hace igual a la ecuación de Lagmuir y por lo tanto K_{RP} es igual a la constante K_L ya explicada. Así mismo, cuando el inverso de $K_{RP}Q$ es igual 0, la ecuación toma la forma de la expresión propuesta por Freundlich, donde el inverso de Q corresponde a la constante K_F. Por lo general, el inverso de $K_{RP}Q$ no es igual a cero y Q es constante; por lo tanto, para que la ecuación sea igual al modelo de Freundlich se requiere que Q sea lo suficientemente grande.

2.3 Termodinámica de adsorción

En el proceso de adsorción cuando una molécula se acerca al adsorbente se establece un balance entre las fuerzas atractivas y repulsivas; en el caso de la fisisorción, las interacciones responsables de la adsorción incluyen fuerzas de dispersión atractivas y de repulsión de corto alcance. Estas interacciones no dependen de la naturaleza polar del adsorbente o adsortivo y se consideran como no específicas. Las fuerzas de dispersión atractivas denominadas interacciones de London, se deben a la fluctuación de la densidad electrónica de un átomo que induce en un átomo vecino la separación de cargas eléctricas generando un momento dipolar. Las fuerzas de repulsión son de corto alcance y se deben al solapamiento de las nubes electrónicas (Rouquerol et al. 2013).

Cuando una molécula polar se adsorbe en un superficie polar o iónica varios tipos de interacciones contribuyen a la energía de adsorción, la ecuación 2.30 representa las interacciones involucradas en este valor.

$$E_0 = E_D + E_R + E_p + E_{F\mu} + E_{FQ} \qquad (2.28)$$

Los términos E_D y E_R representan las interacciones no especificas y de repulsión respectivamente, $E_p, E_{F\mu}$ y E_{FQ} simboliza las contribuciones a las interacciones específicas dadas por la polarización, campo dipolar y el campo de energías de gradiente cuadrupolo.

Agrupando por su tipo, las interacciones de la ecuación 2.28 se puede simplificar a:

$$E_0 = E_{ns} + E_{sp} \qquad (2.29)$$

Donde E_{ns} representa las contribuciones energéticas por interacciones no específicas y E_{sp} la contribución por interacciones específicas.

Do (1998) indica que la distribución de la energía en el sistema puede ser descrita para carbones activados a partir del enfoque de Aharoni y Evans, en el cual sí el llenado de un poro a una presión determinada se debe a la energía libre del adsorbato en el poro, entonces la isoterma de adsorción está determinada por la distribución del volumen de poro con respecto a la energía libre.

En relación con el tipo de poro, es posible relacionar la distribución de energía con la forma del poro, Everett (1976) indica que la energía de interacción adsorbato-adsorbente se relaciona con parámetros intrínsecos del adsorbente (como la forma de los poros) cuando la adsorción es el resultado del incremento en las fuerzas dispersivas.

La interacción de dos átomos o moléculas es el sistema más sencillo, en este caso la energía potencial de interacción se puede obtener a partir de la ecuación de potencial de Lennard-Jones, la ecuación 2.30 muestra que la interacción se hace más débil cuanta

mayor distancia separen las moléculas; sin embargo, a cortas distancias las fuerzas de repulsión son preponderantes.

$$\mu_{12} = 4\varepsilon_{12}\left[\left(\frac{\sigma_{12}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{12}}{r}\right)^{6}\right] \quad (2.30)$$

Donde μ_{12} corresponde a la energía potencial correspondiente a la interacción de una molécula 1 con una molécula 2, r es la distancia entre los núcleos de dos átomos o moléculas, ε_{12} es la energía potencial mínima y σ_{12} es la distancia en la que el potencial de Lennard Jones es cero, este parámetro se conoce como diámetro de colisión.

La fuerza de interacción es el cambio en la energía potencial con respecto a la distancia como se muestra en la ecuación 2.31

$$F_{12} = \frac{\partial \mu_{12}}{\partial r} = \frac{24\varepsilon_{12}}{r}\left[\left(\frac{\sigma_{12}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{12}}{r}\right)^{6}\right] \quad (2.31)$$

En el proceso de adsorción en solución, el adsorbente es puesto en contacto con un sistema solvente -soluto, donde este último se desea remover del sistema, en principio el adsorbente atraerá moléculas de solvente al encontrarse en mayor proporción y posteriormente interactuará con el soluto, la formación de interacciones adsorbato-adsorbente y solvente-adsorbente generan intercambio de energía en forma de calor, que a presión constante es igual a la entalpía (asumiendo que en solución el término PΔV puede ser despreciable) como se muestra en las ecuaciones 2.32 a 2.35 (Tan et al. 2018)

$$\Delta E = Q_P - P(V_2 - V_1) \quad (2.32)$$

$$Q_P = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \quad (2.33)$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad (2.34)$$

$$\Delta H_{inm} = \frac{Q_P}{m} = K_{cal} A_{inm} \quad (2.35)$$

Donde ΔE representa el cambio de energía durante el proceso de adsorción, Q_P el calor a presión constante, P la presión atmosférica, V el volumen, ΔH el cambio en la entalpía, ΔH_{inm} la entalpía de inmersión, m la masa del adsorbente usada en el proceso de adsorción, K_{cal} es la contante calorimétrica y A_{inm} es el área del pico de inmersión en la curva calorimétrica para la determinación isotérmica.

La ecuación 2.35 representa la forma matemática como se calcula el cambio en la entalpía a partir de mediciones en un calorímetro de inmersión. De esta forma se determinará esta función termodinámica en este trabajo (Moreno et al. 2000).

La primera ley de la termodinámica muestra como la energía se conserva luego de que esta se transforma de una forma a otra, mientras la segunda ley de la termodinámica asocia la probabilidad de que ocurra un proceso a la capacidad del sistema de alcanzar un estado de equilibrio energético (ΔG=0). Por lo anterior, la espontaneidad del proceso será evaluada a partir de los cambios en la energía de Gibbs y entropía (Anastopoulos, 2015).

El cambio en la energía de Gibbs (ΔG) se relaciona con la constante de equilibrio (Ec. 2.41); Liu (2009) demuestra que para los procesos de adsorción dicha constante depende

del modelo de adsorción al que se ajusten los datos experimentales, las ecuaciones 2.37 y 2.38 corresponden a las variaciones de la ecuación 2.36 de acuerdo con el modelo de Langmuir y Freundlich respectivamente.

$$\Delta G = -RTLn\ K \quad (2.36)$$

$$\Delta G = -RTLn\left[\frac{K_L}{\gamma_e} * (55.5\ mol\ L^{-1})\right] \quad (2.37)$$

$$\Delta G = -RTLn K_d \ \ donde\ \ (K_d = \frac{Q}{C_e}) \quad (2.38)$$

Donde R es la constante universal de los gases (8.315 J mol $^{-1}$K^{-1}), T es la temperatura en Kelvin, K es a la constante de equilibrio, K_L es la constante del modelo de Langmuir, γ_e es el coeficiente de actividad del soluto, K_d es la constante distribución definida como la relación entre la cantidad adsorbida (Q) y la concentración equilibrio (C_e).

La segunda ley de la termodinámica indica que la espontaneidad de un proceso se conoce por el cambio de entropía, la ecuación 2.39 muestra que para un sistema aislado el cambio de esta función termodinámica es mayor a cero cuando se lleva a cabo de manera espontánea, en condiciones de equilibrio la transferencia de calor ocurre reversiblemente y por lo tanto a temperatura constante $\Delta S_{alrd} = -\Delta S_{sist}$, la ecuación 2.40 muestra que el cambio en la entropía puede ser expresado en términos de calor y temperatura, y finalmente a presión constante, se tiene la ecuación de Gibbs-Helmholtz (ec. 2.41) que permite calcular el ΔS de forma indirecta teniendo los valores de los cambios en la energía de Gibbs y entalpía (Anastopoulos, 2015).

$$\Delta S_{sistema\ aislado} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alrd} \geq 0 \quad (2.39)$$

$$\Delta S_{alrd} = -\frac{Q_{rev}}{T} \quad (2.40)$$

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta G \quad (2.41)$$

3. Capítulo 3. Materiales y métodos

En este capítulo se discuten las principales técnicas empleadas para la obtención de los datos presentados en este trabajo, las cuales se encuentran soportadas en metodologías que se establecen en la literatura científica y en estudios previos llevados a cabo en el grupo de investigación de Calorimetría.

3.1 Materiales

3.1.1 Carbones Activados

En este trabajo se analizan los datos de adsorción y calorimetría de 5 compuestos farmacéuticos en 5 carbones activados que difieren en la cantidad de grupos oxigenados superficiales, estos carbones activados se prepararon en trabajos anteriores Carvajal-Bernal (2014) y Rodriguez- Estupiñan (2016) y fueron probados en la adsorción de metales pesados y compuestos orgánicos volátiles.

Partiendo de un carbón activado comercial, se modifica la química superficial del carbón activado a partir de una oxidación química y tratamiento térmico a 1073, 1173 y 1273 K. A continuación, se mostrará la ficha técnica del carbón activado CAG en la Tabla 3-1 y los métodos de modificación de la química superficial de los carbones activados de estudio (Tabla 3-2).

Tabla 3-1: Ficha técnica carbón activado granular CAG.

Precursor	Cáscara de coco
Tipo de activación	Física con CO_2
pH_{pzc}	5 - 7
Número de yodo	850 - 950 mg I g^{-1}
Densidad	450 – 500 g L^{-1}
Tamaño de partícula	1 mm

Tabla 3-2: Métodos de modificación de la química superficial del carbón activado CAG.

Muestra	Método de modificación
Carbón activado granular (CAG)	Carbón activado comercial CARBOCHEM GS50 (CARBOCHEM INC., Philadelphia, PA, USA), sumergido en HCl concentrado, lavado con agua destilada hasta pH constante y secado a 373 K.
Carbón activado oxidado (CAO)	Carbón activado CAG sumergido en HNO_3 6M por seis horas a temperatura de ebullición, lavado con agua destilada hasta pH constante y secado a 373 K.
Carbón activado reducido a 1073 k (CAR1073)	Carbón activado CAG sometido a tratamiento térmico (calentamiento) a 1073 K en un horno THERMOLYNE por dos horas con una rampa de calentamiento de 2 K min^{-1}.
Carbón activado reducido a 1173 k (CAR1173)	Carbón activado CAG sometido a tratamiento térmico (calentamiento) a 1173 K en un horno THERMOLYNE por dos horas con una rampa de calentamiento de 2 K min^{-1}.
Carbón activado reducido a 1273 k (CAR1273)	Carbón activado CAG sometido a tratamiento térmico (calentamiento) a 1273 K en un horno THERMOLYNE por dos horas con una rampa de calentamiento de 2 K min^{-1}.

CARACTERIZACIÓN FÍSICA

Fisisorción de nitrógeno a 77 K

De acuerdo con Sing et al. (1985), la fisisorción de nitrógeno a 77 K es la metodología indicada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) para la medición del área superficial y el análisis de tamaños de poro. Esta metodología ha sido actualizada en el reporte de 2015 incorporando una corrección de presiones al aplicar el modelo BET para sólidos microporos y el empleo de nuevos modelos basados en la teoría de los funcionales de densidad para la distribución de tamaños de poro (Thommes et al. 2015).

Procedimiento

La adsorción de nitrógeno a 77 K se realizó en un sortómetro semiautomático comercial Autorsorb IQ2 (Quantachrome Instruments), previa desgasificación de los carbones activados por 24 horas a 473 K. A las isotermas obtenidas se les aplico los modelos de BET, Dubinin -Astakhov y DFT para la determinación del área superficial aparente, volumen de microporo y distribución de tamaños de poro respectivamente.

- **Determinación del área superficial de los carbones activados por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).**

El modelo de BET es el más utilizado para describir el área superficial de sólidos porosos debido a su sencillez y alta reproducilidad (BET). Se basa en suponer que la energía del adsorbente es homogénea, que solo se da la formación de interacciones adsorbato-adsorbente por fuerzas de van der Waals y se puede dar la formación de multicapas sucesivas que se encuentran en equilibrio dinámico entre sí; este modelo consta de dos fases: a) A partir de la isoterma de adsorción de Nitrógeno definir el punto B, considerado un punto intermedio en el cual se finaliza la adsorción en monocapa y comienza la adsorción en multicapa y b) Calcular el área específica de la monocapa conociendo la cantidad de moléculas adsorbidas y el área transversal de las mismas.

El modelo BET se describe matemáticamente por la ecuación 3.1, se observa que el área superficial estará definida por la presión parcial, las moléculas adsorbidas en la monocapa, y una constante C que se relaciona con la energía molar neta de adsorción.

$$\frac{p}{n(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} x \frac{p}{p^0} \qquad (3.1)$$

Rouquerol et al. (2013) indican que algunas de las limitaciones de esta metodología consisten en la ubicación real del punto B, cuando la energía de adsorción es baja (< 20 kJ mol $^{-1}$) la presión relativa correspondiente a la monocapa es alta y el punto B puede ser mal definido. Por otro lado, otra limitación está en el rango de presiones relativas en la cual el modelo presenta linealidad, en isotermas tipo II la linealidad se encuentra entre 0.05 y 0.35 pero puede ser un rango diferente (más restringido) para sólidos microporos; para determinar un correcto valor de B la IUPAC propone verificar que el término $n(p^0 - p)$ aumente continuamente a medida que la presión relativa incrementa, así como que el valor de presión relativa asociado a la formación de la monocapa esté dentro del rango BET seleccionado y que el valor de C sea positivo (Thommes et al., 2015).

Se debe tener en cuenta que el área específica del sólido depende del área ocupada por la molécula de adsorbato y que esta puede variar de un adsorbente a otro, por lo tanto, el área del adsorbato debe corresponder al área determinada a partir de la densidad en el seno de la fase líquida.

A partir de la determinación de la monocapa es posible obtener la capacidad de adsorción a partir de la ecuación 3.2

$$S_{BET}\left(\frac{m^2}{g}\right) = n_m\left(\frac{mol}{g}\right) * N_A\left(\frac{moleculas}{mol}\right) * 0.162\left(\frac{nm^2}{molecula}\right) * 1x10^{18}\left(\frac{m^2}{nm^2}\right) \quad (3.2)$$

Donde S_{BET} corresponde al área superficial, n_m es la capacidad de adsorción de la monocapa, N_A es el número de Avogadro y 0.162 es el área que ocupa una molécula de Nitrógeno.

- **Determinación del volumen de microporo de los carbones activados por el método de Dubinin- Astakhov.**

Dubinin y Astakhov determinaron que las isotermas de adsorción de gases en materiales microporosos pueden ser descritas mediante una ecuación generalizada de Dubinin-Radushkevich, método que es ampliamente usado para determinar el volumen de microporo basándose en el concepto de potencial descrito por Polanyi y asumiendo que la adsorción en este tipo poros se da por llenado en fase líquida del adsorbato (Martín-Martinez, 1990).

La teoría de potencial de Polanyi es de carácter termodinámico y asume que las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente presentan interacciones atractivas que alcanzan una cierta distancia.

En la adsorción en multicapas se obtiene un gradiente de potencial debido a que el potencial desciende con la distancia. Dicho potencial se define como el trabajo hecho por las fuerzas de atracción para atraer una molécula de adsorbato a un sitio activo de adsorción; por lo tanto, el potencial es una medida de las fuerzas de atracción para un determinado punto de la superficie del adsorbente.

En un sistema ideal el potencial es igual para todos los puntos equidistantes a la superficie, por lo tanto, para un potencial ε corresponde un volumen ω que corresponde al volumen definido por la superficie del adsorbente y los planos equipotenciales.

El proceso de formación de una capa adsorbida se relaciona con ε y ω, de forma que ε = *f (ω)* y se denomina función de distribución.

El potencial es independiente de la temperatura como se muestra en la ecuación 3.3.

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{\omega} = 0 \quad (3.3)$$

La ecuación 3.3 permite obtener las curvas de adsorción características.

Dubinin determinó que hay una relación entre las curvas características de diferentes vapores en un mismo adsorbente; por lo que el potencial de adsorción correspondiente a un cierto volumen ω en la curva característica de un vapor al ser multiplicado por una constante correspondía al potencial de adsorción para un mismo valor de ω en la curva característica de otro vapor. Por lo tanto:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \beta \qquad (3.4)$$

Donde β representa el coeficiente de afinidad para un par de vapores, esta constante es independiente de la temperatura y de la porosidad del adsorbente. El coeficiente de afinidad es una medida de la adsorbabilidad de un gas en un adsorbente con respecto a un gas que es tomado como estándar, usualmente Benceno cuyo $\beta = 1$.

Se tiene que:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \beta \qquad (3.5)$$

Donde ε_0 representa el potencial del gas estándar.

La curva característica para el gas estándar está dada por una función que relaciona el volumen ω y el potencial del gas, por lo cual el volumen puede ser expresado como:

$$\omega = f\left(\frac{\varepsilon}{\beta}\right) \qquad (3.6)$$

Dubinin y Radushkevish sugieren que para los microporos de carbones activados el volumen ω puede ser expresado como una función del potencial de adsorción. La curva característica puede ser descrita como:

$$\omega = \omega_0{}^{-k\varepsilon_0{}^2} \qquad (3.7)$$

Donde ω_0 corresponde al volumen total de todos los microporos y K es una constante característica de la distribución de tamaño de poro.

De acuerdo con Dubinin- Astakhov la ecuación de Dubinin-Radushkevish debe ser modificada a

$$\omega = \omega_0{}^{-k\varepsilon_0{}^n} \qquad (3.8)$$

La diferencia entre los dos modelos radica en el tipo de distribución que se asume toma la curva de volumen respecto a la presión relativa, en el caso de Dubinin-Radushkevish se considera una distribución gaussina mientras en el modelo de Dubinin- Astakhov la distribución es considerada de Weibull. El coeficiente n no tiene carácter físico; sin

embargo, está relacionado con la distribución de poros en el adsorbente, en materiales con amplias distribuciones de poro, se presentan coeficientes bajos, cercanos a 1, mientras que materiales con distribuciones de poro muy estrechas presentan valores altos, hasta 3.

El rango de aplicabilidad de la ecuación de Dubinin-Raduskevich se encuentra en valores de presión relativa entre 10^{-5} y 0,2-0,4, dado que a presiones inferiores de 10^{-5} se lleva acabo el llenado de ultramicroporos y a presiones por encima de 0,4 se inicia el llenado de los mesoporos, procesos no contemplados en la teoría del modelo.

La linealización del modelo de Dubinin- Astakhov permite obtener valores de volumen de microporo a partir de la ecuación 3.9

$$LnW = LnW_0 - \frac{RT^2}{E^2} Ln\left[1 + \frac{1}{P^0}\right]^2 \quad (3.9)$$

Donde W_0 equivale al volumen de microporo y corresponde al intercepto de la recta formada al representar Ln W frente a $Ln^2 (p^0/p)$.

- **Determinación de la distribución de tamaños de poro de los carbones activados por el método de los funcionales de densidad.**

El desarrollo y aplicación de enfoques computacionales basados en la mecánica estadística de nanofases permite describir la configuración del fluido adsorbido a nivel molecular en los poros; la teoría de los funcionales de densidad se basa en comparar la estructura del fluido en contacto con las paredes del poro y la estructura del fluido en el seno de este. La densidad local ρ(r) del fluido en el poro es determinado por la minimización del potencial termodinámico que depende de los potenciales intermoleculares derivados de las interacciones adsorbato-adsorbato y las interacciones adsorbato-adsorbente, donde estas últimas dependen de la geometría del poro. Los parámetros que describen la interacción adsorbato-adsorbato son determinados a partir de las propiedades del adsorbato en el seno del fluido (tensión superficial y curva de coexistencia gas-líquido). Los parámetros asociados al potencial de la interacción adsorbato-adsorbente se eligen para adaptarse a las isotermas de adsorción estándar en un material de carbono no poroso, Una vez que se conoce ρ(r), otras propiedades termodinámicas, como la isoterma de adsorción, la energía de adsorción y las posiciones de las transiciones de fase, se pueden calcular.

La teoría DFT (teoría de los funcionales de densidad) son métodos que asumen diferente geometría para los distintos tamaños de poro (micro y mesoporo); por ejemplo, el método QSDFT (Quenched Solid Density Functional Theory) tiene en cuenta la heterogeneidad geométrica superficial a través de la inclusión del parámetro de rugosidad al cálculo de la distribución de tamaño de poro lo cual se ha mejorado la exactitud de los resultados. La

aplicación de cualquiera de los métodos dependerá del tipo de adsorbente; por ejemplo, un inconveniente del método NLDFT (Non Local Density Functional Theory) para la caracterización del tamaño de poro de materiales carbonosos desordenados es que la superficie se trata como molecularmente suave (se utiliza una distribución de átomos sólidos, con estructura similar al grafito); por lo tanto, algunas predicciones no se observan en isotermas de adsorción experimentales en carbones activados amorfos.

El cálculo de la distribución del tamaño de los poros se basa en solucionar la ecuación de adsorción generalizada, también llamada ecuación integral de adsorción (ec. 3.10), que correlaciona el kernel de isotermas de adsorción teóricas (o desorción) con la isoterma de adsorción (desorción) experimental.

$$N_{exp}\left(P/P_o\right) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} N_{QSDFT}\left(P/P_0, D\right) f\,(D)\partial D \qquad (3.10)$$

Donde D_{min} y D_{max} representan los tamaños de poro máximo y mínimo en el Kernel. $N_{QSDFT}\left(P/P_0, D\right)$ representa un conjunto de isotermas teóricas en poros modelo para una serie de diámetros de poro, que cubren toda la gama de micro y mesoporos accesibles en el experimento de adsorción.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

- **Determinación de la química superficial (grupos funcionales oxigenados) de los carbones activados.**

Método Boehm

El método empleado para realizar la determinación de los grupos químicos superficiales consiste en la titulación (por retroceso) ácido-base de los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado con bases que tienen diferente constante de acidez, lo cual permite neutralizar ácidos con diferente pKa. Esta metodología provee información cualitativa y cuantitativa (Boehm, 1989).

Las bases utilizadas son NaOH (pKa 15.74) que permite titular ácidos carboxílicos, fenoles y lactonas (por ser la base más fuerte), Na_2CO_3 (pKa10.25) usada para titular ácidos carboxílicos y lactonas, y finalmente el $NaHCO_3$ (pKa 6.37) que titula ácidos carboxílicos.

Los grupos básicos son cuantificados por titulación con ácido clorhídrico.

Boehm (1989) especifica que este método no cuantifica la totalidad de los grupos oxigenados que se encuentran en la superficie del carbón activado debido a que se desconocen todas las formas en que se encuentra unido el oxígeno a la superficie carbonosa.

La concentración de un grupo superficial específico se calcula a partir del punto de equivalencia determinado con la primera derivada de la curva de titulación. (Goertzen,2010).

Procedimiento

En una balanza Ohaus Pioneer PA 114 (EE.UU) , con una precisión de 0.001 g, se pesaron alrededor de 0.5 g del carbón activado CAG en recipientes herméticos de vidrio. Se adicionaron 0.05 L de una solución 0,1 M de NaOH, se mantuvo a temperatura ambiente (293 K ± 1 K) por 120 horas y con agitación constante de 100 rpm. Posteriormente, se tomó una alícuota de 10 mL del sobrenadante y se tituló con HCl usando un potenciómetro CG840 Schoot (Alemania). El procedimiento anterior se repitió utilizando como líquidos de inmersión carbonato de sodio (Na_2CO_3) y bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$).

Para la cuantificación de grupos básicos se llevó a cabo el procedimiento anterior en nuevas muestras de carbón activado CAG. Sin embargo, en lugar de adicionar NaOH, se adicionaron 0.05 L de HCl 0,1 M, se conservó por cinco días y la alícuota de 0.01 L se tituló con NaOH 0.1 M. Las soluciones de HCl y NaOH fueron estandarizadas con ácido bórico y biftalato de potasio, previamente.

- **Determinación del pH en el punto de carga cero.**

Método de titulación de masas.

Algunas de las propiedades asociadas a la adsorción en sistemas sólido-líquido están influenciadas por la aparición de cargas eléctricas superficiales (Noah et al. 1990).

Cuando el carbón activado es puesto en contacto con una solución electrolítica, la superficie se ioniza en función del pKa de los grupos funcionales presentes en la superficie, y la partícula cargada se rodea por iones de carga opuesta por lo que aparentemente se encuentra eléctricamente neutra. El valor de pH requerido para que la carga superficial neta del carbón activado sea cero, se conoce como punto de carga cero (pH_{pcc}). El pH en el punto de carga cero es usualmente confundido con el punto isoeléctrico, se diferencian en que el segundo representa la carga eléctrica de la superficie externa del carbón activado mientras que el punto de carga cero tiene en cuenta la carga neta de la superficie interna y externa. Si la adsorción involucra solamente iones H^+ y OH^- entonces el pH de punto de carga cero es igual al punto isoeléctrico.
El método de titulación de masas fue propuesto por Noah y Schwartz (1989) para la determinación de la carga neta de óxidos de alúmina en solución, la técnica consiste en medir un valor de pH que se hace constante con el aumento de masa del sólido en un

volumen de agua. En estas condiciones, ha sido observado que el pH de la suspensión acuosa del óxido depende de la cantidad de este material en un volumen dado de agua.

La descripción matemática del método se basa en un balance de materia que involucra las especies disociadas con carga positiva, neutra y negativa, así como con la concentración de protones asociada a la superficie plana, las constantes intrínsecas de ionización y el número total de sitios ionizables. Por lo general, la mayoría de estas variables pueden ser obtenidas a partir de una titulación potenciométrica.

El parámetro $T_ß$ se considera una variable extensiva respecto al contenido de masa presente en un volumen de solución y se relaciona con los datos obtenidos de una titulación potenciométrica, a partir de la ecuación 3.11:

$$A_t(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) = T_ß = \big((C_A - C_B) - (C_H - C_{OH})\big) \qquad (3.11)$$

Donde A_t representa el área del adsorbente, Γ_{H^+} y Γ_{OH^-} corresponden a la cantidad de iones H^+ y OH^- adsorbidos relativos a la cantidad cargas positivas y negativas iniciales en sólido. C_A y C_B son las concentraciones de ácido y base usadas para alcanzar el punto de equivalencia, las variables C_H y C_{OH} representan las concentraciones en equilibrio de los iones H^+ y OH^-

La densidad de carga superficial (ß) puede ser expresada como una función entre la constante de Faraday (F) y la cantidad de iones H^+ y OH^- adsorbidos.

$$ß = \mathrm{F}(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) = eN_s \frac{[CA^+] - [CA^-]}{[CA^+] + [CA] + [CA^-]} \qquad (3.12)$$

Donde $N_s = N_t/A_t$, la variable N_t reemplaza el volumen de ácido o base adicionado para llegar al punto de equivalencia por una variable experimental. La carga superficial fraccionada (Ω) es definida como:

$$\Omega = \frac{[CA^+] - [CA^-]}{[CA^+] + [CA] + [CA^-]} = (a_+ - a_-) \qquad (3.13)$$

Las siglas CA representa a los grupos superficiales del carbón activado de carga negativa, neutra y positiva.

La carga superficial fraccionada $(a_+ \text{ó } a_-)$ se acerca a cero a medida que N_t tiende al infinito. El punto de carga cero, por definición, es el punto en que $a_+ = a_-$. Por lo tanto, el punto de carga cero es la condición límite donde la carga superficial fraccionada es cero cuando el valor de $N_t = \infty$. Esto conlleva a que el potencial de superficie también se acerque a cero, lo que implica una distribución uniforme de iones de hidrógeno en la solución y el pH medido puede representar la concentración de iones de hidrógeno en la superficie. En consecuencia, la observación de un valor de pH limite a medida que aumenta el contenido másico de adsorbente en la solución puede ser considerado como una estimación del punto de carga cero.

La condición de electroneutralidad puede ser experimentalmente lograda a baja concentración de electrolitos, por lo que es habitual cambiar la solución de inmersión de agua a una solución diluida de NaCl.

Procedimiento

En una balanza Ohaus Pioneer PA 114 (EE. UU), con una precisión de 0.001 g, se pesaron entre 4 y 4.5 g de carbón activado en recipientes de vidrio color ambar con tapa, a los cuales se les adicionó 0.01L de una solución de NaCl 0.1M. Los recipientes se almacenan por 120 horas a temperatura ambiente (293 ± 1 K) y agitación contante (100 rpm); pasado el tiempo de equilibrio, se toma una alicuota de la solución sobrenadante de cada reciente y se mide el pH con un equipo CG 840 Schott (Alemania).

3.1.2 Compuestos farmacéuticos

A continuación, se incluyen los principales métodos de preparación y propiedades fisicoquímicas de las soluciones de compuestos farmacéuticos empleadas para el desarrollo de este trabajo. Las Tablas 3-3 y 3-4 enumeran los solventes y métodos de preparación de las soluciones stock de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno y triclosán usadas para los sistemas de adsorción y calorimetrías.

La Tabla 3-5 muestra las características fisicoquímicas de las soluciones de trabajo empleadas en este estudio, así como algunas propiedades de los solutos como las dimensiones moleculares, estructura química, pKa y solubilidad. Se contemplan aspectos de la estabilidad de las soluciones como cambio de color, pH y cambios en la composición a lo largo del tiempo de almacenamiento a partir de la cuantificación del compuesto por UV-vis, previamente la estabilidad de las soluciones fue evaluada para factores como exposición a la radiación UV y la temperatura con el fin de evitar cambios de composición por presencia de productos de degradación o insolubilidad. Otros factores que afectan la estabilidad de las propiedades fisicoquímicas de las soluciones fueron revisadas de la literatura (Yoshioka et al. 2000), (British Pharmacopoeia, 2010). Los datos de solubilidad (Log S_o) reportados en esta tabla fueron calculados con el software ChemAxon® (ChemAxon, Budapest: Hungría) y el cambio de pKa de los solutos debido a la variación en la fuerza iónica fue recalculado aplicando la ley Debye- Hückel.

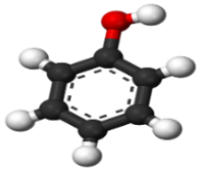
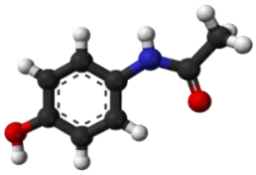
Tabla 3-3 Solventes empleados en la preparación de las soluciones de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno y triclosán usadas para los sistemas de adsorción y calorimetrías.

Solvente	*Características o método de preparación*
Agua	Destilada, desionizada, pH 6.5
Solución de HCl *≈1x10^{-2} M*	Se miden 9 mL de HCl grado reactivo en 1 L de agua destilada y desionizada, se toma la alícuota adecuada y se afora a 1 L con agua destilada, se almacena en frascos de vidrio debidamente tapados en la nevera a 283 ± 5 K.
Solución de NaOH *≈1x10^{-3} M*	Se pesan 0.04 g de NaOH grado reactivo marca MERCK (Alemania) y se adicionan a 1 L, se agita a 150 rpm. Se toma la alícuota adecuada y se afora a 1 L con agua destilada, se almacena en frascos de vidrio debidamente tapados en la nevera a 283 ± 5 K.
Solución de NaCl *≈1x10^{-2} M*	Se pesan 0.58 g de NaCl grado reactivo marca MERCK (Alemania) y se adicionan a 1 L, se agita a 150 rpm. Se toma la alícuota adecuada y se afora a 1 L con agua destilada, se almacena en frascos de vidrio debidamente tapados en la nevera a 283 ± 5 K.
Solución de NaCl *≈0.1 M*	Se pesan 5.80 g de NaCl grado reactivo marca MERCK (Alemania) y se adicionan a 1 L, se agita a 150 rpm. Se toma la alícuota adecuada y se afora a 1 L con agua destilada, se almacena en frascos de vidrio debidamente tapados en la nevera a 283 ± 5 K.

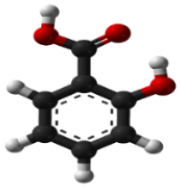
Tabla 3-4 Método de preparación de las soluciones stock de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno y triclosán.

Compuesto	*Método de preparación solución stock*
Fenol	Se pesan 2 g de Fenol grado reactivo marca MERCK Millipore (Alemania) con una pureza del 99%, se agregan a 1L de solvente, se agitan a 150 rpm a 293 K y se almacenan en frascos ámbar a la misma temperatura.
Acetaminofén	Se pesan 2 g de Acetaminofén grado reactivo marca ALFA (EE. UU.) con una pureza del 98%, se agregan a 1L de solvente, se agitan a 150 rpm a 293 K y se almacenan en frascos ámbar a la misma temperatura
Ácido salicílico	Se pesan 2 g de Ácido salicílico grado reactivo marca PANREAC (EE. UU.) con una pureza del 99%, se agregan a 1L de solvente, se agitan a 150 rpm a 293 K y se almacenan en frascos ámbar a la misma temperatura
Metilparabeno	Se pesan 2 g de Metilparabeno grado reactivo marca PANREAC (EE. UU.) con una pureza del 99%, se agregan a 1L de solvente, se agitan a 150 rpm a 293 K y se almacenan en frascos ámbar a la misma temperatura
Triclosán	Se pesan 0.2 g de Triclosán grado reactivo marca ALFA (EE. UU.) con una pureza del 99%, se agregan a 0.1L de solvente, se agitan a 150 rpm a 293 K y se almacenan en frascos ámbar a la misma temperatura

Tabla 3-5 Características fisicoquímicas de las soluciones de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno y triclosán en agua, HCl, NaOH y NaCl.

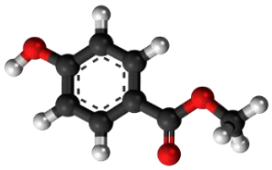
FENOL					
					
RANGO DE CONCENTRACIONES: **0.106 mmol L^{-1} a 10.6 mmol L^{-1}**					
Dimensiones Moleculares ($Å^2$)	5.76 x 4.17			Peso molecular = 94 g mol^{-1}	
	H_2O	HCl $1x10^{-2}$ M	NaOH $1x10^{-3}$M	NaCl $1x10^{-2}$ M	NaCl 0.1M
Log S_o (298 K)	-0.87	-0.93	-0.93	ND	ND
Estabilidad	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable
pH $_{inicial}$ $(\bar{X})$	7.05 ±0.14	1.93±0.04	10.7±0.21	7.27±0.14	7.18±0.14
pKa	9.99	NA	ND	10.0	10.1
color			Incoloro		
ACETAMINOFÉN					
					
RANGO DE CONCENTRACIONES: **0.07mmol L^{-1} a 6.62 mmol L^{-1}**					
Dimensiones Moleculares ($Å^2$)	8.50 x 5.70			Peso molecular = 151 g mol^{-1}	
	H_2O	HCl $1x10^{-2}$ M	NaOH $1x10^{-3}$M	NaCl $1x10^{-2}$ M	NaCl 0.1M
LogS_o (298 K)	-1.13	-1.13	0.42	ND	ND
Estabilidad	Inestable a radiación UV	Estable	Estable	Estable	Estable
pH $_{inicial}$ $(\bar{X})$	7.04±0.14	1.32±0.03	10.3±0.21	7.11±0.14	7.11±0.14
pKa	9.34	ND	ND	9.39	9.46
color			Incoloro		

ÁCIDO SALICÍLICO



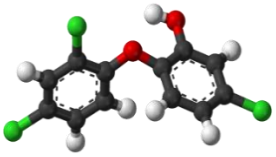
RANGO DE CONCENTRACIONES: **0.07 mmol L^{-1} a 7.25 mmol L^{-1}**					
	H_2O	HCl 1x10^{-2} M	NaOH 1x10^{-3}M	NaCl 1x10^{-2} M	NaCl 0.1M
Dimensiones Moleculares (Å²)	6.96 x 5.87		Peso molecular = 138 g mol^{-1}		
$LogS_o$ (298 K)	-0.65	-1.06	0.93	ND	ND
Estabilidad	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable
pH $_{inicial}$ $(\bar{X})$	2.96±0.06	1.33±0.03	7.92±0.16	4.76±0.1	4.88±0.1
pKa	2.97	NA	NA	3.02	3.09
color	Incoloro				

METILPARABENO



RANGO DE CONCENTRACIONES: **0.07mmol L^{-1} a 6.58 mmol L^{-1}**					
	H_2O	HCl 1x10^{-2} M	NaOH 1x10^{-3}M	NaCl 1x10^{-2} M	NaCl 0.1M
Dimensiones Moleculares (Å²)	8.69 x 5.02		Peso molecular = 152 g mol^{-1}		
$LogS_o$ (298 K)	-1.29	-1.29	0.71	ND	ND
Estabilidad	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable
pH $_{inicial}$ $(\bar{X})$	6.57±0.13	1.56±0.03	9.80±0.2	7.02±0.13	6.92±0.13
pKa	8.20	ND	ND	8.25	8.32
color	Incoloro				

TRICLOSÁN



RANGO DE CONCENTRACIONES: **0.03 mmol L^{-1} a 0.34 mmol L^{-1}**					
Dimensiones Moleculares ($Å^2$)	11.3 x 7.50		Peso molecular= 290 g mol^{-1}		
	H_2O (16%p/p etanol)	HCl $1x10^{-2}$ M	NaOH $1x10^{-3}$M	NaCl $1x10^{-2}$ M	NaCl 0.1M
Log S_o (298 K)	ND	I[1]	I	I	I
Estabilidad	Estable	ND[2]	ND	ND	ND
pH $_{inicial}$ $(\bar{X})$	4.65	ND	ND	ND	ND
pKa	7.90	ND	ND	ND	ND
color		Incoloro			

3.2 Ensayos de adsorción en solución acuosa.

3.2.1 Determinación del tiempo de equilibrio.

Se realizaron las cinéticas de adsorción para determinar el tiempo de equilibrio o tiempo necesario para que se lleve a cabo el proceso de adsorción de los compuestos farmacéuticos en los carbones activados de estudio usando como sistema de referencia las soluciones preparadas en agua. De acuerdo con lo reportado en la literatura una concentración apropiada para la realizar la cinética de adsorción de fenoles es 2.12 mmol L^{-1}; por lo tanto, esta concentración fue la seleccionada para realizar el ensayo cinético en los carbones activados que hacen parte de este este estudio.

[1] I: Insoluble
[2] ND: No determinado

Procedimiento

En envases de vidrio ámbar se pesan 0.1± 0.01 g de carbón activado, se le adicionan 0.025 L de la solución acuosa del analito que se desea adsorber, se agita a 100 rpm y se realiza la lectura de la concentración por espectroscopia UV-vis pasados 0.017 horas. El procedimiento anterior se repite con nuevas muestras de carbón activado y diferentes tiempos en un rango entre 0.017 y 120 horas. Las muestras que requirieron almacenamiento se conservaron a 293 ± 1 K.

De los resultados obtenidos se concluyó que el tiempo de equilibrio esta entre las 80 y 120 horas para todos los solutos; por lo tanto, se tomó 120 horas como tiempo de equilibrio asumiendo que concentraciones mayores de soluto pueden requerir más de 80 horas para adsorberse.

3.2.2 Experimentos de adsorción: Isotermas

Se pesan 0.1 ± 0.01 g del carbón activado en un recipiente de vidrio ámbar con tapa y se adiciona 0.025 L de la solución con el analito que se desea adsorber con concentraciones entre 0.066 – 10.6 mmol L^{-1}. Los recipientes se almacenaron por 120 horas a temperatura a 293 ± 1 K y agitación contante (100 rpm), una vez finalizado este tiempo se tomó una alícuota de 0.001 L, se llevó a un volumen adecuado y se determinó la concentración del analito mediante espectroscopia UV-VIS (GENESYS 10S Vis spectrophotometer, Thermo Scientific™), las longitudes de onda máxima (λ_{max}) se muestran a continuación en la Tabla 3-6. La concentración remanente en cada solución se obtuvo a partir de la ecuación 3.14 y las curvas de calibración respectivas.

$$Q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \qquad (3.14)$$

Donde C_o es la concentración inicial, C_e es la concentración final de soluto luego de llevar a cabo la adsorción, V es el volumen de la solución que contiene el analito y m es la masa de carbón activado.

Adicionalmente se determinó el efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción, para este fin se siguió el procedimiento antes descrito cambiando la temperatura de almacenamiento a 283 y 278 K.

Un procedimiento alterno se aplicó al proceso de adsorción de Triclosán debido a la baja solubilidad que presenta este compuesto en los solventes utilizados para este estudio; en agua la solubilidad es de 0.03 mmol L^{-1} por lo que para aumentar la solubilidad del compuesto se usó un solvente binario agua- etanol (16% p/p). La cantidad adsorbida fue determinada después de llevarse a cabo la calorimetría de inmersión, el método y los equipos de cuantificación son iguales a los usados para los otros analitos; la concentración

inicial se determinó antes de iniciar la calorimetría y una vez finalizado este ensayo se determinó la concentración final.

Tabla 3-6 Longitudes de onda máxima para análisis en espectrofotometría UV-vis de los analitos Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico y metilparabeno.

	Longitud de onda máxima λ_{max} (nm)				
	H_2O	HCl $1x10^{-2}$ M	NaOH $1x10^{-3}$M	NaCl $1x10^{-2}$ M	NaCl 0.1M
Fenol	268	268	324	194	210
Acetaminofén	242	242	256	196	200
Ác. salicílico	296	326	298	202	202
Metilparabeno	254	254	294	196	200
Triclosán	258	NA	NA	NA	NA

3.2.3 Aplicación de los modelos de adsorción

Las isotermas de adsorción se realizan por duplicado y solo a los puntos que presentan un coeficiente de variación mayor al 5% se les realiza un triplicado. Los puntos que conforman cada isoterma corresponden al promedio de los resultados obtenidos entre el ensayo y el duplicado y en algunos casos el triplicado.

Las isotermas de adsorción se ajustaron a tres tipos de modelos de adsorción en función del grado de heterogeneidad del sistema: modelo de Langmuir (sistemas con características energéticas homogéneas), modelos de Freundlich (sistemas con características energéticas heterogéneas) y modelos Langmuir-Freundlich como SIPS y Redlich-Peterson en sistemas que presentan ambas características en diferentes regiones de concentración de adsorbato. El ajuste matemático se realizó con el programa estadístico SigmaPlot 10® (Systat Software Inc., San Jose, CA, USA).

3.2.4 Diseño experimental.

El diseño de experimentos permite determinar que factores influyen en una variable de interés y, si existe influencia de algún factor, cuantificar dicha influencia. En la metodología del diseño de experimentos se estudia cómo variar las condiciones habituales de realización de un proceso para aumentar la probabilidad de detectar cambios significativos en la respuesta.

A continuación, la Tabla 3-7 resume el diseño experimental aplicado en este estudio. La fase experimental incluyo la adsorción de todos los solutos (excepto triclosán); sin embargo, no todos los carbones activados fueron evaluados para los diferentes procesos.

Tabla 3-7 Resumen del diseño experimental aplicado al estudio de las diferentes variables de estudio en el proceso de adsorción sobre carbones activados.

	CAO	*CAG*	*CAR1073*	*CAR1173*	*CAR1273*
Referencia (agua, 293 K)	X	X	X	X	X
Cambio de temperatura (278, 283, 293 K)	X	X	X	X	X
Cambio de pH (pH ácido y básico)		X	X	X	
Cambio de fuerza iónica (I=0.01M y I=0.1M)		X	X	X	

Este mismo diseño fue aplicado a la parte calorimétrica del trabajo exceptuando el estudio del cambio de la temperatura, dado que por limitaciones experimentales no es posible cambiar la temperatura de operación del calorímetro.

3.2.5 Análisis Estadístico: Validación de la metodología analítica.

La validación del método analítico fue realizada a partir del análisis estadístico de las curvas de calibración de cada sistema. Los puntos que conforman las curvas de calibración corresponden al promedio de la respuesta obtenida para el mismo ensayo por triplicado realizado en días y con solventes provenientes de soluciones stock diferentes. Los resultados evidencian que los cambios presentados no son estadísticamente representativos. A continuación, se muestra la descripción matemática del método estadístico empleado en la validación analítica (Tabla 3-8).

Tabla 3-8 Descripción matemática de la metodología estadística aplicada para la validación de la metodología analitica.

Error aleatorio en Y (Sy/x) $\sqrt[2]{\frac{\boldsymbol{resd.de\ Y^2}}{\boldsymbol{n-2}}}$	Desviación estándar de la pendiente $\frac{\boldsymbol{S_{x/y}}}{\sqrt[2]{\frac{\sum(\boldsymbol{X_i}-\bar{\boldsymbol{X}})^2}{\boldsymbol{n-1}}}}$
Desviación estándar del intercepto $\frac{\boldsymbol{S_{x/y}}}{\sqrt[2]{\frac{\boldsymbol{X_i}}{\boldsymbol{n}\sum(\boldsymbol{X_i}-\bar{\boldsymbol{X}})}}}$	Cálculo de t (estadístico de student) $\frac{r\sqrt{n-2}}{1-r^2}$
Limites de confianza **Pendiente:** $\boldsymbol{t_{student}}(\mathbf{tabla}) * \frac{\boldsymbol{S_{x/y}}}{\sqrt[2]{\frac{\sum(\boldsymbol{X_i}-\bar{\boldsymbol{X}})^2}{\boldsymbol{n-1}}}}$ **intercepto:** $\boldsymbol{t_{student}}(\mathbf{tabla}) * \frac{\boldsymbol{S_{x/y}}}{\sqrt[2]{\frac{\boldsymbol{X_i}}{\boldsymbol{n}\sum(\boldsymbol{X_i}-\bar{\boldsymbol{X}})}}}$	Limites de detección **Ordenada:** $\sqrt[2]{\frac{resd.de\ Y^2}{n-2}} * 3\ (\ intercepto)$ **Abscisa:** $\frac{limite\ de\ detección\ de\ Y - intercepto}{pendiente}$

3.3 Determinación de la entalpía de inmersión

3.3.1 Calorimetría y Calorímetros

La calorimetría mide el intercambio de energía (flujo de calor) en un intervalo de tiempo dado. Los calorímetros son los instrumentos usados para medir esta propiedad.

Los métodos calorimétricos pueden clasificarse en dos tipos: aquellos que funcionan con compensación del efecto térmico o por medición de la diferencia de temperatura. En el primer caso, el calor liberado de una muestra en un proceso fluye dentro del calorímetro generando un cambio de temperatura que es compensado por un flujo de calor suministrado ya sea como calor latente causado por una transición de fase, efectos termoeléctricos, calores de reacción o cambios en la presión de un gas ideal. En el segundo caso, se determina el flujo de calor de manera indirecta. Este método se basa en asumir que el flujo de calor siempre cambia la temperatura de una masa de agua en una cantidad determinada por $\Delta T=\Delta Q/C_w$, donde C_w es la capacidad calorífica del agua. El material de referencia no siempre es agua, puede ser un metal, en este caso el calorímetro recibe el nombre de aneroide (no liquido).

El fundamento básico de la calorimetría se basa en asumir que el intercambio de calor entre la muestra y el calorímetro altera la temperatura generando un diferencial en esta

variable ($\Delta T = T_{final} - Ti_{inicial}$) y que la cantidad de calor intercambiada es una función del cambio en la temperatura y la capacidad calorífica del instrumento; este último parámetro, es la suma de las capacidades caloríficas del material de referencia y los componentes del calorímetro (agitador, termómetro, Dewar), se considera un parámetro instrumental que asume una variedad de valores dependientes de las condiciones experimentales. Se determina a partir de una apropiada calibración del instrumento, que consiste en el suministro de una cantidad de calor conocida que genera una respuesta en el cambio de temperatura, la ecuación 3.15 muestra la relación matemática que permite obtener la capacidad calorífica del calorímetro o constante calorimétrica.

$$\frac{\Delta Q}{\Delta T} = Kcal \qquad (3.15)$$

Así mismo los valores de la constante calorimétrica están asociados a la sensibilidad del equipo debido a que reflejan la cantidad de calor necesario para obtener un cambio de temperatura. Actualmente la determinación experimental de este parámetro se lleva a cabo suministrando una cantidad de trabajo eléctrico debido a que se puede tener mayor exactitud y sensibilidad en las medidas.

El equipo usado en este trabajo corresponde a un calorímetro de flujo de calor, es decir, se mide simultáneamente la temperatura en dos posiciones, por lo general en forma de diferencial. En el caso de los calorímetros de flujo dos sustancias capaces de reaccionar o interactuar entre si poseen la misma temperatura inicial, al poner se en contacto reaccionan hasta alcanzar una temperatura final o de equilibrio entre el sistema y los alrededores. El diferencial entre la temperatura de equilibrio y la inicial es proporcional al calor de reacción, el factor de proporcionalidad ha sido determinado a través de la calibración.

La sensibilidad y precisión de los calorímetros en gran medida depende de la forma en que se lee la diferencia de temperatura, en el calorímetro en que se realizaron las mediciones de entalpía de inmersión de este trabajo el cambio en temperatura fue medido a través de cantidades eléctricas y no térmicas. El sistema de lectura se basa en un circuito eléctrico hecho de dos materiales diferentes que desarrollan un potencial eléctrico distinto cuando a están a diferente temperatura debido a la variación en la difusión térmica de electrones a lo largo de los gradientes de temperatura en ambos materiales. Este efecto (denominado Seebeck) puede ser usado para medir indirectamente dos temperaturas y su funcionamiento es el siguiente, cuando dos alambres de diferente material están soldados y la unión de uno de los alambres se deja a una temperatura conocida y constante, el otro alambre crea un potencial termoeléctrico proveniente de la diferencia de temperatura, con este principio funcionan las termopilas que son el sistema de lectura presente en el equipo de trabajo. Como ventajas adicionales las termopilas pueden leer diferencias de hasta 10^{-7} K y resistir temperaturas superiores a 1300 K. Los valores de las incertidumbres están alrededor del 1% de la temperatura absoluta.

Acorde al tipo de condiciones de funcionamiento los calorímetros pueden ser clasificados como isoperibólicos (la temperatura de los alrededores es constante pero el calorímetro permite el cambio de la temperatura), adiabático (bajo condiciones ideales no hay intercambio de calor entre el sistema y los alrededores) e isotérmico (la temperatura del sistema y los alrededores es constante); este último corresponde al calorímetro que se usó en este trabajo. Además de las clasificaciones mencionadas, el equipo corresponde a un tipo Calvet. En 1923 Tian diseño un calorímetro de flujo de calor que constaba de un solo Dewar y funcionaba por compensación. En 1948, Calvet modifico el diseño de Tian colocando dos sistemas iguales en un bloque isotérmico (termostato) y en donde las termopilas se ubican entre el sistema y el bloque isotérmico, esto permitió compensar la fluctuación de temperatura en el bloque y aumentar la sensibilidad debido al descenso en las fluctuaciones de la línea base causada por los alrededores.

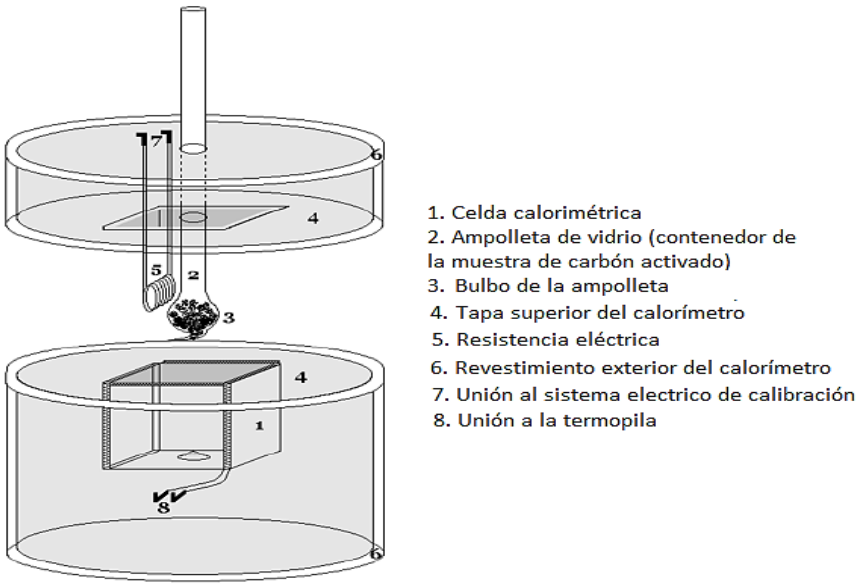
El funcionamiento de este tipo de calorímetros asume que:

- El calor generado o consumido por la muestra es intercambiado con los alrededores exclusivamente a través de las termopilas.
- La capacidad calorífica de la termopila puede ser despreciada.
- Las diferencias de temperatura asociadas a cualquier intercambio de calor adicional por radiación o convección pueden ser despreciadas.

La alta resolución de estos equipos (10 µW o 10mJ correspondientes a 10 µK) permiten clasificarlos como microcalorímetros.

La Figura 3-2 muestra un esquema general de un calorímetro calvet.

Figura 3-1 Esquema general de un calorímetro calvet (calorímetro usado en este trabajo).



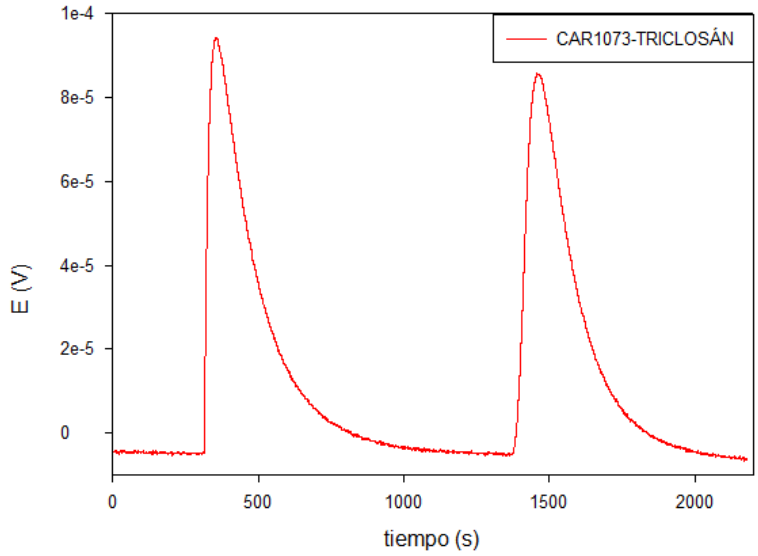
Tomado y modificado de Comparación de las Interacciones Energéticas de SBA-15, Carbones Mesoporosos Organizados y Carbones Modificados Químicamente en la Adsorción de Metales desde Solución Acuosa. Rodriguez-Estupiñan, J.P (2016).

La ecuación de Tian (3.16) muestra que no hay una relación directa entre la señal eléctrica (U) y la diferencia de temperatura (∂t) porque deben tenerse en cuenta factores como la conductividad (G) térmica, el factor de proporcionalidad relacionado con las termopilas (g) y el tiempo.

$$W_{ET} = \frac{G}{g}\left(U + \tau\frac{\partial U}{\partial t}\right) \qquad (3.16)$$

Dado que el calor es liberado en la celda por un periodo de tiempo (el tiempo de adsorción, por ejemplo), la señal eléctrica cae exponencialmente una vez el sistema llega al equilibrio y por lo tanto la gráfica de la señal eléctrica en función del tiempo es una curva como se muestra en la Figura 3-3.

Figura 3-2 Curva calorimétrica obtenida para la inmersión del carbón activado CAR1073 en una solución de triclosán.



En la Figura 3-3 se evidencian dos curvas, la primera es la señal generada por la inmersión del carbón activado en la solución de análisis y la segunda corresponde a la calibración eléctrica. Para el calorímetro en que se realizaron los análisis de este estudio la calibración eléctrica del equipo se realiza mediante el suministro de un trabajo eléctrico a través de una resistencia de 100 ohmios. A continuación, se realiza la descripción matemática para la obtención de la entalpía de inmersión a partir de los datos de potencia eléctrica y tiempo.

$$W_{ET} = potencia\ (V) * corriente(A) * tiempo(\text{s}) \quad (3.17)$$

$$K_{cal} = \frac{W_{ET}}{\text{Área bajo la curva del pico de calibración}} \quad (3.18)$$

$$Q_{inm} = K_{cal} * \text{ Área bajo la curva del pico de inmersión} \quad (3.19)$$

$$\Delta H_{inm} = \frac{Q_{inm}}{masa\ del\ carbón\ activado} \quad (3.20)$$

Procedimiento.

Se determinaron las entalpías de inmersión de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 en las soluciones que contienen los adsortivos, así como en los solventes en que las soluciones fueron preparadas (agua, soluciones de HCl 0.01 M, NaOH 0.001M, NaCl 0.01M y 0.1M) a 293 ± 1 K, las medidas se realizaron en un microcalorímetro de conducción de calor tipo Calvet de construcción local.

Se pesan 0.1 ± 0.01 g de carbón activado en una ampolleta de vidrio, la cual es puesta en el equipo. Previamente se ha colocado en el calorímetro una celda en acero inoxidable con una capacidad de 15 mL, en la cual se han depositado 10 mL de la solución de inmersión. Una vez el calorímetro es cerrado se comienza la captura de potencial eléctrico por cerca de 1 hora o hasta alcanzar la línea base, cuando esto sucede se realiza la ruptura de la ampolleta de vidrio y se sigue capturando el potencial hasta alcanzar de nuevo la línea base, finalmente se realiza una calibración eléctrica.

A partir del área de los picos de potencial eléctrico generados por la inmersión y la calibración junto con la determinación de la constante calorimétrica es posible calcular la entalpía de inmersión acorde a la ecuación 3.20.

3.3.2 Calificación del equipo: Evaluación del desempeño.

Se considera una calificación del calorímetro con el objetivo de asegurar que el instrumento está en condiciones apropiadas para el uso propuesto y que su funcionamiento está de acuerdo con los requerimientos establecidos por la metodología propuesta en el trabajo.

Se realiza una calificación del desempeño para demostrar la efectividad y la reproducibilidad del proceso mediante pruebas en condiciones normales de operación, así como verificar los rangos de funcionamiento óptimo y validar los resultados obtenidos en este equipo.

Los datos usados para calificar el equipo corresponden a 5 calorimetrías de inmersión del carbón activado CAG en soluciones de cada adsorbato usando como solvente agua. Los datos se analizaron a través de una prueba ANOVA para determinar la variación de la

señal cuando se cambia de solución de análisis y determinar el límite de cuantificación inferior. La linealidad se determinó analizando la correlación entre la entalpía de inmersión y la concentración de analito en la solución; para su evaluación se tomaron soluciones con concentraciones entre 0.11 y 10.6 mmol L^{-1} y se realizaron 5 calorimetrías de inmersión por cada concentración, se calculó el promedio de la respuesta por cada concentración y se graficaron en función del calor calculado. La sensibilidad del equipo corresponde al inverso de la constante calorimétrica, la cual se determinó a partir de las inmersiones del carbón activado CAG en las soluciones de trabajo.

4. Capítulo 4. Aspectos relevantes de las características fisicoquímicas de los carbones activados.

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones físicas y químicas realizadas a los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. Se hace un especial énfasis en los parámetros que afectan en mayor medida los procesos de adsorción, con el objetivo de predecir algunos posibles comportamientos que se pueden presentar en los sistemas de adsorción en fase acuosa con los compuestos fenólicos que se estudian en este trabajo.

4.1 Generalidades

En este trabajo se modificó la química superficial de un carbón activado comercial a partir de tratamientos químicos (oxidación con HNO_3) y físicos (tratamiento térmico), como se indicó en la sección 3.1. El objetivo de llevar a cabo estas modificaciones es cambiar el contenido de grupos químicos superficiales presentes en los carbones activados. En el carbón activado tratado con HNO_3 (CAO) se agregaron grupos oxigenados de carácter ácido a partir de una oxidación fuerte, en los carbones activados tratados térmicamente (CAR) se redujo la cantidad de grupos superficiales a partir de la descomposición térmica de los grupos químicos. La Tabla 4-1 muestra las temperaturas de estabilidad térmica de los principales grupos funcionales presentes en un carbón activado (Figueiredo et al., 1999).

De acuerdo con la Tabla 4-1, las temperaturas de tratamiento térmico aplicadas a los carbones activados (1073 1173 y 1273 K) permitirían reducir grupos químicos como los ácidos carboxílicos, lactonas, fenoles, carbonilos y lactonas.

Tabla 4-1 Estabilidad térmica de los principales grupos funcionales presentes en un carbón activado

Grupo funcional	*Temperatura de estabilidad térmica (K)*
Ácidos carboxílicos	523-673
Lactonas	673-923
Fenoles	623-923
Carbonilos	973-1173
Quinonas	1073-1173
Pironas	1273-1473

4.2 Caracterización textural.

Los datos de adsorción de Nitrógeno a 77 K proveen información cuantitativa acerca del área superficial (BET), el volumen total de poro y microporo, así como la distribución del tamaño de los poros; estas características son relevantes en los procesos de adsorción sobre materiales porosos debido a que la capacidad de adsorción de diferentes compuestos está relacionada con estas propiedades como se indicó en el estado del arte (Capitulo 1). Por lo general, para la adsorción de moléculas con tamaño molecular pequeño se espera que la capacidad de adsorción aumente a mayor área superficial y volumen de microporo (Lladó et al., 2015) (Rakić et al., 2015).

La Figura 4-1 presenta las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. Se evidencia que los carbones activados son de tipo microporoso debido a que el bucle de histéresis formado en la desorción es pequeño, esto indica baja condensación capilar y por lo tanto baja cantidad de mesoporos, por esta razón se omitirá el cálculo de volumen de mesoporo (habitualmente determinado por el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH). Los datos cuantitativos de las características texturales se encuentran en la Tabla 4-2.

Figura 4-1: Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K determinadas para los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.

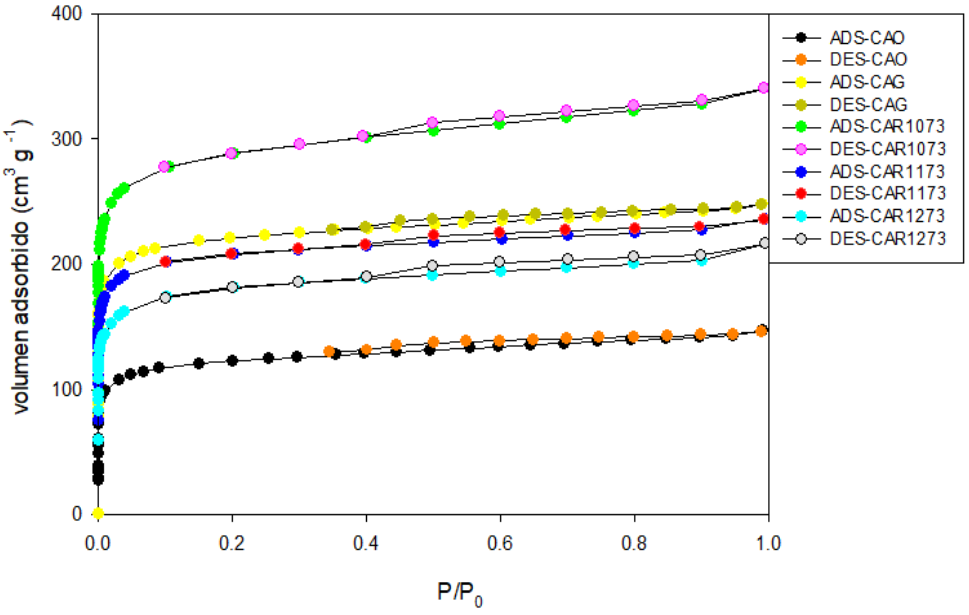


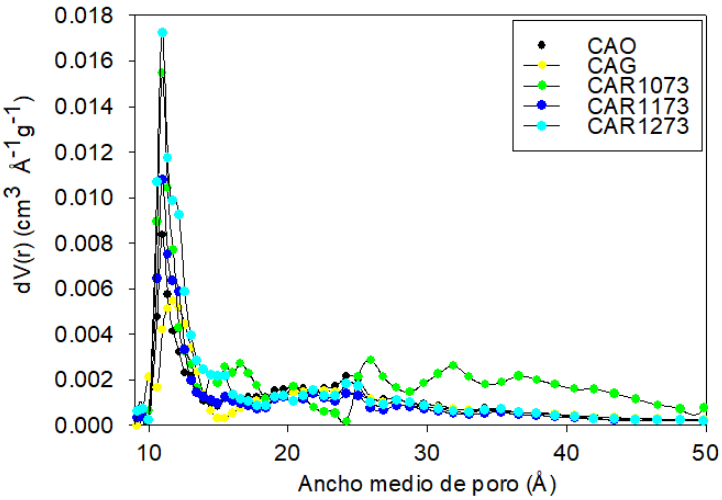
Tabla 4-2 Características texturales de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.

	CAO	*CAG*	*CAR1073*	*CAR1173*	*CAR1273*
Área superficial (S_{BET}) *($m^2\ g^{-1}$)*	469	864	1127	814	711
C	115	173	123	113	725
E *(kJ mol^{-1})*	7.40	8.30	7.80	8.10	7.36
n	2.10	1.80	2.10	2.30	3.40
Volumen de microporo *($cm^3\ g^{-1}$)*	0.18	0.34	0.42	0.29	0.23
Volumen total [3] *($cm^3\ g^{-1}$)*	0.21	0.35	0.48	0.34	0.30

Para todos los carbones activados de estudio el modelo que mayor ajuste presenta para determinar la distribución de tamaños de poro mediante el método de los funcionales de densidad es el QSDFT que asume los poros como ranura-cilíndricos. La Figura 4-2 muestra la distribución de los tamaños de poro obtenidas a partir de las isotermas de Nitrógeno y el modelo QSDFT para los carbones activados de estudio.

[3] Calculado a partir del método DFT (QSDFT) asumiendo que los poros son ranura-cilíndricos.

Figura 4-2: Distribución de tamaños de poro obtenida con el método DFT (QSDFT, Poros ranura-cilíndricos) para los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.



De acuerdo con los datos de la Tabla 4-2 se evidencia que el tratamiento de oxidación con ácido nítrico disminuye el área superficial, volumen de microporo y volumen total de poro comparado con los resultados del carbón activado de partida CAG. Gokce et al. (2014) indican que este comportamiento se debe a la conversión de mesoporos en microporos por efecto de una oxidación fuerte; sin embargo, en la Figura 4-2 no se observa un aumento en el diferencial del volumen en la región que abarcan los mesoporos (entre 20 y 50 Å) por lo tanto, el descenso en el área superficial está asociada al bloqueo de poros debido a la formación de grupos ácidos que impiden la difusión de Nitrógeno a través de la estructura carbonosa. De acuerdo con Shim et al. (2001) la formación de grupos ácidos tiende a ser a las entradas de los poros debido a que es la parte más débil de la estructura carbonosa, además las capas grafénicas son muy estables por lo que la oxidación es muy lenta.

Respecto al carbón activado CAG se determinó que el aumento en la temperatura de tratamiento térmico por encima de 1073 K disminuye las características texturales evaluadas; mientras que a 1073 K los parámetros aumentan. Para los carbones activados CAR1173 y CAR1273 se determinó que el descenso en las propiedades texturales está asociado a un bloqueo de los poros con gases (CO, CO_2) originados durante el tratamiento térmico (Roman et al. 2017). Adicionalmente, el comportamiento puede ser causado por el colapso de estructuras carbonosas debido a la temperatura, esto se observa en el descenso de los valores de volumen total de poro y volumen de microporo (ver Tabla 4-2). Marsh et al., (2006) indican que bajas a temperaturas de quemado se favorece la formación de microporosidad como es el caso del carbón activado CAR1073, así mismo el aumento de este tipo de poros favorece la adsorción de Nitrógeno, lo que genera un aumento en los parámetros texturales para esta muestra. Los resultados evidencian que a 1073 K se

genera un volumen reducido de mesoporos de distinto tamaño como se muestra en la Figura 4-2.

4.3 Caracterización química

En la Tabla 4-3 se presentan los resultados de la caracterización química de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. Se observa que el carbón activado CAO posee mayor cantidad de grupos ácidos (lactonas > ácidos carboxílicos > fenoles) debido a la oxidación con ácido nítrico, lo que le confiere una acidez total más alta que la del resto de carbones activados. Boehm (1994) indica que las oxidaciones fuertes generan grupos funcionales como los ácidos carboxílicos y los fenoles, y que grupos como las lactonas son producto de la condensación de grupos fenoles y ácidos carboxílicos vecinales durante el tratamiento térmico. En el carbón activado CAG se evidencia que los grupos fenol son prevalentes debido a que la cáscara de coco está constituida por lignina, celulosa y hemicelulosa, polímeros con abundante contenido de este grupo.

Tabla 4-3 Características químicas de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.

	CAO	*CAG*	*CAR1073*	*CAR1173*	*CAR1273*
Acidez total *(µmol g^{-1})*	656±32.8	90.5±4.53	93.6±4.68	93.0±4.65	94.1±4.75
Basicidad total *(µmol g^{-1})*	735±36.8	742±37.1	1210±60.5	2037±102	2290±115
Ácidos carboxílicos *(µmol g^{-1})*	106±5.30	22.2±1.11	66.1±3.31	65.5±3.30	64.7±3.24
Lactonas *(µmol g^{-1})*	490±24.5	21.8±1.09	21.2±1.00	23.8±1.20	46.8±2.35
Fenoles *(µmol g^{-1})*	53.9±2.70	46.6±2.33	6.36±0.32	3.71±0.20	17.5±0.90
pH_{pcc}	3.40±0.17	5.40±0.27	11.1±0.55	8.90±0.44	9.96±0.49

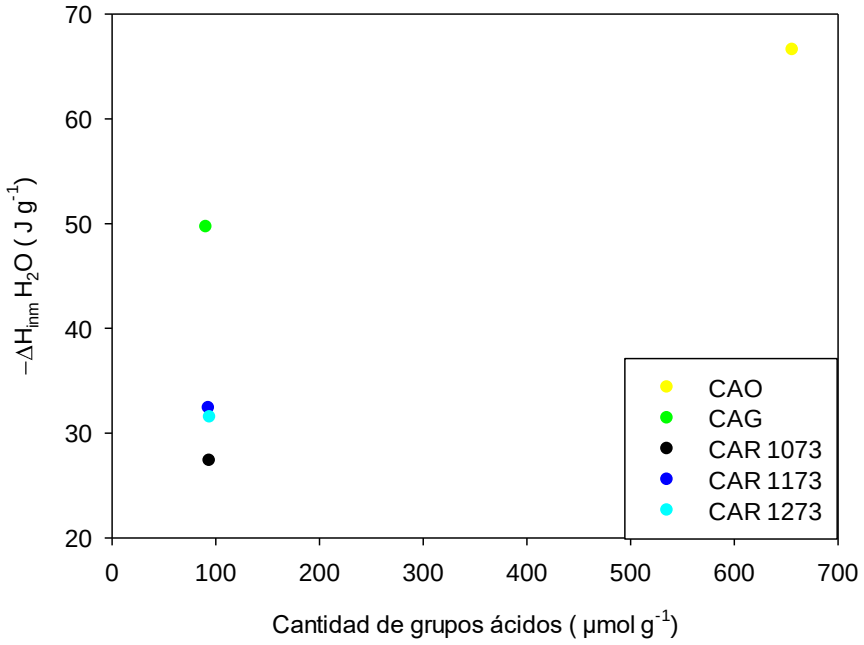
Los carbones activados CAR1073, CAR1173 y CAR1273 muestran una acidez total levemente mayor a la del carbón activado de partida, esto se atribuye a la formación de grupos ácidos posterior al tratamiento térmico debido a que radicales libres generados por la ruptura de las cadenas carbonáceas reaccionan con el oxígeno ambiental formando grupos como los ácidos carboxílicos (da Silva et al. 2017), tal como se observa en las ecuaciones 4.1-4.3.

Inicio	$RCH \rightarrow H^{\circ} + RC^{\circ}$	*(4.1)*
Propagación	$RC^{\circ} + O_2 \rightarrow RCOO^{\circ}$ $RCOO^{\circ} + RH \rightarrow \boldsymbol{RCOOH} + RC^{\circ}$	*(4.2)*
Terminación	$RCOO^{\circ} + RC^{\circ} \rightarrow RCOORC$ $RCOO^{\circ} + RCOO^{\circ} \rightarrow RCOORC + O_2$ $RC^{\circ} + RC^{\circ} \rightarrow RC - RC$	*(4.3)*

Donde RHC representa una cadena carbonácea de carácter aromático (capa grafénica) y RC° un radical libre proveniente de la cadena carbonácea tras el tratamiento térmico.

La formación de grupos de carácter ácido confiere a la superficie mayor polaridad, por lo que al poner en contacto los carbones activados con agua se generará una interacción con este solvente en función de la afinidad que se establezca entre ellos, con el objetivo de establecer esta relación para los carbones activados de estudio se realizaron calorimetrías de inmersión en agua, los resultados se encuentran en la Figura 4-3.

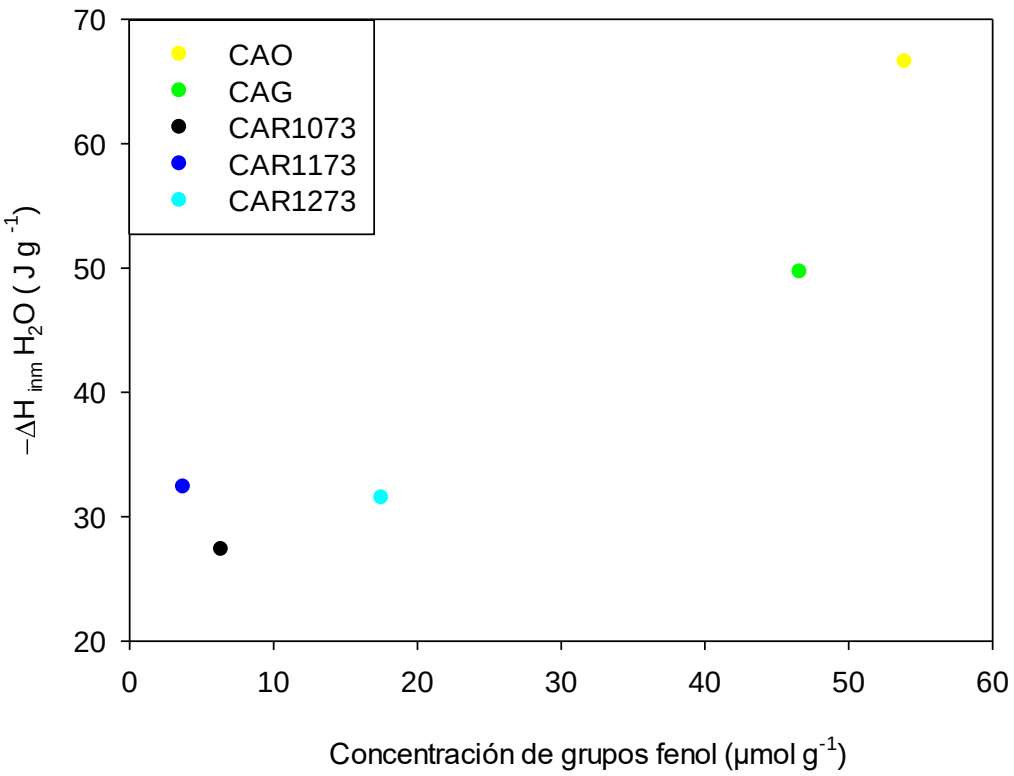
Figura 4-3: Relación entre la entalpía de inmersión en agua y la acidez total de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.



De acuerdo con los resultados de la Figura 4-3, se observa que el carbón activado con mayor entalpía de inmersión en agua es el carbón activado modificado con ácido nítrico CAO ($\Delta H_{inm}H_2O$= -66.6 J g^{-1}); por lo tanto, a mayor cantidad de grupos ácidos mayor es la afinidad con el solvente. La entalpía de inmersión en agua de los carbones activados CAR1073, CAR1173 y CAR1273 es menor que la del carbón activado CAO debido a una disminución en la cantidad de grupos oxigenados, así mismo se determina que el valor de la entalpía de inmersión es constante ($\overline{\Delta H_{inm}}$ H_2O= -30.4 ± 0.61 J g^{-1}) debido a que la acidez total presenta la misma tendencia en los tres carbones activados.

En el caso del carbón activado CAG se encuentra que la entalpía de inmersión en agua es mayor que la presentada por los carbones activados tratados térmicamente ($\Delta H_{inm}H_2O$= -49.7 J g^{-1}), al asociar los datos de la caracterización química con estos resultados se encuentra que este carbón activado presenta mayor cantidad de grupos fenol por lo que se determinó que la interacción adsorbente – solvente está asociada a la formación de interacciones por puente Hidrógeno entre el fenol y el agua. Este mismo comportamiento puede ser extrapolado a los carbones activados reducidos (CAR) y el carbón activado oxidado CAO. La Figura 4-4 muestra que para los carbones activados de estudio existe una relación directamente proporcional entre la cantidad de fenoles superficiales y la entalpía de inmersión en agua.

Figura 4-4: Relación entre la cantidad de grupos fenol y la entalpía de inmersión en agua de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.

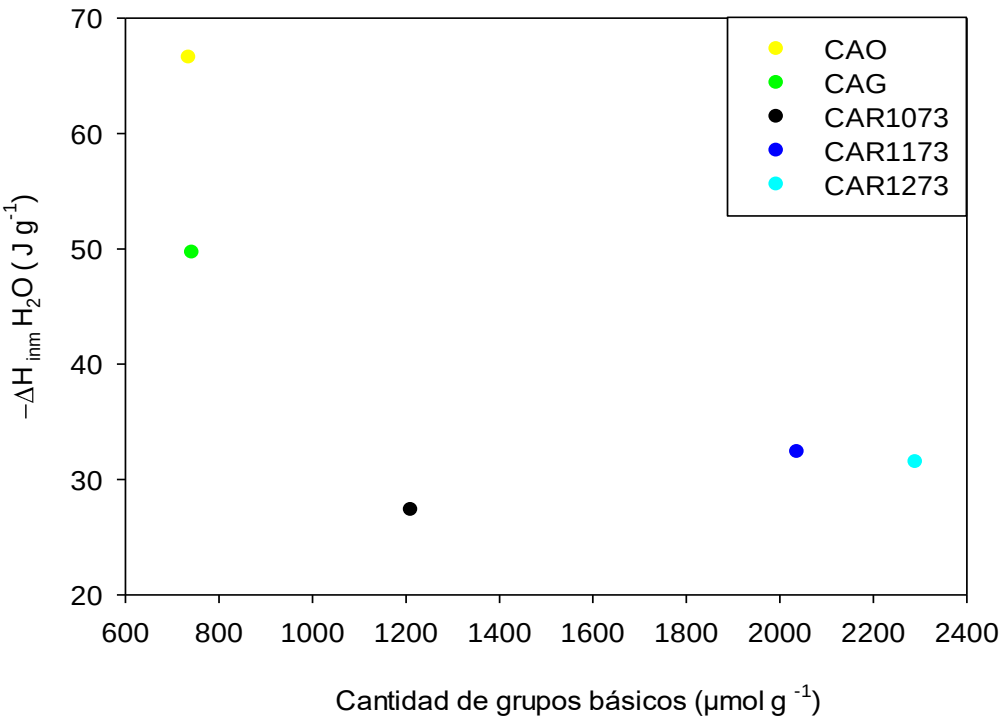


La basicidad en los carbones activados se atribuye a la formación de grupos funcionales oxigenados tipo pirona, cromeno, dicetona y quinona, así como a los electrones π deslocalizados de las capas grafénicas. Montés-morán et al. (2004), indica que la basicidad de grupos como las pironas es baja; sin embargo, si el grupo se encuentra incluido en ciclos de más de un anillo el pKa aumenta por encima de 12 debido a una estabilización de la forma protonada del grupo a través de la conjugación de electrones π con estructuras sp^2. De acuerdo con Montes-morán la presencia de estos grupos les confiere a los carbones activados propiedades redox, que explican el comportamiento catalítico de este adsorbente en reacciones que involucran la transferencia de electrones.
Por otro lado, la basicidad de los electrones π se ha evaluado a partir de la adsorción de iones H^+ en las capas grafénicas, proceso que se lleva a cabo a partir de interacciones electrostáticas. Los electrones π deslocalizados son los mayores contribuyentes a la basicidad del carbón activado al encontrarse en mayor proporción comparado con el número de grupos funcionales de carácter básico.

Carvajal Bernal et al., (2018) reporta el contenido de Nitrógeno presente en los carbones activados de estudio, de acuerdo con lo indicado por la autora el contenido de nitrógeno aumenta en todos los carbones activados (CAO> CAR1073> CAR1273> CAR1173>CAG); en el caso del carbón activado CAO este es un indicativo de presencia de HNO_3 residual proveniente del tratamiento de oxidación, sin embargo en los carbones activados sometidos a tratamiento térmico el incremento en la cantidad de Nitrógeno puede atribuirse a reacciones posteriores al calentamiento con el Nitrógeno presente en el aire. Por otro lado, el tratamiento térmico genera gases entre los que se encuentra H_2 que en presencia de N_2 a altas temperaturas puede reaccionar formando amoniaco (reacción de Haber-Bosch), al presentarse cambios estructurales en el carbón activado es factible que el amoniaco pueda reaccionar con los compuestos aromáticos originando grupos aminas en el carbón activado. Por lo anterior, y acorde con lo expuesto por Montés-morán, el incremento en el contenido de nitrógeno está asociado al aumento en la basicidad.

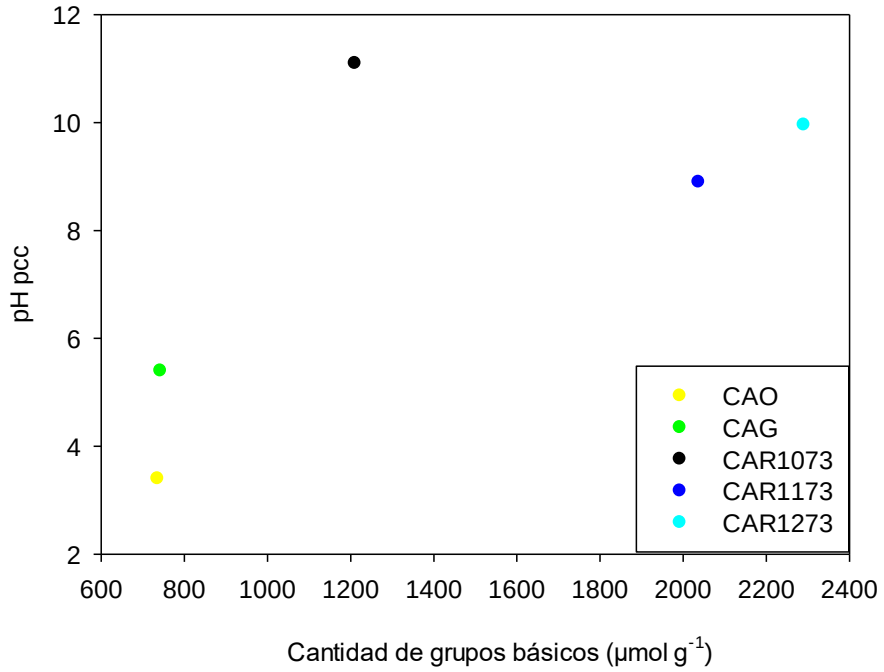
El incremento en la basicidad puede favorecer los procesos de adsorción de moléculas de carácter ácido como son los compuestos farmacéuticos analizados en este trabajo; sin embargo, estos grupos pueden incrementar la afinidad de la superficie del carbón activado por las moléculas de agua debido a la naturaleza ácido-base de este compuesto; no obstante, la Figura 4-5 evidencia que la interacción del carbón activado con el agua disminuye con el incremento en la cantidad de grupos básicos.

Figura 4-5: Relación entre la cantidad de grupos básicos y la entalpía de inmersión en agua de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.



El pH en el punto de carga cero es uno de los parámetros fisicoquímicos con mayor relevancia en los procesos de adsorción llevados a cabo en fase acuosa porque indica la carga neta del adsorbente cuando está en contacto con el agua. El pH en el punto de carga cero es dependiente de la química superficial de los adsorbentes, carbones activados con alto contenido de grupos ácidos presentan pH en el punto carga cero por debajo de 7 mientras que carbones activados con características básicas presentan valores por encima de este pH. En términos de carga eléctrica, Noh et al. (1989) indican que en el pH en el punto de carga cero la superficie del carbón activado es neutra, que a valores por debajo de este valor las superficies tienen carga positiva debido a la protonación de grupos funcionales como las aminas y a valores de pH por encima la carga del adsorbente es negativa por la desprotonación de grupos funcionales como los fenoles y los ácidos carboxílicos.

Figura 4-6: Relación entre la cantidad de grupos básicos y el pH en el punto de carga cero (pH_{pcc}) de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.



En la Figura 4-6 se puede observar que el pH en el punto de carga cero aumenta proporcionalmente con la cantidad de grupos básicos presentes en los carbones activados de estudio. Además, se muestra un descenso en el pH de punto en el punto de carga cero de los carbones activados CAR1173 y CAR1273, este comportamiento se atribuye al aumento de la basicidad por deslocalización de electrones π y no a grupos funcionales que puedan donar o ceder protones al medio; por lo tanto, parte de la basicidad no puede ser cuantificada a través del pH.

5. Capítulo 5. Análisis de Resultados. Adsorción de compuestos fenólicos de uso farmacéutico sobre carbones activados granulares: Isotermas de adsorción y estudio termodinámico.

En este capítulo se presenta el análisis de los resultados obtenidos para la adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno y triclosán en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 usando como solvente agua. En este capítulo se discute la incidencia de factores como el efecto de las interacciones carbón activado-adsorbato, el tamaño de los sustituyentes del anillo aromático y la temperatura en la capacidad de adsorción de los compuestos farmacéuticos de estudio. Así mismo, se analiza el cambio en las funciones termodinámicas a partir de los cambios en la química superficial de los adsorbentes y el cambio en los sustituyentes presentes en el anillo aromático.

5.1 Isotermas de adsorción

Los datos del equilibrio de adsorción permiten determinar la cantidad de compuesto que puede adsorberse en cada carbón activado una vez se ha llegado al tiempo de equilibrio. Por lo general, una vez se determinan las isotermas de adsorción es posible ajustar los datos a un modelo matemático que describa el comportamiento experimental a partir de supuestos químicos, cinéticos o termodinámicos. En los capítulos 2 y 3 se indicaron los fundamentos teóricos de los modelos de adsorción aplicados en este estudio y la metodología desarrollada para la obtención de los resultados. En las Figuras 5-1 a 5-5 se presentan las isotermas de adsorción obtenidas para los compuestos farmacéuticos de estudio en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273; las líneas punteadas corresponden al modelo de adsorción que mayor ajuste presento a los datos experimentales y los parámetros determinados para estos modelos se encuentran en las Tablas 5-1 a 5-5.

Figura 5-1: Isoterma de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAG. A) Región entre 0.06 – 10.6 mmol L^{-1} B) Región entre 0.06-1.06 mmol L^{-1}.

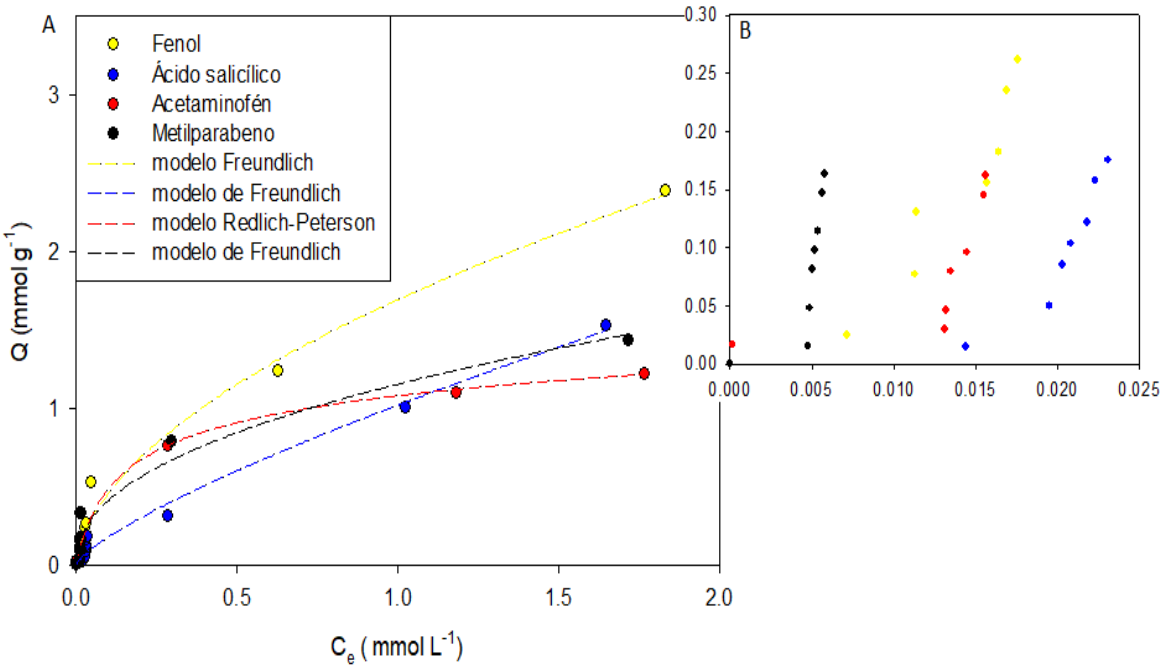


Tabla 5-1 Parámetros determinados para los modelos de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAG.

Compuesto	*Modelo*	K_1[4]	K_2 $(L\ mmol^{-1})^{n}$	Q_m $(mmol\ g^{-1})$	*n*	R^2
Fenol	Freundlich	2.25	NA[5]	NA	0.58	0.98
Ácido Salicílico	Freundlich	1.34	NA	NA	0.77	0.99
Acetaminofén	Redlich-Peterson	11.1	9.56	NA	0.86	0.98
Metilparabeno	Freundlich	1.57	NA	NA	0.45	0.97

[4] Corresponde a la constante de equilibrio y sus unidades depende del modelo de ajuste. K_L y K_{R-P} =L g^{-1}, K_F= $(mmol^{1-1/n}\ L^{1/n}\ g^{-1})$ y K_S = $(L\ mmol^{-1})^{n}$

[5] NA= No Aplica

Figura 5-2: Isoterma de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAO. A) Región entre 0.06 – 10.6 mmol L^{-1} B) Región entre 0.06-1.06 mmol L^{-1}.

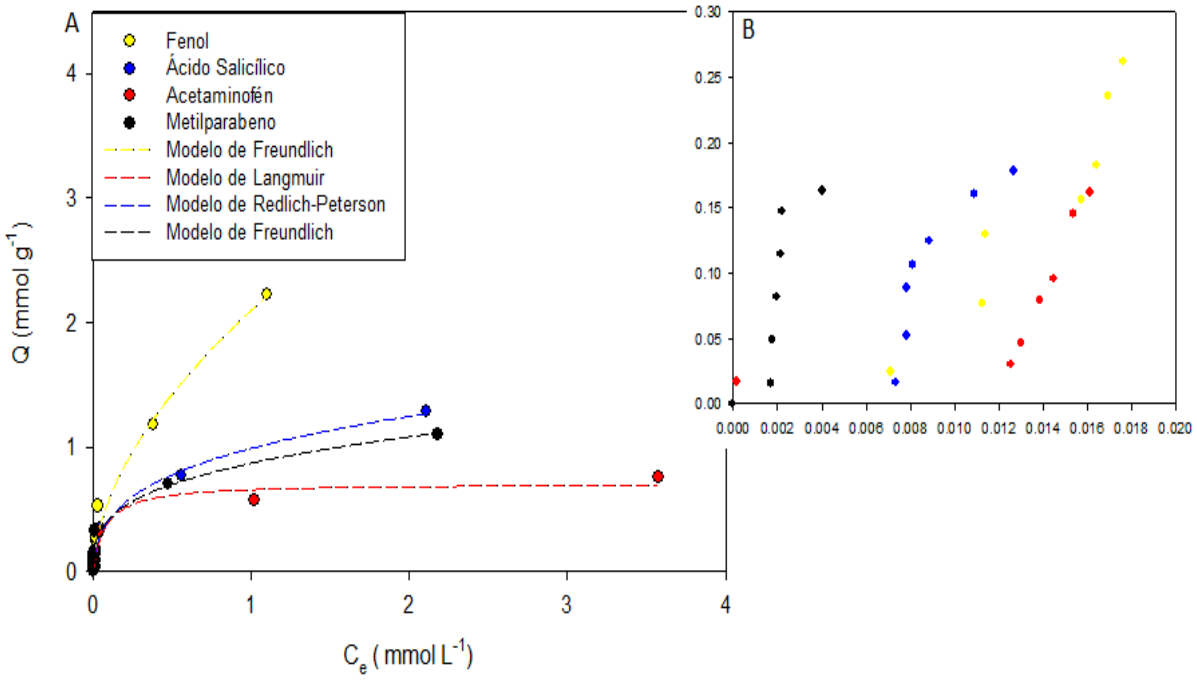


Tabla 5-2 Parámetros determinados para los modelos de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAO.

Compuesto	*Modelo*	K_1	K_2 $(L\ mmol^{-1})^n$	Q_m $(mmol\ g^{-1})$	*n*	R^2
Fenol	Freundlich	2.10	NA	NA	0.56	0.98
Ácido Salicílico	Redlich-Peterson	24.5	23.8	NA	0.69	0.99
Acetaminofén	Langmuir	9.14	NA	0.71	NA	0.96
Metilparabeno	Freundlich	0.87	NA	NA	0.31	0.97

Figura 5-3: Isoterma de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAR1073. A) Región entre 0.06 – 10.6 mmol L^{-1} B) Región entre 0.06- 1.06 mmol L^{-1}.

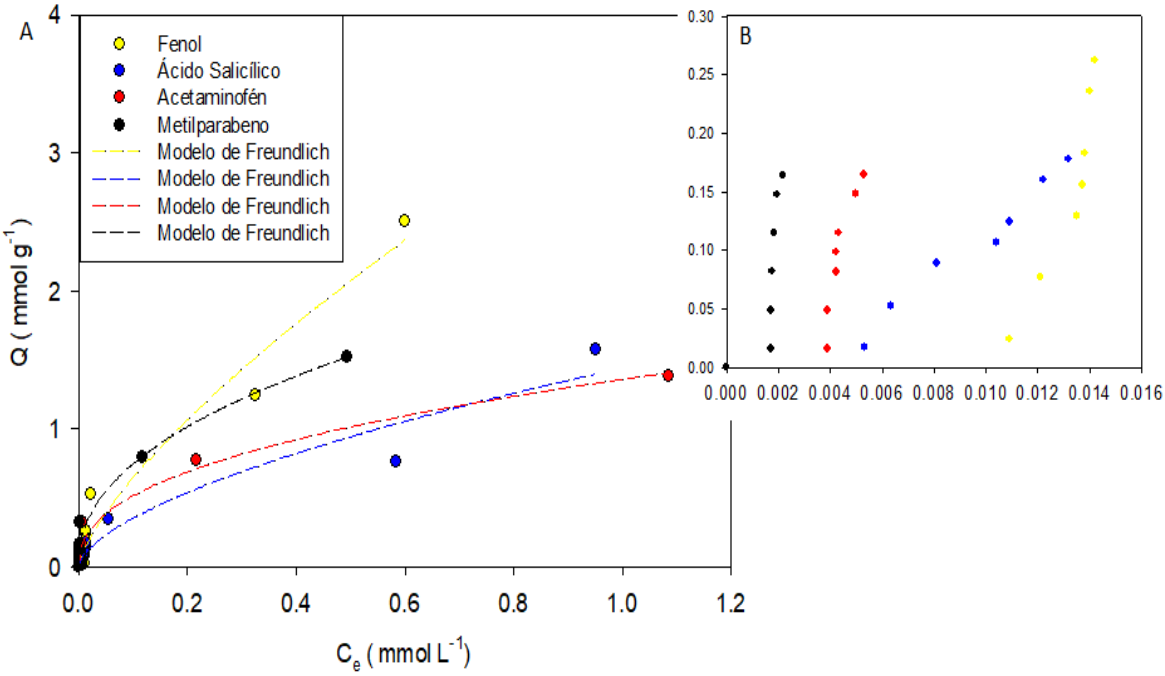


Tabla 5-3 Parámetros determinados para los modelos de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAR1073.

COMPUESTO	*Modelo*	K_1	K_2 $(L\ mmol^{-1})^{n}$	*n*	R^2
Fenol	Freundlich	3.44	NA	0.73	0.96
Ácido Salicílico	Freundlich	1.44	NA	0.61	0.94
Acetaminofén	Freundlich	1.36	NA	0.42	0.97
Metilparabeno	Freundlich	2.08	NA	0.45	0.98

Figura 5-4: Isoterma de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAR1173. A) Región entre 0.06 – 10.6 mmol L^{-1} B) Región entre 0.06- 1.06 mmol L^{-1}.

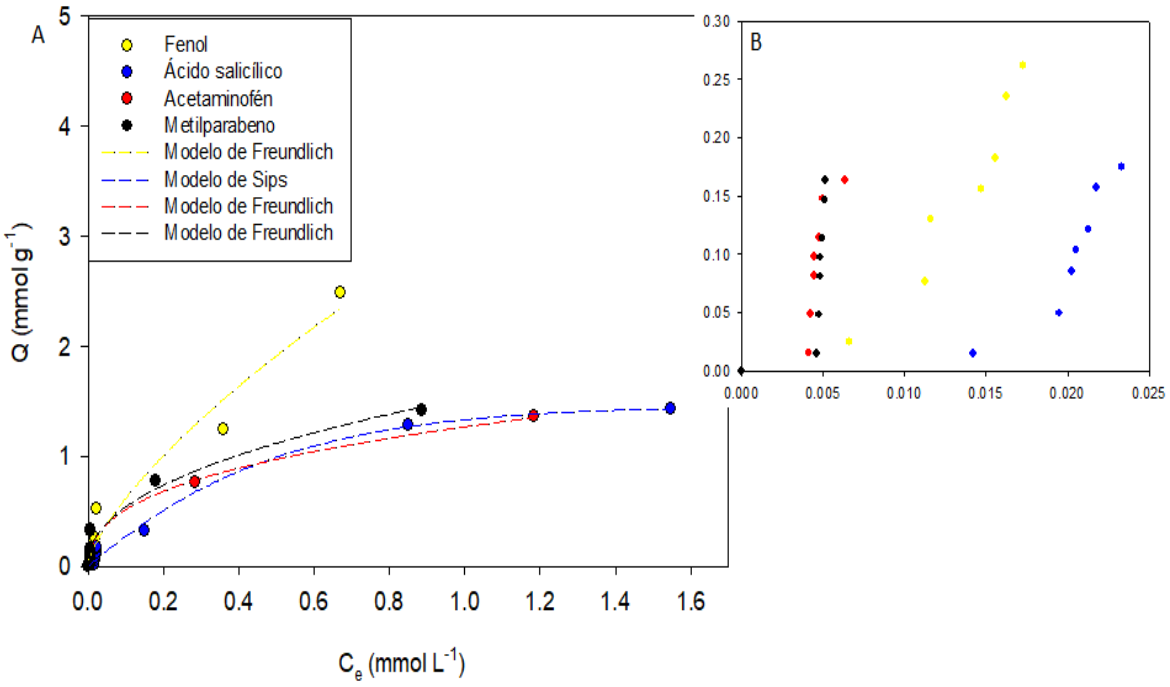


Tabla 5-4 Parámetros determinados para los modelos de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAR1173.

Compuesto	*Modelo*	K_1	Q_m (mmol g^{-1})	*n*	R^2
Fenol	Freundlich	3.11	NA	0.70	0.96
Ácido Salicílico	Sips	4	1.35	11.4	0.99
Acetaminofén	Freundlich	1.27	NA	0.43	0.97
Metilparabeno	Freundlich	1.53	NA	0.45	0.96

Figura 5-5: Isoterma de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAR1273. A) Región entre 0.06 – 10.6 mmol L^{-1} B) Región entre 0.06- 1.06 mmol L^{-1}.

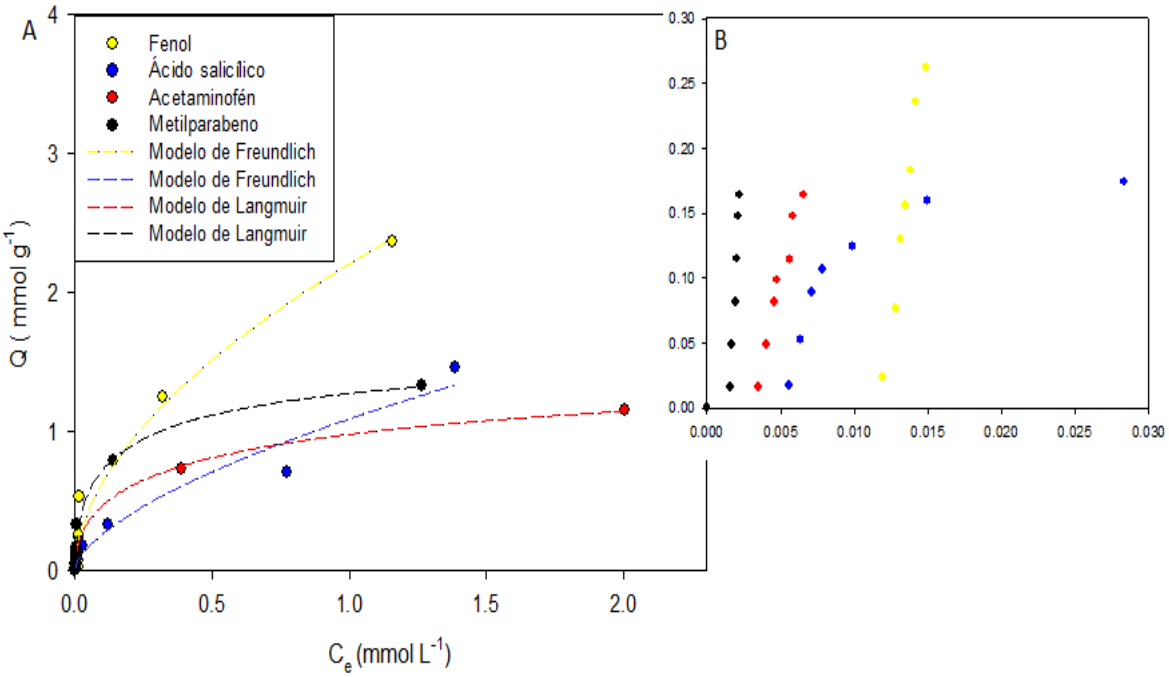


Tabla 5-5 Parámetros determinados para los modelos de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en el carbón activado CAR1273.

Compuesto	*Modelo*	K_1	K_2 $(L\ mmol^{-1})^{n}$	Q_m $(mmol\ g^{-1})$	*n*	R^2
Fenol	Freundlich	2.21	NA	NA	0.54	0.97
Ácido Salicílico	Freundlich	1.09	NA	NA	0.62	0.96
Acetaminofén	Langmuir	25.3	NA	1.02	NA	0.93
Metilparabeno	Langmuir	44.2	NA	1.20	NA	0.94

Los modelos de Freundlich y Redlich-Peterson no incluyen en sus fundamentos la capacidad de adsorción; sin embargo, al reemplazar en las ecuaciones 2.13 y 2.28 los parámetros calculados de cada modelo y tomando como C_e la concentración en equilibrio más alta determinada, es posible calcular una capacidad de adsorción teórica. Los resultados se presentan en la Tabla 5-6.

Tabla 5-6 Capacidades de adsorción calculadas con los modelos de Freundlich, Sips, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno en los carbones activados de estudio.

Adsorbato	*Carbón activado*	*Modelo*	*Q (mmol g^{-1})*
FENOL	*CAO*	Freundlich	2.28
	CAG	Freundlich	2.58
	CAR1073	Freundlich	2.60
	CAR1173	Freundlich	2.50
	CAR1273	Freundlich	2.40
ÁCIDO SALICÍLICO	*CAO*	Redlich-Peterson	1.30
	CAG	Freundlich	1.37
	CAR1073	Freundlich	1.51
	CAR1173	Sips	1.35
	CAR1273	Freundlich	1.42
ACETAMINOFÉN	*CAO*	Langmuir	0.71
	CAG	Redlich-Peterson	1.21
	CAR1073	Freundlich	1.38
	CAR1173	Freundlich	1.36
	CAR1273	Langmuir	1.02
METILPARABENO	*CAO*	Freundlich	2.20
	CAG	Freundlich	1.43
	CAR1073	Freundlich	1.53
	CAR1173	Freundlich	1.44
	CAR1273	Langmuir	1.20

Se observa que las isotermas de adsorción presentadas en las Figuras 5-1 a 5-5 ajustan principalmente a modelos matemáticos de adsorción que contemplan dentro de sus parámetros la heterogeneidad energética derivada de las características fisicoquímicas del sistema. El modelo de Freundlich ajusta a los datos de adsorción de la mayoría de los sistemas, esto indica que el proceso se lleva a cabo por la formación de multicapas con distribuciones no homogéneas de la entalpía de adsorción. De acuerdo con el modelo; los sitios activos con mayor energía de enlace se ocupan primero, luego la energía decrece exponencialmente y permanece constante una vez el proceso ha llegado al equilibrio (Li et al., 2018). Desde el punto de vista de la termodinámica estadística, el valor del factor de heterogeneidad (n) depende del número de coordinación del adsorbato, las interacciones adsorbato-adsorbato, la constante de Boltzmann y el número de Avogadro; por lo tanto, la heterogeneidad de los sistemas depende de la energía de enlace de los sitios activos y la formación de interacciones laterales (Yang et al., 1998). Valores de n que tienden a 0

indican fisisorción mientras que valores cercanos a 1 indican quimisorción o adsorción coperativa. En el caso de los modelos de Redlich-Peterson y Sips cuando n tiende a 0 la ecuación toma la forma del modelo de Freundlich y cuando tiende a 1 la del modelo de Langmuir.

De acuerdo con los valores de n reportados en las Tablas 5-1 a 5-6 se consideran como posibles químisorciones o adsorciones cooperativas los procesos de adsorción de fenol llevados a cabo en los carbones activados CAR1073 y CAR1173, así como la adsorción de ácido salicílico en el carbón activado CAG. Los sistemas restantes se consideran fisisorciones o adsorciones en multicapa como se observa en las isotermas a baja concentración, las cuales presentan en su mayoría una forma escalonada. Para los sistemas que no ajustan al modelo de Freundlich, y basándose en los valores de n, la heterogeneidad es baja y tienden asemejarse al modelo de Langmuir. A su vez, los valores de la capacidad de adsorción disminuyen para los sistemas que tienden a ser homogéneos (Tabla 5-6). Por lo tanto, la adsorción de los compuestos fenólicos de uso farmacéutico estudiados en este trabajo se considera en su mayoría fisisorciones, que involucran cierto grado de heterogeneidad debido a que se presentan varios tipos de interacciones que favorecen el proceso de adsorción.

Las características texturales de los carbones activados influyen en la capacidad de adsorción de diferentes compuestos en solución acuosa ya que el adsorbato requiere que el adsorbente cumpla con ciertos requerimientos, por ejemplo, que el tamaño de poro tenga las dimensiones adecuadas para que él pueda acceder a los microporos y adsorberse allí. Las Figuras 5-6 y 5-7 muestran la relación entre la capacidad de adsorción de los compuestos de estudio y el área superficial o el volumen de microporo de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.

Figura 5-6: Relación entre la capacidad de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno y el área superficial de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.

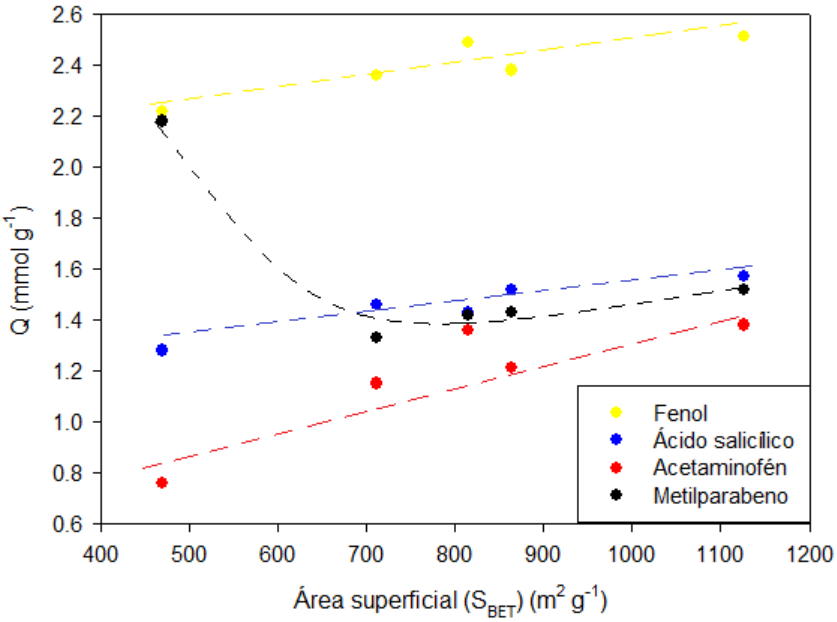
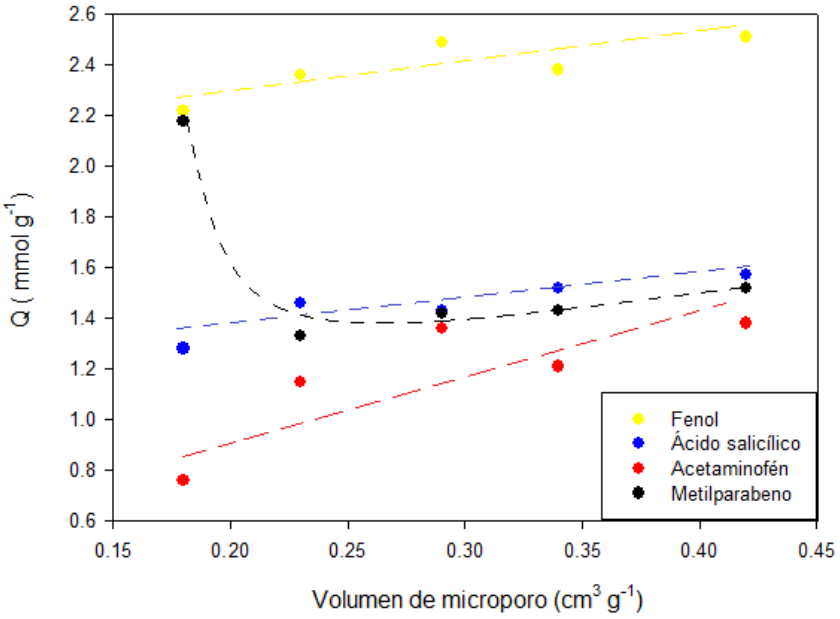


Figura 5-7: Relación entre la capacidad de adsorción de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno y el volumen de microporo de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.



En la Figura 5-6 y 5-7 se observa que la capacidad de adsorción aumenta proporcionalmente con el área superficial BET o el volumen de microporo. El metilparabeno presenta un comportamiento diferente, en este caso la capacidad de adsorción es mayor en el carbón activado CAO, adsorbente que presenta los menores valores de área superficial y volumen de microporo. Estas desviaciones al comportamiento general son atribuidas al efecto de la química superficial en la capacidad de adsorción.

La distribución de tamaños de poro (Figura 4-2) muestra una concentración de microporos en la región entre 10 y 14 Å y para el carbón activado CAR1073 la formación de mesoporos en el rango entre 25 y 50 Å, esto indica que los microporos presentes en los carbones activados tienen las dimensiones adecuadas para que no se presenten restricciones difusivas de los adsorbatos, ya que las dimensiones de estos oscilan entre los 5.76 y los 8.69 Å. La presencia de mesoporosidad en la muestra CAR1073 no influye en la capacidad de adsorción debido a que el volumen de este tipo de poros es bajo.

Pese a que la medida del radio de los microporos no representa una limitación en el proceso de adsorción, se evalúo el efecto del peso del sustituyente en la capacidad de adsorción de los adsorbatos en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. Con el objetivo de determinar si la influencia de este parámetro depende de la concentración de adsorbato en el sistema, se correlaciono la capacidad de adsorción en la región de baja concentración (0.06- 1.06 mmol L^{-1}) y el rango de concentraciones completo 0.06 – 10.6 mmol L^{-1}. La Figura 5-8 corresponde a la correlación para capacidades de adsorción en la región de bajas concentraciones y la Figura 5-9 para el rango completo.

Figura 5-8: Efecto del peso del sustituyente en la capacidad de adsorción de los adsorbatos en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 en el rango de concentraciones entre 0.06- 1.06 mmol L^{-1}.

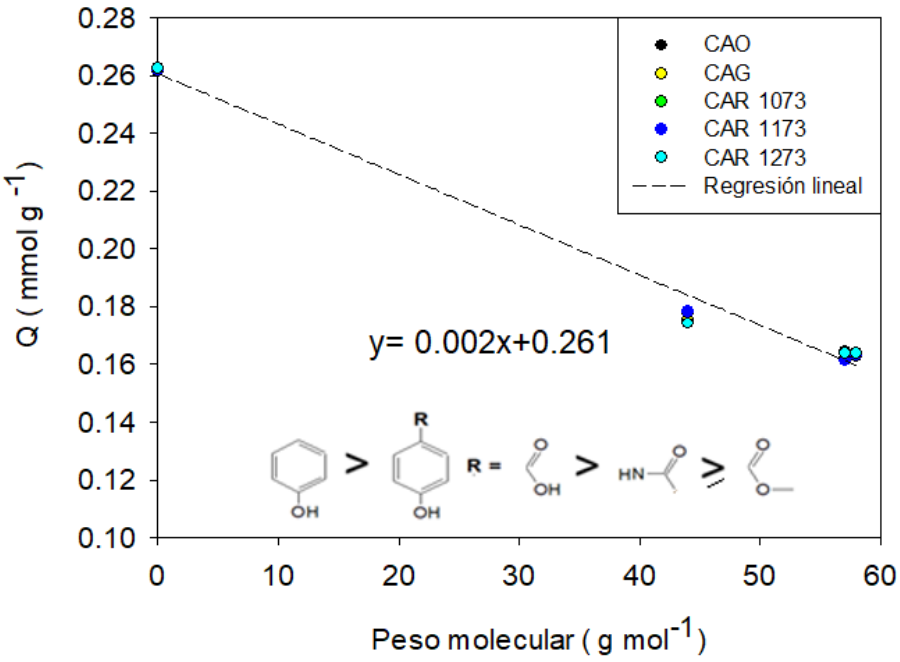
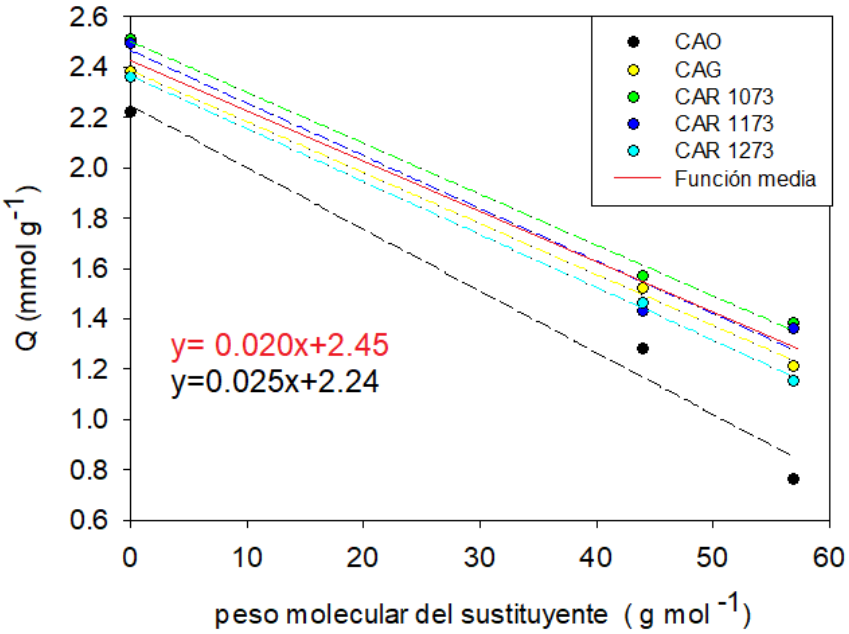


Figura 5-9: Efecto del peso del sustituyente en la capacidad de adsorción de los adsorbatos en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 en el rango de concentraciones entre 0.06- 10.6 mmol L^{-1}.



En las Figuras 5-8 y 5-9 se evidencia que el comportamiento entre la capacidad de adsorción y el peso del sustituyente es inversamente proporcional en todos los carbones activados. Para las correlaciones presentadas la pendiente representa la tasa de cambio en la capacidad de adsorción por cada gramo adicional proveniente del sustituyente en el anillo fenólico, el intercepto corresponde al aporte del anillo fenólico a la capacidad de adsorción.
La Figura 5-9 evidencia que para el rango completo de concentraciones el efecto del peso del sustituyente en la capacidad de adsorción no varía entre los carbones activados CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273; por lo tanto, puede trazarse una función lineal media que describa el comportamiento general en los cuatro carbones activados. El carbón activado CAO presenta una pendiente diferente a la de los otros carbones activados por lo que su comportamiento está descrito con una ecuación diferente. En la región de bajas concentraciones se observa que las capacidades de adsorción no difieren entre los carbones activados de estudio (Figura 5-8). La Tabla 5-7 muestra los resultados obtenidos para el efecto del peso del sustituyente en la capacidad de adsorción de los adsorbatos en los carbones activados de estudio.

Tabla 5-7 Efecto del peso del sustituyente en la capacidad de adsorción de los adsorbatos en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273

Rango de concentraciones	*Carbón activado*	*Tasa de cambio de Q (mmol g) g^{-1}*
0.06 – 1.06 mmol L^{-1}	Todos	-0.002
0.06 – 10.6 mmol L^{-1}	CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273	-0.020
	CAO	-0.025

En las Figuras 5-8 y 5-9 se puede observar que la capacidad de adsorción disminuye con el peso molecular del sustituyente ($Q_{Fen} > Q_{AcSc}$= ácido carboxílico > Q_{Ace}= amida $\geq Q_{Met}$= ester), y de acuerdo a los datos reportados en la Tabla 5-7 la variación en la capacidad de adsorción es de 0.02 mmol g^{-1} por cada gramo proveniente del sustituyente en el anillo fenólico, valor que no cambia en el rango de bajas concentraciones si se tiene en cuenta que el factor de dilución es 10; por lo tanto, se concluye que la capacidad de adsorción para los carbones activados CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 no se ve alterada por el aumento en la concentración de moléculas, lo que indica que en los poros no se presentan restricciones difusivas por aumento en el número de moléculas en el sistema. Por el contrario, en el carbón activado CAO se disminuye un 25% la capacidad de adsorción cuando la concentración de adsorbato aumenta, esto puede estar relacionado con la disminución del volumen de microporos, pero además con la presencia de grupos oxigenados en las entradas de este tipo de porosidad, lo cual genera impedimento estérico con los sustituyentes presentes en los adsorbatos.

La capacidad de adsorción de compuestos orgánicos en fase acuosa no solo depende de las características texturales, la química superficial es relevante debido a que los procesos de adsorción implican la formación de interacciones adsorbato-adsorbente y la ruptura de

interacciones adsorbente-solvente. El balance entre grupos ácidos y básicos en la superficie del carbón activado se relaciona con la afinidad del adsorbato o del solvente por la superficie, esto influye en la capacidad de adsorción, si se tiene en cuenta que el solvente puede estar retenido en la superficie y ocupar sitios activos que deberían estar disponibles para el adsorbato.

El proceso de adsorción de compuestos orgánicos desde fase acuosa puede involucrar dos fuerzas impulsoras: una derivada de la hidrofobicidad del soluto que induce la adsorción por baja afinidad adsorbato-solvente y la afinidad específica del adsorbato por la superficie, que contempla la adsorción por interacciones iónicas, por fuerzas de van der Waals y por reacciones químicas.
El tipo de adsorción que se produce en un sistema depende de las propiedades fisicoquímicas del adsorbato y del adsorbente (pH en el punto de carga cero, química superficial, pKa del adsorbato, etc.), debido a que factores como la carga eléctrica dependen de estas características. Un análisis adecuado del efecto de la química superficial debe realizarse en función del pH debido a que los grupos químicos presentes en los carbones activados y en los adsorbatos son ácidos o bases débiles que se ionizan en función del pKa. La tabla 5-8 indica los valores de pH inicial y de equilibrio de las soluciones de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico, metilparabeno, así como su porcentaje de ionización.

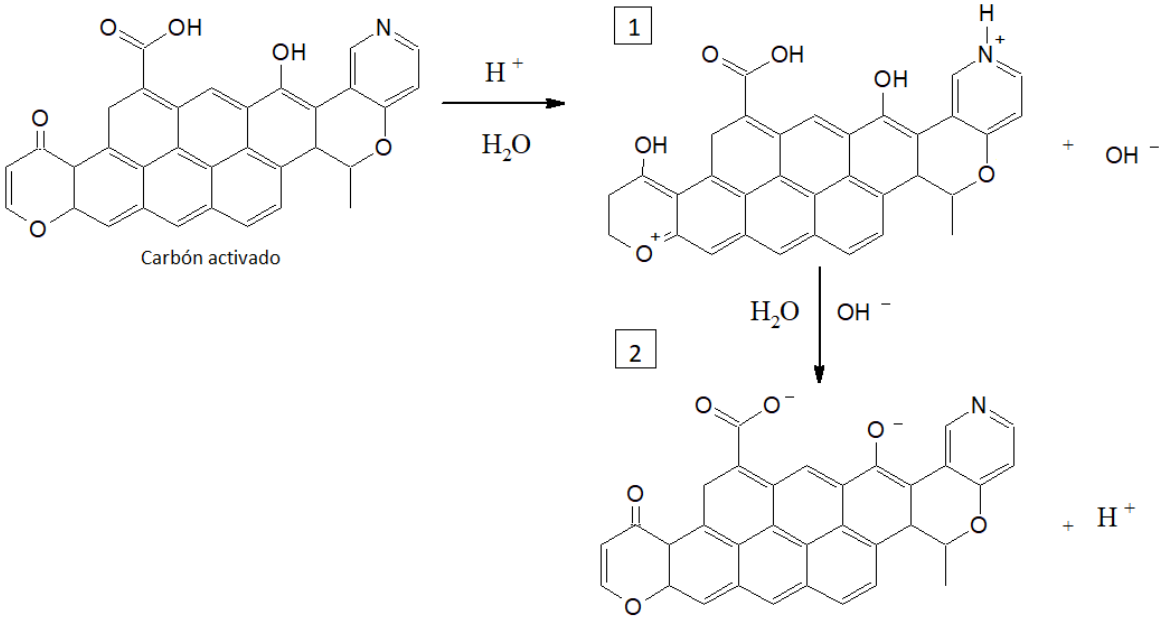
Tabla 5-8 Valores de pH inicial, de equilibrio y porcentaje de ionización de las soluciones de Fenol, Acetaminofén, Ácido salicílico y metilparabeno.

Solvente: Agua

Adsorbato	*Carbón Activado*	*$\bar{X}$ pH(in)*	*$\bar{X}$ pH (f)*	*%ion(in)*	*%ion(f)*
Fenol	CAO	7.05 ±0.14	3.33 ± 0.07	0.11	0.00
	CAG		7.74± 0.16		0.60
	CAR1073		7.26± 0.15		0.20
	CAR1173		7.70± 0.15		0.50
	CAR1273		8.04± 0.16		1.10
Ácido Salicílico	CAO	2.96 ±0.06	4.04± 0.08	50.0	92.3
	CAG		6.97± 0.14		100
	CAR1073		7.30± 0.15		100
	CAR1173		7.65± 0.15		100
	CAR1273		8.07± 0.15		100
Acetaminofén	CAO	7.04 ±0.14	6.10± 0.12	0.50	0.10
	CAG		7.84± 0.16		3.10
	CAR1073		8.00± 0.16		4.40
	CAR1173		8.20± 0.16		6.80
	CAR1273		8.00± 0.16		4.40
Metilparabeno	CAO	6.57 ±0.14	4.10± 0.08	2.29	0.00
	CAG		7.54± 0.15		18.0
	CAR1073		7.83± 0.16		29.9
	CAR1173		7.88± 0.16		32.4
	CAR1273		7.93± 0.16		34.9

De la Tabla 5-8 podemos indicar que antes de iniciar el proceso de adsorción, una alta proporción de ácido salicílico en la solución se encuentra ionizado (50%) en tanto que el fenol, acetaminofén y metilparabeno presentan menos del 3% de moléculas ionizadas. En el pH de equilibrio, el porcentaje de compuesto ionizado de todos los adsorbatos aumenta, pero solo en el metilparabeno y el ácido salicílico el porcentaje de compuesto ionizado es mayor al 20%. La carga superficial de los carbones activados depende del pH de la solución de análisis y del pH en el punto de carga cero, en el caso de las soluciones de acetaminofén y metilparabeno la carga superficial no cambia durante el proceso de adsorción, los carbones activados CAO y CAG poseen carga negativa mientras que los carbones CAR1073, CAR1173 y CAR1273 poseen carga positiva. En la solución de fenol, se tiene que la carga superficial de los carbones activados CAO y CAG es negativa y la de los carbones CAR1073, CAR1173 y CAR1273 es positiva, pero en el pH de equilibrio el carbón activado CAO cambia la carga superficial a positiva. En las soluciones de ácido salicílico todos los carbones activados tienen carga superficial positiva al iniciar el proceso de adsorción y posteriormente la carga superficial de los carbones activados CAO y CAG cambia a negativa. La Figura 5-10 es una representación gráfica del efecto del pH en la química superficial y carga del carbón activado.

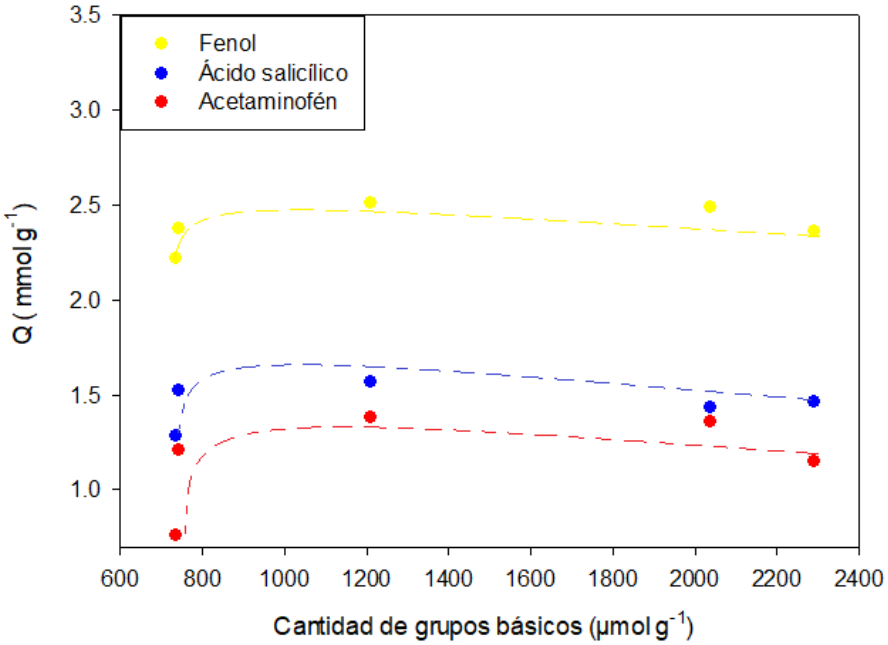
Figura 5-10: Representación gráfica de la superficie de un carbón activado bajo el efecto del pH. (1) pH ácido (2) pH básico.



Al analizar la correlación entre la cantidad adsorbida y los grupos funcionales presentes en los carbones activados se determinó que la cantidad adsorbida de fenol, ácido salicílico y acetaminofén aumenta de forma inversamente proporcional a la acidez total de los

carbones activados. En la Figura 5-11 se observa la relación entre la basicidad total y la cantidad adsorbida de fenol, ácido salicílico y acetaminofén.

Figura 5-11: Relación entre la capacidad de adsorción y la cantidad de grupos básicos en el proceso de adsorción de fenol, ácido salicílico y acetaminofén en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273



El comportamiento descrito en la Figura 5-11 puede explicarse a partir de la formación de interacciones ácido-base y la carga superficial del adsorbente; grupos superficiales como las aminas poseen un par de electrones libres no comprometidos en la aromaticidad de los anillos aromáticos de las capas grafénicas lo que le permite interactuar con ácidos de Lewis como el fenol que tiene la capacidad de aceptar un par de electrones. En el caso del carbón activado oxidado la cantidad adsorbida de compuesto baja debido a que este adsorbente en solución cede al medio iones H^+ que disminuyen el pH, lo que cambia la superficie del adsorbente (estructura 1 de la Figura 5-10); esto implica que al protonarse los grupos básicos, el par electrónico que estaba libre se enlaza al hidrógeno y por lo tanto disminuye la cantidad de grupos disponibles para interactuar con el adsorbato, así mismo la cantidad de iones H^+ en el medio interactúan con los electrones π de las capas grafénicas impidiendo la formación de interacciones adsorbato-adsorbente por electrones π. Por otro lado, si el pH del medio está por encima del pH en el punto de carga cero, entonces el adsorbente tendrá carga negativa asociada a la desprotonación de los grupos ácidos, esto implica mayor polaridad en la superficie, lo que favorece la interacción con el agua. Por lo tanto, a medida que los carbones activados ceden menos iones H^+ al medio se aumenta la capacidad de adsorción de los compuestos farmacéuticos hasta permanecer constante en los carbones activados reducidos, que tienen un mismo valor de acidez total.

Las Figuras 5-9 y 5-11 indican que la capacidad de adsorción es mayor para el fenol y desciende en función del peso molecular del sustituyente.

En el caso de la adsorción de Fenol en el carbón activado CAO, se observa una disminución en la capacidad de adsorción asociada a la protonación de los grupos básicos que impiden la formación de interacciones ácido- base, así mismo la formación de interacciones por electrones π puede verse afectada por la desactivación de los anillos aromáticos que conforman las capas grafénicas debido a que los electrones se encuentran desplazados hacia los átomos de oxígeno y por lo tanto no se encuentran disponibles para interactuar con el adsorbato. En Figura 5-2B se observa que a bajas concentraciones se requiere una mayor cantidad de adsorbato para desplazar las moléculas de solvente, la isoterma con forma de S (Giles et al. 1974) indica alta competencia del adsorbato y el solvente por el adsorbente, la afinidad por el carbón activado incrementa con la concentración de adsorbato, debido a la formación de clusters moleculares que inducen interacciones laterales como indica el modelo de Freundlich.

La capacidad de adsorción de Fenol en los carbones activados CAG y CAR1073 es igual, de acuerdo al pH de equilibrio los grupos básicos presentan en equilibrio la estructuras 1 y 2 de la Figura 5-10, por lo que la adsorción se favorece por la formación de interacciones ácido-base de Lewis e interacción por electrones π, se esperaría una mayor cantidad adsorbida para el carbón activado CAR1073 debido a que posee mayor volumen de microporosidad y área superficial aparente, pero al contener mayor cantidad de ácidos carboxílicos que el carbón CAG los efectos se compensan. Las Figuras 5-1 B y 5-3 B evidencian que a bajas concentraciones la adsorción de Fenol no se favorece, esto está relacionado con la cantidad de grupos fenol que posee este carbón activado. En el carbón activado CAR1073 que presenta una isoterma cóncava que indica baja afinidad adsorbato-adsorbente, parte de este comportamiento puede ser atribuido a la hidrofobicidad de los carbones activados reducidos; por lo tanto, las interacciones entre el fenol (hidrofílico) y la superficie carbonosa requieren la formación de interacciones dipolo-dipolo inducido para disminuir la hidrofobicidad del adsorbente.

La capacidad de adsorción disminuye en los carbones activados CAR1173 y CAR1273 debido al descenso en el área superficial, volumen de microporo e hidrofobicidad de la superficie.

A comparación del fenol, la cantidad adsorbida ácido salicílico no se ve drásticamente afectada por la cantidad de ácidos carboxílicos presentes en el carbón activado. Para los carbones activados CAO, CAG y CAR1173 la capacidad de adsorción varía entre 1.30 y 1.37 mmol g^{-1}, se observa que el menor valor corresponde a la adsorción en el carbón activado CAO, sin embargo comparado con la de los otros carbones activados no es tan baja, este comportamiento se atribuye a la formación de interacciones iónicas entre la carga negativa del adsorbato y la carga positiva presente en el nitrógeno protonado, en la Figura 5-2B se evidencia que la isoterma tiende a parecerse a una isoterma tipo Langmuir,

lo cual indica interacciones específicas adsorbato-adsorbente, en este caso con los grupos básicos del carbón activado. Adicionalmente, las interacciones por electrones π no pueden formarse debido a que el ácido salicílico presenta un anillo aromático desactivado al estar sustituido con un ácido carboxílico. Se observa en la Figura 5-11 que la adsorción aumenta

con la cantidad de grupos básicos; en el carbón activado CAG, la baja afinidad que se evidencia a bajas concentraciones (Figura 5-1B) se debe a la competencia del adsorbato con el solvente así como a efectos repulsivos entre las cargas negativas del adsorbato y el adsorbente, de forma semejante en el carbón activado CAR1173 (Figura 5-4B) a bajas concentraciones se presenta poca afinidad del ácido salicílico con el adsorbente, sin embargo al aumentar la concentración de adsorbato se genera el desplazamiento del solvente de la superficie del adsorbente y se lleva a cabo el proceso de adsorción.

A pesar de que el carbón activado CAR1273 presenta la mayor cantidad de grupos básicos, el descenso en las propiedades texturales genera una disminución de la capacidad de adsorción, para este caso se determinó con el modelo que la capacidad de adsorción es de 1.42 mmol g^{-1}, valor atípico que corresponde a un error en la estimación debido a que en el modelo de Freundlich la cantidad adsorbida crece exponencialmente con la concentración, sin embargo este modelo presenta un ajuste adecuado a los datos debido a la alta heterogeneidad del sistema asociado a efectos repulsivos adsorbato-adsorbente. La Figura 5-5B muestra que las interacciones adsorbato-adsorbente son específicas.

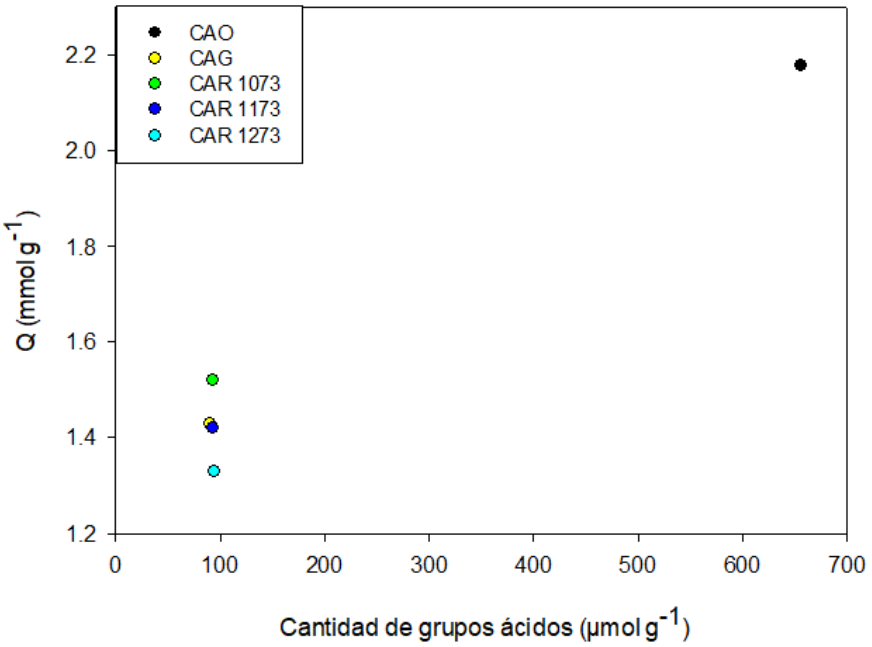
En el carbón activado CAR1073 la capacidad de adsorción está asociada a la interacción ácido-base entre grupos básicos y el adsorbato, así como al incremento de área superficial y volumen de microporo.

La capacidad de adsorción de acetaminofén sigue el comportamiento de los anteriores adsorbatos, hay una relación directamente proporcional entre la cantidad de grupos básicos y la cantidad adsorbida. Se mencionó anteriormente que la relación entre el peso de los sustituyentes y la capacidad de adsorción evidenciaba que los adsorbatos no presentan dificultad para adsorberse en los microporos; sin embargo, los datos de la tabla 5-6 permiten inferir que para moléculas con mayor tamaño molecular pueden existir problemas de difusión y por lo tanto la adsorción depende de la química superficial. En el caso de acetaminofén, se visualiza que la química superficial del carbón activado CAO desfavorece completamente el proceso, en parte debido a la carga negativa de los ácidos carboxílicos y al aumento en la polaridad de la superficie que favorece las interacciones con el solvente. De las Figuras 5-1 a 5-5 B se puede deducir que las isotermas a bajas concentraciones presentan esa forma de recta con pendiente infinita debido a la alta afinidad de la superficie por el adsorbato (CAR 1073< CAR1173<CAR1273), la cual aumenta con la cantidad de grupos básicos. La disminución en la capacidad de adsorción en el carbón activado CAR1273 se asocia al descenso de área superficial que impide una mejor organización de las moléculas que se adhieren a los grupos superficiales. Así mismo, para los carbones activados con menor capacidad de adsorción (CAO y CAR1273) las isotermas ajustan al modelo de Langmuir indicando interacciones específicas con los grupos básicos del carbón activado. Para los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 las isotermas se ajustaron a modelos que contemplan la heterogeneidad del sistema indicando no solo interacciones adsorbente-adsorbato sino posibles asociaciones adsorbato-adsorbato en la superficie que incrementan la adsorción.

El metilparabeno y el acetaminofén poseen pesos moleculares similares; por lo tanto, de manera semejante a este último adsorbato, la adsorción depende de las interacciones que se generan con los grupos superficiales. Sin embargo, contrario al fenol, ácido salicílico y acetaminofén, la capacidad de adsorción del metilparabeno aumenta con la cantidad de grupos oxigenados. Al analizar las diferentes correlaciones entre los grupos ácidos y la cantidad adsorbida se determina que existe una correlación directamente proporcional

entre la cantidad de ácidos carboxílicos y la cantidad adsorbida la cual se puede observar en la Figura 5-12.

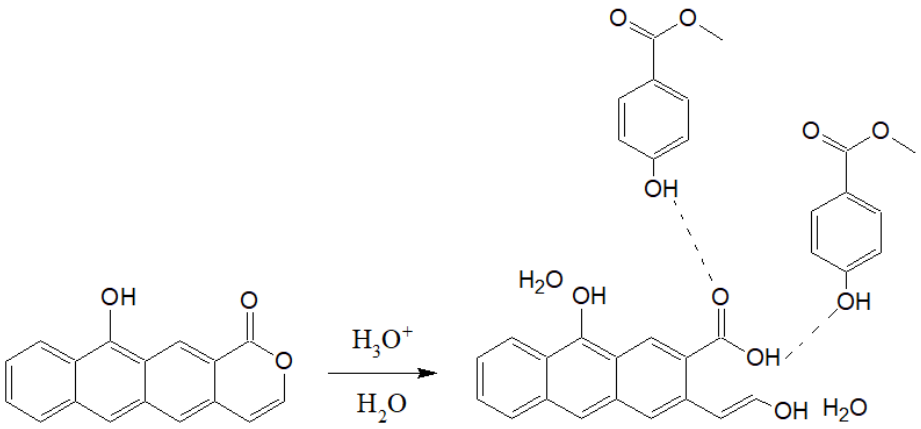
Figura 5-12: Relación entre la capacidad de adsorción y la cantidad de grupos ácidos en el proceso de adsorción de metilparabeno en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.



Este comportamiento se atribuye a la hidrólisis de los grupos lactona en medio ácido, los cuales forman un ácido carboxílico y un alcohol luego de la reacción, esto favorece la formación de una mayor cantidad de puentes de hidrogeno con el fenol del adsorbato, así mismo la formación de fenoles favorece que el solvente no compita por los sitios de adsorción creados ya que se están formando interacciones especificas ácido carboxílico

metilparabeno y solvente-fenol, lo anteriormente descrito puede visualizarse en la Figura 5-13. Este comportamiento se observa en la formación de isotermas semejantes rectas de pendiente infinita a bajas concentraciones (Figuras 5-1 a 5-5 B) que indican la formación de nuevos sitios de adsorción y alta afinidad adsorbato -adsorbente. A medida que el pH aumenta la hidrólisis de las lactonas disminuye y por lo tanto la capacidad de adsorción también. Por otro lado, el aumento de pH en el medio favorece la formación de la especie disociada en el metilparabeno generando repulsiones con los ácidos carboxílicos de la superficie. El descenso en la capacidad de adsorción del carbón activado CAG está asociada a la disminución de los grupos ácidos carboxílicos iniciales.

Figura 5-13: Efecto de la hidrólisis de los grupos Lactona en la adsorción de metilparabeno sobre carbón activado.



5.2 Análisis Termodinámico del proceso de adsorción de los compuestos farmacéuticos aromáticos sobre los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 en solución acuosa.

5.2.1 Entalpía de inmersión

En un sistema de adsorción que involucra un solvente, un adsorbato y un adsorbente, la entalpía de inmersión representa la energía intercambiada en la interacción del adsorbato y del solvente con la superficie del carbón activado. En la tabla 5.9 se puede observar los valores de entalpía de inmersión determinados para el contacto de las soluciones acuosas de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno con los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 a bajas y altas concentraciones.

Tabla 5-9 Valores de entalpía de inmersión determinados para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en solución acuosa con los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.

Carbón activado	***Adsorbato***	$\overline{X}$ ΔH_{inm} ***(J g^{-1})*** *0.07 – 0.66 mmol L^{-1}*	$\overline{X}$ ΔH_{inm} ***(J g^{-1})*** *1.32 - 10.2 mmol L^{-1}*
CAO	***Fenol***	-24.5 ± 1.23	-43.9 ± 0.87
CAG		-9.57 ± 0.48	-34.3 ± 0.69
CAR1073		-15.6 ± 0.78	-36.1 ± 0.72
CAR1173		-10.8 ± 0.54	-35.7 ± 0.71
CAR1273		-29.2 ± 1.46	-23.3 ± 0.47
CAO	***Ácido salicílico***	-27.4 ± 1.37	-35.1 ± 0.70
CAG		-11.3 ± 0.57	-38.7 ± 0.77
CAR1073		-31.6 ± 1.58	-36.4 ± 0.73
CAR1173		-11.7 ± 0.59	-37.1 ± 0.75
CAR1273		-21.5 ± 1.08	-29.6 ± 0.59
CAO	***Acetaminofén***	-33.0 ± 1.65	-56.0 ± 1.12
CAG		-9.83 ± 0.49	-31.9 ± 0.64
CAR1073		-39.0 ± 1.95	-39.6 ± 0.79
CAR1173		-9.42 ± 0.47	-34.6 ± 0.69
CAR1273		-23.4 ± 1.17	-24.3 ± 0.49
CAO	***Metilparabeno***	-18.3 ± 0.92	-43.5 ± 0.87
CAG		-11.9 ± 0.56	-51.0 ± 1.02
CAR1073		-41.2 ± 2.06	-42.7 ± 0.85
CAR1173		-11.6 ± 0.58	-37.1 ± 0.85
CAR1273		-26.5 ± 1.33	-25.2 ± 0.50

Los valores de la Tabla 5-9 indican que la entalpía de inmersión de fenol a bajas concentraciones es mayor para el carbón activado CAR1273 (aunque no corresponda a la mayor capacidad de adsorción); esto indica que, aunque esta superficie es hidrófoba pueden estarse presentando interacciones con el agua a través de la formación de interacciones hidrofóbicas, que están constituidas por la formación de clusters de moléculas de agua alrededor de la superficie carbonosa a través de puentes de hidrógeno entre ellas, estás interacciones de carácter fuerte impiden la interacción del adsorbato con el adsorbente incluso al aumentar la concentración. Este comportamiento se repite para todos los adsorbatos, se puede observar en la Tabla 5-9 que los valores de entalpía de inmersión para el carbón activado CAR1273 bajan con el aumento en la concentración de adsorbato indicando que el desplazamiento de solvente de la superficie requiere de una concentración muy alta de moléculas de adsorbato.

En el caso del carbón activado CAO se observa que a bajas concentraciones la entalpía de inmersión tiene valores altos debido a las interacciones del adsorbente con el solvente (los cuales son afines por tener alta polaridad). Los valores en la entalpía de inmersión aumentan con la concentración de adsorbato, indicando que al modificar la concentración de adsorbato se presenta un nuevo equilibrio en la cual se forman las interacciones adsorbato-adsorbente por principio de Le chatelier. Sin embargo, los valores de entalpía de inmersión están en su mayoría asociados a la interacción solvente-adsorbente, excepto en el metilparabeno donde se pueden asociar a interacciones adsorbato-adsorbente.

Los carbones activados CAG y CAR1173 a bajas concentraciones de adsorbato presentan bajos valores de entalpía de inmersión, asociado a la Figuras 5-1 a 5-5 B, se encuentra que las isotermas pueden ser clasificadas como S (clasificación de Giles), especialmente en el carbón activado CAG, debido a la competencia del solvente con el adsorbato por los sitios activos. El aumento en la concentración de adsorbato incrementa la entalpía de inmersión asociada a la formación de interacciones adsorbato-adsorbente.

En el carbón activado CAR1073 se presentan valores altos de entalpía de interacción a bajas concentraciones de adsorbato indicando alta afinidad del adsorbente con los adsorbatos y el solvente; sin embargo, al aumentar la concentración de adsortivo la entalpía de inmersión permanece casi constante indicando que el proceso no solo depende de la formación de interacciones adsorbato-adsorbente sino de aspectos estructurales en el adsorbente, ya que este en este carbón activado se alcanzan las mayores capacidades de adsorción sin que necesariamente el valor de la entalpía de inmersión aumente.

5.2.2 Entalpía de interacción.

La correlación entre la capacidad de adsorción y la formación de interacciones adsorbato-adsorbente es difícil de analizar con la entalpía de inmersión debido a que tanto el adsorbato como el solvente están interactuando con la superficie del carbón activado y se presenta un intercambio global de energía en el sistema. Sin embargo, determinando la entalpía de inmersión de cada carbón activado en el solvente es posible calcular la entalpía de interacción (adsorbato-adsorbente) a partir de la ley de Hess. La ecuación 5.1 es la expresión matemática que permite calcular la entalpía de interacción (ΔH_{int}).

$$\Delta H_{int} = \Delta Hinm_{adsorbato-adsorbente} - \Delta Hinm_{solvente-adsorbente} \qquad (5.1)$$

En la Tabla 5-10 se puede observar los valores de entalpía de interacción calculados para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno con los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 a bajas y altas concentraciones.

Tabla 5-10 Valores de entalpía de interacción determinados para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en solución acuosa con los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.

Carbón activado	*Adsorbato*	$\overline{X}$ ΔH_{int} ($J\ g^{-1}$) *0.07 – 0.66 mmol L^{-1}*	$\overline{X}$ ΔH_{int} ($J\ g^{-1}$) *1.32 - 10.2 mmol L^{-1}*
CAO	***Fenol***	42.1± 2.11	22.7 ± 0.45
CAG		40.1 ± 2.11	15.4 ± 0.31
CAR1073		11.8 ± 0.59	-8.68 ± 0.17
CAR1173		21.6 ± 1.08	-3.26 ± 0.07
CAR1273		2.31 ± 0.12	8.18 ± 0.16
CAO	***Ácido salicílico***	39.2 ± 1.96	31.5 ± 0.63
CAG		38.4 ± 1.92	11.0 ± 0.22
CAR1073		-4.26 ± 0.21	-9.08 ± 0.18
CAR1173		20.7 ± 1.04	-4.70 ± 0.09
CAR1273		10.0 ± 0.59	1.96 ± 0.04
CAO	***Acetaminofén***	33.6 ± 1.68	10.6 ± 0.20
CAG		39.9 ± 1.96	17.8 ± 0.36
CAR1073		-2.54 ± 0.12	-3.12 ± 0.06
CAR1173		23.0 ± 1.15	-2.20 ± 0.04
CAR1273		8.07 ± 0.40	7.25 ± 0.15
CAO	***Metilparabeno***	48.3 ± 2.42	23.1 ± 0.46
CAG		37.8 ± 1.89	-1.29 ± 0.03
CAR1073		-13.9 ± 0.70	-15.3 ± 0.33
CAR1173		20.8 ± 1.04	-4.74 ± 0.07
CAR1273		5.03 ± 0.35	6.27 ± 0.13

Se observa en los datos de la Tabla 5-10 que los valores de entalpía de interacción tienen valores positivos y negativos indicando si el proceso es endotérmico o exotérmico, en su mayoría la entalpía de interacción a bajas concentraciones es positiva indicando que los diferentes sistemas requieren energía para poder llevar a cabo el desplazamiento del solvente de la superficie del carbón activado teniendo en cuenta que se requiere energía para vencer las fuerzas de atracción solvente-carbón activado (interacciones hidrofóbicas). Los valores de entalpía de interacción negativos corresponden a las interacciones de los adsorbatos con el carbón activado CAR1073, esto indica la formación de interacciones adsorbato-adsorbente, a su vez esto indica que el solvente y el adsorbato poseen sitios de adsorción diferentes, puesto que a bajas y altas concentraciones de adsorbato la entalpía es negativa.

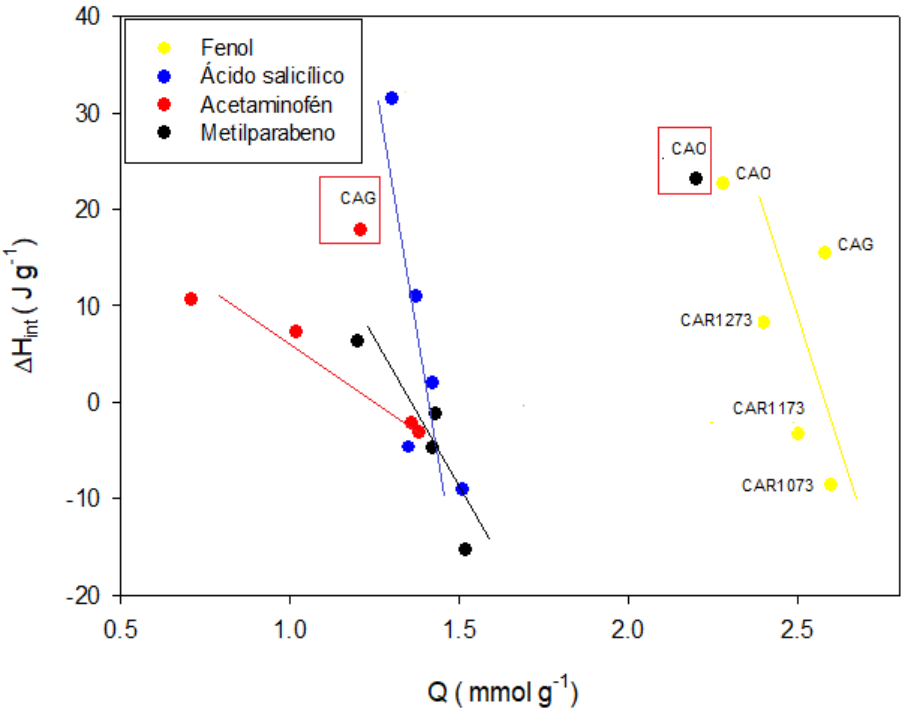
La entalpía se expresa como un cambio en función de los estados inicial y final del sistema; en el capítulo II se indicó que la adsorción es un proceso en el cual se forman interacciones

adsorbato-adsorbente para compensar la energía superficial del adsorbente; sin embargo, no necesariamente el estado final es menos energético que el inicial debido a que los adsorbatos pueden estarse uniendo a la superficie por baja afinidad con el solvente y no por afinidad con la superficie. Desde este punto de vista, un valor de entalpía de interacción positivo indica que las interacciones adsorbato-adsorbente presentan mayor energía y por lo tanto son más inestable que las interacciones del estado inicial, en el cual la superficie del carbón activado se encuentra interactuando con agua.

En la Tabla 5-10 se observa que la energía intercambiada en el sistema baja con el incremento en la concentración de adsorbato indicando que la interacción de los carbones activados con el agua no es estable, lo cual se espera teniendo en cuenta las características hidrofóbicas de este adsorbente. Al aumentar la concentración de adsorbato y desplazar las interacciones con el agua el sistema tiende a ser más estable, baja la entalpía de interacción.

La Figura 5-14 relaciona la cantidad adsorbida y la entalpía de inmersión de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 en las soluciones de los compuestos farmacéuticos de estudio, se observa que la cantidad adsorbida aumenta en forma inversamente proporcional a la entalpia de interacción, indicando que los sistemas que forman complejos adsorbato-adsorbente de menor energía, son más estables y por lo tanto permiten la formación de un mayor número de interacciones. Así mismo, se observa que la entalpía de interacción aumenta con la acidez total de los carbones activados (ΔH_{int} CAO> ΔH_{int} CAG> ΔH_{int} CAR1073> ΔH_{int} CAR1173> ΔH_{int} CAR1273), este comportamiento se observa para todos los adsorbatos.

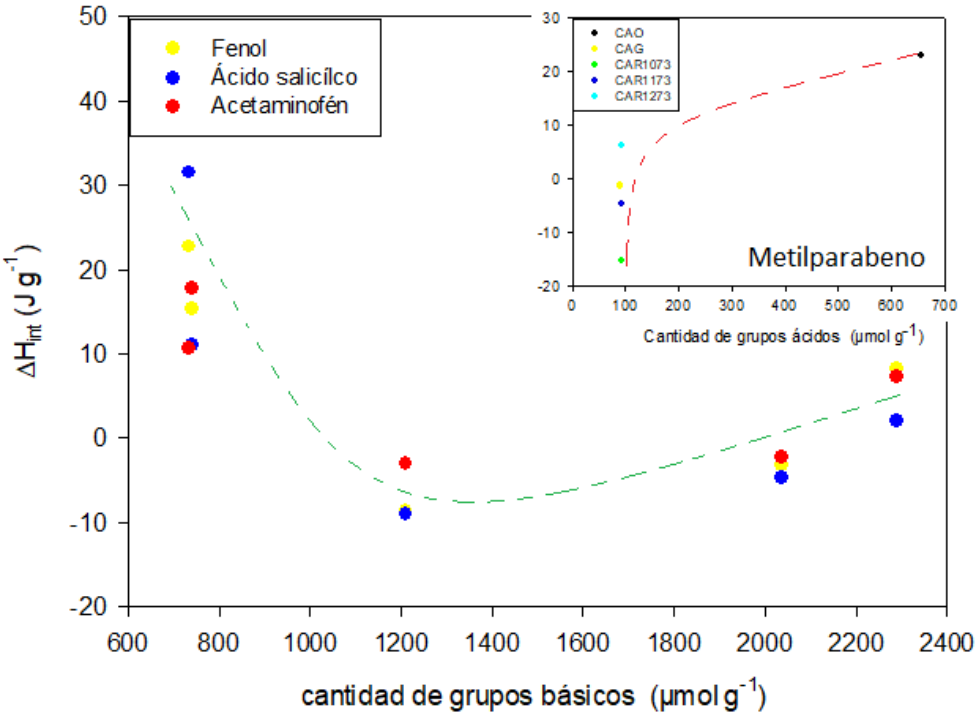
Figura 5-14: Relación entre la capacidad de adsorción y la entalpía de interacción en el proceso de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.



Por lo anterior, la Figura 5-14 indica que las entalpías de interacción positivas se asocian a fuertes interacciones adsorbato-solvente, que requieren energía para romperse y formar las interacciones con los adsorbatos; una tendencia atípica se observa para la adsorción de acetaminofén en el carbón activado CAG, donde la relación entre la entalpía de interacción y la cantidad adsorbida es alta, este comportamiento se atribuye al descenso en la cantidad de ácidos carboxílicos, que favorece el aumento en la capacidad de adsorbida, y a la elevada cantidad de grupos fenol que incrementa la afinidad del adsorbente por el agua, por lo que se genera una competencia con el adsorbato. Para la adsorción de metilparabeno en el carbón activado CAO la tendencia atípica se debe a que en este carbón activado se presenta la mayor capacidad de adsorción; sin embargo, la formación de las interacciones adsorbato-adsorbente requieren energía debido a la ruptura de los grupos lactona, y la formación de los ácidos carboxílicos, grupos con los cuales interactúa este adsorbato.

Para el acetaminofén y el metilparabeno, las interacciones con la superficie representan un gran componente de la capacidad de adsorción debido a que por su tamaño molecular pueden presentar impedimento estérico en las estructuras porosas más estrechas, esto conlleva a que cambios mínimos en la química superficial modifiquen el tipo de interacciones adsorbato-adsorbente y la capacidad de adsorción. En el caso del acetaminofén se observa que la entalpía de interacción con el carbón activado CAO es baja, esto puede deberse a que la interacción con la superficie adsorbente es casi nula por lo que las interacciones adsorbato-adsorbente pueden atribuirse a la formación de algunos puentes de hidrógeno, y, por lo tanto, el valor de entalpía de interacción es bajo. Así mismo, para este mismo adsorbato se encuentra que el comportamiento de la entalpía de interacción y la capacidad de adsorción se distorsiona para los carbones activados CAG y CAR 1272, esto se relaciona con la cantidad de grupos fenoles en estos carbones activados, los cuales desfavorecen la formación de interacciones adsorbato-adsorbente debido a la afinidad que presentan estos grupos por el agua.

Figura 5-15: Relación entre la basicidad total o la acidez total y la entalpía de interacción en el proceso de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.



La Figura 5-15 confirma los resultados obtenidos en la Figura 5-14, la entalpía de interacción para la adsorción de fenol, ácido salicílico y acetaminofén disminuye con el aumento de grupos básicos en el carbón activado. Se observa que los valores de entalpía de interacción de los adsorbatos en los carbones activados CAR1073 y CAR1173 es exotérmica indicando la formación de interacciones entre los grupos básicos con los adsorbatos; en el carbón CAR1273 se observa que para la adsorción de ácido salicílico la entalpía es exotérmica indicando la formación de una mayor cantidad de interacciones ácido- base debido a que esta molécula es más ácida que el acetaminofén y el fenol. El aumento en la cantidad de grupos ácidos aumenta la entalpía de interacción debido a la ruptura de interacciones adsorbente-solvente; excepto en la adsorción de metilparabeno, donde la entalpía de interacción es positiva debido a la ruptura de los grupos lactona superficiales; por lo tanto, la entalpía de interacción disminuye con la cantidad de grupos ácidos en el adsorbente.

Utilizando la ley Hess es posible determinar la contribución de cada sustituyente a la energía intercambiada en las interacciones adsorbato-adsorbente. Este cálculo se realiza restando a la entalpía de interacción de cada adsorbato, la entalpía de interacción del fenol, que es el núcleo estructural en común. La Tabla 5-11 contiene los resultados obtenidos.

Tabla 5-11 Entalpía de interacción asociada al sustituyente del anillo aromático del ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en la interacción adsorbato-adsorbente con los carbones activados de estudio.

		ΔH_{int} (J g^{-1})				
Adsorbato	***Sustituyente***	***CAO***	***CAG***	***CAR1073***	***CAR1173***	***CAR1273***
Ácido salicílico	**Ácido carboxílico**	8.8	-4.4	-0.4	-1.44	-6.22
Acetaminofén	**Amida**	-12.1	2.4	5.56	1.06	-0.93
Metilparabeno	**Ester**	0.4	-16.7	-6.62	-1.48	-1.91

De acuerdo con los resultados, el sustituyente ácido carboxílico involucra procesos exotérmicos en la mayoría de los carbones activados, en el caso de los carbones reducidos se explica por la formación de interacciones ácido-base, en el carbón activado al pH inicial (2.96) la superficie tiene carga positiva mientras y el adsorbato se encuentra un 50% ionizado, por lo tanto, se forman interacciones iónicas. Para el carbón activado CAO se observa que la entalpía es positiva indicando que la formación de interacciones entre el grupo carboxilo y la superficie carbonosa requiere energía, lo cual se atribuye a posibles impedimentos estéricos con los grupos oxigenados presentes en este carbón activado.

Debido al impedimento estérico del grupo amida se asume que los valores exotérmicos de las interacciones con los carbones CAO y CAR1273 están relacionados con interacciones solo con grupos superficiales externos y por esto la baja capacidad de adsorción en estos dos carbones activados. Las interacciones adsorbato-adsorbente que implican la participación del grupo amida con los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 implican el suministro de energía debido a la ruptura de enlaces, posiblemente las interacciones de los grupos amida es con los ácidos carboxílicos superficiales dado que presentan la misma tendencia.

La adsorción de metilparabeno sobre carbón activado implica la formación de interacciones adsorbato-adsorbente de carácter exotérmico en todos los carbones activados, de acuerdo

con la tendencia de los datos es posible que el grupo ester esté interactuando con los grupos fenol superficiales dado que siguen el mismo comportamiento. El valor positivo de la entalpía de interacción entre el grupo ester y los grupos químicos superficiales indica la ruptura de enlaces o impedimento estérico, lo cual es posible debido a que este adsorbato

interactúa con los grupos ácidos carboxílicos presentes en el carbón activado CAO y ambos grupos son voluminosos.

5.2.3 Espontaneidad del proceso de adsorción: Energía de Gibbs y entropía.

Se indico en el capítulo II que un proceso se lleva a cabo de manera espontánea, de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, cuando el sistema alcanza un estado de equilibrio energético ($\Delta G \leqq 0$) y un cambio de entropía mayor a cero ($\Delta S \geq 0$).

Tabla 5-12 Cambio en la energía de Gibbs para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en solución acuosa con los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.

Carbón activado	*Adsorbato*	$\overline{X}$ ***ΔG*** ***(kJ mol^{-1})*** *0.07 – 0.66 mmol L^{-1}*	$\overline{X}$ ***ΔG*** ***(kJ mol^{-1})*** *1.32 - 10.2 mmol L^{-1}*
CAO	***Fenol***	-8.47 ± 0.42	-12.0 ± 0.6
CAG		-8.67 ± 0.43	-7.52 ± 0.38
CAR1073		-8.54 ± 0.43	-8.28 ± 0.42
CAR1173		-8.74 ± 0.44	-8.10 ± 0.41
CAR1273		-8.85 ± 0.44	-8.04 ± 0.41
CAO	***Ácido salicílico***	-8.54 ± 0.43	-5.38 ± 0.27
CAG		-6.93 ± 0.35	-4.42 ± 022
CAR1073		-8.67 ± 0.43	-5.79 ± 0.29
CAR1173		-6.72 ± 0.34	-3.96 ± 0.20
CAR1273		-8.39 ± 0.42	-4.61 ± 0.23
CAO	***Acetaminofén***	-8.70 ± 0.44	-4.92 ± 0.25
CAG		-8.10 ± 0.41	-6.65 ± 0.33
CAR1073		-9.53 ± 0.48	-8.14 ± 0.41
CAR1173		-9.81 ± 0.49	-7.66 ± 038
CAR1273		-9.30 ± 0.47	-6.73 ± 0.34
CAO	***Metilparabeno***	-11.7 ± 0.59	-6.79 ± 0.35
CAG		-9.60 ± 0.48	-8.53 ± 0.45
CAR1073		-12.1 ± 0.61	-9.88 ± 0.52
CAR1173		-9.74 ± 0.49	-8.47 ± 0.43
CAR1273		-12.0 ± 0.6	-8.42 ± 0.41

Tabla 5-13 Valores del cambio en la entropía para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en solución acuosa con los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.

Carbón activado	*Adsorbato*	$\overline{X}$ ***ΔS*** ***(J mol^{-1}K^{-1})*** *0.07 – 0.66 mmol L^{-1}*	$\overline{X}$ ***ΔS*** ***(J mol^{-1}K^{-1})*** *1.32 - 10.2 mmol L^{-1}*
CAO	***Fenol***	28.1± 1.44	39.5± 1.98
CAG		29.3± 1.51	24.5± 1.23
CAR1073		28.6± 1.40	27.0± 1.35
CAR1173		29.8± 1.51	27.5± 1.35
CAR1273		28.8± 1.52	27.4± 1.35
CAO	***Ácido salicílico***	28.2± 1.51	17.2± 0.86
CAG		23.3± 1.21	13.8± 0.69
CAR1073		28.5± 1.50	18.5± 0.93
CAR1173		22.9± 1.10	13.4± 0.67
CAR1273		28.6± 1.43	15.7± 0.79
CAO	***Acetaminofén***	28.6± 1.43	14.9± 0.75
CAG		27.3± 1.37	21.6± 1.08
CAR1073		31.2± 1.56	26.4± 1.32
CAR1173		33.5± 1.68	26.0± 1.32
CAR1273		22.6± 1.13	22.9± 1.25
CAO	***Metilparabeno***	39.2± 1.96	21.7± 1.19
CAG		32.4± 1.62	27.4± 1.35
CAR1073		40.0± 2.00	32.3± 1.62
CAR1173		32.8± 1.91	27.6± 1.35
CAR1273		40.2± 2.00	27.9± 1.36

En la Tabla 5-12 se puede observar que lo valores del cambio en la energía de Gibbs disminuyen con el incremento en la concentración de adsorbato, esto indica que el proceso de adsorción se favorece a medida que se desplazan las interacciones adsorbente-solvente debido a la naturaleza hidrofóbica de los carbones activados; por esta misma razón en el carbón activado CAO se presenta un aumento en el cambio en la energía de Gibbs durante la adsorción de Fenol, pues este adsorbato presenta alta solubilidad en agua y este carbón activado es el menos hidrofóbico, por lo cual se presenta alta competencia por los sitios de adsorción entre el adsorbato y el solvente.

La adsorción de compuestos fenólicos de uso farmacéutico sobre carbones activados también puede ser clasificada como fisisorción con energías que varían entre los -3.96 y -12.0 kJ mol^{-1}, valores que en magnitud son comparables con los reportados por Rincón-Silva et al. (2016).

De acuerdo con la definición de entropía (S) descrita por Boltzmann (ec, 5.2 y 5.3) esta propiedad termodinámica es una función probabilista entre los microestados posibles (N) y la constante de Boltzmann (K_B), por lo tanto, un mayor número de especies en la solución capaces de interactuar con el carbón activado se asocia a una mayor cantidad de distribuciones energéticas o microestados del sistema (Tan et al., 2018).

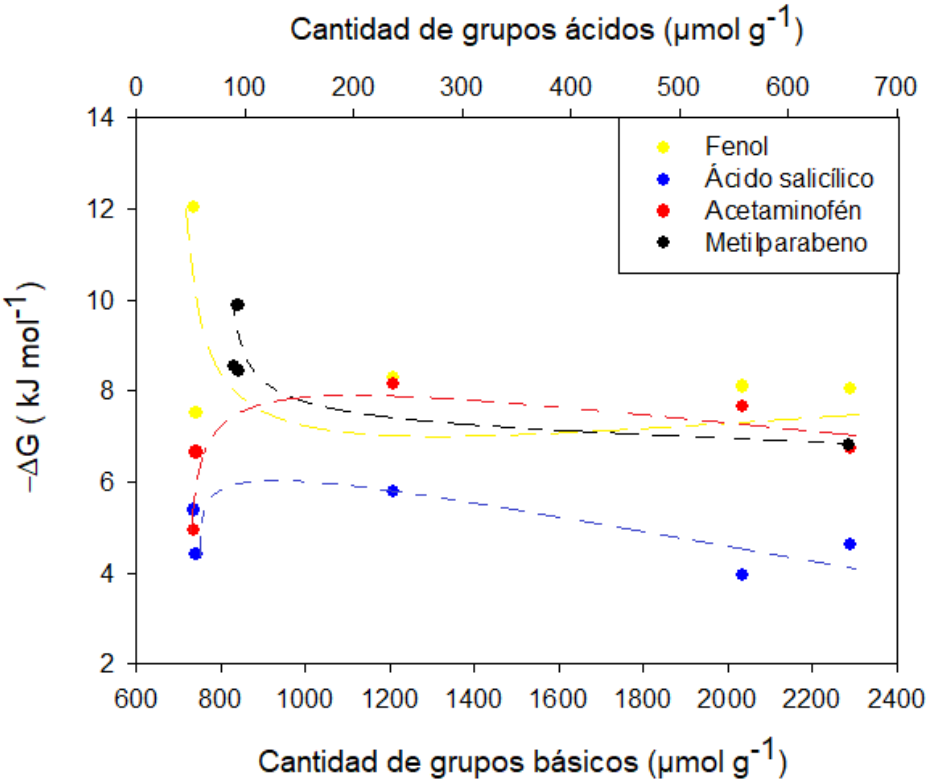
$$S = K_B N \qquad (5.2)$$

$$Pr = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! n_n!} \qquad (5.3)$$

La Tabla 5-13 muestra los valores del cambio en la entropía para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273. Se observa que para la mayoría de los sistemas el cambio en esta función termodinámica disminuye al aumentar la concentración de adsorbato, este comportamiento se debe a que a bajas concentraciones de adsorbato los sistemas son más entrópicos, pues la superficie del carbón activado esta interactuando con dos especies (agua y adsorbato), y a medida que aumentan las moléculas de adsorbato en el sistema se ocupan los sitios de adsorción, la entropía baja. Así mismo, en el estado inicial las soluciones tienen mayor entropía debido a que se presentan interacciones adsorbato-adsorbato, solvente-solvente y adsorbato-solvente, durante la adsorción el adsorbato se une al carbón activado por lo que el número de interacciones baja disminuyendo el número de microestados.

En función de la química superficial de los carbones activados, las Figuras 5-16 y 5-17 relacionan el cambio en la energía de Gibbs y el cambio en la entropía con la cantidad de grupos básicos (fenol, ácido salicílico y acetaminofén) y la cantidad de grupos ácidos (metilparabeno) presentes en los adsorbentes, dada la correlación existente entre los grupos funcionales superficiales y la capacidad de adsorción.

Figura 5-16: Relación entre la basicidad total o la acidez total y el cambio en la energía de Gibbs en el proceso de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.

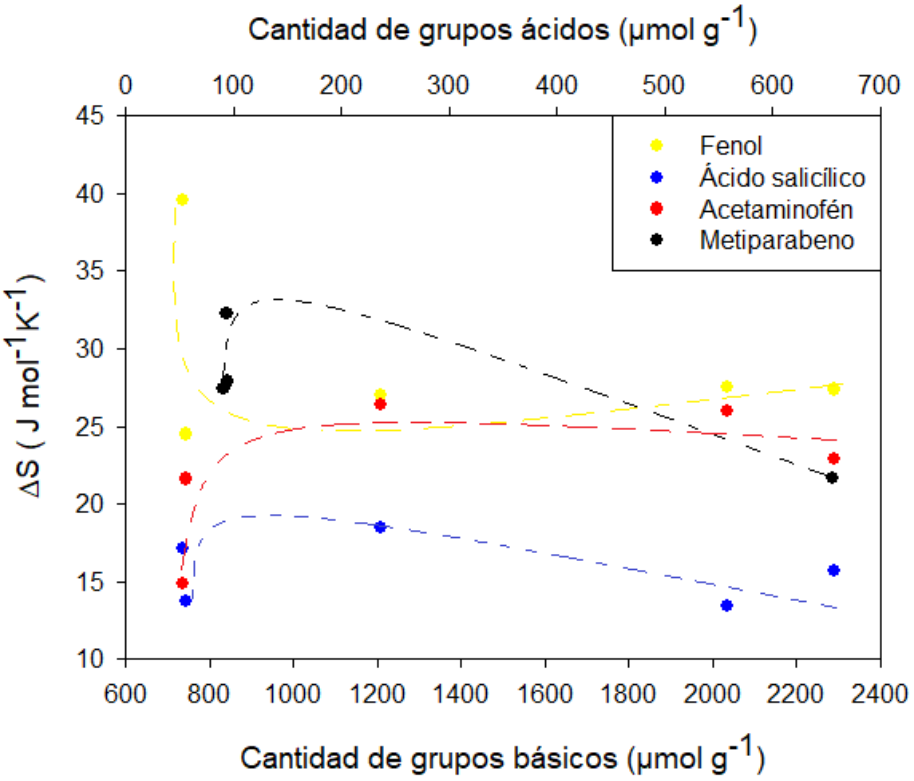


A lo largo del capítulo se ha mencionado que el fenol, ácido salicílico y acetaminofén presentan una correlación directa entre la capacidad de adsorción y la cantidad de grupos básicos presentes en el carbón activado, de acuerdo con la Figura 5-16 el cambio en la energía de Gibbs con respecto a la basicidad de los adsorbentes disminuye en la adsorción de fenol y aumenta para el ácido salicílico y el acetaminofén, este comportamiento se atribuye al efecto de las interacciones por electrones π, que en el caso del fenol (anillo activado) favorecen la adsorción al reforzar las interacciones ácido-base entre grupos arilamonio y otros grupos básicos capaces de aceptar un protón proveniente del grupo hidroxilo del fenol, así mismo al ser una molécula pequeña la ubicación espacial del anillo aromático sobre la superficie del carbón activado es más sencilla, por esta razón en el caso del acetaminofén sube el cambio en la energía de Gibbs, ya que el sustituyente amida puede generar impedimento estérico e impedir la ubicación de un mayor número de moléculas en la superficie del adsorbente. En el caso del ácido salicílico, la formación de interacciones por electrones π es menor dado que el anillo aromático del adsorbato se encuentra desactivado, por lo tanto el cambio en la energía de Gibbs es bajo, sin embargo al aumentar la cantidad de electrones π disponibles en los carbones activados es posible

que se generen momentos dipolares inducidos en la molécula de ácido salicílico y que esta interactúe con la superficie adsorbente generándose incrementos en la energía de Gibbs dado al solapamiento de cargas negativas entre moléculas de adsorbato.

Para el metilparabeno, el cambio en la energía de Gibbs del proceso disminuye con el incremento de grupos ácidos debido a la formación de interacciones adsorbato-adsorbente como se mencionó en el apartado 5.1.

Figura 5-17: Relación entre la basicidad total o la acidez total y el cambio en la energía de Gibbs en el proceso de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273.



En la Figura 5-17 se observa que el cambio en la entropía para la adsorción de acetaminofén, ácido salicílico y metilparabeno aumenta con la cantidad de grupos básicos y ácidos según corresponda. Acorde a lo mencionado en la discusión del cambio en la energía de Gibbs se atribuye este comportamiento al aumento en la energía rotacional asociada al número de conformaciones que deben buscar las moléculas para acomodarse en la estructura carbonosa debido al impedimento estérico causado por los sustituyentes

Kowalczy et al. (2018) indican que la adsorción de fenol se realiza superficialmente sobre el carbón activado ubicándose de forma paralela a las capas grafénicas, por lo cual es posible la formación de multicapas. Acorde con la Figura 5-17 el descenso en la entropía puede estar asociado al ordenamiento del sistema debido a la interacción adsorbato-adsorbente como se mencionó para el cambio de energía de Gibbs.

5.2.4 Efecto de la temperatura en el proceso de adsorción.

Se determinó el efecto de la temperatura en el proceso de adsorción a partir de la determinación de las funciones termodinámicas para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno sobre los carbones activados de estudio. En la Tabla 5-14 se reportan los datos obtenidos para el cambio en la energía de Gibbs, entalpía y entropía a 278, 283 y 293 K calculados con la ecuación de van't Hoff, cuya expresión matemática se enuncia a continuación.

$$Ln\ K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \qquad (5.2)$$

Dos Reis et al. (2017) indican que la adsorción de fenol en carbones activados presenta un descenso en la capacidad de adsorción con el incremento en la temperatura. De acuerdo con los datos de la Tabla 5-14 la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en carbones activados con diferente química superficial se desfavorece por la disminución de la temperatura en el rango entre 278 y 293 K, esto se observa en los valores positivos del cambio en las funciones termodinámicas entalpía y energía de Gibbs, así como los valores negativos del cambio de entropía. En función de las interacciones que se presentan con la superficie del carbón activado, se puede indicar que el descenso en la temperatura favorece la adsorción de fenol en los carbones activados CAO y CAR1273, y la de acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados reducidos, esto se atribuye al descenso en la solubilidad de los compuestos asociada con la temperatura, a la disminución de la energía cinética que puede favorecer la formación de interacciones adsorbato-adsorbente y al incremento de las fuerzas cohesivas en las moléculas de agua que favorecen las interacciones solvente-solvente evitando la competición de esta molécula por los sitios activos en el carbón activado, esto conlleva a un descenso en la entropía de adsorción en estos carbones activados. Para la adsorción de ácido salicílico se encuentra que la correlación entre las funciones termodinámicas determinadas a diferente temperatura y la química superficial de los carbones activados permanece constante, lo que indica que el proceso de adsorción presenta una relación directa con los cambios de pH más que con la temperatura.

Tabla 5-14 Parámetros termodinámicos determinados para la para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en solución acuosa con los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 a 278, 283 y 293 K.

Muestra	***ΔH***[6] *(kJ mol $^{-1}$)*	***ΔS***[7] *(J mol $^{-1}$ K^{-1})*	***ΔG***[8] *(kJ mol $^{-1}$) T=278 K*	***ΔG***[9] *(kJ mol $^{-1}$) T=283 K*	***ΔG***[10] *(kJ mol $^{-1}$) T=293 K*
CAO-FEN	-5.02	22.7	-11.3	-11.5	-11.6
CAG-FEN	0.41	-8.09	2.65	2.69	2.77
CAR1073-FEN	2.84	-20.0	8.4	8.5	8.7
CAR1173-FEN	3.63	-21.8	9.69	9.8	10
CAR1273-FEN	-0.21	-5.86	1.42	1.45	1.51
CAO- AcSc	1.11	-7.92	3.32	3.36	3.43
CAG- AcSc	1.13	-5.45	2.65	2.68	2.73
CAR1073- AcSc	-0.62	-0.91	-0.37	-0.37	-0.36
CAR1173- AcSc	2.77	-9.52	5.41	5.46	5.55
CAR1273- AcSc	-1.67	5.22	-3.12	-3.15	-3.2
CAO- ACE	34.8	-127	74.2	74.8	76.1
CAG- ACE	18.3	-62.6	35.7	36.1	36.7
CAR1073- ACE	11.5	-39.5	22.5	22.7	23.1
CAR1173- ACE	20.3	-71.3	40.1	40.5	41.2
CAR1273- ACE	23.2	-78.6	45.1	45.5	46.3
CAO-MET	4.93	-15.7	9.29	9.37	9.52
CAG-MET	31.6	-112	62.6	63.2	64.3
CAR1073-MET	12.3	-48.1	25.6	25.9	26.4
CAR1173-MET	12.1	-44.9	24.6	24.8	25.3
CAR1273-MET	-0.35	0.78	-0.58	0.57	-0.57

[6] La desviación estándar se encuentra entre 0.02 y 1.75 *kJ mol $^{-1}$*
[7] La desviación estándar se encuentra entre 0.04 y 6.35 *J mol $^{-1}$ K^{-1}*
[8] La desviación estándar se encuentra entre 0.02 y 3.75 *kJ mol $^{-1}$*
[9] La desviación estándar se encuentra entre 0.02 y 3.74 *kJ mol $^{-1}$*
[10] La desviación estándar se encuentra entre 0.03 y 3.76 *kJ mol $^{-1}$*

5.3 Adsorción de Triclosán sobre carbones activados: Efecto de un tercer componente en las interacciones adsorbato-adsorbente.

El triclosán (TRC) hace parte de formulaciones de tipo cosmético o productos de aseo y cuidado personal, que por lo general también contienen alcoholes como el etanol para mejorar su solubilidad en vehículos acuosos. Debido a la baja solubilidad de este compuesto en agua (2.35 mmol L^{-1}) en este trabajo se utiliza un solvente binario agua-etanol (EtOH) al 16%P/P de la misma manera como lo reporta Sharipova et al., (2017) para la adsorción de triclosán en diatomeas. Para evitar que la evaporación del etanol contenido en el medio induzca la sedimentación del triclosán se determina la cantidad adsorbida de compuesto en los carbones activados una vez finalizados los ensayos calorimétricos. La Figura 5-18 muestra las isotermas de adsorción de triclosán en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 a 293 K.

De acuerdo con los resultados, se observa que la adsorción no se favorece en los carbones activados reducidos a 1173 K y 1273 K. Las isotermas tipo C (clasificación de Giles) son un indicativo de la afinidad adsorbente-solvente que impide la formación de interacciones adsorbato-adsorbente, razón por la cual ningún modelo de adsorción describe satisfactoriamente el comportamiento experimental. Así mismo, se encontró que en concentraciones superiores a 0.24 mmol L^{-1} la concentración en equilibrio de triclosán disminuía notoriamente sin que cambiara la tendencia de la isoterma, razón por la cual se asume que la adsorción selectiva del etanol induce la sedimentación del triclosán al prevalecer las fuerzas de cohesión entre las moléculas dada su baja solubilidad en agua.

En los carbones activados CAO, CAG y CAR 1073 el proceso de adsorción de triclosán también se afecta, aunque en menor grado, por la presencia de etanol en la solución, por lo que el modelo de adsorción de mayor ajuste a los datos experimentales es el modelo de Sips, indicativo de un proceso con energías de adsorción heterogéneas y en donde el solvente compite por los sitios activos con el adsorbato. Se observa en la Figura 5-18 que se requieren concentraciones de triclosán mayores a 0.17 mmol L^{-1} para empezar el desplazamiento de moléculas de solvente adheridas a la superficie, por lo que al inicio del proceso las isotermas presentan una fase inductiva, posteriormente con la formación de las interacciones adsorbato-adsorbente se van llenando los sitios activos hasta formar la meseta que se encuentra en las concentraciones entre 0.24 y 0.34 mmol L^{-1}.

En la Tabla 5-15 se reportan los parámetros del modelo de Sips para la adsorción de Triclosán en los carbones activados CAO, CAG y CAR1073.

Figura 5-18: Isotermas de adsorción de triclosán en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 a 293 K.

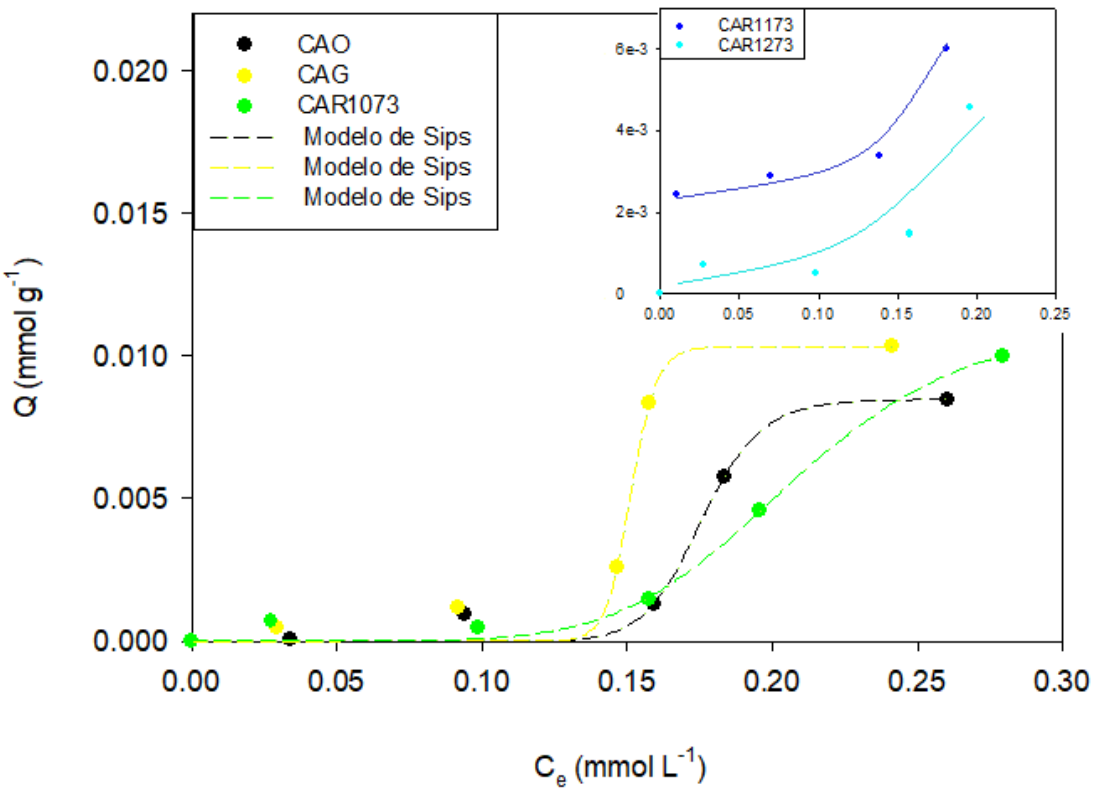


Tabla 5-15 Parámetros del modelo de Sips para la adsorción de triclosán en los carbones activados CAO, CAG y CAR1073.

	Q_m (mmol g^{-1}) $X10^{-3}$	K_S (L $mmol^{-1})^n$	n	R^2
CAO	8,50	5.71	0.06	0.99
CAG	10.3	6.66	0.03	0.98
CAR1073	11.4	4.76	0.15	0.99

En la Tabla 5-15 se observa que la cantidad máxima adsorbida de triclosán aumenta proporcionalmente con la cantidad de grupos básicos presentes en la superficie del carbón activado. De acuerdo con el modelo de Sips los valores de n (cercanos a cero) indican que los procesos son de carácter heterogéneo, comportamiento que se asocia a la formación de diversos tipos de interacciones entre el carbón activado y las moléculas de agua, etanol y triclosán.

Para los otros compuestos aromáticos analizados en este estudio se tienen capacidades de adsorción alrededor de los 1.5 mmoles g^{-1} para un rango de concentraciones semejante, el descenso en la cantidad adsorbida se atribuye a dos factores: a las propiedades fisicoquímicas del adsorbato y al tipo de interacciones que se forman en el sistema. En el primer caso, las dimensiones moleculares de este adsorbato impiden la correcta difusión del compuesto a lo largo de la estructura carbonosa, por lo que las interacciones

principalmente se forman en la superficie del adsorbente. Sin embargo, esta molécula esta sustituida por tres átomos de cloro lo que hace que los anillos aromáticos estén desactivados y sean poco reactivos, esto conlleva a que las interacciones adsorbato-adsorbente sean muy débiles, y ante la presencia de un tercer componente en el sistema con mayor afinidad por el adsorbente, se desfavorezca la adsorción. El análisis de las interacciones involucradas en el sistema se realiza a partir de las entalpías de inmersión en agua y etanol para determinar la afinidad de la superficie por estas moléculas, posteriormente se evalúa la afinidad de la superficie por el solvente binario, finalmente se determinan las entalpías de interacción del triclosán a partir de la entalpía de inmersión del carbón activado en las soluciones hidroalcohólicas del compuesto. A continuación, las Tablas 5-16 y 5-17 muestran los resultados de las entalpías de inmersión e interacción de los carbones activados en etanol.

Tabla 5-16 Entalpía de inmersión de los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 en etanol absoluto.

Carbón activado	***CAO***	***CAG***	***CAR1073***	***CAR1173***	***CAR1273***
ΔH_{inm} EtOH (J g^{-1})	-27.03± 0.54	-40.0 ±0.8	-60.7± 1.21	-55.9±1.11	-50.9 ±1.02

Tabla 5-17 Entalpía de interacción entre el etanol y los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 obtenida para el solvente binario (16% p/p EtOH).

Carbón activado	***CAO***	***CAG***	***CAR1073***	***CAR1173***	***CAR1273***
ΔH_{int} EtOH (J g^{-1})	42.1±0.80	1.43± 0.03	-45.9±0.92	-31.7±0.63	-25.9 ±0.52

En la Tabla 5-16 se observa que las moléculas de etanol presentan mayor cantidad de interacciones con los carbones activados reducidos, esto se puede asociar a que en estos carbones activados regiones carbonosas internas quedan expuestas debido al tratamiento térmico, lo que favorece la formación de interacciones con la región apolar de las moléculas de etanol. Gao et al. (2017) indican que la adsorción de etanol en carbones activados se favorece frente al agua debido a que el etanol se adsorbe en los poros y reduce el espacio para alojar moléculas de agua en la estructura porosa y a la formación de una nueva interfase en la cual las moléculas de etanol se orientan con el grupo etilo hacia la región carbonosa y el hidroxilo hacia la región acuosa, esto permite que se formen hasta cuatro puentes de hidrógeno con las moléculas de agua por cada molécula de etanol adsorbido. Los datos de la Tabla 5-17 indican que las interacciones etanol-carbón activado son endotérmicas en los carbones activados con mayor cantidad de grupos oxigenados lo que se asocia al desplazamiento de moléculas de agua de la superficie por parte de las moléculas de etanol, en los carbones activados reducidos las entalpías son exotérmicas

indicando la formación de interacciones dispersivas. La reducción de los valores en la entalpía de interacción en los carbones CAR1173 y CAR1273 se atribuye al descenso en los valores de área superficial y volumen de poro.

En la Tabla 5-18 se pueden observar los valores de entalpía de interacción de los carbones activados con la molécula de triclosán, se observa que para los carbones activados CAR1173 y CAR1273 los valores son endotérmicos indicando que la adsorción de triclosán requiere energía debido a que el triclosán debe romper las interacciones adsorbente-etanol para llegar a los sitios activos. Sin embargo, esta tendencia no cambia al aumentar la concentración de adsorbato en el sistema, por lo que se concluye que estos carbones activados presentan alta afinidad por el etanol y se requiere mayor número de moléculas de triclosán y energía para romper estas interacciones.

Tabla 5-18 Entalpía de interacción entre el triclosán y los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 obtenida para el solvente binario (16% p/p EtOH).

Carbón activado	***CAO***	***CAG***	***CAR1073***	***CAR1173***	***CAR1273***
ΔH_{int} TRC 0.033 mmol L^{-1} (J g^{-1})	6.18± 0.12	-7.45± 0.15	-9.62± 0.19	6.36±0.13	2.37±0.05
ΔH_{int} TRC 0.330 mmol L^{-1} (J g^{-1})	-2.63± 0.05	7.44± 0.15	-6.60± 0.13	7.98± 0.16	6.19± 0.12

Se observa en la Tabla 5-18 que en los carbones activados CAO, CAG y CAR1073 a bajas concentraciones de triclosán la entalpía de interacción disminuye con el aumento de los grupos básicos superficiales, lo cual puede estar relacionado con el hecho de que las regiones hidrofóbicas del adsorbente están interactuando con el etanol y los grupos oxigenados con el agua; por lo tanto, los grupos básicos quedan disponibles para interactuar con el triclosán. El incremento en la concentración de adsortivo conlleva a un aumento en las interacciones triclosán- carbón activado en los carbones activados CAO y CAR1073 esto se asocia al desplazamiento de otras interacciones por principio de Le Châtelier; las diferencias en los valores de las entalpías de interacción del triclosán con los carbones activados se asocia a la formación de la interfase etanol-agua-carbón activado, en el caso del carbón activado oxidado la polaridad superficial asociada a los grupos oxigenados induce la formación de interacciones con las moléculas de agua al ser más polares que las de etanol; por lo tanto, y de acuerdo a lo observado con los otros solutos estudiados, estás interacciones pueden ser desplazadas parcialmente por las adsorbato-adsorbente al incrementar la concentración de moléculas de adsortivo. En el carbón activado CAR1073 se favorece la adsorción de etanol; sin embargo, al tener mayor área superficial y volumen de poro se conservan espacios que puede utilizar el triclosán para unirse a la superficie, además los grupos básicos se encuentran disponibles para formar interacciones con grupos donores de protones como el hidroxilo presente en la molécula. Las propiedades fisicoquímicas intermedias del carbón activado CAG inducen que la interfase etanol-agua-carbón activado sea más estable que la formada en el carbón activado CAO, lo que hace que romper estas interacciones requiera más energía, así mismo, la cantidad de grupos básicos presentes en este carbón activado se saturan a bajas

concentraciones de triclosán por lo que a altas concentraciones las interacciones adsorbato-adsorbente se desfavorecen.

A continuación, en la Tabla 5-19 se presentan los datos del cambio en la energía de Gibbs para la adsorción triclosán en los carbones activados CAO, CAG y CAR1073.

Tabla 5-19 Cambio en la energía de Gibbs de adsorción de triclosán en los carbones activados CAO, CAG y CAR1073.

Carbón activado	***CAO***	***CAG***	***CAR1073***
ΔG (kJ mol^{-1})	-13.9	-16.2	-11.6

Los valores de energía de Gibbs calculados a partir de la constante de equilibrio Ks, muestran que los procesos de adsorción son de carácter exergónico, lo cual indica que la formación del complejo adsorbato-adsorbente es estable debido a la hidrofobicidad del soluto, que induce al triclosán a adherirse a la superficie carbonosa en lugar de permanecer en la solución rodeado de solvente. De manera semejante a la entalpía de interacción, se evidencia que el sistema con menor estabilidad es el correspondiente al del carbón activado CAG debido a la formación de la interfase que genera que las interacciones del triclosán no sean directas con la superficie carbonosa sino con el complejo carbón activado-etanol-agua.

6. Capítulo 6. Análisis de Resultados. Efecto de las variables operativas pH y fuerza iónica en la capacidad de adsorción de los compuestos farmacéuticos aromáticos y las interacciones adsorbato-adsorbente.

La adsorción de ácidos o bases débiles sobre carbones activados se ve afectada por factores como el pH y la fuerza iónica debido a que el pKa cambia en función de estos parámetros. Otros factores como la carga superficial del carbón activado dependen del pH, por lo cual se espera que la cantidad adsorbida de los compuestos aromáticos varié en función del tipo de interacciones que se formen entre el adsorbato y el adsorbente.

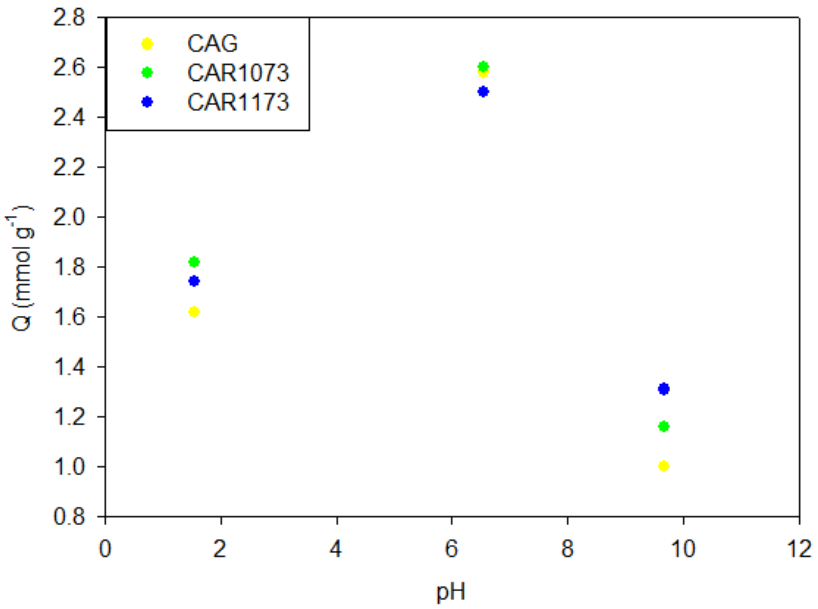
En este capítulo se analiza el efecto de las variables operativas pH y fuerza iónica en la capacidad de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno sobre los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173, en los que se alcanzaron las mayores capacidades de adsorción para los procesos llevados a cabo en soluciones acuosas. Así mismo, a partir del cálculo de las funciones termodinámicas (ΔH_{inm} y ΔHi_{nt}) se analizarán los efectos energéticos derivados de las interacciones adsorbato-adsorbente.

6.1 Efecto del pH

6.1.1 Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG CAR1073 y CAR1173.

Las Figuras 6-1 a 6-4 muestran las capacidades de adsorción calculadas a partir de las isotermas de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 usando como solventes HCl $1x10^{-2}$ M y NaOH $1x10^{-3}$ M, en función del pH promedio de cada medio.

Figura 6-1 Efecto del pH en la cantidad adsorbida de fenol en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 a pH 1.54, 6.55 y 9.68.



En la Figura 6-1 se presenta el efecto del pH en la capacidad de adsorción de fenol en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173, se observa que a pH 6.55 (donde el solvente es agua) se obtiene la capacidad de adsorción más alta ($\bar{X}$Q=2.5 mmol g^{-1}), seguida de las capacidades de adsorción alcanzadas a pH 1.54 (Q=1.60- 1.81 mmol g^{-1}) y pH 9.68 (Q= 0.94-1.30 mmol g^{-1}). Este comportamiento se atribuye a la presencia de iones H^+ y OH^- que modifican las interacciones adsorbato-adsorbente y solvente-adsorbente, en el caso de los iones H^+, estos pueden interactuar con los electrones π disminuyendo su disponibilidad para interactuar con los electrones π del anillo fenólico de los adsorbatos. Los iones OH^- modifican la carga del adsorbato y del adsorbente generando fuerzas de repulsión en el sistema, lo cual disminuye la capacidad de adsorción de los compuestos farmacéuticos.

Figura 6-2 Efecto del pH en la cantidad adsorbida de ácido salicílico en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 a pH 1.54, 6.55 y 9.68.

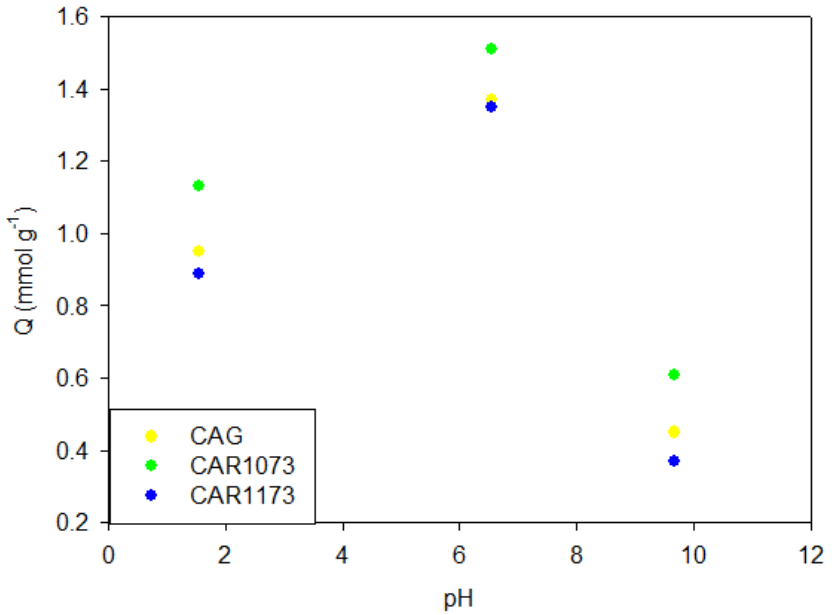


Figura 6-3 Efecto del pH en la cantidad adsorbida de acetaminofén en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 a pH 1.54, 6.55 y 9.68.

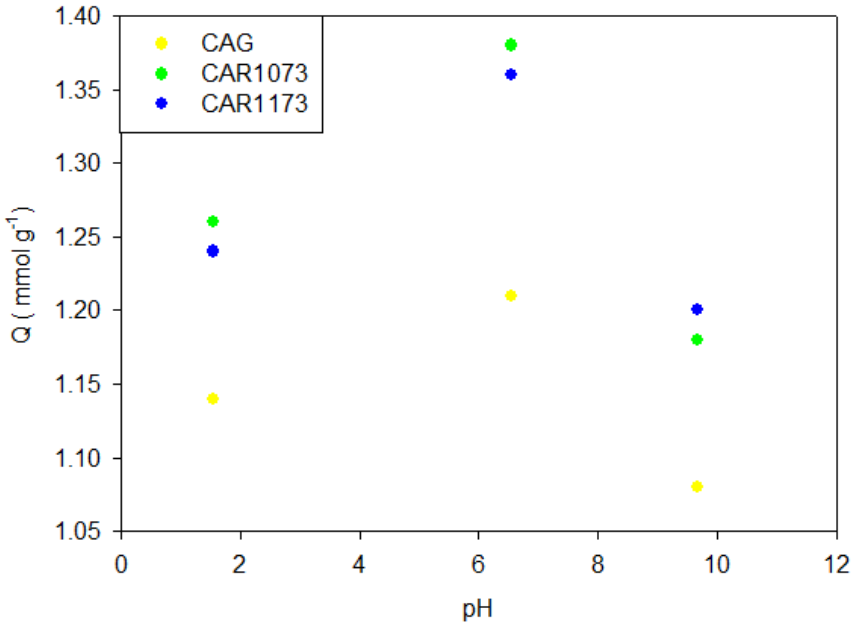
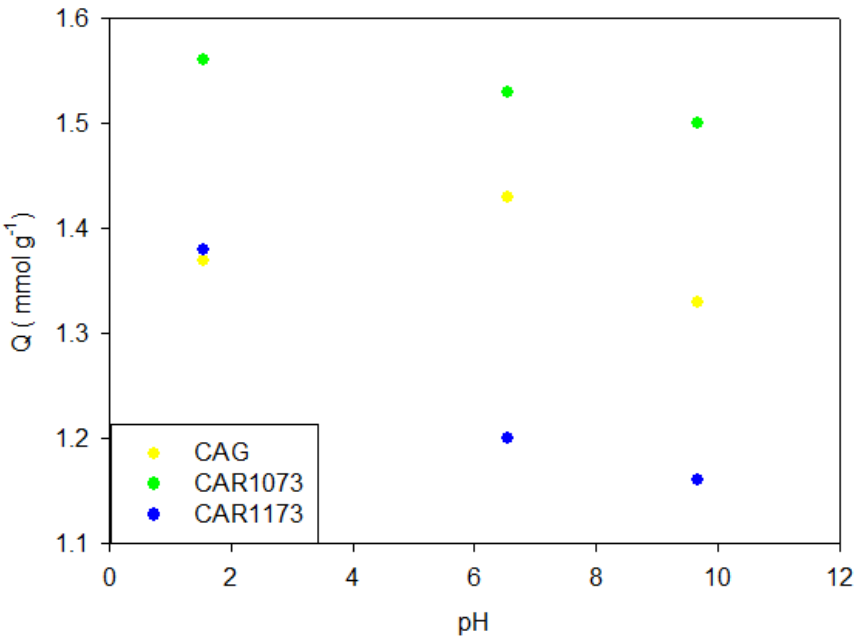


Figura 6-4 Efecto del pH en la cantidad adsorbida de metilparabeno en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 a pH 1.54, 6.55 y 9.68.



El comportamiento descrito para la Figura 6-1 se repite para los sistemas de adsorción de ácido salicílico y acetaminofén en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 (Figuras 6-2 y 6-3), se observa que para el ácido salicílico y el acetaminofén las capacidades de adsorción disminuyen. En el caso del metilparabeno (Figura 6-4), el pH modifica la capacidad de adsorción de manera diferente a los otros compuestos, como se indicó en la Figura 5-12 la capacidad de adsorción de este adsorbato aumenta con la cantidad de grupos ácidos presentes en la superficie del carbón activado, en la Figura 6-4 se observa que en los carbones activados CAR1073 y CAR1173 la capacidad de adsorción aumenta a pH 1.54 alcanzándose capacidades de adsorción entre 1.56-1.38 mmol g^{-1}, al aumentar el pH a 6.55 la capacidad de adsorción varía entre 1.20-1.53 mmol g^{-1}, mientras que a pH 9.68 los valores se encuentran entre 1.16-1.50 mmol g^{-1}. La adsorción en el carbón activado CAG presenta el comportamiento descrito para los procesos llevados a cabo con fenol, ácido salicílico y acetaminofén, este comportamiento se atribuye al efecto de las propiedades fisicoquímicas del adsorbente en la capacidad de adsorción.

El efecto de las características fisicoquímicas de los carbones activados en la capacidad de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno se muestra a continuación. Sin embargo, las correlaciones entre la cantidad adsorbida de cada compuesto analizado y las características texturales o químicas del carbón activado dependen de la cantidad de compuesto ionizado y la carga eléctrica del adsorbente, por lo que la Tabla presenta la cantidad de compuesto ionizado en los sistemas al pH inicial y de equilibrio cuando el medio es ácido y básico.

Tabla 6-1 Porcentaje de ionización inicial y de equilibrio del fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno a pH 2 (valores color negro) y 11 (valores color rojo).

Adsorbato	*Carbón Activado*	*pH inicial*	*% ionización*	*pH final*	*% ionización*	*pH final*	*% ionización*
Fenol	CAG			1.54± 0.39	0.00	7.78± 1.94	0.60
	CAR1073	1.93± 0.20 10.7± 0.33	0.00 83.7	1.53± 0.39	0.00	10.3± 2.58	67.1
	CAR1173			1.53± 0.39	0.00	7.57±1.19	0.40
Ácido salicílico	CAG			1.24± 0.31	1.80	7.55 ± 1.89	100
	CAR1073	1.33± 0.2 7.92± 0.20	2.24 100	1.25± 0.31	1.90	9.12± 2.28	100
	CAR1173			1.23± 0.31	1.80	8.02± 2.00	100
Acetaminofén	CAG			1.33± 0.33	0.00	7.54± 1.89	1.60
	CAR1073	1.32± 0.33 10.3± 0.26	0.00 90.1	1.38± 0.35	0.00	9.75± 2.44	72.0
	CAR1173			1.32± 0.33	0.00	7.26± 1.82	0.80
Metilparabeno	CAG			1.20± 0.30	0.00	7.68± 1.92	23.2
	CAR1073	1.56± 0.39 9.80± 0.25	0.00 97.5	1.11± 0.28	0.00	10.0± 2.50	98.4
	CAR1173			1.24± 0.31	0.00	7.95± 1.99	36.0

De acuerdo con los valores presentados en la Tabla 6-1, a pH ácido todos los compuestos se encuentran en su forma no ionizada; así mismo, los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 presentan carga positiva. Tambien se observa que a pH básico los compuestos se encuentran en su forma ionizada en más del 80%; sin embargo, los equilibrios ácido - base entre el carbón activado y la solución disminuyen el pH de equilibrio, lo cual incrementa el porcentaje de moléculas en su forma no ionizada, excepto para las

adsorciones llevadas a cabo en el carbón activado CAR1073 donde el pH varía muy poco, por lo cual se mantiene un alto porcentaje de moléculas ionizadas.

Las Figuras 6-5 a 6-8 muestran el efecto de las propiedades fisicoquímicas del carbón activado en la cantidad adsorbida de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno cuando se modifica el pH de la solución. Las cantidades adsorbidas corresponden a las capacidades máximas de adsorción determinadas con los modelos de Sips y Lagmuir, y a las cantidades adsorbidas teóricas calculas reemplazando los parámetros del modelo de Freundlich en la respectiva ecuación.

Figura 6-5 Relación entre la cantidad adsorbida de fenol, acetaminofén y metilparabeno con la cantidad de grupos ácidos presentes en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 a pH ácido.

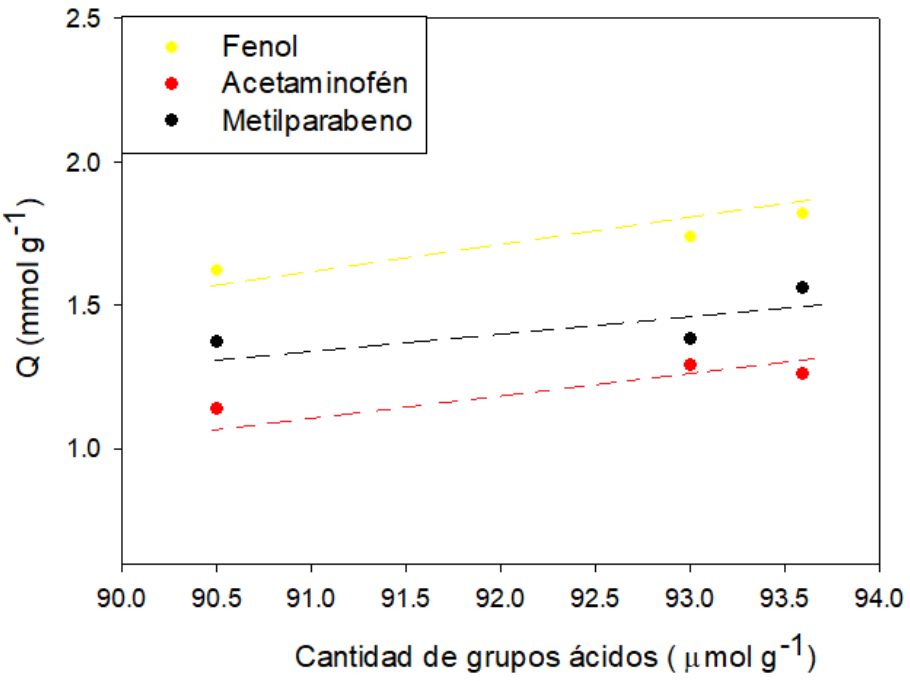
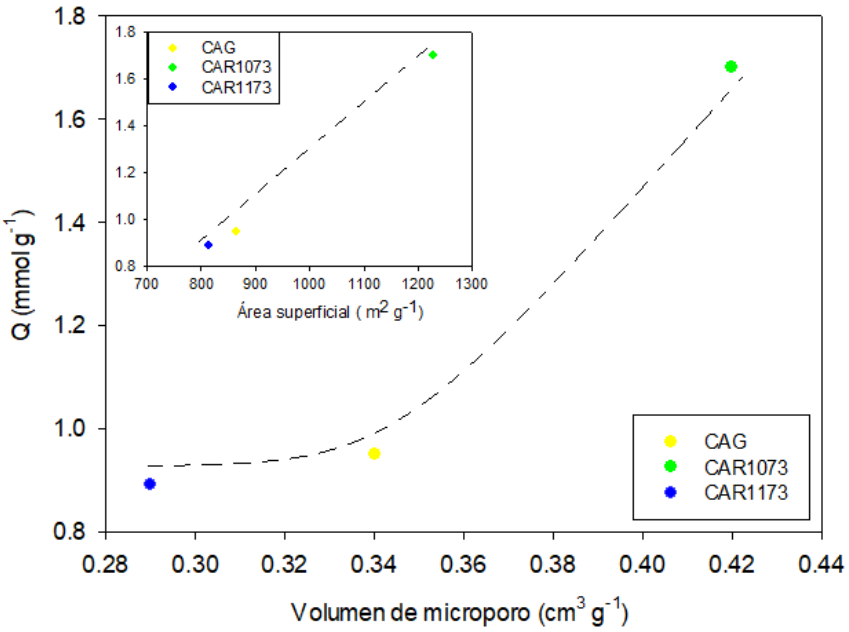


Figura 6-6 Relación entre la cantidad adsorbida de ácido salicílico y las propiedades texturales en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 a pH ácido.

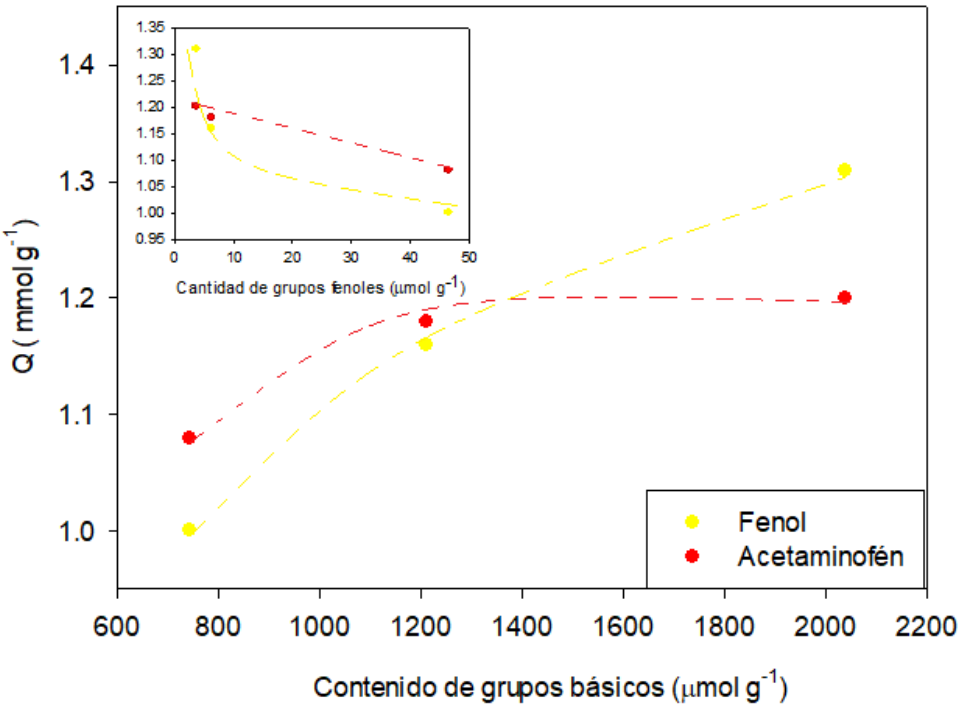


Se observa en la Figura 6-5 que existe una correlación directamente proporcional entre la cantidad adsorbida y la cantidad de grupos ácidos presentes en los carbones activados, se propone que la interacción adsorbato-adsorbente se realiza con los ácidos carboxílicos, debido a la alta afinidad de grupos como los fenoles por el solvente y al resultado de la hidrólisis ácida o básica de las lactonas, que genera un incremento en la cantidad de ácidos carboxílicos en la superficie del carbón activado.

La adsorción de ácido salicílico en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 no presenta correlación entre la cantidad adsorbida y los ácidos carboxílicos presentes en el adsorbente, este comportamiento se atribuye a la imposibilidad del ácido salicílico de formar puentes de Hidrógeno con los grupos superficiales del carbón activado debido a que esta molécula presenta un puente de Hidrógeno intramolecular (Nordström et al, 2006). Por lo anterior, la Figura 6-6 muestra la relación entre la cantidad adsorbida y las características texturales de los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173. Se observa que la cantidad de ácido salicílico adsorbido incrementa con el área superficial y volumen de microporo.

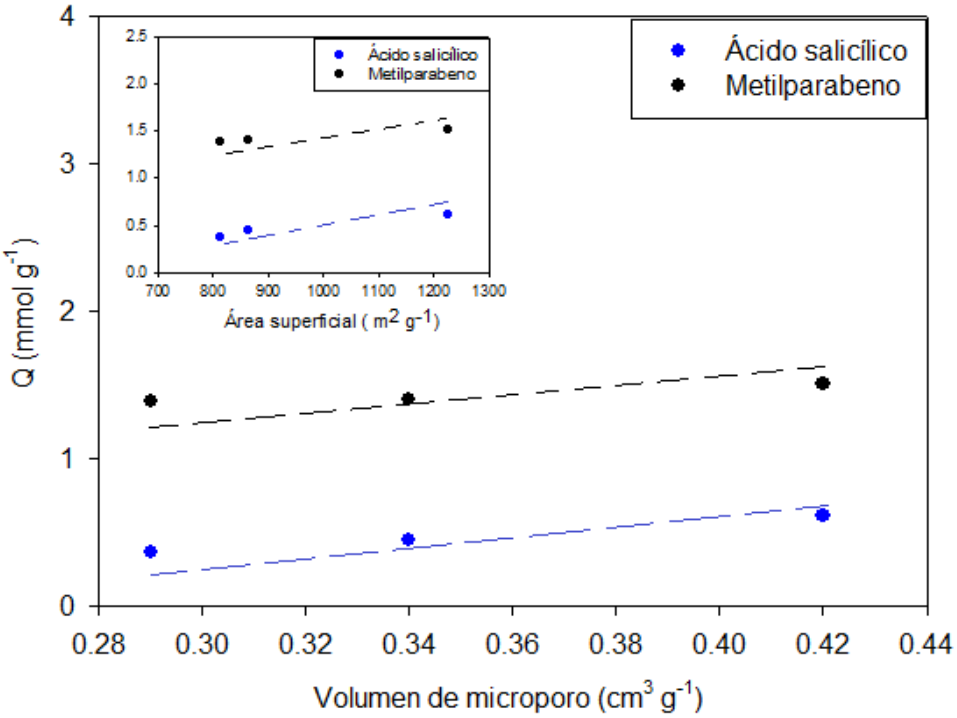
A pH básico, se determinó que la cantidad adsorbida de fenol y acetaminofén depende de las interacciones con los grupos básicos presentes en el carbón activado (Figura 6-7) mientras que el ácido salicílico y el metilparabeno dependen de las características texturales del adsorbente (Figura 6-8).

Figura 6-7 Relación entre la cantidad adsorbida de fenol y acetaminofén con la cantidad de grupos básicos presentes en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 a pH básico.



En la Figura 6-7 se observa que la capacidad de adsorción de fenol y acetaminofén aumenta con la cantidad de grupos básicos presentes en los carbones activados, igual al proceso llevado a cabo en agua; esto se explica a partir del efecto del pH en la carga eléctrica del adsorbente, como se muestra en la Tabla 6-2 los valores del pH en la solución sobrepasan los valores del pH en el punto carga cero de los carbones activados CAG y CAR1173 por lo que la carga eléctrica de los adsorbente es negativa e igual a la carga de los adsorbatos; en este caso, el proceso se desfavorece por la presencia de fuerzas de repulsión, sin embargo las cargas negativas están asociadas a grupos funcionales que se encuentran desprotonados como los ácidos carboxílicos y los fenoles, por lo que la capacidad de adsorción de fenol y acetaminofén es inversamente proporcional al contenido de estos grupos. Por el contrario, los grupos básicos están disponibles para interactuar con estos adsorbatos que son ácidos débiles. En el caso del proceso llevado a cabo en el carbón activado CAR1073 el proceso se favorece por la formación adicional de interacciones iónicas dado que el carbón activado presenta carga positiva y el adsorbato carga negativa.

Figura 6-8 Relación entre la cantidad adsorbida de ácido salicílico y metilparabeno con las propiedades texturales en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 a pH básico.



En la Figura 6-8 se observa que la cantidad de ácido salicílico y metilparabeno incrementa proporcionalmente con el área superficial y volumen de microporo; los resultados indican que estos compuestos no interactuan con los grupos básicos.

6.1.2 Efecto del pH en las interacciones adsorbato-adsorbente. Entalpías de inmersión e interacción.

La presencia de cargas eléctricas debido a la protonación o desprotonación de algunos grupos funcionales en el carbón activado y en los adsorbatos modifican las interacciones formadas entre ellos. Para la adsorción de compuestos orgánicos, se encuentra que la capacidad de adsorción depende de la formación de interacciones adsorbato-adsorbente, así como de las interacciones solvente-adsorbente.

En la Tabla 6-2 se observan las entalpías de inmersión e interacción determinadas para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG,CAR1073 y CAR1173 a pH ácido.

Tabla 6-2 Entalpías de inmersión e interacción determinadas para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG,CAR1073 y CAR1173 a pH ácido.

Carbón activado	***Adsorbato***	$\overline{X}$ ΔH_{inm} ***(J g^{-1})*** *0.07 – 0.66 mmol L^{-1}*	$\overline{X}$ ΔH_{inm} ***(J g^{-1})*** *1.32 - 10.2 mmol L^{-1}*	$\overline{X}$ ΔH_{int} ***(J g^{-1})*** *0.07 – 0.66 mmol L^{-1}*	$\overline{X}$ ΔH_{int} ***(J g^{-1})*** *1.32 - 10.2 mmol L^{-1}*
CAG	***Fenol***	-16.0 ± 0.32	-44.7 ± 0.89	35.4 ± 1.77	6.72 ± 0.34
CAR1073		-48.7 ± 0.97	-59.9 ± 1.20	7.53 ± 0.38	-3.76 ± 0.19
CAR1173		-37.9 ± 0.76	-59.1 ± 1.18	17.1 ± 0.86	-21.2 ± 1.06
CAG	***Ácido salicílico***	-13.4 ± 0.27	- 67.4 ± 1.35	37.9 ± 1.90	-16.0 ± 0.80
CAR1073		-48.3 ± 0.97	-41.7 ± 0.83	7.96 ± 0.40	14.6 ± 0.73
CAR1173		-19.3 ± 0.39	-63.1 ± 1.26	38.9 ± 1.95	-4.96 ± 0.25
CAG	***Acetaminofén***	-21.6 ±0.43	61.3 ± 1.23	29.8 ± 1.49	-9.89 ± 0.49
CAR1073		-32.5 ± 0.65	-73.4 ± 1.47	5.37 ± 0.27	-30.6 ± 1.53
CAR1173		-31.7 ± 0.63	-46.5 ±0.93	26.5 ± 1.33	11.7 ± 0.59
CAG	***Metilparabeno***	-17.4 ±0.35	-31.0 ±0.62	33.9 ± 1.70	20.4 ±1.02
CAR1073		-49.6 ± 0.99	-98.0 ± 1.96	6.64 ±0.33	-41.8 ± 2.09
CAR1173		-15.5 ± 0.31	-47.7 ± 0.95	42.7 ± 2.14	10.5 ± 0.53

La entalpía de inmersión de los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 en HCl $1x10^{-2}$ M es -51.4, -56.2 y -58.2 J g^{-1}, respectivamente. De acuerdo a los valores de la Tabla 6-2 a bajas concentraciones (0.7-0.66 mmol L^{-1}), el carbón activado presenta mayor cantidad de interacciones con el solvente, esto se refleja en valores de entalpía de inmersión menores a las determinadas para la solución de HCl.

Al aumentar la concentración de soluto, se observa un incremento en las entalpías de inmersión, principalmente para el carbón activado CAR1073, adsorbente donde se presentaron las mayores capacidades de adsorción. Adicionalmente, para la adsorción de fenol, la entalpía de inmersión incrementa en los carbones activados sometidos a tratamiento térmico; para la adsorción de ácido salicílico, la entalpía de inmersión es mayor en los carbones activados CAG y CAR1173. Para la adsorción de acetaminofén, las entalpías de inmersión son mayores en el carbón activado CAG y CAR1073, en este último carbón activado también se obtuvo el valor de entalpía de inmersión más alto para la adsorción de metilparabeno.

De forma semejante al comportamiento descrito para los datos de entalpía de inmersión, la entalpía de interacción (Tabla 6-2) a bajas concentraciones de adsorbato muestra que el solvente presenta mayor número de interacciones con el adsorbente, lo cual es visible a través de los valores positivos para el cambio en esta función termodinámica; los valores más bajos de entalpía de inmersión se tienen para el carbón activado CAR1073, lo cual indica que la interacción adsorbato-adsorbente se favorece en este carbón activado y por

lo tanto la capacidad de adsorción es mayor. Para la interacción del fenol con el carbón activado se observa un aumento en la energía transferida a medida que incrementan los grupos ácidos carboxílicos, comportamiento descrito en la Figura 6-5. Los valores de entalpía presentan valores negativos para la interacción del ácido salicílico en los carbones activados CAG y CAR1073, al relacionar el cambio en la entalpía de interacción con las propiedades fisicoquímicas del adsorbente se observa que la entalpía de inmersión aumenta con la acidez total del adsorbente, comportamiento acorde a lo determinado en la Figura 6-8 que evidencia que la adsorción de este compuesto no depende de la química superficial como si es el caso del fenol, acetaminofén y metilparabeno. En el caso del acetaminofén se observa que la entalpía de interacción disminuye con la basicidad de los carbones activados, lo cual se debe a la interacción de estos grupos con los iones H^+ del medio, el valor de entalpía calculado para la interacción del acetaminofén con el carbón activado CAR1073 presenta un comportamiento fuera de la tendencia debido a efectos sinérgicos asociados a las propiedades texturales y al contenido de grupos ácidos carboxílicos del adsorbente que permiten obtener capacidades de adsorción e interacciones adsorbato-adsorbente mayores a pesar del elevado contenido de grupos básicos. En el metilparabeno, los valores de entalpía de interacción disminuyen con el aumento en la acidez total del adsorbente, indicando que los adsorbatos forman interacciones con estos grupos como se indicó en la Figura 6-5.

Tabla 6-3 Entalpías de inmersión e interacción determinadas para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG,CAR1073 y CAR1173 a pH básico.

Carbón activado	***Adsorbato***	$\overline{X}$ ΔH_{inm} ***(J g^{-1})*** *0.07 – 0.66 mmol L^{-1}*	$\overline{X}$ ΔH_{inm} ***(J g^{-1})*** *1.32 - 10.2 mmol L^{-1}*	$\overline{X}$ ΔH_{int} ***(J g^{-1})*** *0.07 – 0.66 mmol L^{-1}*	$\overline{X}$ ΔH_{int} ***(J g^{-1})*** *1.32 - 10.2 mmol L^{-1}*
CAG	***Fenol***	-17.3 ± 0.35	-26.3 ± 1.31	40.0 ± 2.00	30.9 ± 1.55
CAR1073		-23.4 ± 0.47	-45.6 ± 2.28	26.0 ± 1.30	3.85 ± 0.19
CAR1173		-14.4 ± 0.29	-42.2 ± 2.11	17.1 ± 0.85	-10.9 ± 0.55
CAG	***Ácido salicílico***	-13.2 ± 0.26	-29.9 ± 1.50	44.1 ± 2.20	27.4 ± 1.37
CAR1073		-33.5 ± 0.67	-47.0 ± 2.35	15.9 ± 0.80	2.40 ± 0.12
CAR1173		-13.0 ± 0.26	-31.9± 1.60	22.2 ± 1.10	3.22 ± 0.16
CAG	***Acetaminofén***	-16.4 ± 0.33	-30.0 ± 1.50	40.9 ± 2.05	27.3± 1.37
CAR1073		-38.7 ± 0.77	-45.9 ± 2.29	10.7 ± 0.54	3.58 ± 0.18
CAR1173		-11.2 ± 0.22	-34.7 ± 1.74	20.2 ± 1.01	-3.20 ± 0.16
CAG	***Metilparabeno***	-13.9 ± 0.28	-26.0 ± 1.30	43.4 ± 2.17	31.3 ± 1.57
CAR1073		-18.6 ± 0.37	-34.3 ± 1.72	30.8 ± 1.54	15.1 ± 0.75
CAR1173		-9.26 ± 0.19	-42.0 ± 2.10	22.2 ± 1.11	-10.6 ± 0.53

Las entalpías de inmersión de los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 en NaOH $1x10^{-3}$ M son -57.3, -49.4 y -31.4 J g^{-1}, respectivamente. Por lo tanto, a bajas concentraciones de los solutos se tienen bajas interacciones adsorbato-adsorbente, lo cual se refleja en valores menores a la entalpía de inmersión determinada para el solvente; así mismo, este comportamiento se atribuye a la reacción entre los grupos ácidos presentes en el adsorbente y los iones OH^- del medio, lo cual incrementa la afinidad adsorbato-solvente. Al aumentar la concentración de soluto se observa un incremento en la entalpía

de inmersión para los carbones activados CAR1073 y CAR1173 que se asocia al aumento de las interacciones entre los adsorbatos y los grupos básicos superficiales.

Los valores de entalpía de interacción a bajas concentraciones de soluto (Tabla 6-3) indican baja afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, por lo que las entalpías positivas indican un requerimiento de energía elevado para poder llevar a cabo la ruptura de las interacciones con el solvente. Al aumentar la concentración de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno incrementa las interacciones adsorbato-adsorbente, se observa que la entalpía de interacción incrementa proporcionalmente con el contenido de grupos básicos presentes en el carbón activado. Para el carbón activado CAG, las entalpías de interacción a altas concentraciones de adsorbato siguen siendo menores a las determinadas para la interacción con el solvente; por lo tanto, en este sistema el cambio en la entalpía es positivo indicando que se requiere energía para desplazar las interacciones con el solvente, esto se debe al contenido de grupos fenol de este carbón activado que incrementa la afinidad con el agua contenida en el solvente, así como a la interacción de los grupos ácidos superficiales con los iones OH^- del medio.

Tabla 6-4 Entalpía de interacción asociada al sustituyente del anillo aromático del ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en la interacción adsorbato-adsorbente con los carbones activados de estudio a pH ácido (valores en negro) y básico (valores en rojo).

		ΔH_{int} (J g^{-1})[11]		
Adsorbato	***Sustituyente***	***CAG***	***CAR1073***	***CAR1173***
Ácido salicílico	**Ácido carboxílico**	-22.7 58.3	51.6 -1.45	16.2 14.1
Acetaminofén	**Amida**	-16.6 58.2	-26.8 -0.27	32.9 7.70
Metilparabeno	**Ester**	13.7 0.40	-4.20 1.25	31.7 0.30

Se observa en la Tablas 6-4 el aporte a la entalpía de interacción adsorbato-adsorbente de los sustiyentes del anillo aromático del ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno. El sustituyente ácido carboxílico a pH ácido en el carbón activado CAG interactua con los grupos ácidos presentes en el carbón activado como se indico en la Figura 6-7 a través de la formación de puentres de Hidrógeno; sin embargo, en los carbones activados CAR1073 y CAR1173 este grupo interactua con el solvente, posiblemente ayudando a desplazar las interacciones entre el agua y la superficie carbonosa. A pH básico, el grupo ácido carboxilico presenta mayor afinidad por los grupos OH- del medio, lo cual genera cambios de entalpía positivos. Como se indico en la Figura 6-7 reacciones de sustitución electrofílica aromática pueden presentarse entre formas resonantes que involucran el par electrónico

[11] Los valores de la desviación se encuentran entre 0.06 y 1.16 J g^{-1}

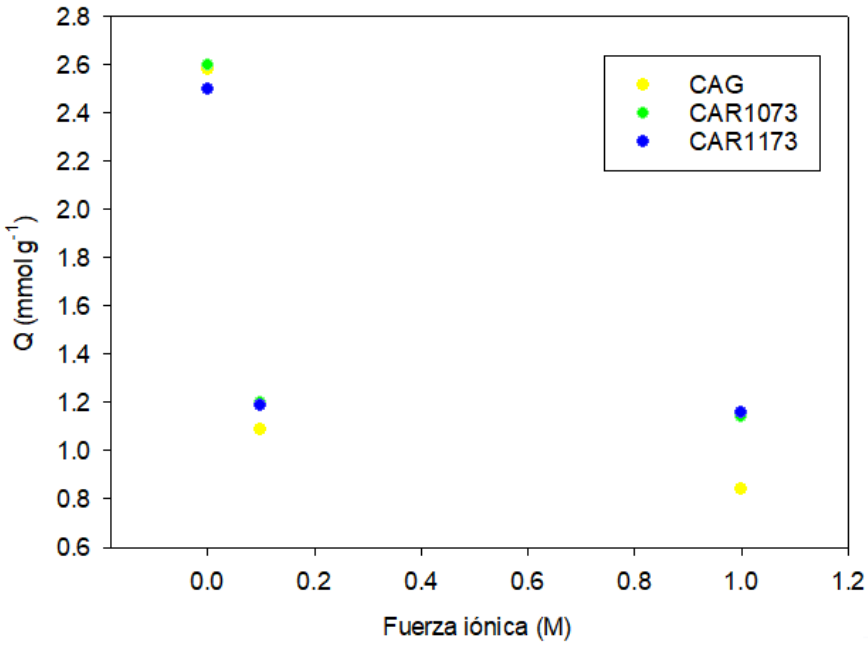
libre del átomo de Nitrógeno, por lo cual a pH ácido se observa que los grupos amida interactuan con los grupos químicos presentes en los carbones activados CAG y CAR1073.

6.2 Efecto de la fuerza iónica

6.2.1 Efecto de la fuerza iónica sobre la capacidad de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG CAR1073 y CAR1173.

A continuación, se presenta el efecto del aumento en la fuerza iónica (I=0, 0.01 M, 0.1 M) en la cantidad adsorbida de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173.

Figura 6-9 Efecto de la fuerza iónica en la cantidad adsorbida de fenol en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173.



Se observa en la Figura 6-9 que la capacidad de adsorción de fenol disminuye con el incremento de la fuerza iónica; sin embargo, para los procesos de adsorción llevados a cabo en los carbones activados sometidos a tratamiento térmico (CAR1073 y CAR1173) se observa que la cantidad de fenol no disminuye con la concentración de NaCl en el sistema. El efecto de la fuerza iónica sobre la capacidad de adsorción se atribuye a la competencia entre los diferentes iones presentes en el sistema, el agua y el adsorbato por los sitios activos presentes en el adsorbente.

Figura 6-10 Efecto de la fuerza iónica en la cantidad adsorbida de ácido salicílico en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173.

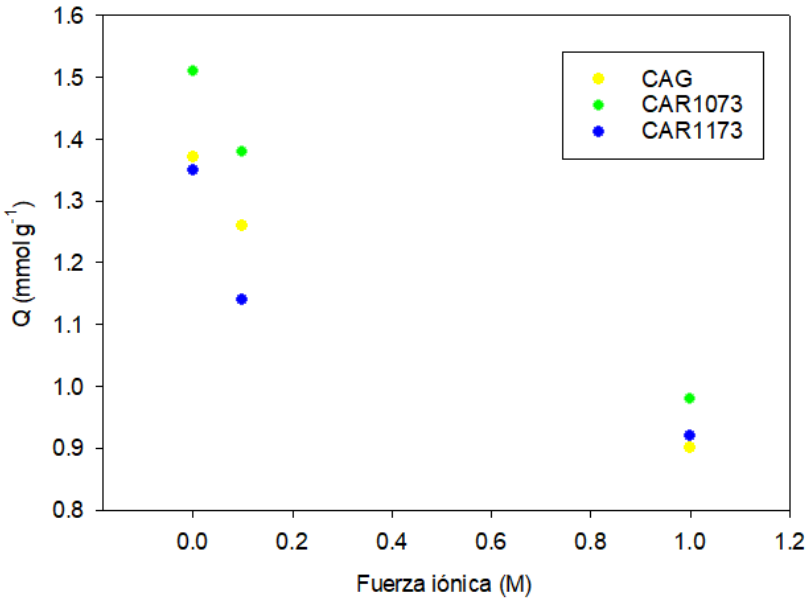


Figura 6-11 Efecto de la fuerza iónica en la cantidad adsorbida de acetaminofén en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173.

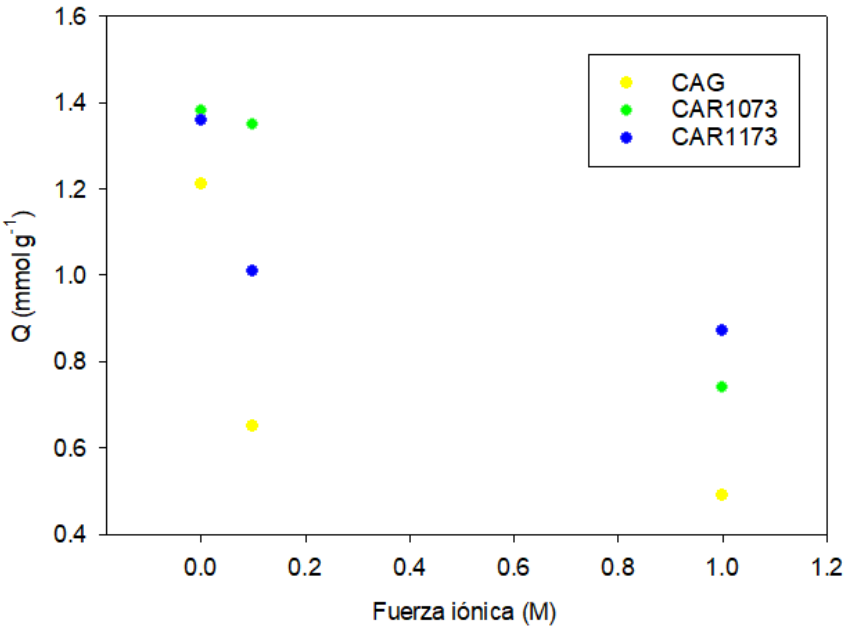
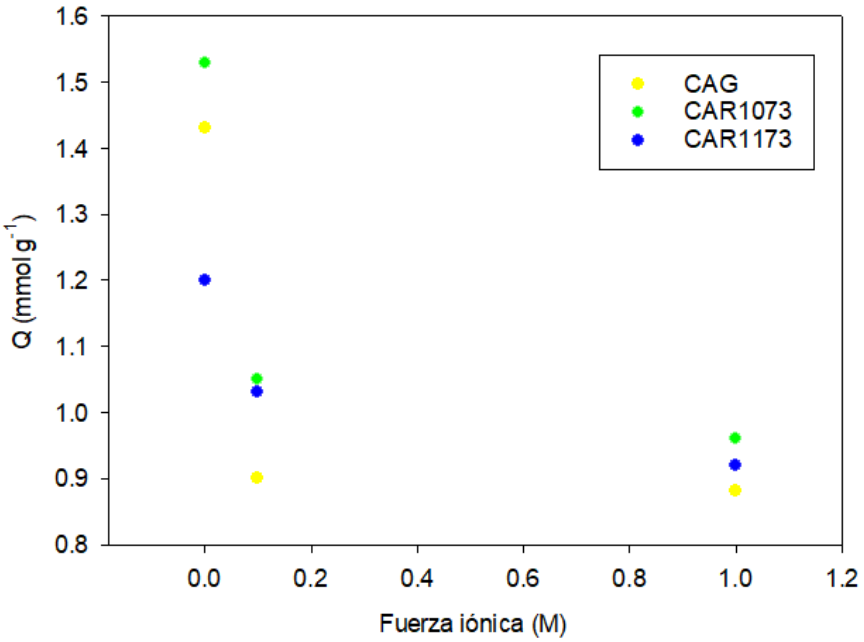


Figura 6-12 Efecto de la fuerza iónica en la cantidad adsorbida de metilparabeno en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173.



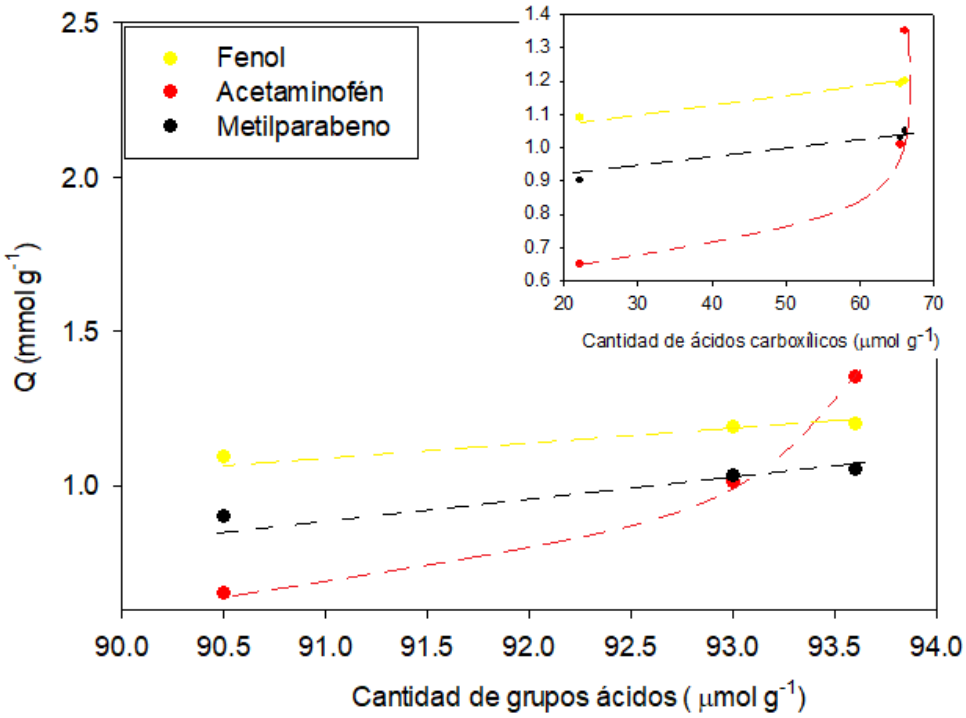
Las Figuras 6-10, 6-11 y 6-12 se observa que la cantidad adsorbida de ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno disminuye con el incremento en la fuerza iónica; sin embargo, comparado con la adsorción de fenol se presenta una disminución en la capacidad de adsorción de los adsorbatos con el aumento en la concentración de NaCl. Esta tendencia se explica a partir de los argumentos expuestos para el comportamiento presentado por el fenol; no obstante, de acuerdo a las cantidades adsorbidas de ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAR1073 y CAR1173 se puede concluir que la fuerza iónica modifica el proceso de adsorción no solo por la competencia de los iones (para este caso Na^+ y Cl^-) con el adsorbato, sino por un efecto de los iones sobre la química de los compuestos farmacéuticos que puede ser atribuida a cambios en las interacciones solvente-adsorbato, una de las propiedades que puede cambiar con el cambio en la fuerza iónica es el pKa, dado que la ecuación de Debye – Hückel relaciona el coeficiente de actividad con cambios en las fuerzas electrostáticas; por lo tanto, el porcentaje de ionización del adsorbato puede verse afectado y modificar las interacciones adsorbato-adsorbente. La Tabla 6-5 presenta el porcentaje de ionización de los compuestos farmacéuticos al pH inicial y de equilibrio de las soluciones cuya fuerza iónica ha sido modificada.

Tabla 6-5 Porcentaje de ionización inicial y de equilibrio del fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno a fuerza iónica 0.01 M (NaCl 0.01 M) y 0.1 M (NaCl 0.1 M).

Adsorbato	*Carbón activado*	*pH inicial*	*% ionización*	*pH final*	*% ionización*	*pH final*	*% ionización*
Fenol	CAG	7.27	0.18	6.89	0.10	6.99	0.10
	CAR1073	7.18	0.12	7.99	1.00	7.88	0.60
	CAR1173			7.95	0.90	8.06	0.90
Ácido salicílico	CAG	4.76	98.2	6.57	100	6.49	100
	CAR1073	4.88	98.4	7.32	100	7.88	100
	CAR1173			8.26	100	9.04	100
Acetaminofén	CAG	7.11	0.52	7.57	1.50	7.50	1.10
	CAR1073	7.11	0.44	9.80	72.0	9.41	47.1
	CAR1173			9.40	50.6	8.94	23.2
Metilparabeno	CAG	7.02	5.56	7.13	7.11	7.00	4.60
	CAR1073	6.92	3.83	7.14	7.20	7.84	24.9
	CAR1173			7.86	28.9	8.13	39.2

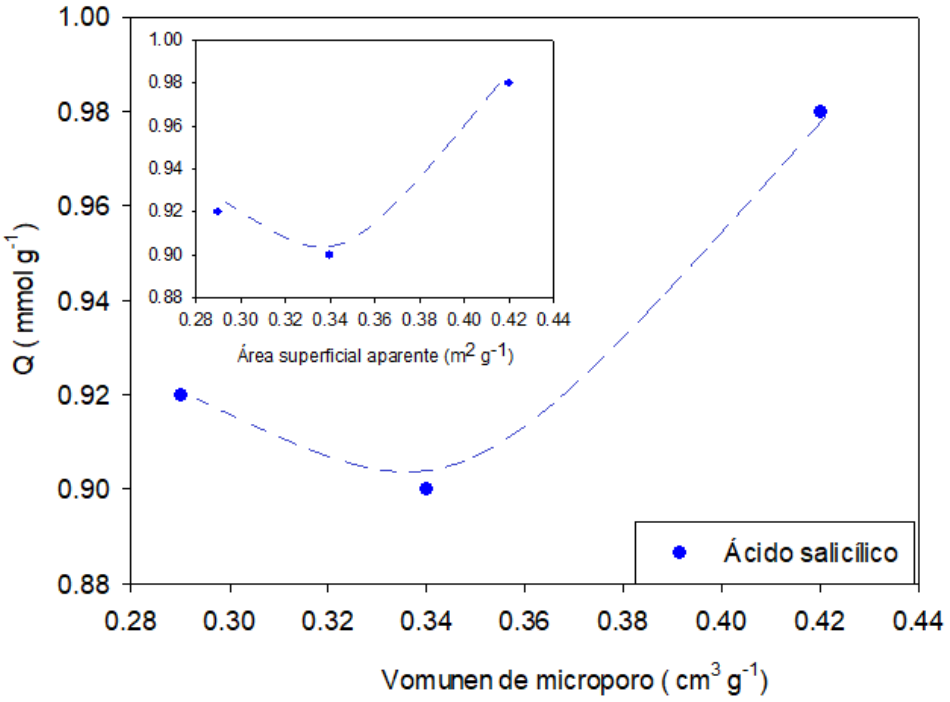
De acuerdo a los datos presentados en la Tabla 6-5, el porcentaje de ionización del fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno aumenta con la presencia de NaCl en el sistema; sin embargo, el efecto del incremento en la fuerza iónica afecta las propiedades de intercambio iónico de los carbones activados, especialmente en los carbones activados CAR1073 y CAR1173 donde los valores de pH de solución incrementan debido a la liberación de grupos OH^- y a la adsorción de iones H^+ del medio, los iones hidronio interactúan con los electrones π (abundantes en los carbones sometidos a tratamiento térmico) por lo que la capacidad de adsorción disminuye comparada con la determinada para el proceso llevado a cabo en agua. La Figura 6-13 confirma que la capacidad de adsorción de fenol, el acetaminofén y el metilparabeno incrementa con el contenido de grupos ácidos superficiales, es decir, las interacciones adsorbato-adsorbente no involucran los grupos básicos debido a que estos no se encuentran disponibles para interactuar.

Figura 6-13 Relación entre el contenido de grupos ácidos de los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 con la cantidad adsorbida de fenol, acetaminofén y metilparabeno a fuerza iónica 0.01M (NaCl 0.01 M).



La adsorción de ácido salicílico en los carbones activados de estudio a fuerza iónica 0.01 M presenta un comportamiento diferente al hallado para los otros compuestos farmacéuticos, en este caso se observa que la cantidad adsorbida incrementa proporcionalmente con el volumen de microporo y el área superficial aparente, estos resultados indican que la presencia de iones Na^+ en el medio no estabilizan la carga negativa presente en él.

Figura 6-14 Relación entre el contenido de grupos ácidos de los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 con la cantidad adsorbida de ácido salicílico a fuerza iónica 0.01M (NaCl 0.01 M).



A valores de fuerza iónica 0.1 M, no se encuentra correlación entre la cantidad adsorbida de los compuestos farmacéuticos y las propiedades fisicoquímicas de los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173, comportamiento que se atribuye a la complejidad de los sistemas dada la modificación de las interacciones adsorbato-solvente, solvente-solvente, solvente-adsorbente y adsorbato-adsorbente.

6.2.2 Efecto de la fuerza iónica en las interacciones adsorbato-adsorbente. Entalpías de inmersión e interacción.

En la sección anterior se determinó que la capacidad de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 se afecta por la fuerza iónica. Se observó que a bajas concentraciones de NaCl los compuestos farmacéuticos interactuaban con los grupos ácidos presentes en el carbón activado; sin embargo, al aumentar la concentración de NaCl no se encontró correlación entre la cantidad adsorbida y las propiedades fisicoquímicas del adsorbente, este efecto se atribuyó a la modificación de las interacciones presentes en el sistema. Por lo anterior,

en esta sección se presentará los resultados de la entalpía de inmersión e interacción de los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 en soluciones de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno a valores de fuerza iónica 0.01 M, valor de fuerza iónica en la que se presentan la mayor transferencia de energía correlacionable a interacciones adsorbato-adsorbente. Para determinar la afinidad de los adsorbentes por el solvente y su efecto sobre las interacciones adsorbato-adsorbente se determinó la entalpía de inmersión en solución salina 0.01 M, los resultados obtenidos fueron ΔH_{inm}CAG=-24.3 J g^{-1}, ΔH_{inm}CAR1073= -39.2 J g^{-1} y ΔH_{inm}CAR1073= -35.6J g^{-1}. Las Tabla 6-11 y 6-12 presentan las entalpias de inmersión e interacción para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 a fuerza iónica 0.01 M.

Las entalpías de inmersión de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG,CAR1073 y CAR1173 a fuerza iónica 0.1 M se encuentran entre -10.6 y -40.8 J g^{-1}, valores menores o cercanos a la entalpía determinada para el solvente, lo que indica la formación de interacciones solvente-adsorbente de carácter fuerte.

Tabla 6-6 Entalpías de inmersión determinadas para la adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG,CAR1073 y CAR1173 a fuerza iónica 0.01 M.

Carbón activado	***Adsorbato***	$\overline{X}$ ***-ΔH$_{inm}$ (J g^{-1})*** *0.07 – 0.66 mmol L^{-1}*	$\overline{X}$ ***-ΔH$_{inm}$ (J g^{-1})*** *1.32 - 10.2 mmol L^{-1}*	$\overline{X}$ ***-ΔH$_{int}$ (J g^{-1})*** *0.07 – 0.66 mmol L^{-1}*	$\overline{X}$ ***-ΔH$_{int}$ (J g^{-1})*** *1.32 - 10.2 mmol L^{-1}*
CAG	***Fenol***	-17.9± 0.16	-38.4± 0.77	6.30± 0.13	-14.2± 0.29
CAR1073		-41.3± 0.83	-50.9± 1.02	-21.8± 0.44	-11.8± 0.23
CAR1173		-29.5± 0.59	-6.42± 0.13	-38.1± 0.76	-2.18± 0.04
CAG	***Ácido salicílico***	-11.1 ± 0.22	-34.1 ± 0.68	13.1 ± 0.26	-9.88 ± 0.20
CAR1073		-50.8± 1.02	-48.5± 0.96	-11.6± 0.23	-9.30± 0.19
CAR1173		-32.9± 0.66	-65.1± 1.30	-25.8± 0.52	-65.1± 1.30
CAG	***Acetaminofén***	-9.99± 0.20	-55.2± 1.10	14.2± 0.28	-30.9± 0.62
CAR1073		-41.7± 0.83	-39.3± 0.79	2.20± 0.04	-0.10± 0.00
CAR1173		-41.4± 0.83	-37.8± 0.75	-5.48± 0.11	-1.87± 0.04
CAG	***Metilparabeno***	-10.7± 0.21	-31.7± 0.64	-0.22± 0.00	-27.8± 0.56
CAR1073		-63.4± 1.27	-96.0± 1.92	14.9± 0.3	-23.8± 0.48
CAR1173		-28.9± 0.58	-38.6± 0.78	-6.12± 0.13	-7.40± 0.15

Se observa que a bajas concentraciones de adsorbato, los valores de entalpía de inmersión son menores a los determinados para esta función termodinámica en los solventes, lo cual se asocia a un bajo desplazamiento de moléculas de solvente por parte del adsorbato, este comportamiento no se presenta en el carbón activado CAR1073 cuyos valores de entalpía de inmersión son mayores a los presentados para la inmersión en el solvente, este comportamiento se atribuye a que las propiedades fisicoquímicas de este carbón activado (mayor volumen de microporo y química superficial variada) favorecen el proceso de adsorción de los compuestos farmacéuticos.

La afinidad del solvente por la superficie se atribuye a la carga eléctrica superficial del carbón activado, en el caso del carbón activado CAG carga negativa y en los carbones activados en el CAR1073 y CAR1173 carga positiva, las cargas superficiales atraen contraiones presentes en medio generando la neutralidad eléctrica de la superficie, así mismo los iones Na^+ y H^+ pueden interactuar con los electrones π disminuyendo su disponibilidad para interactuar con los electrones π del anillo aromático del adsorbato.

Al comparar los valores de entalpía de interacción determinados para los procesos de adsorción en agua y los llevados a cabo en solución salina 0.01 M, se observa que en este último solvente se presentan mayor cantidad de interacciones adsorbato-adsorbente representadas por valores negativos de la entalpía de interacción, este comportamiento se atribuye a la neutralización de las cargas eléctricas superficiales que en agua están presentes sobre la superficie adsorbente, por lo que al aumentar la polaridad superficial se incrementan las interacciones con el agua, lo cual explica los valores positivos de la entalpía de inmersión en este solvente. Estos resultados permiten concluir que la cantidad adsorbida de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno incrementa cuando las interacciones adsorbato-adsorbente se forman con los grupos básicos presentes en el carbón activado, por lo que se alcanzan mayores capacidades de adsorción. La Tabla 6-7 muestra que los valores de entalpía de interacción para el proceso llevado a cabo en NaCl 0.01M son negativos y mayores a los determinados para el proceso de adsorción llevado a cabo en agua, sin embargo, y de acuerdo a la Figura 6-13 las interacciones adsorbato-adsorbente que se presentan al modificar la fuerza iónica es entre los grupos ácidos y los compuestos farmacéuticos, igual a las interacciones formadas a pH ácido, y que muestran como resultado capacidades de adsorción menores a las obtenidos en agua.

Tabla 6-7 Entalpía de interacción asociada al sustituyente del anillo aromático del ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en la interacción adsorbato-adsorbente con los carbones activados de estudio a fuerza iónica 0.01M.

		ΔH_{int} (J g^{-1})[12]		
Adsorbato	***Sustituyente***	***CAG***	***CAR1073***	***CAR1173***
Ácido salicílico	**Ácido carboxílico**	4.32	2.50	-62.2
Acetaminofén	**Amida**	-16.7	11.7	0.31
Metilparabeno	**Ester**	-13.6	-12.0	-5.22

Se observa en los datos en la Tabla 6-8 que el grupo ácido carboxílico forma interacciones adsorbato-adsorbente con el carbón activado que presenta mayor cantidad de grupos básicos por lo que se asume la formación de algunas interacciones ácido-base con electrones π disponibles en la superficie adsorbente. El grupo amida participa en la

[12] Las desviaciones estándar se encuentran entre 0.06-0.33 J g^{-1}

formación de interacciones adsorbato-adsorbente con el carbón activado CAG que posee carga negativa (Grupos nucleófilos). Los valores negativos de la entalpía de interacción asociados al sustituyente ester son negativos indicando que este grupo puede estar formando interacciones por puente de Hidrógeno con los grupos ácidos carboxílicos presentes en el adsorbente, dado que este grupo funcional posee dos grupos aceptores de Hidrogeno que permite la formación de un mayor número de interacciones.

7. Conclusiones

7.1 Caracterización fisicoquímica de los carbones activados.

- Se modificó un carbón activado granular comercial preparado a base de coco y activación física con CO_2 mediante métodos químicos (oxidación con HNO_3) y físicos (tratamiento térmico a 1073, 1173 y 1273 K). Los resultados indican un descenso en las propiedades texturales para el carbón activado oxidado (CAO) y los carbones tratados térmicamente a 1173 y 1273 (CAR); en el primer caso, se asocia a la formación de grupos oxigenados en las entradas de los microporos, mientras que el aumento en la temperatura genera el colapso de estructuras carbonosas. Se determinó que la temperatura para el desarrollo de mayor volumen de microporo y área superficial aparente corresponde a 1073 K (S_{BET}= 1127 m^2g^{-1}; Vmicro= 0.42 cm^3g^{-1}).
- El efecto del tratamiento térmico sobre la química superficial de los carbones activados muestra un incremento de la basicidad total asociada al aumento de electrones π (CAR1273= 2290 µmol g^{-1}); se produce la reducción de grupos funcionales como los fenoles con el incremento de la temperatura; sin embargo, no se presenta una disminución en los grupos ácidos carboxílicos debido a reacciones por radicados libres con Oxigeno ambiental (CAR1073=66.1 µmol g^{-1}).
- El incremento de grupos fenol generado por la oxidación con HNO_3 y la composición del carbono activado de partida fomenta la interacción con el agua (ΔH_{inm}CAO=-66,6, ΔH_{inm}CAG=-49,7 y ΔH_{inm}CAR=-30.4 J g^{-1}) así mismo se observa que el aumento en el contenido de grupos básicos disminuye la interacción con agua.

7.2 Proceso de adsorción.

- El proceso de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 se favorece con el incremento en la cantidad de grupos básicos presentes en el carbón activado, excepto en el metilparabeno, cuya adsorción incrementa con la cantidad de grupos ácidos (Q=2.20 mmol g^{-1}). Se determinó que la capacidad de adsorción disminuye 0.02 mmol g^{-1} por cada gramo adicional que contenga la molécula de adsorbato en el sustituyente que acompaña al anillo fenólico. La máxima cantidad adsorbida corresponde al Fenol en el carbón activado CAR1073 (Q=2.60 mmol g^{-1}). Los procesos de adsorción se consideran de carácter heterogéneo, lo que se visualiza en el ajuste de los datos de equilibrio a modelos de adsorción como Freundlich, Sips y Redlich-Peterson.
- Se determinó que los valores de entalpía de inmersión a bajas concentraciones de adsorbato (0.07-0.66 mmol L^{-1}) son menores a las determinadas para el solvente (-41.2 a -9.57 J g^{-1}), lo que indica la formación de interacciones solvente-adsorbente; el desplazamiento de estas interacciones por parte del adsorbato requiere energía para llevar a cabo la ruptura de las interacciones con el agua, por lo que se calculan valores de entalpía de interacción positivos (ΔH_{int}= -1.29 - 31.5 J g^{-1}).
- Los valores de energía de Gibbs a 293 K se encuentran entre -74.8 y -11.5 kJ mol^{-1} indicando que los procesos de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAO, CAG, CAR1073, CAR1173 y CAR1273 son de carácter espontáneo. Al disminuir la temperatura los valores de energía de Gibbs entre 278 y 283 K permanecen constantes indicando que esta propiedad termodinámica no se afecta en el rango de temperaturas seleccionadas. Los valores de entropía calculados se encuentran entre 13 y 40 J mol K^{-1} a 293 K y varía en función de la química superficial del adsorbente y la afinidad de los adsorbatos por los grupos funcionales superficiales.
- La adsorción de triclosán se favorece en el carbón activado CAR1073, donde se alcanza una cantidad adsorbida de 11.4 x10^{-3} mmol g^{-1} y una entalpía de interacción de -9.62 J g^{-1}, valor menor al calculado para la entalpía de interacción con el solvente (EtOH 16%) que fue de -45.9 J g-1, lo cual indica bajas interacciones adsorbato-adsorbente. Los valores de energía de Gibbs se encuentran entre -11.6 y -16.2 kJ mol^{-1} que se asocian a procesos de adsorción espontáneos.

7.2.1 Efecto del pH

- Se observa que la capacidad de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 disminuye a valores de pH extremos (1.54 y 9.68). A pH 1.54, el fenol presentó la mayor cantidad adsorbida (Q=1.62 -1.74 mmol g^{-1}) y una entalpía de interacción entre -21.2 y 6.72 J g^{-1}. Se concluyó que la cantidad adsorbida de fenol, acetaminofén y metilparabeno incrementa con la cantidad de grupos ácidos presentes en el carbón activado. El
- A pH básico, se observa una disminución en la capacidad de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 que se asocia a la ionización de los adsorbatos, lo cual genera fuerzas de repulsión con la carga superficial del adsorbente. El adsorbato con mayor capacidad de adsorción fue el metilparabeno (Q=1.50 mmol g^{-1}) y una

entalpía de interacción entre -10.6 y 31.3 J $g^{-1.}$ Se observo que la cantidad adsorbida de fenol, acetaminofén y metilparabeno incrementa con el contenido de grupos básicos; el ácido salicílico no presenta interacciones con los grupos químicos debido a que presenta carga eléctrica negativa y por lo tanto, su adsorción se lleva a cabo a través de los microporos.

7.2.2 Efecto de la fuerza iónica

- El aumento de la fuerza iónica disminuye la capacidad de adsorción de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173, esto se atribuye a la competencia de los iones Na^+ y H^+ por los sitios básicos del adsorbente. La mayor capacidad de adsorción corresponde a la lograda para el ácido salicílico en el carbón activado CAR1073 (Q=1.38 mmol g^{-1}), lo cual se asocia al aumento de las propiedades texturales en este carbón activado.
- La cantidad de fenol, ácido salicílico, acetaminofén y metilparabeno en los carbones activados CAG, CAR1073 y CAR1173 incrementa con el contenido de grupos ácidos de los adsorbentes. Al incrementar la fuerza iónica no se encuentra correlación entre las propiedades fisicoquímicas del adsorbente y la capacidad de adsorción. Las entalpias de interacción varían entre -65.1 y -1.87 indicando la formación de interacciones adsorbato-adsorbente de carácter débil comparadas con las interacciones que involucran grupos básicos.

8. Recomendaciones

Para concluir este trabajo se incluyen una serie de recomendaciones que permitirán a futuras investigaciones complementar los datos y análisis hechos en esta investigación.

- Determinar el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción y las funciones termodinámicas en la adsorción de los compuestos farmacéuticos de análisis sobre carbón activado en un rango más amplio al evaluado en esta investigación, se propone la evaluación de temperaturas entre 303 y 323 K, debido a que la formación de interacciones adsorbato-adsorbente requiere el desplazamiento de las interacciones entre el carbón activado y el solvente, proceso que se favorece por el aumento en la temperatura dado que es un proceso endotérmico como lo muestran las entalpías de interacción calculadas en este trabajo.
- Evaluar el efecto de la fuerza iónica sobre la capacidad de adsorción de los compuestos farmacéuticos de análisis sobre carbón activado usando otras sales diferentes a NaCl, se sugiere el uso de sales divalentes y trivalentes en las que se pueda evaluar el efecto de la fuerza iónica en las interacciones presentes en el sistema.
- Se recomienda la evaluación de los sistemas analizados a través de ensayos dinámicos de adsorción en lecho fijo, que a futuro permitan escalar los resultados obtenidos en esta investigación a escala industrial.

9. Productos

9.1 Articulos científicos.

Bernal, V., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J. C., Erto, A., & Balsamo, M. (2019). Mechanisms of Methylparaben Adsorption onto Activated Carbons: Removal Tests Supported by a Calorimetric Study of the Adsorbent⁻Adsorbate Interactions. Molecules, 24 (3), 413.

Bernal, V., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2018). Physicochemical Properties of Activated Carbon: Their Effect on the Adsorption of Pharmaceutical Compounds and Adsorbate–Adsorbent Interactions. C, 4 (4), 62.

Bernal, V., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2018). Thermodynamic study of the interactions of salicylic acid and granular activated carbon in solution at different pHs. *Adsorption Science & Technology*, *36*(3-4), 833-850.

Bernal, V., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2018). Adsorción de acetaminofén sobre carbones activados a diferente pH. Entalpía y entropía del proceso. *Revista Colombiana de Química*, *47*(2), 54-62.

Bernal, V., Erto, A., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2017). Effect of solution pH on the adsorption of paracetamol on chemically modified activated carbons. *Molecules*, *22*(7), 1032.

Bernal, V., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2017). Adsorción de compuestos fenólicos sobre carbones activados modificados químicamente: efecto del sustituyente en el anillo aromático en las interacciones carbón activado-adsorbato. *Afinidad*, *74*(579).

Bernal, V., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2015). Comparative calorimetry study of the phenol and acetaminophen adsorption on activated carbon in aqueous solution. *Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas*, *44*(1), 90-106.

9.2 Asistencia a congresos

Tercer Taller Latinoamericano de materiales carbonosos ($TLMC_3$) (2018). Efecto de las propiedades químicas de la solución en la capacidad de adsorción de acetaminofén en carbón activado. Tipo de producto: Ponencia. Bogotá, Colombia.

41 REUNION IBÉRICA DE ADSORCIÓN- TERCER IBEROAMERICANO DE ADSORCIÓN. (2018). Efecto del sustituyente en la adsorción de compuestos aromáticos en carbón activado: cuantificación de las interacciones adsorbato-adsorbente a diferente pH. Tipo de producto: Postér. Gijón, España.

10^{TH} INTERNATIONAL SYMPOSIUM EFFECTS OF SURFACE HETEROGENEITY IN ADSORPTION, CATALYSIS AND RELATED PHENOMENA. (2018) Role of ester group in the adsorption of methylparaben on activated carbon: Calorimetric study of the interaction adsorbent-adsorbate at different pH and ionic force. Tipo de producto: Postér. Lublin, Polonia.

12^{TH} European symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC12) (2018). Thermodynamics of Triclosan adsorption on activated carbon: A comparative calorimetric study of interactions adsorbent-adsorbate. Tipo de producto: Postér. Brasov, Rumania.

8^{TH} INTERNATIONAL WORKSHOP " CHARACTERIZATION OF POROUS MATERIALS: FROM ÅNGSTRÖMS TO MILLIMETERS" (2018). Acetaminophen and salicylic acid adsorption on chemically modified activated carbons: Effect of the ionic strength on the adsorption thermodynamic functions. Tipo de producto: Postér. Florida, Estados Unidos.

11^{TH} INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHARACTERIZATION OF POROUS SOLIDS (COPS-XI) (2017). Determination of the thermodynamic functions in acetaminophen and salicylic acid adsorption in microporous activated carbon to different pH. Tipo de producto: Postér. Avignon, Francia.

40 REUNIÓN IBÉRICA DE ADSORCIÓN (2016). Estudio comparativo de la entalpía de interacción de fenol y ácido salicílico a diferente pH desde solución acuosa sobre carbón activado. Tipo de producto: Postér. Évora, Portugal.

CONGRESO NACIONAL Y V INTERNACIONAL DEL CARBÓN Y COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS- CONICCA (2015). Estudio termodinámico de la adsorción competitiva de acetaminofén, fenol y ácido salicílico en carbón activado reducido. Tipo de producto: Ponencia. Medellin, Colombia.

SEGUNDO IBEROAMERICANO DE ADSORCIÓN (2015). Effects of temperature decrease on the adsorption of acetaminophen and phenol. Tipo de producto: Ponencia. Cartagena, Colombia.

9.3 Premios

Mención de Honor. Tercer Taller Latinoamericano de materiales carbonosos ($TLMC_3$) (2018). Efecto de las propiedades químicas de la solución en la capacidad de adsorción de acetaminofén en carbón activado.

Best Poster Award. 41 REUNION IBÉRICA DE ADSORCIÓN- TERCER IBEROAMERICANO DE ADSORCIÓN (2018). Efecto del sustituyente en la adsorción de compuestos aromáticos en carbón activado: cuantificación de las interacciones adsorbato-adsorbente a diferente pH. Gijón, España.

9.4 Pasantías de investigación

Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral. Santa Fé, Argentina. (2018)

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale, Università di Napoli Federico II. Napoli, Italia. (2017)

10. Referencias

Ahmad, P., Alyemeni, M. N., Ahanger, M. A., Egamberdieva, D., Wijaya, L., Alam, P. (2018). Salicylic Acid (SA) Induced Alterations in Growth, Biochemical Attributes and Antioxidant Enzyme Activity in Faba Bean (Vicia faba L.) Seedlings under NaCl Toxicity. *Russian Journal of Plant Physiology*, *65*(1), 104-114.

Ahmed, M. J., & Hameed, B. H. (2018). Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. *Ecotoxicology and environmental safety*, *149*, 257-266.

Albadarin, A. B., Collins, M. N., Naushad, M., Shirazian, S., Walker, G., Mangwandi, C. (2017). Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, *307*, 264-272.

Alvarez-Muñoz, D., Rodriguez, S., Jacobs, S., Serra, A., Caceres, N., Sioen, I., Cunha, S. (2017). Pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw and cooked seafood from European markets: human health risk assessment. In *Seafood Safety* (pp. 6-6). Royal Flemish Academy of Science and the Arts (KVAB).

Anastopoulos, I., Kyzas, G. Z. (2016). Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? *Journal of Molecular Liquids*, *218*, 174-185.

Ania, C. O., Parra, J. B., Pis, J. J. (2002). Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds. Fuel Processing Technology, 79(3), 265-271.

Atheba, G. P., Allou N'guadi, B., Kouamé, Dongui, B.K., Kra, D.O., Gbassi, K.G., Trokourey, A. (2015). Adsorption du butylparabène sur du charbon activé à base des coques de coco provenant de cote. International Journal of Innovation and Scientific Research, 13 (2), 530-541.

Bansal, R. C., Goyal, M. (2005). Adsorption in aqueous solution. En: *Activated carbon adsorption*. Florida, Estados Unidos: CRC press.

Behera, S. K., Oh, S. Y., Park, H. S. (2010). Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: effects of pH, ionic strength, and humic acid. Journal of hazardous materials, 179(1-3), 684-691.

Bläker, C., Pasel, C., Luckas, M., Dreisbach, F., & Bathen, D. (2017). Investigation of load-dependent heat of adsorption of alkanes and alkenes on zeolites and activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, *241*, 1-10.

Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, *32*(5), 759-769.

Boehm, H.P (1989). Surface properties of carbon. En: Monterra, C. Zecchina, A. Costa G. (Ed), Structure and Reactivity of Surfaces. Paises Bajos: Elservier.

Cabrita, I., Ruiz, B., Mestre, A. S., Fonseca, I. M., Carvalho, A. P., Ania, C. O. (2010). Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. Chemical Engineering Journal, 163(3), 249-255.

Carvajal Bernal, A. M., Gómez Granados, F. A., Giraldo, L., Moreno Piraján, J. C. (2018). Estudio de la adsorción de 4-nitrofenol desde solución acuosa sobre un carbón activado con heteroátomos nitrogenados en la superficie. Aplicación del modelo de Sips. *Revista Colombiana de Química*, *47*(1), 27-33.

Carvajal-Bernal, A. M., Gomez-Granados, F., Giraldo, L., Moreno-Pirajan, J. C. (2017). Application of the Sips model to the calculation of maximum adsorption capacity and immersion enthalpy of phenol aqueous solutions on activated carbons. European Journal of Chemistry, 8(2), 112-118.

Carvajal-Bernal, A.M. (2014). “Modificación Química de Carbones Activados y su Efecto en la Adsorción de Compuestos Fenólicos” (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

Caviedes, D., Delgado, D.R., Olaya, A. (2017). Normatividad ambiental dirigida a regular la presencia de los productos farmacéuticos residuales en ambientes acuáticos. Revista Jurídica Piélagus, 16, 121-130

Chattoraj, D. (2012). *Adsorption and the Gibbs surface excess*. Springer Science & Business Media.

Chen, H. W., Chiou, C. S., Chang, S. H. (2017). Comparison of methylparaben, ethylparaben and propylparaben adsorption onto magnetic nanoparticles with phenyl group. Powder Technology, 311, 426-431.

Cho, H. H., Huang, H.,Schwab, K. (2011). Effects of solution chemistry on the adsorption of ibuprofen and triclosan onto carbon nanotubes. Langmuir, 27(21), 12960-12967.

Christou, A., Agüera, A., Bayona, J. M., Cytryn, E., Fotopoulos, V., Lambropoulou, D., Fatta-Kassinos, D. (2017). The potential implications of reclaimed wastewater reuse for irrigation on the agricultural environment: The knowns and unknowns of the fate of antibiotics and antibiotic resistant bacteria and resistance genes–A review. *Water research*, *123*, 448-467.

Combarros, R. G., Rosas, I., Lavín, A. G., Rendueles, M., Díaz, M. (2014). Influence of biofilm on activated carbon on the adsorption and biodegradation of salicylic acid in wastewater. Water, Air, & Soil Pollution, 225(2), 1858.

da Silva, W. L., Salomão, A. A., Vila, M. M.,Tubino, M. (2017). Influence of Water and Ultraviolet Irradiation on the Induction Period of the Oxidation of Biodiesel. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *28*(4), 676-680.

Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. Chemosphere, 58(8), 1049-1070.

Dambal, V. Y., Selvan, K. P., Lite, C., Barathi, S., Santosh, W. (2017). Developmental toxicity and induction of vitellogenin in embryo-larval stages of zebrafish (Danio rerio) exposed to methyl Paraben. *Ecotoxicology and environmental safety*, *141*, 113-118.

Delgado, N. Y., Capparelli, A. L., Marino, D. J., Navarro, A. F., Peñuela, G. A., Ronco, A. E. (2016). Adsorption of Pharmaceuticals and Personal Care Products on Granular Activated Carbon. Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 6(04), 183.

Dil, E. A., Ghaedi, M., Asfaram, A., & Goudarzi, A. (2015). Synthesis and characterization of ZnO-nanorods loaded onto activated carbon and its application for efficient solid phase extraction and determination of BG from water samples by micro-volume spectrophotometry. *New Journal of Chemistry*, *39*(12), 9407-9414.

Do, D. D. (1998). *Adsorption analysis: equilibria and kinetics* (Vol. 2, pp. 1-18). London: Imperial college press.

Dos Reis, G. S., Adebayo, M. A., Sampaio, C. H., Lima, E. C., Thue, P. S., de Brum, I. A., Pavan, F. A. (2017). Removal of phenolic compounds from aqueous solutions using sludge-based activated carbons prepared by conventional heating and microwave-assisted pyrolysis. *Water, Air, & Soil Pollution*, *228*(1), 33.

Ena, L., Lim, J. S., Son, J. Y., Park, Y. J., Lee, Y. H., Kim, J. Y., Kim, H. S. (2018). Evaluation of subchronic exposure to triclosan on hepatorenal and reproductive toxicities in prepubertal male rats. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 1-11.

Essandoh, M., Kunwar, B., Pittman Jr, C. U., Mohan, D., Mlsna, T. (2015). Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. Chemical Engineering Journal, 265, 219-227.

Estévez-Calvar, N., Canesi, L., Montagna, M., Faimali, M., Piazza, V.,Garaventa, F. (2017). Adverse effects of the SSRI antidepressant sertraline on early life stages of marine invertebrates. *Marine environmental research*, *128*, 88-97.

Everett, D. H., Powl, J. C. (1976). Adsorption in slit-like and cylindrical micropores in the henry's law region. A model for the microporosity of carbons. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, *72*, 619-636.

Fang, S. F., Pendleton, P., Badalyan, A. (2008). Effects of surface functional groups of activated carbon on adsorption of triclosan from aqueous solution. International Journal of Environmental Technology and Management, 10(1), 36-45.

Federal Environment Agency (Umweltbundesamt*)* (2016) Pharmaceuticals in the environment: Global occurrence and potential cooperative action under the Strategic Approach to International Chemicals Management (SAICM)

Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., Orfao, J. J. M. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *carbon*, *37*(9), 1379-1389.

Forte, M., Mita, L., Perrone, R., Rossi, S., Argirò, M., Mita, D. G., Tamer, M. T. (2017). Removal of methylparaben from synthetic aqueous solutions using polyacrylonitrile beads: kinetic and equilibrium studies. Environmental Science and Pollution Research, 24(2), 1270-1282.

Gaber, D., Haija, M. A., Eskhan, A., & Banat, F. (2017). Graphene as an Efficient and Reusable Adsorbent Compared to Activated Carbons for the Removal of Phenol from Aqueous Solutions. *Water, Air, & Soil Pollution*, *228*(9), 320.

Gao, Q., Zhu, Y., Ruan, Y., Zhang, Y., Zhu, W., Lu, X., Lu, L. (2017). Effect of Adsorbed Alcohol Layers on the Behavior of Water Molecules Confined in a Graphene Nanoslit: A Molecular Dynamics Study. *Langmuir*, *33*(42), 11467-11474.

Godoy, A. A., Kummrow, F. (2017). What do we know about the ecotoxicology of pharmaceutical and personal care product mixtures? A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *47*(16), 1453-1496.

Goertzen, S. L., Thériault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C., Andreas, H. A. (2010). Standardization of the Boehm titration. Part I. CO2 expulsion and endpoint determination. *Carbon*, *48*(4), 1252-1261.

Gokce, Y., & Aktas, Z. (2014). Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. *Applied Surface Science*, *313*, 352-359.

Grenni, P., Ancona, V., Caracciolo, A. B. (2018). Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review. *Microchemical Journal*, *136*, 25-39.

Hernández-Leal, L., Temmink, H., Zeeman, G., Buisman, C. J. N. (2011). Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. Water Research, 45(9), 2887-2896.

Jaroniec, M., & Madey, R. (1988). Enthalpy of immersion of a microporous solid. *The Journal of Physical Chemistry*, *92*(13), 3986-3988.

Khori, M., Eliysa, N. K., Hadibarata, T., Elshikh, M. S., Al-Ghamdi, A. A., & Yusop, Z. (2018). Triclosan removal by adsorption using activated carbon derived from waste biomass: Isotherms and kinetic studies. Journal of the Chinese Chemical Society.1-9

Klatte, S., Schaefer, H. C., & Hempel, M. (2017). Pharmaceuticals in the environment–A short review on options to minimize the exposure of humans, animals and ecosystems. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *5*, 61-66.

Kosmulski, M. (2017). The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update. *Advances in colloid and interface science*, 251, 115-138.

Kowalczyk, P., Deditius, A., Ela, W. P., Wiśniewski, M., Gauden, P. A., Terzyk, A. P., Neimark, A. V. (2018). Super-sieving effect in phenol adsorption from aqueous solutions on nanoporous carbon beads. *Carbon*, *135*, 12-20.

Kowalczyk, P., Gauden, P. A., Furmaniak, S., Terzyk, A. P., Wiśniewski, M., Ilnicka, A., Neimark, A. V. (2017). Morphologically disordered pore model for characterization of micro-mesoporous carbons. *Carbon*, *111*, 358-370.

Kuśmierek, K., Świątkowski, A., Skrzypczyńska, K., Błażewicz, S., & Hryniewicz, J. (2017). The effects of the thermal treatment of activated carbon on the phenols adsorption. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *34*(4), 1081-1090.

Leyva-Ramos, R., Ocampo-Pérez, R., Flores-Cano, J. V., Padilla-Ortega, E. (2015). Comparison between diffusional and first-order kinetic model, and modeling the adsorption kinetics of pyridine onto granular activated carbon. *Desalination and Water Treatment*, *55*(3), 637-646.

Li, J., Zhang, K., & Zhang, H. (2018). Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environmental Pollution*, *237*, 460-467.

Lillo, M., Nichols, C., Perry, C., Runke, S., Krutilina, R., Seagroves, T. N., Krum, S. A. (2017). Methylparaben stimulates tumor initiating cells in ER+ breast cancer models. *Journal of Applied Toxicology*, *37*(4), 417-425.

Liu, Y. (2009). Is the free energy change of adsorption correctly calculated?. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *54*(7), 1981-1985.

Lladó, J., Lao-Luque, C., Ruiz, B., Fuente, E., Solé-Sardans, M., & Dorado, A. D. (2015). Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. Process Safety and Environmental Protection, 95, 51-59.

Lladó, J., Solé-Sardans, M., Lao-Luque, C., Fuente, E., Ruiz, B. (2016). Removal of pharmaceutical industry pollutants by coal-based activated carbons. Process Safety and Environmental Protection, 104, 294-303.

Lorenc-Grabowska, E. (2016). Effect of micropore size distribution on phenol adsorption on steam activated carbons. Adsorption, 22(4-6), 599-607.

Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Buleté, A., Vulliet, E., Deshayes, S., ... & Caupos, E. (2016). 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. Science of the Total Environment, 542, 983-996.

Marsh, H., & Reinoso, F. R. (2006). Activation processes (thermal or physical). En: Activated Carbon. Oxford, UK: Elsevier Science

Martin, A. N., Swarbrick, J., Cammarata, A. (1993). Physical pharmacy: physical chemical principles in the pharmaceutical sciences.

Martínez-Paz, P., Morales, M., Urien, J., Morcillo, G., & Martínez-Guitarte, J. L. (2017). Endocrine-related genes are altered by antibacterial agent triclosan in Chironomus riparius aquatic larvae. *Ecotoxicology and environmental safety*, *140*, 185-190.

Martín-Martínez, J. M. (1990). Adsorción física de gases y vapores por carbones. Alicante, España: *Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones*.

Melvin, S. D. (2017). Effect of antidepressants on circadian rhythms in fish: Insights and implications regarding the design of behavioural toxicity tests. *Aquatic Toxicology*, *182*, 20-30.

Miriyala, N., Ouyang, D., Perrie, Y., Lowry, D., Kirby, D. J. (2017). Activated carbon as a carrier for amorphous drug delivery: Effect of drug characteristics and carrier wettability. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, *115*, 197-205.

Montes-Morán, M. A., Suárez, D., Menéndez, J. A., & Fuente, E. (2004). On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon*, *42*(7), 1219-1225.

Montpart, E., Martín, M.P. (2005). La Directiva 2004/27. Revisión legislativa del derecho farmacéutico comunitario. *ÁMBITO FARMACÉUTICO*, 24, 76-82

Moreno, J. C., Giraldo, L. (2000). Determination of the immersion enthalpy of activated carbon by microcalorimetry of the heat conduction. *Instrumentation Science & Technology, 28(2), 171-178.*

Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, *42*(1), 83-94.

Nayak, A., Bhushan, B., Gupta, V., Sharma, P. (2017). Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: Effect of activation conditions. *Journal of colloid and interface science*, *493*, 228-240.

Noh, J. S., & Schwarz, J. A. (1989). Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science*, *130*(1), 157-164.

Nordström, F. L., & Rasmuson, Å. C. (2006). Solubility and melting properties of salicylic acid. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *51*(5), 1668-1671.

Ocampo-Perez, R., Aguilar-Madera, C. G., Díaz-Blancas, V. (2017). 3D modeling of overall adsorption rate of acetaminophen on activated carbon pellets. Chemical Engineering Journal, 321, 510-520.

Oscik, J., Dabrowski, A., Jaroniec, M., Rudzinski, W. (1976). Effects of surface heterogeneity in adsorption from binary liquid mixtures. I. Adsorption from ideal solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, *56*(3), 403-411.

Otero, M., Grande, C. A., & Rodrigues, A. E. (2004). Adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal. Reactive and Functional Polymers, 60, 203-213.

Pathak, P. D., Mandavgane, S. A., Kulkarni, B. D. (2016). Utilization of banana peel for the removal of benzoic and salicylic acid from aqueous solutions and its potential reuse. Desalination and Water Treatment, 57(27), 12717-12729.

Pereira, B. V., Matus, G. N., Costa, M. J., Dos Santos, A. C. A., Silva-Zacarin, E. C., do Carmo, J. B., Nunes, B. (2018). Assessment of biochemical alterations in the neotropical fish species Phalloceros harpagos after acute and chronic exposure to the drugs paracetamol and propranolol. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-12.

Pérez-Cadenas, M., Plaza-Recobert, M., Trautwein, G., Alcañiz-Monge, J. (2018). Development of tailored mesoporosity in carbonised cocoa bean husk. *Microporous and Mesoporous Materials*, *256*, 128-139.

Pharmacopoeia, B. (2010). volume II. *British Pharmacopoeial Commission, London, United Kingdom*, *1419*.

Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (2017). Estrategia para el agua dulce 2017-2021. United Nations for environment programme. URL: https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/20479/Freshwater_strategy_2017-2021_SP.pdf?sequence=4&isAllowed=y

Rakić, V., Rac, V., Krmar, M., Otman, O., Auroux, A. (2015). The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons. Journal of hazardous materials, 282, 141-149.

Rao, R., Manu, B., & Thalla, A. K. (2017). Behavioral, Physical and Biochemical Responses of Cyprinus Carpio for Paracetamol Exposure. *International Journal of Emerging Research in Management Technology*, *6*(2), 215-219.

Rey-Mafull, C. A., Tacoronte, J. E., Garcia, R., Tobella, J., Llópiz, J. C., Iglesias, A., Hotza, D. (2014). Comparative study of the adsorption of acetaminophen on activated carbons in simulated gastric fluid. SpringerPlus, 3(1), 48.

Rincón-Silva, N. G., Moreno-Piraján, J. C., & Giraldo, L. (2016). Equilibrium, kinetics and thermodynamics study of phenols adsorption onto activated carbon obtained from lignocellulosic material (Eucalyptus Globulus labill seed). Adsorption, 22(1), 33-48.

Rodriguez-Estupiñan, J.P. (2016). “Comparación de las Interacciones Energéticas de SBA-15, Carbones Mesoporosos Organizados y Carbones Modificados Químicamente en la Adsorción de Metales desde Solución Acuosa” (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, *323*, 361-380.

Román, S., Ledesma, B., Álvarez-Murillo, A., Al-Kassir, A., Yusaf, T. (2017). Dependence of the Microporosity of Activated Carbons on the Lignocellulosic Composition of the Precursors. *Energies*, *10*(4), 542.

Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., Sing, K. S. (2013). *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Florida, Estados Unidos: Academic press.

Rurthven, D.M. (2008). Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. En: H.G. Karge J. Weitkamp. (Ed), Adsorption and diffusion (3-39). Berlin, Alemania: Springer.

Sarge, S. M., Höhne, G. W., Hemminger, W. (2014). *Calorimetry*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

Sellaoui, L., Lima, E. C., Dotto, G. L., Lamine, A. B. (2017). Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: equilibrium and positional entropy studies. Journal of Molecular Liquids, 234, 375-381.

Sharipova, A. A., Aidarova, S. B., Bekturganova, N. E., Tleuova, A., Schenderlein, M., Lygina, O., Yubchik, S., Miller, R. (2016). Triclosan as model system for the adsorption on recycled adsorbent materials. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 505, 193-196.

Shim, J. W., Park, S. J., Ryu, S. K. (2001). Effect of modification with HNO3 and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. *Carbon*, *39*(11), 1635-1642.

Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, *57*(4), 603-619.

Sjerps, R. M., ter Laak, T. L., Zwolsman, G. J. (2017). Projected impact of climate change and chemical emissions on the water quality of the European rivers Rhine and Meuse: a drinking water perspective. *Science of The Total Environment*, *601*, 1682-1694.

Sun, H., Zhou, Z. (2008). Impacts of charcoal characteristics on sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, *71*(11), 2113-2120.

Tan, K. L., Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *74*, 25-48.

Tan, S. J., Do, D. D., & Nicholson, D. (2018). An efficient kinetic Monte Carlo scheme for computing Helmholtz free energy and entropy in bulk fluids and adsorption systems. *Chemical Engineering Journal*, *334*, 1410-1421.

Terzyk, A. P. (2001). The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 177(1), 23-45.

Terzyk, A. P. (2003). Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. Journal of colloid and interface science, 268(2), 301-329.

Terzyk, A. P., & Rychlicki, G. (2000). The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: the temperature dependence of adsorption at the neutral pH. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 163(2-3), 135-150.

Thommes, M., Cychosz, K. A., Neimark, A. V. (2012). Advanced physical adsorption characterization of nanoporous carbons. En: *Novel Carbon Adsorbents*. Paises Bajos: Elsevier.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, *87*(9-10), 1051-1069.

United Nations Children's Fund, Word Health Organization (2017). Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene: 2017 Update and SDG Baselines. URL: https://www.unicef.org/publications/index_96611.html

United States Environmental Protection Agency (2008). Approaches to screening for risk from pharmaceuticals in drinking water and prioritization for further evaluation.

Vargas, D. P., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J. C. (2017). Effect of textural and chemical characteristics of activated carbons on phenol adsorption in aqueous solutions. *Polish Journal of Chemical Technology*, *19*(4), 87-93.

Vilaça, N., Morais-Santos, F., Machado, A. F., Sirkecioğlu, A., Pereira, M. F., Sardo, M., Neves, I. C. (2015). Micro-and mesoporous structures as drug delivery carriers for salicylic acid. The Journal of Physical Chemistry C, 119(7), 3589-3595.

Weiner, B., Sühnholz, S., Kopinke, F. D. (2017). Hydrothermal Conversion of Triclosan-The Role of Activated Carbon as Sorbent and Reactant. Environmental science & technology, 51(3), 1649-1653.

Wong, S., Ngadi, N., Inuwa, I. M., Hassan, O. (2018). Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. *Journal of Cleaner Production*, *175*, 361-375.

Word Health Organization (2017). Potable reuse: Guidance for producting safe drinking-water. URL: http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/potable-reuse-guidelines/en/

World Health Organization. (2012). Pharmaceuticals in drinking-water.

Wu, F. C., Liu, B. L., Wu, K. T., Tseng, R. L. (2010). A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chemical Engineering Journal*, *162*(1), 21-27.

Yang, C. H. (1998). Statistical mechanical study on the Freundlich isotherm equation. *Journal of colloid and interface science*, *208*(2), 379-387.

Yang, Y., Hu, X., Zhao, Y., Cui, L., Huang, Z., Long, J., ... & Liao, W. (2017). Decontamination of tetracycline by thiourea-dioxide–reduced magnetic graphene oxide:

Effects of pH, ionic strength, and humic acid concentration. *Journal of colloid and interface science*, *495*, 68-77.

Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K. H., Kwon, E. E., & Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, *596*, 303-320.

Yoshioka, S., & Stella, V. J. (2000). *Stability of drugs and dosage forms*. Alemania: Springer Science & Business Media.

Zhang, D., Huo, P., & Liu, W. (2016). Behavior of phenol adsorption on thermal modified activated carbon. Chinese Journal of Chemical Engineering, 24(4), 446-452.

Zhu, B., Qiu, K., Shang, C., Guo, Z. (2015). Naturally derived porous carbon with selective metal-and/or nitrogen-doping for efficient CO 2 capture and oxygen reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, *3*(9), 5212-5222.