



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

REMOCIÓN DE COMPUESTOS CON ACTIVIDAD SUPERFICIAL POR RECTIFICACIÓN EN
ESPUMA EN MEDIO ACUOSO. ORINA HUMANA

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. ARTURO ANTONIO GARCIA FIGUEROA

Asesor, DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE

FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., ENERO, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira

VOCAL: Dra. Tatiana Klimova Berestneva

VOCAL: Dr. Ignacio Monje Ramírez

VOCAL: M. en C. A. Oscar Manuel Rodríguez Narváez

SECRETARIO: Dra. Anna Kózina

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Laboratorio de Superficies, Edificio F Laboratorio 310, Facultad de Química UNAM

ASESOR DEL TEMA:

JESÚS GRACIA FADRIQUE

SUSTENTANTE:

ARTURO ANTONIO GARCÍA FIGUEROA

Agradecimientos oficiales

Universidad Nacional Autónoma de México.

Tutor: Dr. Jesús Gracia Fadrique

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para efectuar los estudios de posgrado. Número de registro (CVU/Becario): 739935/596430.

Sinodales:

Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira

Dra. Tatiana Klimova Berestneva

Dr. Ignacio Monje Ramírez

M. en C. A. Oscar Manuel Rodríguez Narváez

Dra. Anna Kózina

Agradezco a

Mis *padres*.

Mi *hermana y cuñado*.

Al doctor *Jesús Gracia Fadrique*.

A los doctores *José Luis López Cervantes* y *Federico Daniel Sandoval Ibarra*.

A los maestros *Ana Laura Pacheco Martinez* y *Luis Alberto Collado Arce*.

A los ingenieros *Mitzi Araceli Zarazua Escobar* y *José Carlos Velasco Calderon*.

A la maestra *Alma Miriam Novelo Torres*, el maestro *Mario Alberto Martínez Vitela*, al maestro *Andrés Adolfo Velasco Medina* y al ingeniero *Arturo Jaffit*.

Al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología* por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría. Número de registro (CVU/Becario): 739935/596430.

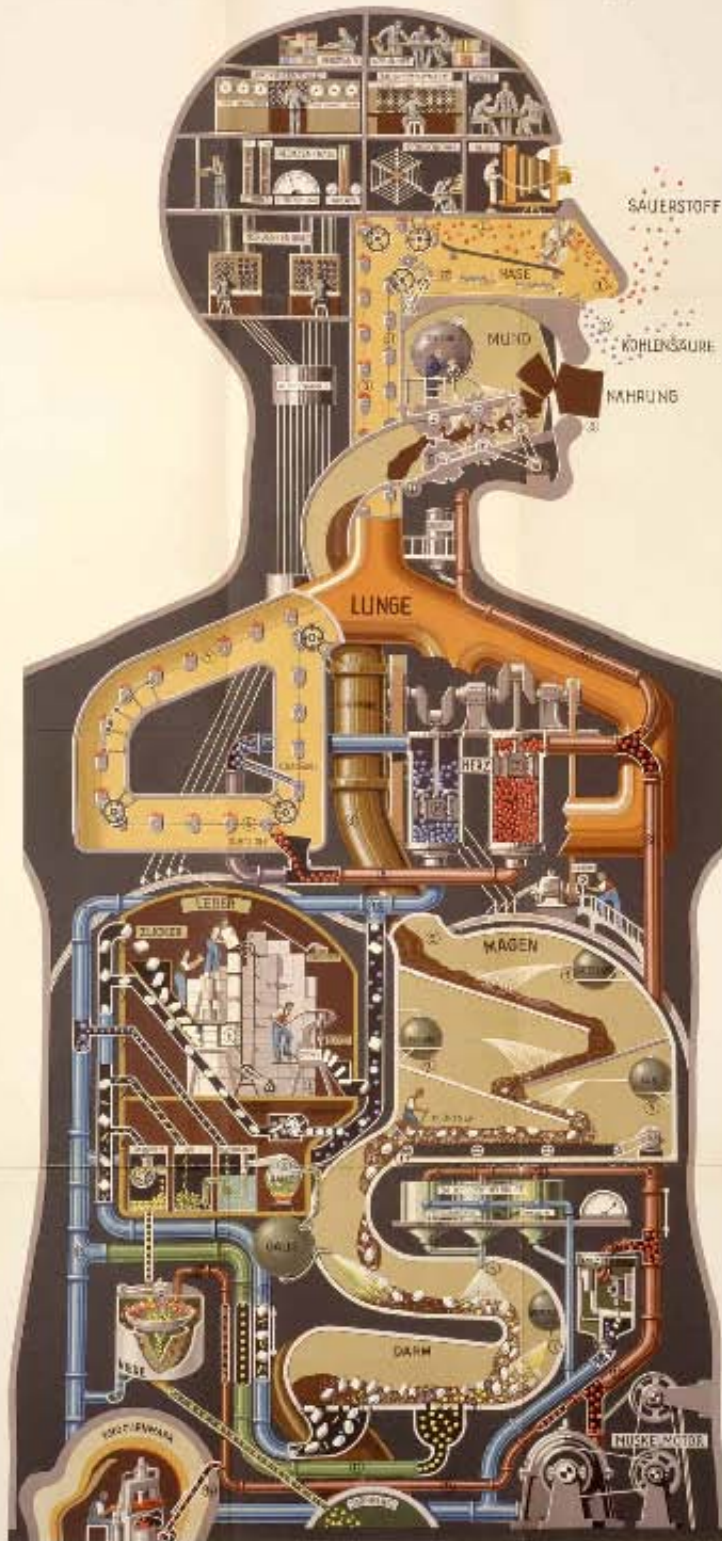
La muerte no nos separó, muy pronto escucharemos los ejes de la carreta...

Remoción de Compuestos con Actividad Superficial por Rectificación en Espuma en Medio Acuoso. Orina Humana

Arturo Antonio García Figueroa

10 de enero de 2018

Der Mensch als Industriepalast



Aus Kohn, DAS LEBEN DES MENSCHEN / Fröhen'sche Verlagsabteilung, Stuttgart

El hombre como palacio industrial de Fritz Kahn

Índice general

| | |
|---|-----------|
| Glosario | 10 |
| 1. Introducción | 12 |
| 1.1. Suministro y distribución de agua | 14 |
| 1.1.1. El agua de México | 14 |
| 1.2. Fertilizantes y la producción agrícola | 15 |
| 1.3. Contaminantes emergentes | 21 |
| 1.3.1. Remoción de Contaminantes Emergentes | 23 |
| 1.4. Orina | 31 |
| 1.4.1. Anatomía urinaria | 31 |
| 1.4.2. Fisiología urinaria | 32 |
| 1.4.3. Química urinaria | 33 |
| 2. Marco Teórico. Termodinámica de superficies | 36 |
| 2.1. Ecuación de adsorción de Gibbs | 38 |
| 2.1.1. Coeficiente de actividad | 39 |
| 2.1.2. Concentración de superficie | 41 |
| 2.2. Adsorción | 42 |
| 2.2.1. Isoterma de adsorción | 43 |
| 2.3. Tipos de anfífilos | 45 |
| 2.4. Micelización | 47 |
| 2.4.1. Isoterma de adsorción de Gibbs integrada | 50 |
| 2.5. Diagramas de Fase | 52 |
| 2.6. Ángulo de contacto | 53 |
| 3. Marco Teórico. Espuma | 58 |
| 3.1. Definiciones | 58 |
| 3.1.1. Criterio de inestabilidad termodinámico | 59 |
| 3.1.2. Procesos de inestabilidad | 59 |
| 3.1.3. Clasificaciones de espumas | 60 |
| 3.1.4. Teorías de la elasticidad de películas | 61 |
| 3.1.5. Modulo de elasticidad de Gibbs | 62 |
| 3.1.6. Efecto de partículas sólidas y electrolitos | 64 |
| 3.2. Rectificación | 64 |
| 3.2.1. Clasificación de las técnicas de separación por adsorción en burbuja | 65 |
| 3.2.2. Operación en modo simple | 66 |



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

| | |
|---|------------|
| 4. Objetivo e Hipótesis | 68 |
| 5. Metodología | 70 |
| 6. Resultados | 77 |
| 6.1. Comportamiento de la tensión superficial dinámica de orina fresca y almacenada . . . | 89 |
| 6.2. Comportamiento de la presión superficial respecto a la composición de orina fresca y almacenada | 94 |
| 6.3. Efecto del gasto de gas sobre la rectificación de orina fresca | 97 |
| 6.4. Efecto del gas sobre la rectificación de orina almacenada | 99 |
| 7. Conclusiones | 116 |
| Referencias | 127 |
| 8. Anexos | 128 |
| 8.1. Compuestos presentes en la orina | 128 |
| 8.2. Actividad superficial de diferentes compuestos de la orina | 133 |
| 8.3. Medición de tensión superficial | 134 |
| 8.4. Cambio de fracción mol a fracción masa | 134 |
| 8.5. Relaciones entre aspectos fisiológicos y físicos con la tensión superficial urinaria . . . | 136 |
| 8.6. Relación entre la concentración de sales biliares y la tensión superficial urinaria . . . | 138 |
| 8.7. Datos experimentales | 143 |

Índice de figuras

| | | |
|-------|---|----|
| 1.1. | Disponibilidad de agua, producción agrícola y densidad de población en el país. | 16 |
| 1.2. | Ciclo del nitrógeno. | 17 |
| 1.3. | Consumo-balance global de fertilizantes y producción nacional | 18 |
| 1.4. | Consumo de fertilizantes por cultivo. | 18 |
| 1.5. | Diagrama de producción de fertilizantes. | 19 |
| 1.6. | Actividad endocrina en las células. | 23 |
| 1.7. | Vías producción-destino. | 24 |
| 1.8. | Frecuencia y concentración de CE. | 26 |
| 1.9. | Sistema urinario | 32 |
| 1.10. | Fluidos corporales | 33 |
| | | |
| 2.1. | Coefficiente de actividad en función de la concentración. | 40 |
| 2.2. | Tipos de anfifilos | 46 |
| 2.3. | Clasificación de tensoactivos | 46 |
| 2.4. | Actividad superficial de electrolitos | 48 |
| 2.5. | Actividad superficial del desoxicolato al cambiar el pH y la fuerza iónica. | 49 |
| 2.6. | Actividad superficial de la tetraciclina al cambiar el pH. | 49 |
| 2.7. | Actividad superficial de la tetraciclina al cambiar el pH. | 50 |
| 2.8. | Micelas | 51 |
| 2.9. | Saturación de la superficie | 52 |
| 2.10. | Micelización. | 52 |
| 2.11. | Diagramas de fases. | 54 |
| 2.12. | Ángulo de contacto | 56 |
| | | |
| 3.1. | Elementos de la espuma y sus radios de curvatura | 59 |
| 3.2. | Clasificación de las espumas | 61 |
| 3.3. | Módulo de elasticidad respecto a dos EES. | 63 |
| 3.4. | Clasificación de las técnicas de separación por adsorción en burbuja. Este trabajo. | 65 |
| 3.5. | Balance de materia en la rectificación | 66 |
| | | |
| 5.1. | Columnas de espumación. | 72 |
| 5.2. | Arreglos experimentales | 73 |
| 5.3. | Tamaño de grano del vidrio sinterizado de la columna del arreglo 1 | 74 |
| 5.4. | Tamaño de grano del vidrio sinterizado de la columna del arreglo 2 | 74 |
| | | |
| 6.1. | Actividad superficial de proteínas | 78 |
| 6.2. | Actividad superficial de aminoácidos | 79 |
| 6.3. | Actividad superficial de urea, derivados de imidazol, fenol y amoníaco | 80 |

| | |
|---|-----|
| 6.4. Actividad superficial de electrolitos | 81 |
| 6.5. Actividad superficial de metabolitos intermedios | 82 |
| 6.6. Actividad superficial de sales biliares y ajustes del colato de sodio | 83 |
| 6.7. Actividad superficial de litocolato, dehidrocolato y desoxicolato de sodio | 84 |
| 6.8. Actividad superficial del quenodesoxicolato de sodio | 84 |
| 6.9. Actividad superficial de sales taurocólicas | 85 |
| 6.10. Actividad superficial del desoxicolato al cambiar el pH y la fuerza iónica. | 85 |
| 6.11. Actividad superficial de la tetraciclina al cambiar el pH. | 86 |
| 6.12. Actividad superficial de la tetraciclina al cambiar el pH. | 87 |
| 6.13. Actividad superficial de cloxacilina y dicloxacilina. | 88 |
| 6.14. Actividad superficial de diferentes esteroides. | 89 |
| 6.15. Tensión superficial dinámica para dos muestras independientes de orina. | 91 |
| 6.16. Tensión superficial dinámica para una muestra de orina fresca con agitación entre dos mediciones. | 92 |
| 6.17. Tensión superficial dinámica para dos muestra de orina almacenada. | 93 |
| 6.18. Presión superficial en función de la composición de sólidos para dos muestra de orina fresca. | 95 |
| 6.19. Presión superficial en función de la composición de sólidos para una muestra de orina almacenada. | 96 |
| 6.20. Resultados promedios en tensión superficial, turbidez, y volumen del líquido con el arreglo experimental 1. | 98 |
| 6.21. Espectros de absorción UV-Visible de porfirina, urea, piridina y creatinina | 100 |
| 6.22. Espectros de absorción UV-Visible de peroximonosulfato de potasio, e-etilhexanoato de cobalto, ácido oxálico y acetato de cobalto | 101 |
| 6.23. Espectros de absorción UV-Visible de mezclas equimolares de peroximonosulfato de potasio, e-etilhexanoato de cobalto, ácido oxálico y acetato de cobalto | 102 |
| 6.24. Espectros de absorción UV-Visible de triptofano y tirosina | 103 |
| 6.25. Modificación de la tensión superficial, cambio de volumen, cambio de absorbancia y cambio en fosfatos empleando aire con la columna alineada e inclinada. | 107 |
| 6.26. Cambio de sólidos totales, cambio en la concentración de proteínas y cambio en ángulo de contacto empleando aire con la columna alineada e inclinada. | 108 |
| 6.27. Modificación de la tensión superficial, cambio de volumen, cambio de absorbancia y cambio en fosfatos empleando dióxido de carbono con la columna alineada e inclinada. | 109 |
| 6.28. Cambio de sólidos totales, cambio en la concentración de proteínas y cambio en ángulo de contacto empleando dióxido de carbono con la columna alineada e inclinada. | 110 |
| 6.29. Espectro de absorción de la orina | 111 |
| 6.30. Modificación de la tensión superficial, cambio de volumen y cambio de absorbancia empleando nitrógeno. | 112 |
| 6.31. Cambio de fosfatos, cambio de sólidos totales y cambio en concentración de proteínas empleando nitrógeno. | 113 |
| 6.32. Modificación de la tensión superficial, cambio de volumen, cambio de absorbancia y cambio en fosfatos empleando los cuatro gases. | 114 |
| 6.33. Cambio de sólidos totales, cambio en la concentración de proteínas y cambio en ángulo de contacto empleando los cuatro gases. | 115 |
| 8.1. Tensión superficial dinámica de orina normal y patológica | 136 |
| 8.2. Tensión superficial dinámica de compuestos de alto peso molecular | 137 |

| | |
|---|-----|
| 8.3. Resultados de Perryman y Selous | 138 |
| 8.4. Tensión superficial de la orina en un mes. | 139 |
| 8.5. Ácidos biliares | 139 |
| 8.6. Tensión superficial en función de la técnica de medición | 140 |
| 8.7. Relación entre la concentración de ácido biliar y la tensión superficial | 141 |
| 8.8. Hormonas del puerperio. | 141 |
| 8.9. Tensión superficial dinámica con Dünoy y Wilhelmy | 142 |

Índice de tablas

| | |
|---|-----|
| 1.1. Investigación urinaria | 13 |
| 1.2. Producción agrícola de maíz, sorgo, frijol y trigo. | 15 |
| 1.3. Balance potencial mundial de fertilizantes | 17 |
| 1.4. Tipos de fertilizantes. | 20 |
| 1.5. Producción europea de productos químicos. | 21 |
| 1.6. Ventas de fármacos en el mundo | 21 |
| 1.7. Clasificación de fármacos mCE | 22 |
| 1.8. Presencia de CE. | 25 |
| 1.9. Niveles de tratamiento del agua residual | 27 |
| 1.10. Presencia y remoción de CE en PTAR | 29 |
| 1.11. Excreción y solubilidad de FPCP | 30 |
| 1.12. Coloración de la orina. | 34 |
| 6.1. Propiedades de anfifilos urinarios bajo los modelos de Langmuir e ideal | 82 |
| 6.2. Propiedades de anfifilos urianrios bajo la ecuación de adsroci3n de Gibbs integrada . | 86 |
| 8.1. Compuestos presentes en la orina | 128 |
| 8.2. Tensi3n superficial dinámica de orina diluida | 137 |
| 8.3. Régimen alimentario de voluntarios | 138 |
| 8.4. Tensi3n superficial de diferentes compuestos de la orina a concentraciones de saturaci3n. | 140 |
| 8.5. Resultados en funci3n del gasto para el arreglo 1 | 144 |
| 8.6. Resultados en funci3n del gas para el arreglo 2 con nitr3geno y orina fresca | 145 |
| 8.7. Resultados en funci3n del gas para el arreglo 2 con nitr3geno y orina almacenada . . | 145 |
| 8.8. Resultados en funci3n del gas para el arreglo 2 con aire y orina almacenada | 146 |
| 8.9. Resultados en funci3n del gas para el arreglo 2 con aire y orina almacenada | 146 |
| 8.10. Resultados en funci3n del gas para el arreglo 2 con ozono y orina almacenada. Columna alineada | 147 |
| 8.11. Resultados en funci3n del gas para el arreglo 2 con nitr3geno y orina almacenada. Columna alineada | 147 |
| 8.12. Resultados en funci3n del gas para el arreglo 2 con di3xido de carbono y orina almacenada. Columna alineada | 148 |
| 8.13. Resultados en funci3n del gas para el arreglo 2 con aire y orina almacenada. Columna alineada | 148 |
| 8.14. Variaciones en el residuo y rectificado con nitr3geno en orina fresca | 149 |
| 8.15. Variaciones en el residuo y rectificado con nitr3geno en orina almacenada | 149 |
| 8.16. Variaciones en el residuo y rectificado con aire en orina almacenada | 149 |

| | |
|--|-----|
| 8.17. Variaciones en el residuo y rectificado con dióxido de carbono en orina almacenada . | 149 |
| 8.18. Variaciones en el residuo y rectificado con ozono en orina almacenada en la columna alineada | 150 |
| 8.19. Variaciones en el residuo y rectificado con nitrógeno en orina almacenada en la columna alineada | 150 |
| 8.20. Variaciones en el residuo y rectificado con dióxido de carbono en orina almacenada en la columna alineada | 150 |
| 8.21. Variaciones en el residuo y rectificado con aire en orina almacenada en la columna alineada | 151 |

Nomenclatura

- β Parámetro liofóbico, en caso de dilución acuosa, hidrofóbico, véase la ecuación (3.37)
- ϵ Fracción volumétrica, véase la ecuación (4.3)
- Γ Concentración superficial, véase la ecuación (3.14)
- Γ^{ex} Concentración de superficie en exceso, véase la ecuación (3.26)
- Γ_m Concentración máxima de superficie, véase la ecuación (3.35)
- Γ_O Concentración superficial en exceso en equilibrio con la alimentación, véase la ecuación (4.14)
- ϕ_V Fracción de compuesto volatilizado, véase la ecuación (1.4)
- π Presión superficial, véase la ecuación (3.27)
- σ Tensión superficial, véase la ecuación (3.7)
- θ Fracción de espacios ocupados, véase la ecuación (3.35)
- ε Módulo de elasticidad de Gibbs, véase la ecuación (4.7)
- C_O Concentración de anfifilo en la alimentación o reservorio, véase la ecuación (4.14)
- C_P Concentración del colapsado o rectificado., véase la ecuación (4.14)
- d Diámetro de burbuja, véase la ecuación (4.14)
- D_{OW} Coeficiente de distribución octanol agua, véase la ecuación (1.6)
- G Gasto de gas, véase la ecuación (4.14)
- k_H Constante de Henry, véase la ecuación (1.4)
- K_{OW} Coeficiente de reparto octanol agua, véase la ecuación (1.5)
- Q_P Flujo de líquido colapsado o rectificado, véase la ecuación (4.14)
- Q_{A-L} Gasto volumétrico de gas entre el flujo volumétrico de líquido, véase la ecuación (1.4)
- w Fracción masa, véase la ecuación (3.47)
- w Fracción mol, véase la ecuación (3.20)



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Glosario

agricultura integrada Actividades económicas primarias, incluye agricultura, ganadería, pesca, pecuario, usos múltiples y otros. 13

agricultura vegetal Cultivo de especies vegetales para el consumo humano. 13

borde de Plateau región de la lamela donde converge el líquido entre tres burbujas. 55

bulto Región interfa de un cuerpo volumétrica. 36

CAED Compuestos con Actividad Endocrina Disruptiva. 21, 23

CE Contaminantes Emergentes. 2, 20, 21, 24, 25, 35, 66

CMC Concentración Micelar Crítica. 48

FPCP Fármacos y Productos de Cuidado Personal. 20, 23

lamela película de líquido conforma una red de membranas en la espuma. 55

líquido ordinario anfifilo que disminuye la tensión superficial en grandes concentraciones y no forma agregados. 44

mCE micro Contaminantes Emergentes. 23, 24

nutrientes primarios Nitrógeno, fósforo y potasio. 15

nódulos región donde se interceptan 4 bordes de Plateau. 55

PTAR Planta de Tratamiento de Aguas Residuales. 12, 23, 24

simbiosis asociación de dos tipos de organismos benéfica para ambos. 15

superficie Región que delimita a un cuerpo volumétrico. 36

tensoactivos anfifilo que disminuye la tensión superficial en bajas concentraciones y forma agregados moleculares. 44



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Sección central superior del mural de Diego de Rivera *La Gran Tenochtitlán* en el Palacio Nacional de México. El mural muestra el orden y la limpieza de la antigua capital del Imperio Mexica, producto de políticas y costumbres enraizadas en el uso eficiente de sus recursos. Dentro de estas políticas se encontraba la salubridad pública que se llevaba a cabo con la colección y uso de las excretas humanas en el alumbrado público y fertilización de los cultivos de la ciudad.

Capítulo 1

Introducción

Parafraseando a Derry y Williams [1] en su libro *Historia de la tecnología*, cualquier actividad, profesión o trabajo depende de dos cosas: producir y distribuir alimentos. Esto se pierde de vista en una sociedad donde la agricultura familiar deja de ser una opción viable y se tiene una estructura tan compleja que genera trabajos que no tienen relación directa con la producción y distribución de alimentos. De la dependencia de nuestras actividades con los alimentos se pueden notar dos relaciones. La primera relación, actividad humana-producción de alimentos, es evidente para todo ser humano e indispensable para sobrevivir ya que comer es una actividad diaria y personal. La segunda relación, uso del mundo y la distribución de alimentos aunque con la misma jerarquía no es un concepto tan primigenio ya que muy pocas personas conocen el origen exacto de su comida. Para entender la importancia de la distribución del alimento en cualquier actividad humana se requiere analizar dichas actividades. Al valorarlas y definir esta segunda relación con una determinada actividad humana, surge el cuestionamiento de su relevancia para el sostén de la civilización. Cuando la sociedad realiza esta crítica se encuentra que “toda actividad humana no debe afectar la producción o la distribución de alimentos”. Para garantizar tal objetivo se vuelve imperativo que la sociedad domine el curso de su propia historia por lo que la necesidad de organizarse se deriva de esta autocrítica. Entonces surge una segunda imperativa “la sociedad es quien debe autogestionarse”. Para lograr satisfacer ambas directrices la sociedad como colectivo tendrá que analizar actividad por actividad, trabajo por trabajo y valorará su pertinencia y permanencia bajo su estructura, cubriendo poco a poco sus necesidades. Para definir estas necesidades no debe limitarse a satisfacer la necesidad de comer por ejemplo, sino entender el proceso digestivo, las reacciones que suceden durante el proceso, los productos secundarios, los factores que afectan la digestión, etc.; la producción de alimentos, los requerimientos de plantas y animales, las consecuencias ecológicas que se originan de beneficiar a una especie, etc.; el tipo de procesamiento de la comida, los compuestos requeridos para alargar el tiempo de vida, etc. Por tanto, cuando la sociedad entiende sus necesidades, esta se podrá organizar [2], recobrará importancia la distribución, se limitará la presión sobre el ambiente y serán cubiertas las necesidades de cada individuo. Derry concluye que las relaciones de dependencia actividad-alimentos deben ser satisfechas a través de medios que no agoten los recursos naturales, la energía y el tiempo, demostrando el imperativo de entender las necesidades ya que la falta de su estudio repercute en el consumo de insumos, resumiendo lo anteriormente mencionado. Hasta ahora la civilización ha logrado estas críticas, en ciertas regiones del mundo, en sus dos únicas revoluciones: la agrícola y la industrial [3]. La primera tuvo como base una verdadera organización de la sociedad. Alfareros, canteros, artesanos, herreros, etc., reconocían su papel dentro de la estructura y de sus actividades dependía directamente la agricultura. Sin embargo las diferencias geográficas generaron que no todas las sociedades fueran agrícolas dando



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

lugar a actividades conglomeradas en la llamada “superestructura”, soldados, sacerdotes, gobernantes, etc. La segunda revolución careció de esta organización ya que las sociedades solo hicieron uso del conocimiento sin ser participes de su desarrollo. Es claro que falta mucho por recorrer, por lo que toca a las investigaciones en curso no solo minimizar el uso de insumos sino optimizarlos. Es decir, además de concentrarnos en producir y transformar, ahora es necesario estudiar los productos terminales llamados residuos, o en sus peores circunstancias, basura. Además, llevar este conocimiento a la sociedad.

En este contexto, esta investigación se dedica al estudio y reuso de uno de los recursos que se tratan de ignorar de la vida cotidiana, la orina, a través de una rama de la fisicoquímica presente en cualquier sistema, los fenómenos de la superficie, y en especial el fenómeno llamado espuma. La literatura urinaria es vasta [4–8] al igual que productos de investigación (cf. tabla 1). Estas referencias aluden a temas de la orina como su análisis químico y biológico, su composición química, su uso en el diagnóstico de enfermedades, su tratamiento como materia prima, etc. Dentro de estas investigaciones podemos resaltar dos objetivos recurrentes de su estudio. Uno, el estudio del impacto que tiene la orina sobre el sistema de tratamiento de aguas. La orina es la principal fuente de nitrógeno para los bioreactores de las Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR), como se verá más adelante, siendo también la principal vía por donde el organismo elimina contaminantes. El segundo motivo recurrente de su estudio es que dada su composición química (alta en nitrógeno y fósforo) se estudia su aplicación como fertilizante, en disolución o en forma de precipitados ricos en nitrógeno o fósforo. Y aunque también la literatura y las investigaciones sobre la rectificación por espuma es vasta, empezando por la acuñación del termino por Lemlich en 1968 [9] hasta trabajos actuales como el de Liu *et al.* [10], ninguno se ha enfocado en el tratamiento de la orina a través de la rectificación por espuma.

Tabla 1.1: Relevancia de la investigación urinaria a partir de diferentes bases de datos electrónicas. La tabla se construyó al buscar “orina” en cada buscador. En ScienceDirect el resultado más reciente es respecto a su relevancia. Este trabajo.

| Base de datos | Resultados hasta mayo 2017 | Resultados de 2016 | Resultado más reciente |
|------------------|----------------------------|--------------------|--|
| Scopus | 444,356 | 11,378 | Nitrificación parcial de orina separada en fuente almacenada por lodos activados granulares en un reactor por lotes secuenciado |
| ScienceDirect | 501,491 | 20,196 | Diagnóstico y pronóstico con biomarcadores MicroRNA de cancer de prostata en orina libre de células |
| Web of Science | 43,893 | 2,460 | Exposición a parabeno y calidad del semen del hombre en parejas subfértiles japonesas |
| Google Académico | 2'680,000 | 38,200 | Purificación y propiedades del 3',5'- nucleotido de fosfodiesterasa y el uso de esta enzima para caracterizar adenosina 3', 5'-fosfato en orina humana |

1.1. Suministro y distribución de agua

Para abastecerse de agua existen muchas y muy diversas técnicas (el cigoñal, ruedas hidráulicas, acueductos, depósitos, pozos artesianos, presas, etc [1]), cada una de estas se originó como un solución a una situación histórica, geográfica y social determinada para garantizar el mínimo empleo de recursos en su construcción con el mayor beneficio. Sin embargo, algunas veces estas se generalizan sin considerar el medio ambiente. Esto con el paso del tiempo deteriora las condiciones del ecosistema y surge de no implementar otras opciones como menciona Tortolero-Villaseñor [11] respecto al uso del agua en la agricultura de México. Específicamente en el Valle de México, durante la época prehispánica las necesidades se adaptaban a la distribución de agua optándose por aquellas que la aprovecharan mejor. En cambio en la Nueva España “el miedo a las inundaciones de la ciudad se imponía sobre la importancia de mantener un equilibrio hidráulico y un espacio económico lacustre”. Así fue como empezaron 300 años de esfuerzos para desecar el valle de México, acabando con un sistema inmensamente rico en la variedad de su biosfera y abundancia de recursos. Como ya se mencionó antes, el estudio de las necesidades impacta la eficiencia con que se empleen los recursos, por lo que es necesario conocer las condiciones que enfrenta el agua en México para poder apreciar la aplicabilidad de las soluciones a proponer.

1.1.1. El agua de México

México recibe 1511 km^3 de agua por lluvias y 48.9 km^3 a través de la fronteras de Estados Unidos de América y Guatemala al año. Del total de agua, 1559.9 km^3 , 1084 km^3 regresan a la atmósfera o son absorbidas por las plantas y 0.6 km^3 son regresado a Estado Unidos de América por el Tratado sobre Distribuciones de Aguas Internacionales, por lo tanto el agua disponible para uso humano es de 475.3 km^3 [12]. El uso del agua en México se divide en 77% para agricultura integrada (366 km^3), 14% para abastecimiento público (67 km^3), 5% para plantas termoeléctricas (24 km^3) y 4% para uso industria (18 km^3). Para la Comisión Nacional de Agua (CONAGUA) el uso agrícola incluye al pesquero, pecuario, usos múltiples y otros. De estos, el sector agrícola es un sector económico pequeño en México representado por un 4% del PIB nacional [13]. Así mismo, da trabajo a 3.3 millones de agricultores y a 4.6 millones de trabajadores asalariados y familias no remuneradas, lo que representa el 13% de la fuerza laboral y el 6.8% de la población nacional, cifras de 2011. Para analizar el uso de los 366 km^3 que el sector agrícola integrado posee se puede dividir a este sector en agricultura vegetal y ganadería. Considerando que se requieren $3\ 000 \text{ L}$ para producir un kilogramo de semillas mientras que se ocupan $15\ 000 \text{ L}$ de agua para producir un kilogramo de carne [14], aproximadamente el 80% del agua agricultura integrada es de uso ganadero mientras que el 20% es de uso agricultura vegetal. Además se estima que el 57% se pierde por infraestructura ineficiente [15], lo que deja al sector agrícola con 31 km^3 de agua usados eficientemente para cultivar. De la producción agrícola nacional, los cultivos que más consumen agua son el maíz, sorgo, frijol y trigo. En la tabla 1.2 se muestra el consumo de agua que se ocupa por tonelada de cultivo en promedio [16], así como su producción y valor de producción, importación y exportación.

La mitad (749.5 km^3) del agua de lluvia se distribuye en el 25.5% sur del territorio nacional. El 50% del territorio, ubicado en el norte, sólo recibe 377.8 km^3 o el 25% de agua. El resto, 25% del agua de lluvia lo recibe el otro 24.5% del territorio en el centro del país. Esto refleja la disponibilidad de agua en el país, donde el promedio nacional de disponibilidad de agua en 2005 fue de $4\ 500 \text{ m}^3$ por persona mientras que para el valle de México el promedio fue de 200 m^3 . La figura 1.1 muestra la producción agrícola por estado en el país referido al valor de la producción en

miles de millones de pesos; la disponibilidad de agua medida como m^3 por habitante y la densidad de población como habitantes por km^2 . En esta figura se aprecia una relación inversa entre la disponibilidad de agua y la producción agrícola ya que estados donde la disponibilidad de agua es muy alta (Chiapas, Tabasco, el sur de Veracruz, el este del estado de Oaxaca y la península de Yucatan) la producción agrícola es media o muy baja, mientras que aquellos estados donde la producción agrícola es alta, Jalisco y Michoacán, la disponibilidad de agua es baja o muy baja. El único caso donde la relación es proporcional es Sinaloa y el sur de Veracruz. Respecto a las relaciones de la disponibilidad de agua con la densidad de población la zona centro con su mayor densidad contiene zonas de baja, muy baja y extremadamente baja disponibilidad de agua. Las regiones de mayor disponibilidad muestran un densidad media, baja y muy baja. En estas zona de mayor densidad y con un mayor paisaje urbano, de los $66.5 km^3$ destinados para el abastecimiento público solo $7.2 km^3$ llegan a ser aguas residuales de las cuales solo se tratan $3.5 km^3$ en 2 337 plantas distribuidas en la república; y de los $19 km^3$ de uso industrial solo 6.7 se vuelven aguas residuales no municipales siendo tratados $2.1 km^3$ [17]. Por lo tanto se tienen $5.6 km^3$ de agua tratada actualmente.

Con estos datos se observa que la agricultura no es un sector económicamente atractivo pese al alto consumo en agua. Esta es una tendencia que se observa a nivel mundial ya que el uso del agua a nivel global es de 69 % para la agricultura (integrada), 19 % para el uso industrial y 12 % para el abastecimiento público [18] siendo al mismo tiempo menos del 2 % del PIB para los primeros diez países con mayor PIB (excepto China, India y Brasil) [19]. Sin embargo la tendencia no es similar en la región de América Latina donde el uso agrícola integrado es 73 % [18] representado el sector agrícola un 5.4 %, 10 %, 8.9 % y 4.7 % del PIB para Brasil, Argentina, Colombia y Venezuela [19]. Otro problema que se observa es que la distribución (tanto demográfica como del agua) no es un asunto de prioridad y que tiene grandes repercusiones. También se observa una acumulación de contaminantes ya que es una cantidad mínima del agua para uso humano que llega a ser agua residual y mucho menos aún la que se trata. Por tanto, se nota la urgencia de métodos de tratamiento que asistan al problema de la distribución del agua para el impulso de la actividad agrícola.

Tabla 1.2: Datos característicos del sector agrícola nacional. Consumo de agua por tonelada en [m^3/ton]; tomado de Mekonnen y Hoekstra [22]. Producción [ton] y valor de la producción (V.P.) [millones de pesos] en 2014; tomado de CONAGUA [17]. Valor de la importación (V.I.) y exportación (V.E.) [millones de pesos]; tomado de INEGI [23] con valores de BANAMEX [24]. Este trabajo.

| Cultivo | Consumo | Producción | V.P. | V.I. | V.E. |
|---------|---------|------------|--------|-------|-------|
| Maíz | 1 141 | 6.50 | 22 004 | 2 997 | 337 |
| Sorgo | 2 944 | 3.17 | 8 111 | 24 | s.d. |
| Frijol | 5 053 | 0.24 | 4 928 | 113 | 57 |
| Trigo | 1 434 | 2.83 | 9 885 | 1 131 | 1 123 |

1.2. Fertilizantes y la producción agrícola

Para satisfacer la demanda biológica de las plantas en diferentes tipos de suelo es necesario suplir a la matriz ambiental con macronutrientes (C, H, O, N, P, K, Ca, Mg, S) y micronutrientes (B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn) [25]. De estos elementos el C, H y O son tomados del aire en forma de

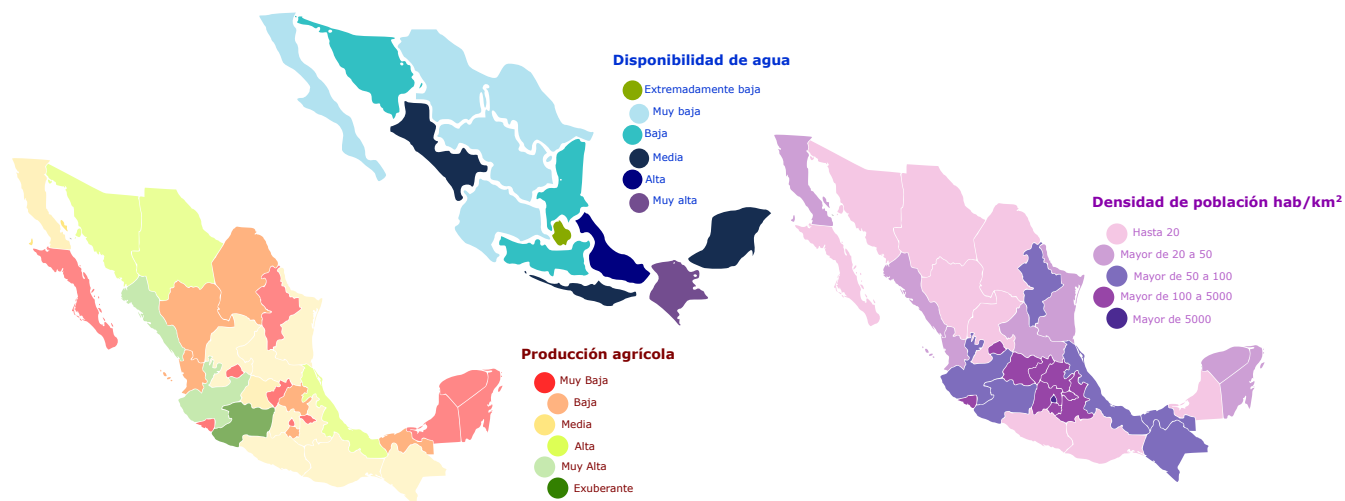


Figura 1.1: Superior, disponibilidad de agua en el país; extremadamente baja, menor a 1000; muy baja, 1000 a 2000; baja, 2000 a 5000; media, 5000 a 10000; alta, 10000 a 20000 y muy alta, mayor a 20000; en m^3/hab . Modificado de SEMARNAT 2007 [12]. Inferior izquierda, valor de la producción agrícola en el país; muy baja, menor a 5; baja, 5 a 10; media, 10 a 20; alta, 20 a 30; muy alta, 30 a 40 y exuberante, mayor a 40. Valor de producción en miles de millones de pesos. Modificado de SAGARPA, *Producción agrícola, ciclo: Cíclicos y perennes* 2014 [20]. Inferior derecha, densidad de población en habitantes por km^2 . Modificado de INEGI 2005 [21].

vapor de agua y dióxido de carbono. Los niveles de calcio se pueden corregir mediante el encalado y su deficiencia es rara en la naturaleza [26]; el Mg esta disponible si existen fuentes con intercambio iónico y es abundante en suelos no ácidos [27]. El azufre se consume del ion sulfato o del dióxido de azufre atmosférico sujeto a variabilidad conforme se intensifica la actividad antropogénica [28]. Y los micronutrientes son asimilados en muy pequeñas cantidades. Los tres macronutrientes restantes (N, P y K) son llamados nutrientes primarios [29] y son los principales elementos encontrados en los fertilizantes.

Tanto el potasio como el nitrógeno representan del 1 al 4 % del peso seco de las plantas, mientras que el fósforo sólo representa del 0.1 al 0.4 % del peso seco [29]. El fósforo es empleado por la planta para la transferencia de energía celular por lo que es indispensable para procesos quimiofisiológicos y es obtenido de formas inorgánicas simples (principalmente ortofosfatos PO_4^{3-}) precipitando a pH ácidos o formado hidroxiapatita en pH básicos. El potasio es utilizado en el crecimiento y desarrollo de todos sus tejidos, en especial el tallo y las hojas, y se renueva en el suelo cuando solo se cultiva para obtener el grano [25]. Y aunque los tres son los nutrientes primarios el nitrógeno tiene una mayor importancia ya que es el motor de la planta, formando amino ácidos y proteínas. Por tanto, cuando existe escasez de luz o agua, el nitrógeno inorgánico determina la productividad de la planta [30].

De manera natural el N es incorporado al suelo a través de la fijación de nitrógeno realizada por bacterias sin simbiosis (azotobacter, clostridium y rhodospirillum) y simbióticas (rizobias) con la familia de las fabáceas. Al incorporarse al suelo las plantas pueden asimilar el N creando estructuras y transformándolo en nitrógeno orgánico (parte externa de la figura 1.2). Una vez que los organismos mueren o eliminan N en la orina o heces, la materia orgánica sufre procesos de autólisis, putrefacción y descomposición produciendo nitrógeno inorgánico (cuadro intermitente de la figura 1.2). Estos procesos (conocidos como amonificación) generan amonio, que dependiendo

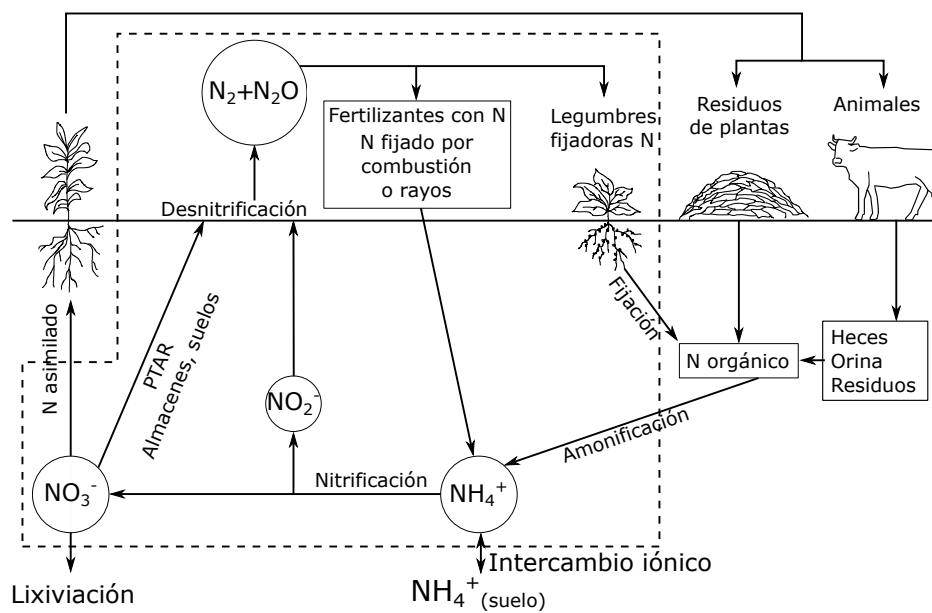


Figura 1.2: Ciclo del nitrógeno. Dentro del cuadro de líneas punteadas se encuentra el ciclo inorgánico del N, saliendo de este se encuentra el ciclo orgánico. Modificado de Davis [25].

de las condiciones del suelo se puede transformar en amoníaco, el cual a través de organismos quimiótrofos reacciona para producir nitritos y nitratos. Si estos no son aprovechados por la planta son transportados a depósitos de agua contaminando aguas superficiales y subterráneas [25] causando eutrofización y muerte de ganado ya que son tóxicos. Su toxicidad radica en que los estómagos de vacas y ovejas transforman el nitrato en nitrito, este último al ser un oxidante fuerte reacciona con la hemoglobina inhabilitándola para transportar oxígeno causando hipoxia en los tejidos animales [31]. Además de contaminar el agua si no son empleados por las plantas, el nitrito y el nitrato, se pueden perder del ciclo orgánico a través de la desnitrificación pasando a la atmósfera. Esto justifica la necesidad de contar con un fertilizante que emplee una forma del nitrógeno que sea de fácil asimilación, además de buenas prácticas de riego.

Mundialmente el consumo de fertilizantes en el 2016 fue de *c.* 190 millones de toneladas, con un estimado para 2019 de *c.* 198 millones cf. figura 1.3 izquierda, siendo la producción en México en el 2016 de 1.6 millones con una tendencia estacionaria desde 2009 (cf. figura 1.3 centro). También se observa en la figura 1.3 centro que el tipo de fertilizante de mayor producción en México son los fosfatados, siendo de menor producción los nitrogenados (no se cuenta con los datos de producción de fertilizantes potásicos). Sin embargo, la producción mundial en 2016 tuvo un excedente mucho mayor en los fertilizantes nitrogenados en comparación a los fosfatados y potásicos (cf. tabla 1.3). La tabla 1.3 proyecta que la tendencia hacia 2019 es hacia una mayor producción de fertilizantes de nitrógeno, en acuerdo con su papel en las necesidades de la planta, siendo las de mayor consumo el

Tabla 1.3: Balance potencial mundial de fertilizantes de nitrógeno N , fósforo P_2O_5 y potasio K_2O en miles de toneladas para el año de 2016. Modificado de FAO [32].

| Año | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Nitrógeno | 10,055 | 12,299 | 14,437 | 14,797 | 15,377 |
| Fosfato | 1,664 | 2,075 | 2,175 | 2,713 | 2,913 |
| Potasio | 8,109 | 8,564 | 9,701 | 11,165 | 12,157 |

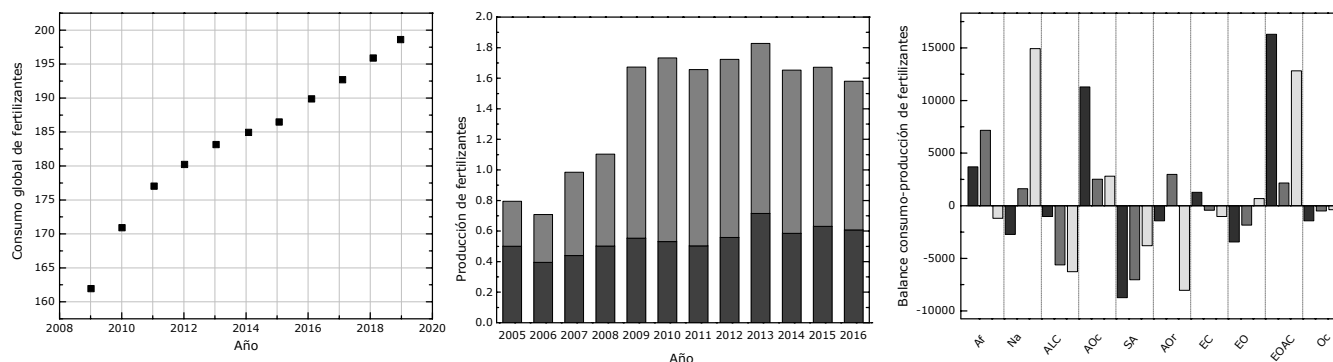


Figura 1.3: Izquierda, consumo global de fertilizantes medido como $N + P_2O_5 + K_2O$ en millones de toneladas. Modificado de FAO [32]. Centro, producción de fertilizantes nitrogenados (gris oscuro) y fosfatados (gris) en millones de toneladas en México. Modificado de INEGI [33]. Derecha, balance consumo-producción de fertilizantes nitrogenados (gris oscuro), fosfatados (gris) y potásicos (gris claro) en millones de toneladas para cada región del mundo. Af, África; Na, Norteamérica; ALC, América Latina y el caribe; AOc, Asia occidental; SA, sur de Asia; AOr, Asia oriental; EC, Europa central; EO, Europa occidental; EOAC, Europa oriental y asia cental; Oc, Oceanía. Modificado de FAO [32].

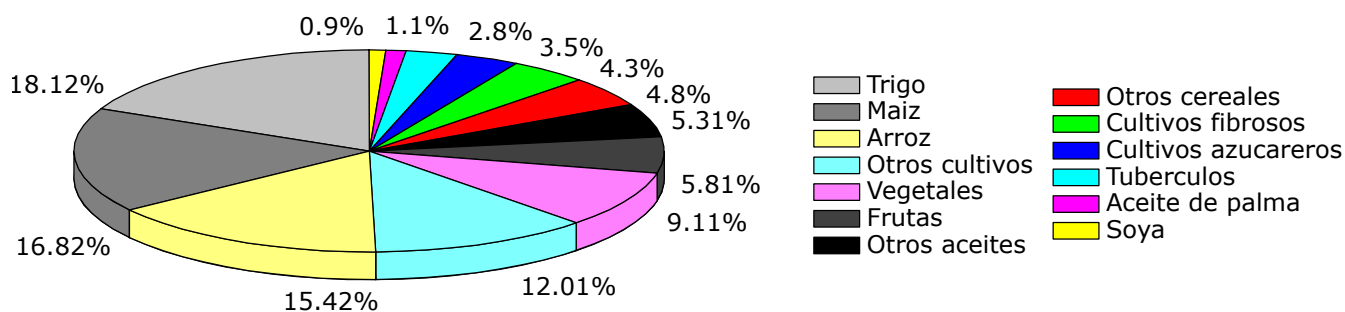


Figura 1.4: Consumo de fertilizantes nitrogenados en 2013 por cultivo a nivel mundial. Modificado de Basosi [34].

trigo, maíz y arroz (cf. figura 1.4). Por otro lado, aunque las producciones anuales y las proyecciones resultan en un excedente mundial, la distribución de los fertilizantes juega un papel importante en la agricultura y como se observa en la figura 1.3 derecha para las regiones de América Latina, sur y oriente de Asia, Europa central y occidental así como Oceanía contaron con un déficit en 2016.

La figura 1.5 presenta un diagrama de bloques respecto a la producción de fertilizantes más comunes. El primero de ellos es el amoníaco anhidro, se produce a partir de gas natural, agua y aire, se produce mediante el ciclo Born-Haber a $500^{\circ}C$ y 1000 atm, el cual es altamente soluble en agua y de conversión rápida a NH_4^+ sin embargo, es altamente tóxico. El amoníaco se puede hacer reaccionar con dióxido de carbono a altas presiones para formar urea [34] o mediante la síntesis de Wöhler (ecuaciones (1.1) y (1.2) respectivamente). Y al igual que amoníaco, la urea tiene demanda energética asociada y se puede descomponer por actividad biológica (ecuación (1.3)). El ácido nítrico que se fabrica a partir del amoníaco a altas temperaturas, se oxida en presencia de un catalizador para producir nitrato de amonio, el cual tiene el problema de ser explosivo por lo que su manejo y almacenamiento involucran un aumento en las medidas de seguridad. También

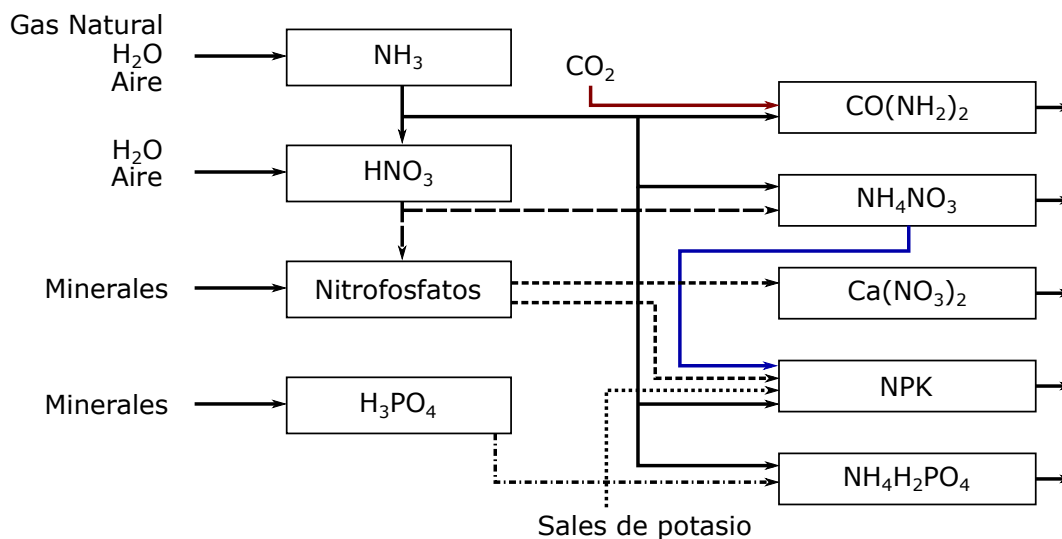


Figura 1.5: Diagrama de bloques sobre la producción de fertilizantes. Se describen los reactivos y productos principales. Modificado de FAO [29]

se emplea el ácido nítrico en la fabricación del nitrato de calcio al mezclar dolomita, piedra caliza o carbonato de calcio con el ácido nítrico. El amoníaco también se puede hacer reaccionar con el ácido fosfórico para producir fosfato monoamónico $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Finalmente los fertilizantes NPK, que contienen nitrógeno, fósforo y potasio, se obtienen de una mezcla de alguno de los anteriores con sales de potasio y fósforo. La tabla 1.4 muestra otros tipos de fertilizantes clasificados de acuerdo al porcentaje en masa de nitrógeno, óxido fosfórico y óxido de potasio que contienen. Se incluye la cantidad de magnesio y azufre. De todas las clasificaciones los de mayor contenido son la urea, el superfosfato triple y el cloruro de potasio.

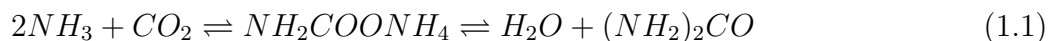


Tabla 1.4: Tipos de fertilizantes según sus grados, el cual es medido por el porcentaje en masa de macronutriente que contiene cada fertilizante medido como N , P_2O_5 y K_2O . Modificado de FAO [29].

| Nombre | Formula | Grado | | | | |
|-----------------------------------|--------------------------|---------|----------|--------|------|------|
| | | N | P_2O_5 | K_2O | Mg | S |
| Nitrogenados | | | | | | |
| Sulfato de amonio | $(NH_4)_2SO_4$ | 21 | 0 | 0 | 0 | 23 |
| Nitrato de amonio | NH_4NO_3 | 34 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Nitrato de amonio-piedra caliza | $NH_4 + CaCO_3$ | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Urea | $CO(NH_2)_2$ | 46 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Nitrato-sulfato de amonio | $NH_4NO_3(NH_4)_2SO_4$ | 26 | 0 | 0 | 0 | 15 |
| Fosfatados | | | | | | |
| Superfosfato sencillo | $Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4$ | 0 | 17 | 0 | 0 | 12 |
| Superfosfato triple o concentrado | $Ca(H_2PO_4)_2$ | 0 | 46 | 0 | 0 | 0 |
| Mineral de fosfato | | 0 | 30 | 0 | 0 | 0 |
| Potásicos | | | | | | |
| Muriato o cloruro de potasa | KCl | 0 | 0 | 60 | 0 | 0 |
| Sulfato de potasio | K_2SO_4 | 0 | 0 | 50 | 0 | 18 |
| Sulfato de potasio-magnesio | $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ | 0 | 0 | 28 | 6 | 18.5 |
| Regionales | | | | | | |
| Nitrato de sodio | $NaNO_3$ | 16 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Dicalcio fosfato | $Ca(HPO_4)$ | 0 | 39 | 0 | 0 | 0 |
| Escoria básica | | 0 | 18 | 0 | 2 | 0 |
| Multinutrientes | | | | | | |
| NPK | | 5 a 26 | 5 a 35 | 5 a 26 | 0 | 0 |
| Fosfatos de amonio | | 11 | 52 | 0 | 0 | 0 |
| Nitrofosfatos | | 20 a 26 | 6 a 34 | 0 | 0 | 0 |
| PK | | 0 | 6 a 30 | 6 a 30 | 0 | 0 |

1.3. Contaminantes emergentes

En 2010 el valor de la industria química en el mundo fue de \$3996 mil millones USD, lo que representa el 6.3% del PIB mundial [35] con una diversidad de 7.9 de millones compuestos químicos orgánicos [36]. Sin embargo, de todos estos es muy difícil conocer sus efectos en el medio ambiente o en la salud humana. En la tabla 1.5 se presenta la producción anual de productos químicos en Europa y los que probablemente sean adversos en el medio ambiente. De acuerdo con Patlak, en 1996 un ensayo para detectar interferencia con el desarrollo del feto duraba 18 meses. Considerando que en 2016 se haya reducido a un mes la detección de efectos adversos, y que el número de artículos publicados en ese año respecto a contaminantes corresponda a un ensayo de detección (25,785 artículos publicados con la palabra clave “contaminantes” respecto a Scopus), el tiempo necesario para evaluar el 1% de los 7.9 millones sería de 2 años. Esta cifra es una idealización pero da cuenta de la falta de investigación (experimental y teórica) necesaria para determinar que compuestos son contaminantes, no solo para el ser humano. Del total, algunos ya se tienen detectados y se cuenta con mecanismos para su tratamiento ya que se conocen desde hace varias décadas, otros apenas se han detectado en lugares en los que no se encuentran normalmente y son llamados Contaminantes Emergentes (CE). Estos incluyen a los Fármacos y Productos de Cuidado Personal (FPCP) ya que como se observa en la tabla 1.6 la suma de las ventas de fármacos supera en más de cien veces el valor de la industria química por lo que es evidente su nuevo papel como contaminantes.

Tabla 1.5: Producción europea de productos químicos. Millones de toneladas. Tomado de Gavrilescu et al. [37]

| AÑO | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 |
|--|------|------|------|------|------|
| Producción total de compuestos químicos | 362 | 338 | 292 | 339 | 347 |
| Compuestos químicos dañinos | 194 | 182 | 162 | 184 | 188 |
| Compuestos con impactos crónicos severos | 36 | 32 | 30 | 34 | 35 |

En la tabla 1.7 se presenta una lista donde se clasifican los fármacos más comunes con un papel de CE, de los cuales el bezafibrato resalta ya que es de los 15 tipos de fármacos más vendidos. Por otra parte, los productos del cuidado personal incluyen hormonas sintéticas y esteroides, fragancias,

Tabla 1.6: Ventas de fármacos en 2015 y proyecciones para 2022 a nivel mundial. Modificado de EvaluatePharma [38].

| Especialidad médica | 2015 | 2022 | Especialidad médica | 2015 | 2022 |
|---------------------|------|------|----------------------------|------|------|
| Oncología | 83.2 | 190 | De los organos sensoriales | 19.8 | 33.3 |
| Anti-virales | 50.7 | 50.9 | Hipolipemiantes | 15.4 | 18.2 |
| Anti-reumatismo | 48.8 | 54.5 | Bactericida | 12.4 | 16.9 |
| Anti-diebetes | 41.7 | 66.1 | Dermatológicos | 12.1 | 24.3 |
| Broncodilatadores | 30.2 | 34.7 | Anti-coagulantes | 11.9 | 20.3 |
| Vacunas | 27.6 | 39 | Anti-fibrinólisis | 11.1 | 15.8 |
| anti-hipertensión | 25.7 | 26.5 | Inmunosupresores | 9.5 | 22.1 |
| Esclerosis múltiple | 20.2 | 23.2 | | | |

Tabla 1.7: Ejemplos y clasificación de fármacos con un comportamiento de mCE. Tomado de Jiang *et al.* [39]

| Clasificación de fármaco | Ejemplos |
|------------------------------------|--|
| Analgesico-antiinflamatorios | Diclofenaco, naproxeno. |
| Citostáticos | Ciclofosfamida, ifosfamida. |
| Antibióticos | Amoxicilina, ciprofloxacina, eritromicina. |
| Agentes de contraste radiológico | Diatrizoato. |
| Hipolipemiente | Bezafibrato |
| Betabloqueadores-antihipertensivos | Atenolol |

bloqueadores solares, champús y cosméticos. Y aunque todos los compuestos mencionados en la tabla 1.7 y algunos productos del cuidado personal son CE no describen la manera en que estos ejercen un efecto adverso sobre el organismo. Por lo que se ha definido una categoría de CE de acuerdo a como interactúan con los seres vivos. Aunque se conoce que ciertos factores atmosféricos, químicos, físicos o biológicos regulan procesos de los seres vivos, como la evolución o el desarrollo de órganos [40], en años recientes ha llamado la atención los compuestos químicos (como factores ambientales) que provocan una alteración con el sistema de intercomunicación corporal (sistema endocrino), ya que son enfermedades de origen antropogénico [41]. Dentro de los estudios que reportaron por primera vez la relación entre estos contaminantes y alteraciones endocrinas fue la alteración del sistema reproductivo y endocrino por exposición a compuestos orgánicos clorados en caimanes [42] y daños en el sistema reproductivo en aves expuestas a DDT [43]. Y aunque se puede predecir el efecto que estos compuestos tengan en el medio ambiente, sus efectos dependen de la concentración, el tiempo de exposición, la madurez del organismo que ha sido expuesto; y dado que alteran el genoma, sus efectos se pueden volver transgeneracionales [40, 41]. Estas sustancias son llamadas Compuestos con Actividad Endocrina Disruptiva (CAED) o EDC por sus siglas en inglés. El mecanismo mediante el cual intervienen en el organismo se observa en la figura 1.6, un compuesto endocrino (naturalmente hormonas) llegan al núcleo proviniendo de otra parte del organismo originando una respuesta al interactuar con el genoma. Un CAED reemplaza a la hormona y genera una respuesta que no es disparada por otra parte del cuerpo y en consecuencia desencadena reacciones innecesarias. Actualmente la Agencia de Protección Ambiental de E.U.A. (EPA) cuenta con una lista con 1800 compuestos químicos donde se reporta la bioactividad del receptor de estrógeno. Compuestos detectados con actividad endocrina disruptiva como el 17α -etinilestradiol, genisteína y bisfenol-A reportan bioactividades de 1, 0.54 y 0.45 respectivamente (donde 0 sería la respuesta de un compuesto sin actividad endocrina disruptiva). Por su parte la Administración de Drogas y Alimentos de E.U.A. (FDA) generó la Base de Conocimiento sobre Endocrino Disruptivos (EDKB de acuerdo a sus siglas en inglés) donde se reportan la bioactividad de los receptores de estrógeno y andrógeno con información de ensayos *in vivo* y *in vitro*.

Jiang *et al.* [39] reportaron que en una revisión de investigaciones conducidas en 14 países (Reino Unido, Alemania, Francia, España, Finlandia, Bélgica, Italia, Grecia, Suiza, Países Bajos, Canada, Estados Unidos, China y Japón) las drogas detectadas con mayor frecuencia, son el ibuprofeno, naproxeno, eritromicina y roxitromicina. Esta evidencia concuerda con los hábitos de consumo locales, mencionan. Respecto a los productos de cuidado personal y CAED los principales son el bisfenol A, nonilfenol, octilfenol, estrona (E1), 17β estradiol (E2), estriol (E3) y 17α -etinilestradiol [39].

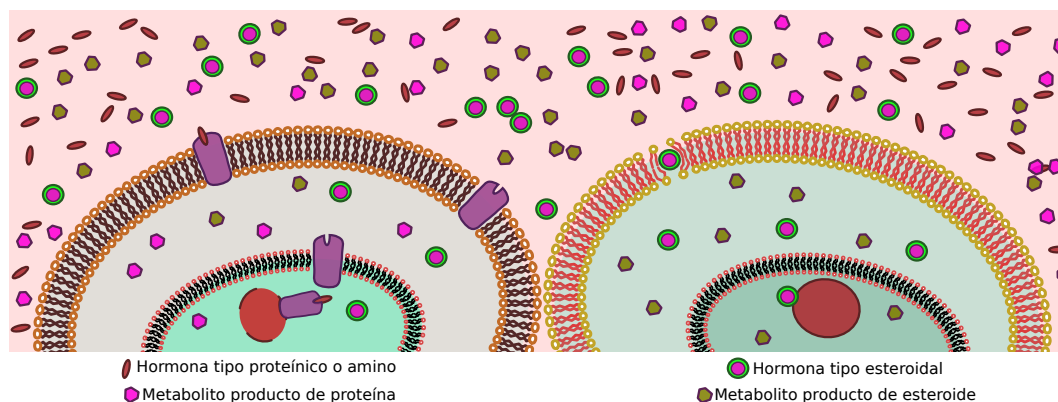


Figura 1.6: Tipos de respuesta y mecanismos endocrinos. La célula de la izquierda recibe hormonas tipo proteínicas, las cuales requieren de una proteína receptora para ingresar a la célula. Al ingresar provocan una respuesta del núcleo celular para producir un metabolito producto de la proteína. La célula de la izquierda genera un metabolito producto esteroide respuesta al interactuar con una hormona esteroide la cual, a diferencia de la hormona tipo proteína, no requiere de una estructura que la transporte al interior celular. Este trabajo.

Dentro de la clasificación de contaminantes emergentes, los micro Contaminantes Emergetnes (mCE) (incluidos FPCP y CAED) son aquellos que existen en el medio ambiente en concentraciones de μgL^{-1} a ngL^{-1} . Se generan usualmente a través de la degradación orgánica de compuestos orgánicos resultando en la acumulación de metabolitos persistentes, por lo que su detección, cuantificación y tratamiento presentan un reto. Las fuentes más relevantes de estos contaminantes son las descargas directas a cuerpos de agua, efluentes y lodos activados de las PTAR, filtraciones de tanques sépticos, lixiviados de tiraderos y la escorrentía de aguas superficiales. Estos no son tratados en las PTAR sin procesos fisicoquímicos avanzados, son persistentes en el medio ambiente y existe una la falta de conocimiento sobre sus vías de producción-destino. En la figura 1.7 se presenta un esquema donde se muestran las vías producción-destino. Y a pesar de que las técnicas analíticas para su detección han evolucionado gracias a avances en química analítica [44–49] y que existen muchas investigaciones en reducir sus concentraciones de matrices ambientales [37, 50–54] pocas son las que se dedican a monitorear y entender los procesos involucrados en su remoción. En la tabla 1.8 se observa la presencia de varios CE en los efluentes de las PTAR y aguas superficiales junto con su concentración sin efectos predichos mínima (CSEP_m). En esta se observa que los CE más abundantes (en concentraciones de miles de nanogramos) son los antibióticos, naproxeno, ibuprofeno y diclofenaco (lo cual concuerda con lo mencionado por Jian *et al.*). De todos estos el único que sobrepasa la CSEP_m es la ciprofloxacina. La figura 1.8 muestra la frecuencia con la que se detectan algunos CE siendo los de mayor frecuencia el N,N-dietil-meta-toluamida, la cafeína, el ácido perfluorooctanóico, la atrazina y la desetilatrazina. Los que se han encontrado en mayor concentración son la N,N-dimetilsulfamida, el cloridazona-desfenilo, la bentazona, el ácido (4-nonilfenoxi)acético y dichlorprop.

1.3.1. Remoción de Contaminantes Emergentes

Como se mencionó antes, las PTAR tienen una eficiencia mínima para remover de sus afluentes CE, cf. tabla 1.9, y no son capaces de retirar los mCE ya que en la mayoría de los casos estos contaminantes se encuentran disueltos, no son biodegradables por medios convencionales y sus

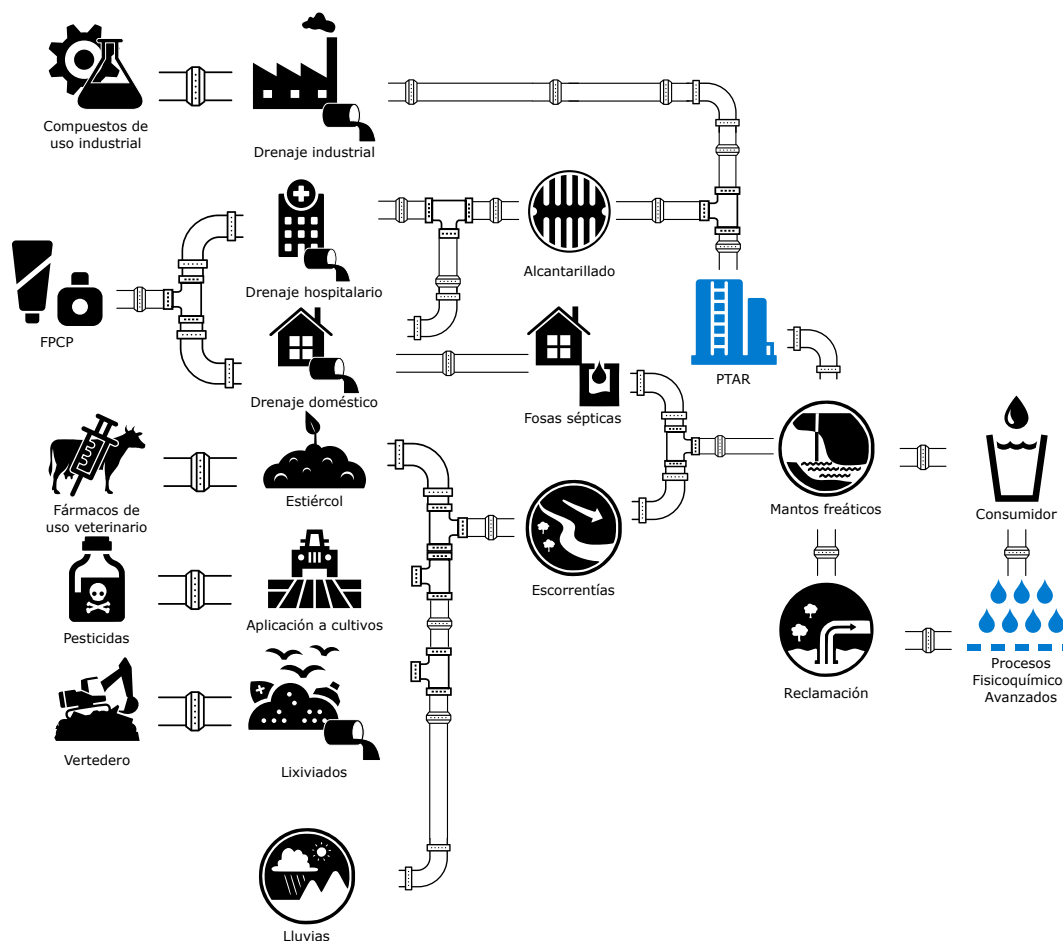


Figura 1.7: Vías de producción de CE hasta su destino en el consumidor. En azul se marcan las etapas donde se procesa el agua para remover contaminantes. Modificado de Stuart et al. [55].

concentraciones son muy bajas. En 2010 Deblonde *et al.* [59] analizaron artículos publicados internacionalmente entre 1997 y 2010 para determinar concentraciones de CE en afluentes y efluentes de PTAR y sus datos se resumen en la tabla 1.10. De estos, Deblonde *et al.* concluyeron que la mayoría de los ftalatos son removidos en las PTAR tradicionales ya que el porcentaje de remoción es mayor al 90 % en todos los casos salvo el diisobutilftalato, mientras que los analgésicos, anti-inflamatorios y los beta-bloqueadores son los más resistentes a los tratamientos convencionales ya que sus porcentajes de remoción se encuentran entre el 30 y el 40 %. Debido a las operaciones que se realizan en cada nivel de tratamiento de aguas residuales (cf. tabla 1.9), sólo aquellas plantas que cuentan con un tratamiento avanzado remueven CE, donde los procesos involucrados son los tratamientos fisicoquímicos avanzados. Estos tratamientos se dividen en tecnologías de cambio de fase y procesos químicos. Las tecnologías de cambio de fase son la filtración profunda, filtración en superficie, filtración por membrana (desde micromembranas hasta electrodiálisis), adsorción, absorción, intercambio iónico y destilación. Los procesos químicos involucran la oxidación avanzada y la precipitación química [58]. Usualmente las tecnologías empleadas para remover CE son la adsorción en carbón activado (u otro material poroso), filtración por membranas, tratamientos biológicos y procesos de oxidación avanzada [60].

El uso de carbón activado ha logrado porcentajes de remoción del 90 % respecto a algunos CE *e.g.*, Martins *et al.* [61] reportaron una de eficiencia de remoción de 100 % para tetraciclina

Tabla 1.8: Presencia de contaminantes emergentes en Norte América, Europa, Asia y Australia en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR_E) y aguas superficiales (AS). La concentraciones están dadas en ngL^{-1} . En la última columna se observa la concentración sin efectos predichos mínima (CSEP_m) calculada para componentes individuales. Modificado de Pal *et al.* [56].

| Compuesto | América del Norte | | Europa | | Asia y Australia | | CSEP mínimos |
|---------------------------------|-------------------|-------------|-------------------|-----------|-------------------|------------|--------------|
| | PTAR _E | AS | PTAR _E | AS | PTAR _E | AS | |
| Antibióticos | | | | | | | |
| Ciprofloxacina | 110 a 1100 | S.I. | 40 a 3353 | S.I. | 42 a 720 | 23 a 1300 | 20 |
| Sulfametoxazol | 5 a 2800 | 7 a 211 | 91 a 794 | 0.5 a 4 | 3.8 a 1400 | 1.7 a 2000 | 20000 |
| Analgésicos y antiinflamatorios | | | | | | | |
| Naproxeno | 1 a 5100 | 0 a 135.2 | 450 a 1840 | 0.3 a 146 | 128 a 548 | 11 a 181 | 37000 |
| Ibuprofeno | 220 a 3600 | 0 a 34 | 134 a 7100 | 14 a 44 | 65 a 1758 | 28 a 360 | 5000 |
| Ketoprofeno | 12 a 110 | S.I. | 225 a 954 | 0.5 a 14 | S.I. | 0.4 a 79.6 | 15.6x106 |
| Diclofenaco | 0.5 a 177.1 | 11 a 82 | 460 a 3300 | 21 a 41 | 8.8 a 127 | 1.1 a 6.8 | 10000 |
| Ácido salicílico | 47.2 a 180 | 70 a 121 | 40 a 190 | 0.3 a 302 | 9 a 2098 | S.I. | S.I. |
| Neuroléptico | | | | | | | |
| Carbamazepina | 111.2 a 187 | 2.7 a 113.7 | 130 a 290 | 9 a 157 | 152 a 226 | 25 a 34.7 | 25000 |
| Beta-bloqueadores | | | | | | | |
| Atenolol | 897 | S.I. | 1720 | 314 | S.I. | S.I. | 50 a 90 |
| Hipolipemiente | | | | | | | |
| Bezafibrato | 260 | S.I. | 233 a 310 | 16 a 363 | S.I. | S.I. | 100000 |

en disolución amortiguada con NaOH y HCl adsorbida en carbón activado fabricado con la cascara de la nuez de macadamia a pH de 3, disminuyendo la eficiencia a pH más altos. Además algunos materiales de carbón activado han probado ser altamente selectivos a CE, como en el caso de la ciprofloxacina [62] donde en soluciones de concentraciones menores a $20 mgL^{-1}$ la adsorción es inmediata. Además de carbón activado de diferentes fuentes vegetales o de materiales plásticos (plantas del genero *lotus*, corcho, madera, PET, etc.) se han empleado material biológico carbonizado (caña, cascara de semillas, etc.), nanotubos de carbono (de pared única o múltiple) y arcillas (bentonita, caolinita, montmorillonita, etc.) entre otros (zeolita, piedra pomex, óxidos metálicos, polímeros). La eficiencia de remoción del material biológico carbonizado no excede el 31 % sin embargo, debido a las variedad de materias primas puede ser selectivo entre CE. Empleando nanotubos de carbono la remoción se encuentra entre el 5 y el 100 %, dependiendo de la estructura del nanotubo, el contaminante a remover, y de acuerdo con Cho *et al.* [63] de la química de solución (pH, fuerza iónica, contenido de material húmico). Las arcillas muestran una alta eficiencia de remoción respecto a la ciprofloxacina y la ampicilina al ocupar montmorillonita y bentonita respectivamente [64, 65]. Respecto a las membranas, se han reportado estudios que emplean ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa y directa con eficiencias de remoción que varían entre 2 y 95 % para ultrafiltración, 18 a 99 % para nanofiltración y entre el 40 al 99 % para el uso de ósmosis. Los tratamientos biológicos emplean lodos activados o filtración (con arena o biológica) donde la presencia de diferentes receptores de electrones determinan la degradabilidad de los compuestos a remover. Finalmente, los procesos de oxidación avanzada (UV, ozono, H_2O_2 , foto-fenton, óxidos metálicos) generan eficiencias entre el 70 y el 90 %.

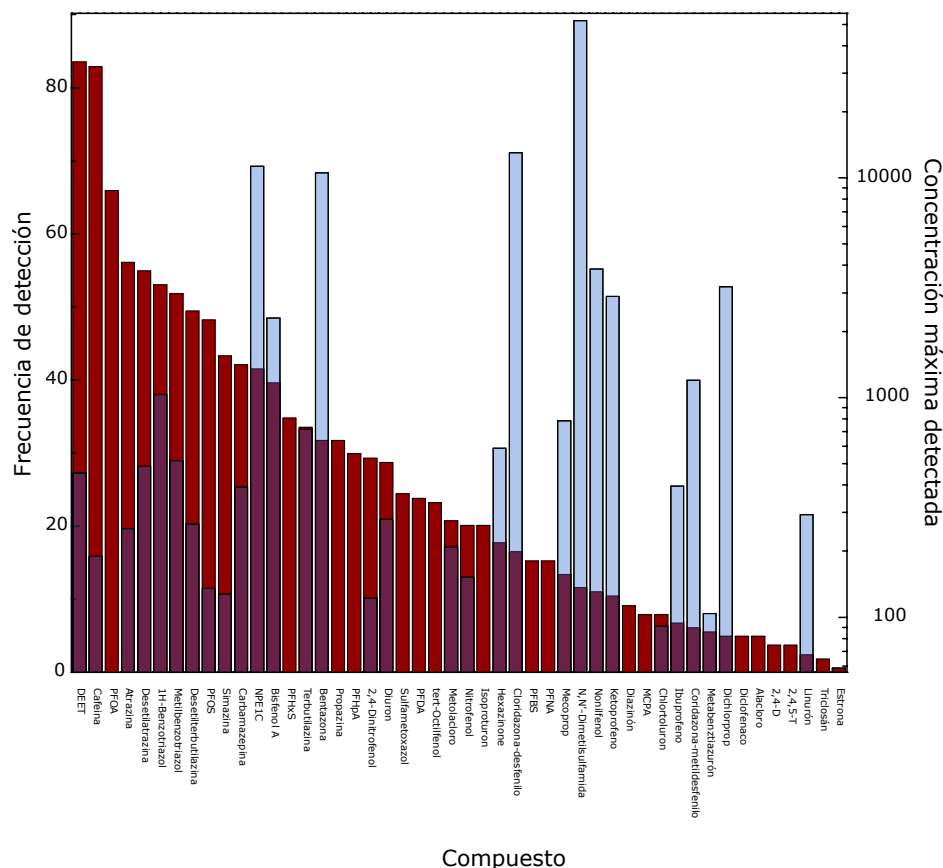


Figura 1.8: Frecuencia de detección y concentración máxima detectada de contaminantes emergentes en agua subterránea europea. DEET, N,N-dietil-meta-toluamida; PFOA, ácido perfluorooctanoico; PFOS, sulfonato de perfluorooctano; NPE1C, ácido (4-nonilfenoxi)acético; PFHpA, ácido perfluorooctanoico; PFDA, ácido perfluorodecanoico; PFBS, ácido perfluorobutanosulfónico; PFNA, ácido perfluorononanoico; MCPA, ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético; 2,4-DT, ácido 2,4-diclorofenoxiacético; 2,4,5-T, ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético. Modificación de Loos *et al.* [57].

$$\phi_V = \frac{k_H Q_{A-L}}{1 + k_H Q_{A-L}} \quad (1.4)$$

Luo *et al.* [66] mencionan que, sin importar el proceso empleado para la remoción de contaminantes, la eficiencia depende de las propiedades fisicoquímicas de los contaminantes y las condiciones del tratamiento por lo que se han intentado generar relaciones entre diferentes propiedades de los compuestos y su remoción. Suárez *et al.* [67] analizaron la fracción del compuesto volatilizado ϕ_V donde k_H es la constante de volatilización y Q_{A-L} es el gasto volumétrico de gas entre el flujo volumétrico de líquido y, debido a que las constantes de volatilización para los compuestos que analizaron tienen ordenes de magnitudes entre -6 y -27 , concluyeron que las pérdidas por volatilización son despreciables.

Jjemba [68] analizó algunos fármacos con un papel de CE, investigando la cantidad del fármaco que se excreta sin ser modificado (compuesto parental). Su investigación está resumida en la tabla 1.11. En esta se observa que la mayoría de los compuestos analizados son insolubles pero sin existir una relación entre la solubilidad en agua con la cantidad excretada. Sin embargo, menciona que aquellos donde más del 70% es excretado sin alteraciones son aquellos que se encuentran en el

Tabla 1.9: Niveles de tratamiento del agua residual. Modificado de Tchobanoglous *et al.* [58].

| Nivel de Tratamiento | Materia removida |
|----------------------|--|
| Preliminar | Objetos flotantes, arena y otros que interrumpen el funcionamiento de la PTAR. |
| Primario | Sólidos parcialmente suspendidos y materia orgánica. |
| Primario Avanzado | Sólidos y materia orgánica con precipitación química o filtración. |
| Secundario | Materia orgánica biodegradable. Suele incluir desinfección. |
| SCRN | Materia orgánica biodegradable, sólidos suspendidos y nutrientes. |
| Terciario | Sólidos suspendidos residuales. Suele incluir desinfección y RN. |
| Avanzado | Material suspendido o diluido. |

medio ambiente debido a su baja biodegradabilidad. Esta degradabilidad Luo *et al.* la relaciona con la estructura del compuesto a partir de los trabajos de Jones *et al.* [69] y Tadkaew *et al.* [70] mencionando que en general los compuestos que se biodegradan se debe a que son compuestos lineales de bajo peso molecular, contienen insaturaciones alifáticas y grupos electrodonadores, mientras que los que tardan más en biodegradarse tienen un alto peso molecular, no contienen insaturaciones, contienen grupos policíclicos y tienen algún grupo electroreceptores. Por su parte, en 1996 Rogers [71] clasificó el potencial de sorción de acuerdo con el coeficiente de reparto octanol agua K_{OW} (ecuación (1.5)) generando la siguiente clasificación para sustancias no iónicas.

- $\log K_{OW} < 2.5$ bajo.
- $\log K_{OW} > 2.5y < 4$ intermedio.
- $\log K_{OW} > 4$ alto.

$$K_{OW} = \frac{[\text{contaminante}]_{\text{n-octanol}}}{[\text{contaminante}]_{\text{agua}}} \quad (1.5)$$

Si el compuesto puede disociarse, otro parámetro que se debe tomar en cuenta son las constantes de disociación de los contaminantes pK_a ya que determinan en la quimisorción y adsorción eléctrica debido a que establece el grupo funcional dominante en una partícula. Por tanto, Tadkaew *et al.* [70] emplearon el coeficiente de distribución D_{OW} (ecuación (1.6)) para clasificar de manera cualitativa la remoción de contaminantes empleando bioreactores de membrana, donde aquellos con $\log D_{OW} > 3.2$ tendrán una remoción del 85% y para los que tengan un $\log D_{OW} \leq 3.2$ dependerá si tienen o no grupos electroreceptores o electrodonadores (remociones bajas para los que solo poseen grupos electroreceptores, remociones medias para los que poseen ambos grupos y remociones altas para los que poseen grupos electrodonadores).

$$D_{OW} = \frac{[\text{contaminante}]_{\text{n-octanol}}}{[\text{contaminante ionizado}]_{\text{agua}} + [\text{contaminante neutro}]_{\text{agua}}} \quad (1.6)$$

Por tanto, se puede apreciar que el trabajo para caracterizar los contaminantes y obtener sus propiedades fisicoquímicas continua, poniendo especial énfasis en su hidrofobicidad ya que esta domina su comportamiento en las tecnologías donde está involucrado un transporte de fase. El estudio presente está orientado a obtener una visión más amplia sobre las propiedades de los

contaminantes en fase acuosa analizando el caso de formación de espuma a partir de orina, ya que ésta es una fuente principal por la que se introducen al medio ambiente y por que el analizar la espuma permite obtener comportamiento que se aplican a más de una tecnología de tratamiento.

Tabla 1.10: Presencia y remoción de contaminantes emergentes en plantas de tratamiento de agua residual con niveles de tratamiento primario, secundario, terciario. Afl. afluente en μgL^{-1} y % R es el porcentaje de remoción. Antibio., antibiótico; Antiepi., antiepiléptico; A-A, analgésico y anti-inflamatorios; Hipolip., hipolipemiantes; Antidep., antidepresivos; β -bloq., betabloqueadores; MC, medios de contraste; Cosm., cosméticos; Psicoest., psicoestimulantes; Desinf., desinfectantes; E., Eritromicina; DEF, dietil ftalato; DBF, dibutilftalato; BBF, bencilbutilftalato; DEHF, dietilhexilftalato; DMF, dimetilftalato; DIBF, diisobutilftalato; BFA, bisfenol A. Modificado de Deblonde *et al.* [59].

| Categoría | Compuesto | Afl. | %R | Categoría | Compuesto | Afl. | %R |
|-----------|---------------------|---------------|--------|----------------|-------------------|---------|-------|
| Antibio. | Claritromicina | 0.344 | 56.4 | β -bloq. | Acebutolol | 0.335 | 58.2 |
| | Ciprofloxacina | 0.62 | 62.3 | | Atenolol | 1.08 | 56.7 |
| | Doxiciclina | 0.65 | 35.4 | | Celiprolol | 0.44 | 36.4 |
| | Eritromicina | 0.58 | 48.8 | | Metoprolol | 1.535 | 55.8 |
| | E.-H ₂ O | 2.025 | 70.9 | | Propanolol | 0.198 | 48.5 |
| | Metronidazol | 0.09 | 38.9 | Sotalol | 1.667 | 52.6 | |
| | Norfloxacina | 0.115 | 54.3 | Diuréticos | Furosemida | 0.413 | 59.8 |
| | Ofloxacina | 0.482 | 64.5 | | Hidroclorotiazida | 2.514 | 53.2 |
| | Roxitromicina | 0.78 | 39.5 | MC | Ác. amidotrizoico | 2.5 | 0.2 |
| | Sulfametoxazol | 0.32 | 17.5 | | Diatrizoato | 3.3 | 0 |
| | Sulfapiridina | 0.492 | 83.5 | | Ácido iotalámico | 1.8 | -1.1 |
| | Tetraciclina | 48 | 95.1 | | Iopromida | 9.205 | 78.1 |
| | Trimetropina | 0.43 | 1.4 | | Iomeprol | 6.05 | 73.5 |
| | Antiepi. | Carbamazepina | 0.732 | -5.7 | | Iohexol | 6.7 |
| A-A | 4-aminoantipirina | 1.517 | 55.4 | | Iopamidol | 2.3 | 17.4 |
| | Antipirina | 0.04 | 32.5 | Cosm. | Galaxolide | 4.281 | 76.2 |
| | Codeína | 2.8605 | 32.5 | | Tonalide | 0.878 | 76.1 |
| | Diclofenaco | 1.039 | 34.6 | Psicoest. | Cafeína | 56.634 | 96.9 |
| | Ibuprofeno | 13.482 | 74.2 | | Paraxantina | 26.722 | 96.9 |
| | Indometacina | 0.136 | -22.1 | Desinf. | Triclosán | 0.852 | 76.8 |
| | Ketoprofeno | 0.483 | 31.1 | | Plastificantes | DEF | 19.64 |
| | Ketorolaco | 0.407 | 44 | DBF | | 12.44 | 95.8 |
| Naproxeno | 5.077 | 81.6 | BBF | 9.17 | | 92.4 | |
| Hipolip. | Ácido cloffbrico | 0.215 | 39.1 | | DEHF | 39.68 | 90.2 |
| | Ác. fenoffbrico | 0.079 | -148.1 | | DMF | 1.51 | 97.5 |
| | Bezafibrato | 1.948 | 60.8 | | DIBF | 5.98 | 12.4 |
| | Gemfibrozil | 1.562 | 51.5 | | BFA | 2.07 | 71 |
| Antidep. | Fluoxetina | 5.85 | 98.1 | | | | |

Tabla 1.11: Clasificación de acuerdo a la cantidad excretada del compuesto parental y solubilidad en agua de algunos FPCCP. Modificado de Jjemba [68] con datos de DrugBank [72] y PubChem Compound databases [73].

| Uso común | Clasificación por forma de destino | |
|------------------|--|--|
| | 6 a 39 % | 40 a 69 % |
| Antibiótico | Aciclovir, cloranfenicol | Sulfametoxazol , ampicilina Dicloxacilina, trimetoprima Amoxicilina, ciprofloxacina |
| Analgésicos | Aspirina , ibuprofeno paracetamol | clindamicina Dexametasona Morfina |
| Nueroléptico | Carbamazepina , diazepam | Atropina Baclofeno |
| Antihipertensivo | Atorvastatina, labetalol | Bezafibrato, furosemida |
| Hormonas | | Testosterona |
| Uso común | Clasificación por solubilidad | |
| | $\leq 0.1 \text{ mg/mL}$ | $11 \text{ a } 100 \text{ mg/mL}$ |
| Antibiótico | Sulfametoxazol | Solubilidad $> 100 \text{ mg/mL}$ |
| | Aciclovir, cloranfenicol ampicilina, trimetoprima norfloxacina, amoxicilina ciprofloxacina, | Clindamicina, dicloxacilina etambutol, tetraciclina cefalexina |
| Analgésicos | Ibuprofeno, paracetamol Dexametasona, morfina | Cromoglicato |
| Nueroléptico | Carbamazepina, diazepam | Atropina |
| Antihipertensivo | Atorvastatina, simvastatina Bezafibrato, furosemida | Enalapril Labetolol |
| Hormonas | Testosterona | |

1.4. Orina

Como se mencionó al inicio del Capítulo 1 el objetivo de estudio es aplicar la técnica de rectificación por espuma a la orina para la remoción de contaminantes debido a su potencial de fertilizante. La selección de la técnica obedece a lo mencionado al final del capítulo anterior donde se resalta que una manera de clasificación de los contaminantes es a través de la naturaleza de estos en solución, en especial su hidrofobicidad, por lo que es pertinente el estudio de la región del líquido conocida como superficie. Antes de introducir los temas necesarios para el análisis de esta superficie es obligado analizar el líquido de estudio, la orina, como los mecanismos que origina su excreta del organismo, el origen del fluido y su composición, lo cual está descrito en los siguientes temas de anatomía, fisiología y química urinaria. La información que se presenta en este capítulo se base en los trabajos de Hill [74], Koushanpour y Kriz [75] y Diem [76].

1.4.1. Anatomía urinaria

El sistema urinario está compuesto por dos compartimentos musculares presurizables separados por esfínteres y uniones (cf. figura 1.9), recubierto por el urotelio que posee una membrana de composición única de lípidos y proteínas haciendo que sea el epitelio menos permeable del cuerpo humano. De los dos compartimentos (vejiga y riñones), la vejiga debe soportar gradientes de presión osmótica y de composición química, ciclos de expansión en su área superficial con un incremento en la tensión de sus paredes y de compresiones rápidas en sus paredes durante el vaciado.

El drenado de los riñones empieza con contracciones en el área pélvica y de los cálices en los riñones hasta la unión ureteropélvica (UUP). Después de la unión, la orina viaja en forma de bolo a través del uréter donde la forma del flujo de la orina a través del uréter esta determinada por el acomodo de los músculos del uréter, lo que permite moverla a través de peristálsis. Al finalizar su recorrido por el uréter pasando por la unión uretervesícula (UUV), la orina es extruida hacia la vejiga de manera distal por el uréter a una zona triangular llamada *trígono* a través del tejido musculoso de la vejiga llamado detrusor. El uréter intravesical forma una válvula que previene el reflujo y protege al riñon de las altas presiones generadas al vaciar la vejiga. En condiciones normales la contracción renal pélvica es de 20 a 80 cmH_2O con una frecuencia de 2 a 6 por minuto. Estas contracciones se originan detrás del bolo urinario, haciendo que este viaje a zonas de menor presión de 0 a 5 cmH_2O . Cuando la producción de orina es muy alta, los bolos son demasiado grandes mezclándose hasta convertirse en una columna de líquido. Las contracciones de los músculos en este sistema se deben a un aumento en el calcio intracelular y son producidas por mensajeros como la adrenalina, noradrenalina, acetilcolina y trifosfato de adenosina.

Para contener la orina que se recibe de los riñones, la vejiga mantiene una presión intravesical baja. Esta disminución en su presión asegura que los uréteres no transporten un flujo a un lugar de mayor presión, con el riesgo de reflujo. Cuando esta se vacía se debe contraer rápidamente desarrollando en segundo una presión intravesical de 50 a 60 cmH_2O antes de que el esfínter se abra voluntariamente y permita un flujo de 20 a 30 mL/s . Este proceso ocupa la interacción entre el urotelio, nervios aferentes, la columna, el hipotálamo, transmisiones eferentes y los músculos del detrusor y los esfínteres. La activación del reflejo de vaciado es un proceso totalmente voluntario en individuos continentales que además de la integración de señales aferentes (señal del músculo al nervio) complejas requiere de una percepción consciente de la capacidad de la vejiga junto con la apreciación del contexto social. La región de mayor presión se localiza de 4 a 5 cm después del cuello de la vejiga, la cual desarrolla de 100 a 120 cmH_2O . Durante el llenado de la vejiga, la entrada de la uretra permanece cerrada y el esfínter uretral externo aumenta sus contracciones. Esta actividad

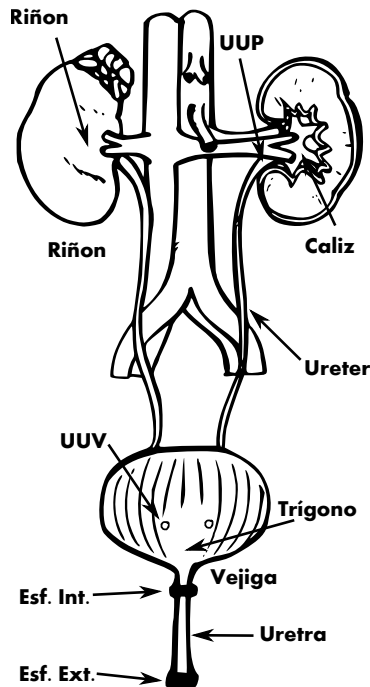


Figura 1.9: Compartimientos, uniones, esfínteres y conexiones del sistema urinario. Este trabajo.

progresiva en el esfínter se le conoce como el reflejo protector. Cuando la capacidad de la vejiga es de 200 a 300 *mL* receptores en la vejiga disparan un arco reflejo, esto a su vez estimula la médula espinal. La médula responde con impulsos parasimpático que relajan el músculo blando del esfínter uretral interno y contraen al detrusor. La orina entonces fluirá de la vejiga hasta que se reciba un impulso nervioso voluntario del nervio pudiendo relajando el músculo estriado del esfínter uretral externo.

1.4.2. Fisiología urinaria

El líquido que rodea las células del cuerpo es llamado líquido intersticial. Tanto su volumen como su composición deben de permanecer dentro de ciertos límites o degeneran en problemas de salud. Un volumen anormal genera alteraciones cardiovasculares, mientras que una alteración de su composición perjudica las funciones celulares. Los elementos que pueden alterar esta homeostasis es la ingesta de agua, electrolitos, flujos aleatorios de ácidos o álcalis, la producción de productos finales metabólicos y la administración de sustancias tóxicas. Para mantener el estado normal el cuerpo emplea el sistema gastrointestinal, el cual ajusta las entradas al sistema, y el sistema urinario, el cual es el principal controlador de las salidas del sistema. Un diagrama de bloques se puede observar en la figura 1.10 donde cada bloque es un órgano responsable de las entradas y salidas de líquido del cuerpo en un estado estacionario o es un reservorio de fluido en el cuerpo. De estos reservorios o comportamientos, el plasmático (sistema circulatorio) representa 3.2 *L* de un hombre de 70 *kg* y es responsable de transportar agua y solutos entre los sistemas de entrada y salida y con el comportamiento estático del líquido intersticial. Este último compartimiento tiene un volumen de 8.4 *L* e intercambia material con el fluido plasmático a través de filtración en los capilares de arterias (flujo del plasma al intersticio) y venas (flujo inverso). El comportamiento intracelular es el más grande (23.1 *L*) y donde se generan todos los compuestos metabólicos que se transportan en todo el cuerpo, incluyendo el metabolito final de la urea (ciclo de la urea) y el agua

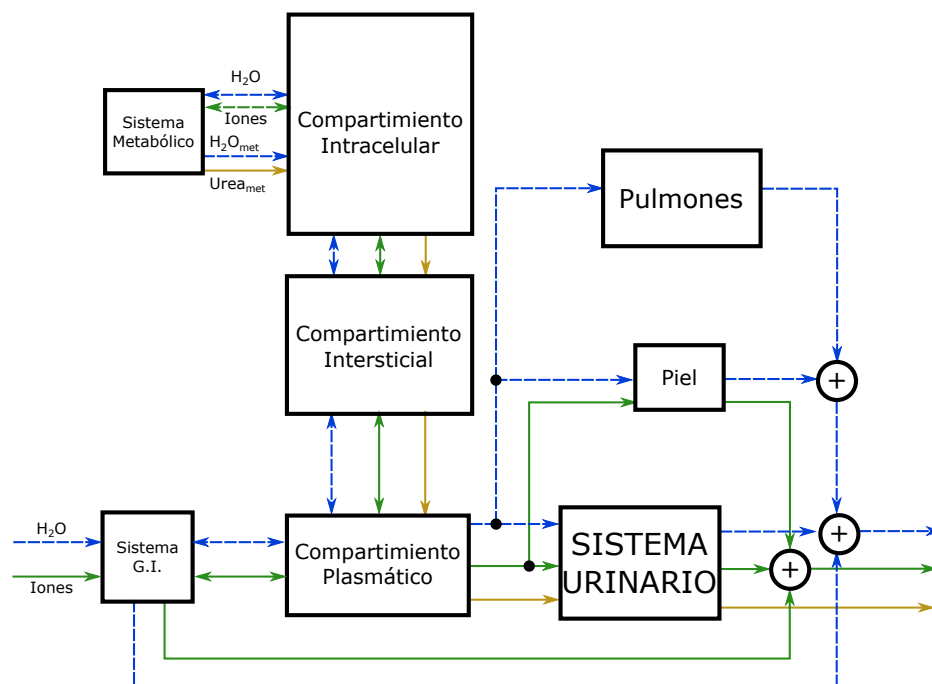


Figura 1.10: Diagrama de bloques de los fluidos corporales. Los subíndices $_{met}$ indican origen metabólico. Modificado de [75].

producto de actividades metabólicas, para los que el transporte solo es del interior de la célula al exterior por difusión simple. El transporte entre el líquido intracelular y el intersticio se realiza a través de difusión pasiva para el agua y mediante difusión o transporte activo para los iones. Los flujos de entrada dependen de cada organismo, en algunas condiciones el flujo de entrada es de $2.5 L$ de agua y $7 g$ de cloruro de sodio al día, con una generación metabólica de $0.3 L$ de agua y $30 g$ de urea de la desaminación de aminoácidos. De este total, el sistema urinario remueve del cuerpo el 54 % del agua, 89 % del cloruro de sodio y esencialmente toda la urea. El resto del agua se elimina principalmente a través del tracto respiratorio con algunas perdidas en las heces y la piel. Por tanto, los componentes de la orina se origina en el fluido intracelular siendo reunidos en el riñón siendo esta la génesis de la orina.

1.4.3. Química urinaria

De acuerdo con Diem [76] el volumen promedio excretado de orina en adultos es de $1100 mL/d$ con una densidad de $1.0155 g/cm^3$ y un pH de 6.25. La coloración es usualmente amarilla clara mientras otras coloraciones pueden indicar padecimientos (cf. tabla 1.12). La tabla 7.1, de los anexos, muestra los componentes usuales en la orina, la cantidad e intervalo en el que se excretan por día y el peso molecular de estos. En esta tabla, el peso molecular de la coproporfirina se tomó de la coproporfirina I y de la uroporfirina de la uroporfirina I; de las pentosas corresponde a la xilosa y de los sacáridos de la sacarosa; de los cuerpos cetónicos corresponde a la acetona y el de los fenoles al fenol; el peso molecular de la amilasa se corresponde con el reportado por Worthington Biochemical Corporation[®] [77]. La tabla ??, de los anexos, presenta las fracciones masa y mol en base seca y húmeda para los componentes de la orina, donde base seca señala la composición sin considerar el agua y húmeda considerando el agua. La tabla ?? se calculó a partir de los datos de la tabla 8.1 y considerando que 1) no se excretan proteínas, 2) los aminoácidos se consideraron solo

en su forma libre y no conjugados, 3) que no hay bases purínicas diferentes al ácido úrico debido a que estas están en menor proporción que el ácido, 4) no hay aminosacáridos, 5) sin ácidos grasos libres, 6) sólo se considera al sulfito inorgánico para el cálculo del azufre. También se listan otros componentes que se encuentran presentes en la orina en la Sección 8.1.

Tabla 1.12: Coloraciones atípicas de la orina según el padecimiento. Modificado de [76]

| Coloración | Padecimiento |
|------------|---|
| Roja | Hematuria, contenido de aminopirina, colorantes anilínicos, etc. |
| Pardusco | Hemoglobinuria, intoxicación con fenol o cresol, melanina, alcaptonuria, etc. |
| Azul | Azul de metileno, indigotina |



Oleo de José María Velasco *La Barranca del Metlac*. El uso de la termodinámica se puede generalizar en prever y o cuantificar el comportamiento de la naturaleza con relación a flujos energéticos. Estos flujos que pueden ser calor o trabajo donde este último incluye al realizado por una máquina de vapor o por una columna de separación.

Capítulo 2

Marco Teórico. Termodinámica de superficies

A partir de lo mencionado en Subsección 1.3.1, salvo el uso de la radiación, la mayoría de las tecnologías para la remoción de CE involucran la interacción entre el contaminante y una superficie de algún tipo. En el caso de carbón activado y de óxidos metálicos, empleados en oxidación, se requiere que el contaminante se adhiera a la superficie del carbón u óxido. En el caso de membranas se requiere que el contaminante se adhiera o sea totalmente repelido por la superficie de la membrana. Por tanto, estas tecnologías, al igual que la rectificación, dependen del transporte del CE desde el interior de la disolución hasta la superficie. La capacidad de un compuesto de llegar a la superficie y, por consiguiente, su remoción están determinadas por todas las interacciones intermoleculares que presente; de la especie en solución consigo misma, con el solvente, con otros materiales en solución y con la superficie empleada para remover el contaminante. La descripción de cada tipo de interacción intermolecular se puede encontrar en otras fuentes [78, 79]. En todos los casos se requiere que la interacción molecular compuesto-superficie sea fuerte, atractiva en los casos de carbón y óxidos, o repulsiva en el caso de membranas. Si la estructura del contaminante se conoce, se puede dilucidar la naturaleza y magnitud de las interacciones; a través de modelos que describen estas interacciones se puede calcular la remoción del contaminante. Uno de estos modelos, y el que se emplea en este estudio, es la termodinámica. Esta puede relacionar observaciones macroscópicas para explicar los fenómenos y comportamientos que producen las interacciones intermoleculares. Los fundamentos de la teoría de la termodinámica se pueden encontrar en [80–85]. La primera ley de la termodinámica establece que la energía se conserva, sin construirse o destruirse. Cuando existe un cambio en la energía en una región determinada del universo llamada sistema, se debe a que el sistema recibe o transmite calor y a que el sistema realiza o se realiza sobre éste un trabajo. En términos matemáticos esto está expresado en la ecuación (2.1), donde U es la energía interna, Q es calor, W trabajo.

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.1)$$

De acuerdo con la segunda y tercera ley de la termodinámica se puede relacionar el cambio de calor con la temperatura T y la entropía S de acuerdo a la ecuación (2.2). Con esta última expresión es posible determinar el cambio en la energía interna del sistema siempre que no exista trabajo, realizado por o sobre el sistema. El proceso de remoción de material en disolución es sinónimo de trabajo y este se puede ser mecánico, químico, electromagnético, etc. Dependiendo del tipo de trabajo la expresión de δW adquiere diferentes formas, en el caso del primero y segundo se puede expresar como se establece en la ecuación (2.3). En esta última ecuación P indica la presión a la



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

que esta sometido el sistema, V el volumen del sistema, μ_i el potencial químico de la especie i y n_i es el número de moles de la especie i en el sistema. En esta ecuación se observa que los cambios de energía interna se deben a cambios de entropía, volumen y composición y por tanto, temperatura, presión y potencial químico determinan, dado el cambio en su correspondiente variable, que tanto afecta este cambio a la energía del sistema. Esto genera que cada uno sea el potencial de un cambio térmico, mecánico o químico.

$$dU = TdS + \delta W \quad (2.2)$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (2.3)$$

Para llevar a cabo la remoción de contaminantes de un sistema, o cualquier proceso, debemos de realizar un conjunto de cambios en las propiedades del sistema. La selección y magnitud de los cambios a realizar pueden generar que el proceso se logre de manera espontánea o no. Es decir, si se escoge aumentar la temperatura y este cambio no produce que la remoción sea espontánea el compuesto no se removerá a menos que se invierta más energía, en forma de otro cambio. Para conocer como se puede hacer que un proceso sea espontáneo se recurre al cambio de la entropía y las diferentes formas de expresar el cambio de la energía interna empleando las transformaciones de Legendre. Con esto se obtienen las expresiones de los potenciales termodinámicos de entalpía, energía de Helmholtz y energía de Gibbs, ecuaciones (2.4) a (2.6) respectivamente. En estas expresiones o potenciales termodinámicos, los criterios de espontaneidad dependen de restricciones a las que se somete el sistema. En el caso de los procesos de remoción, se prefiere mantener la temperatura, presión y composición de todo el sistema constante, cambiando la composición entre diferentes regiones del sistema llamadas fases. Bajo estas restricciones el potencial que se emplea para indicar la espontaneidad es la energía de Gibbs, que debe disminuir para que el proceso ocurra de la manera deseada.

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (2.4)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (2.5)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (2.6)$$

Sin embargo, en las ecuaciones (2.3) a (2.6) debemos de agregar un tipo de trabajo especial que tienen en común las técnicas de separación antes mencionadas, una energía relacionada con la superficie. Toda superficie tiene asociada una energía y un área, donde la relación de ambas es conocida como tensión superficial. Esta energía, como el resto en la termodinámica, depende de las fuerzas intermoleculares de las moléculas que se encuentren en esta región del sistema. Las interacciones intermoleculares en esta región son diferentes a las presentes en el resto del sistema por que al estar en la superficie y perder moléculas vecinas en una dirección se crea una fuerza resultante al interior del líquido. Antes de continuar y agregar esta energía a las ecuaciones de los potenciales es necesario definir algunos conceptos. En este estudio la superficie es la zona limítrofe entre dos fases volumétricas *e.g.*, la región entre un sólido y un líquido, entre dos líquidos o la

membrana de líquido que separa a este del gas o vapor que lo rodea. Para distinguir dentro de una misma región volumétrica entre su superficie y el interior de la fase volumétrica, al interior se le llama seno. Finalmente, en este estudio el uso del término superficie o interfase es indistinto.

La alta o baja remoción depende de muchos factores ya que las matrices donde se encuentran los contaminantes son complejas y cada tecnología representa un mecanismo diferente de acción. Sin embargo, la remoción se determina por la cantidad de moléculas en la superficie o concentración de superficie del contaminante. Esta concentración es función del reparto del contaminante entre la solución (moléculas que no serán removidas) y la superficie (moléculas removidas). Para determinar la concentración superficial de un compuesto es necesario conocer la actividad superficial de este, para lo cual se dedica el resto de este capítulo. Cumpliéndose que un sistema posea superficie (y por tanto al menos dos fases volumétricas) y que este compuesto por n componentes, el cambio de su energía interna queda descrito por la ecuación (2.7) con σ siendo la tensión superficial de la superficie con una área A . La descripción y una comprensión mecánica de la tensión superficial se detalla en Davis, Lopez, Pacheco y García [84, 86–88].

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (2.7)$$

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i^* \quad (2.8)$$

La ecuación (2.7) es general y se puede aplicar a cualquiera de las fases que comprenda el sistema, la ecuación (2.8) describe el cambio en la energía interna para la superficie donde el superíndice asterisco denota una propiedad de esta región. Por tanto también es posible expresar los potenciales termodinámicos para la superficie como se establecen en las ecuaciones (2.9) a (2.11). Cabe mencionar que la temperatura, la presión y el potencial químico en el equilibrio son iguales para cada fase.

$$dH^* = TdS^* + V^*dP + \sigma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i^* \quad (2.9)$$

$$dF^* = -S^*dT - PdV^* + \sigma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i^* \quad (2.10)$$

$$dG^* = -S^*dT + V^*dP + \sigma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i^* \quad (2.11)$$

2.1. Ecuación de adsorción de Gibbs

Una vez expresados los potenciales termodinámicos para la superficie, es posible encontrar la relación entre concentración de fase volumétrica y de superficie modificando la expresión de energía interna de la superficie. Al tratarse de cambios respecto a variables extensivas, la ecuación (2.8) se puede integrar a través de teorema de funciones homogéneas de Euler [89] para obtener la ecuación (2.12). Al obtener la derivada total de la ecuación (2.12) se obtiene la ecuación (2.13). Simplificando la ecuación (2.13) substrayendo de ésta la ecuación (2.8) y dividiendo todo entre el área que ocupa esta interfase de tal forma que cualquier potencial termodinámico de superficie Φ^* sea el potencial de la superficie por unidad de área Φ^{**} ; que en el caso del volumen de la superficie,

al dividirse por el área de esta será el grosor de la superficie τ y el cociente del número de moles con el área será la concentración superficial Γ se obtiene la ecuación (2.14).

$$U^* = TS^* - PV^* + \sigma A + \sum_{i=1}^n \mu_i n_i^* \quad (2.12)$$

$$dU^* = TdS^* + S^*dT - PdV^* - V^*dP + \sigma dA + Ad\sigma + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i^* + \sum_{i=1}^n n_i^* d\mu_i \quad (2.13)$$

$$d\sigma = -S^{**}dT + \tau dP - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i \quad (2.14)$$

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{P, \mu_i} dT + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_{T, \mu_i} dp - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_{T, P, \mu_{i \neq j}} d\mu_i \quad (2.15)$$

Al emplear el teorema de Clairaut [90] y las definiciones de los potenciales termodinámicos de la ecuación (2.14) se obtiene la ecuación (2.15). La ecuación (2.15) establece la relaciones fundamentales entre entropía de superficie por unidad de área, el espesor y la concentración de superficie con la tensión superficial. Con esta última ecuación es posible calcular la entropía, espesor y en especial, la concentración de superficie, si se obtiene el comportamiento de la tensión superficial respecto a temperatura, presión o potencial químico respectivamente *c.p.*. De estas relaciones la más importante es la última por que establece la manera de medir la concentración de superficie, variable experimental relacionada con la eficiencia de remoción. Además establece que si existe una concentración en la superficie habrá un cambio en la tensión superficial, por lo que a la tensión superficial se le llama actividad superficial. Ya que experimentalmente es complicado mantener constante el potencial químico, es necesario llevar a esta última ecuación a variables experimentales que se puedan mantener constantes. Para simplificar su tratamiento, tanto el efecto de la temperatura como el de la presión se pueden anular si se llevan a cabo los experimentos en condiciones isotérmicas e isobáricas, ecuación (2.16).

$$d\sigma = - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_{T, P, \mu_{i \neq j}} d\mu_i = - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i \quad (2.16)$$

Empleando la definición del cambio en el potencial químico en la fase volumétrica como $d\mu^b = RTd \ln(a)$ donde R es la constante universal de los gases y a es la actividad de los componentes en solución, y ya que los potenciales químicos son iguales en cada fase en el equilibrio, se obtiene la ecuación (2.16) la cual es la ecuación de adsorción de Gibbs (2.17).

$$d\sigma = -RT \sum_{i=1}^n \Gamma_i d \ln a_i \quad (2.17)$$

2.1.1. Coeficiente de actividad

La ecuación (2.17) relaciona el cambio de la tensión superficial con la concentración superficial Γ y la de la fase volumétrica, a través de la definición de actividad. Dependiendo de la relación entre concentración superficial y la actividad del compuesto será la magnitud del cambio en la tensión superficial. Debido a que la actividad tampoco es un parámetro experimental fácilmente controlable es necesario desglosar la actividad para poder emplear la composición volumétrica o fracción mol

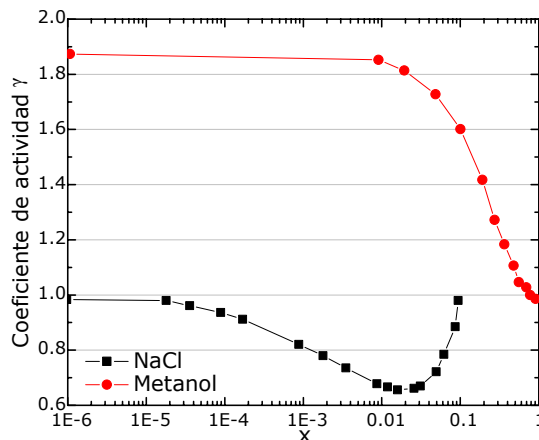


Figura 2.1: Coeficiente de actividad en función de la concentración para cloruro de sodio y metanol. Se observa que el coeficiente de actividad para el cloruro de sodio tiende a la unidad conforme la concentración tiende a dilución infinita; por otro lado, el coeficiente de actividad del metanol tiende a la unidad cuando la concentración de este tiende a uno. Modificado de Prausnitz y Lichtenthaler [82]

x haciendo uso del coeficiente actividad γ . Realizar este cambio conlleva la necesidad de conocer tantos coeficientes de actividad como compuestos se encuentren en el sistema, lo que demanda el uso de modelos para calcular los coeficientes de actividad. Sin embargo es posible asignar un valor al coeficiente de actividad dependiendo de la concentración de la especie i estableciendo así una convención. Para esto se han definido dos convenciones que se relacionan con la idealidad tipo Raoult, comportamiento lineal de una propiedad respecto a todo el intervalo de composición; o con la idealidad tipo Henry, comportamiento lineal de una propiedad respecto a la composición cuando esta tiende a cero (dilución infinita). Ambas convenciones se resumen en las ecuaciones (2.18) y (2.19) respectivamente.

$$\text{simétrica } x_i \rightarrow 1 \Rightarrow \gamma_i \rightarrow 1 \quad (2.18)$$

$$\text{asimétrica } x_i \rightarrow 0 \Rightarrow \gamma_i \rightarrow 1 \quad (2.19)$$

El criterio de selección dependerá del comportamiento experimental de cada compuesto. El comportamiento del sistema agua-cloruro de sodio y agua-metanol se presenta en la figura 2.1. En esta se observa que el coeficiente de actividad del metanol tiende a la unidad cuando su concentración tiende a uno mientras que el coeficiente de actividad del cloruro de sodio tiende a la unidad cuando la concentración de la sal tiende a cero. Esto significa que se empleó para el cloruro de sodio la convención asimétrica mientras que para el metanol la convención simétrica. Debido a esto se pueden establecer las regiones diluidas ($x \rightarrow 0$) y concentradas ($x \rightarrow 1$) como concentraciones menores a 1×10^{-4} y mayores a 0.5 respectivamente. Estos intervalos no deben ser tomados literalmente pues también se puede modificar en función de puntos de solubilidad, de fusión, miscibilidad, etc. En los casos donde la convención empleada es la tipo Raoult el coeficiente de actividad es el coeficiente de actividad a dilución infinita γ_i^∞ . Al considerar todo lo anterior se obtiene la ecuación (2.20) al acotar el efecto de la concentración a un intervalo.

$$d\sigma = -RT \sum_{i=1}^n \Gamma_i d \ln(\gamma_i x) \quad \text{donde } \gamma_i = \text{cte.} \quad (2.20)$$

2.1.2. Concentración de superficie

En el caso de una solución acuosa binaria donde 1 representa al agua y 2 a el soluto, la ecuación (2.20) toma la forma de la ecuación (2.21). Dado que los sistemas que se analizan son diluidos se puede emplear la convención asimétrica en el soluto donde $\gamma_1 = 1$. Por tanto se obtiene la ecuación (2.22). En esta última ecuación para conocer el cambio en la tensión superficial es necesario conocer dos concentraciones de superficie. Para reducir esta expresión se emplea la ecuación de Gibbs-Duhem, ecuación (2.23), que relaciona los cambios en composición de todo el sistema. Al substituir la ecuación (2.24) en (2.22) se obtiene la ecuación (2.25).

$$d\sigma = -RT(\Gamma_1 d \ln a_1 + \Gamma_2 d \ln a_2) \quad (2.21)$$

$$d\sigma = -RT(\Gamma_1 d \ln x_1 + \Gamma_2 d \ln x_2) \quad (2.22)$$

$$x_1 d \ln x_1 + x_2 d \ln x_2 = 0 \quad (2.23)$$

$$x_1 d \ln x_1 = -x_2 d \ln x_2 \quad (2.24)$$

$$d\sigma = -RT \left(-\Gamma_1 \frac{x_2}{x_1} + \Gamma_2 \right) d \ln x_2 \quad (2.25)$$

Donde el término dentro del paréntesis en la ecuación (2.25) es conocido como la concentración de Γ^{ex} . En el caso de sistemas de varios componentes se obtiene la ecuación (2.26). En esta última ecuación el cambio en la tensión superficial es función de los i -ésimos solutos y no del solvente. Además esta ecuación es la que permite relacionar el reparto fase volumétrica-superficie, su actividad superficial y la que indica la remoción del medio analizando este reparto, todo como función de la tensión superficial.

$$d\sigma = -RT \sum_{i=2}^n \Gamma_i^{ex} d \ln x_i \quad (2.26)$$

Si la concentración del i -ésimo soluto que genera el cambio en tensión es muy pequeña, $x \rightarrow 0$, entonces el primer término de la concentración en exceso también tenderá a cero y la concentración deja de ser de exceso. La ecuación producto de estas consideraciones es $d\sigma = -RT\Gamma d \ln x$. Finalmente cuando se emplea la termodinámica de superficies se denota al solvente como aquel con mayor tensión superficial. Esto permite introducir la presión superficial π descrita en la ecuación (2.27), donde σ_o es la tensión del solvente y σ la tensión superficial de la solución. Por tanto, la ecuación de adsorción de Gibbs a emplear en este estudio queda descrita la ecuación (2.28) donde se emplea el logaritmo de la concentración mol. De manera general para $n - 1$ solutos, la ecuación esta descrita en (2.30).

$$\pi = \sigma_o - \sigma \quad (2.27)$$

$$d\pi = RT\Gamma d \ln x \quad (2.28)$$

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (2.29)$$

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \sum_{i=2}^n \left(\frac{d\pi}{d \ln x_i} \right)_{T,P} = \frac{x_i}{RT} \sum_{i=2}^n \left(\frac{d\pi}{dx_i} \right)_{T,P} \quad (2.30)$$

Por motivos de simplicidad, considerando que se puede emplear la suposición de Gibbs, el exceso o el argumento de las concentraciones de los tensoactivos dependiendo del sistema, es favorable remover el superíndice que indica de exceso. Para un sistema binario agua-soluto la concentración en la superficie esta determinada por la ecuación (2.29) donde experimentalmente sólo es necesario realizar las mediciones de presión superficial en función de la concentración.

2.2. Adsorción

Al evaluar la ecuación (2.29), si un incremento en la concentración del soluto aumenta la presión superficial se tendrá una concentración en la superficie indicando un proceso de adsorción, siendo opuesto el caso donde los dos disminuyen (desorción). El caso donde el aumento en una variable experimental (x, π) provoque la disminución de la otra será un indicio de que el material que se esta añadiendo no se esta adsorbiendo pero no estará ocurriendo necesariamente un proceso de desorción. Para los casos donde ocurre la adsorción es posible comparar dos moléculas con estructura molecular diferente y así evaluar su reparto entre la fase volumétrica y la superficie. Con tal motivo se calcula la energía estándar de adsorción de Gibbs ΔG_{ad}^o . Esta mide la diferencia de energía entre dos estados termonidámicos de una molécula, aquel donde se encuentra en el seno de una disolución acuosa y otro donde está en una superficie con una presión superficial de referencia. Dependiendo del tipo de energía de adsorción que se calcula esta presión de referencia puede ser $\pi_{ref} = \pi^o = \sigma_1 - \sigma_2$, $\pi_{ref} \approx 0.3$ que indica temperatura y presión normales o $\pi_{ref} = 1$. Por convención para el cálculo de la presión superficial de referencia se emplea la última presión superficial de referencia. Para calcular esta diferencia de estados se requiere de calcular la energía en ambos. El cambio del potencial químico de la fase volumétrica está definido por la ecuación (2.31) empleando la convención simétrica de manera ideal. Para la superficie el cambio del potencial químico se definió en la ecuación (2.16) y se expresa para un sistema con un sólo soluto en la ecuación (2.32), donde se debe resaltar que se emplea un modelo a dilución infinita.

$$d\mu^b = RT d \ln x \quad (2.31)$$

$$d\mu^* = \frac{1}{\Gamma} d\pi = \frac{RT}{x \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_{T,P,x \rightarrow 0}} d\pi \quad (2.32)$$

Para calcular el potencial de la fase volumétrica se integra la expresión (2.31) desde el líquido puro $x = 1$ hasta una concentración x . Para el calculo del potencial de superficie se requiere de la pendiente de la función $\pi = \pi(x)$ en la región diluida. Ya que en la región diluida se puede aproximar un comportamiento tipo Henry la pendiente de esta función es lineal y dependiente de su isoterma de adsorción, la cual se revisa en la sección posterior a esta. Definiendo a la pendiente de la función $\pi = \pi(x)$ como m entonces $\pi = mx$ con ordenada al origen igual a cero ya que a

concentración de cero la concentración de la solución es cero y por tanto, su presión también es cero. Esto genera que el denominador en la fracción de la ecuación (2.32) sea la presión superficial. Considerando lo anterior es posible realizar la integral del potencial químico de superficie al integrar la ecuación (2.32) desde $\pi = 1$ hasta una presión superficial. Dado que los potenciales en (π, x) son iguales en el equilibrio, la resta de los potenciales de referencia queda expresada en la ecuación (2.33). Esta última expresión calcula la energía necesaria para llevar una molécula del seno de una disolución a dilución infinita a una superficie con una concentración volumétrica baja pero suficiente para generar cambios en la superficie, por lo que el argumento del logaritmo natural tiene el subíndice de dilución infinita. Debido a que es usual obtener la función $\pi = \pi(x)$, donde el cociente de la presión superficial entre la composición a dilución infinita es directamente igual a la pendiente de la región diluida, se suele expresar a la energía de adsorción de Gibbs en términos negativos (2.34).

$$\mu^{s,o} - \mu^{b,o} = RT \ln \left(\frac{x}{x=1} \right) - RT \ln \left(\frac{\pi}{\pi=1} \right) \quad (2.33)$$

$$- \Delta G_{ad}^o = RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (2.34)$$

2.2.1. Isoterma de adsorción

La isoterma de adsorción es la función que relaciona la concentración volumétrica y superficial con diferentes parámetros. Por tanto, es necesario introducir dos conceptos, la fracción de espacios ocupados θ y la concentración máxima de superficie Γ_m . La concentración máxima de superficie es aquella donde la superficie del sistema no puede recibir más material y está asociada a una concentración de saturación. Después de la concentración de saturación, dependerá de las propiedades de la molécula como evolucione el sistema. Por tanto, el cociente entre la concentración superficial (asociada a una concentración menor a la de saturación) y la concentración máxima de superficie será la fracción de espacios ocupados en la superficie del sistema, donde la relación matemática se expresa en la ecuación (2.35)

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \quad (2.35)$$

La fracción de espacios ocupados, en el caso de sistemas de líquidos con interfase en otros líquidos o con gases, es función de x y para su construcción suele partirse de las cinéticas de adsorción y desorción.

Isoterma de adsorción ideal

En el caso de un sistema donde la velocidad de adsorción sólo depende de la concentración volumétrica y donde la velocidad de desorción de la fracción de espacios ocupados, en el equilibrio estas velocidades se igualan y se obtiene una expresión como la expuesta en la ecuación (2.36), donde la k_i es la constante asociada a cada uno de los pasos cinéticos.

$$k_{ads}x = k_{des}\theta \quad (2.36)$$

Ya que el cociente entre las constantes es una medida de la tendencia de la molécula de adsorberse o desorberse, de estar en la fase volumétrica o en la superficie, se le llama parámetro liofóbico β , donde el numerador es la constante de adsorción. Cuando el cociente es igual a la unidad, la

molécula tenderá a repartirse entre la fase volumétrica y la superficie de manera igual ($x = \theta$). Cuando el cociente es menor a la unidad la sustancia tenderá a migrar a la fase volumétrica, resaltando que es una sustancia muy liofílica. Si el cociente es mayor a la unidad, la molécula tenderá a migrar más a la superficie siendo la molécula tan liofóbica como sea su parámetro β , lo cual se analiza en la siguiente sección. Al substituir el parámetro liofóbico en la expresión (2.36) se obtiene la isoterma asociada a los fenómenos descritos, ecuación (2.37). La mayoría de sistemas este comportamiento en la adsorción, tipo Henry, se presenta a dilución infinita aunque existen sistemas que se puede representar con este modelo en todo el intervalo.

$$\theta = \beta x \quad (2.37)$$

Con la expresión de la adsorción de la ecuación (2.37) es posible determinar la pendiente de la función $\pi = \pi(x)$, ya que al substituir la ecuación (2.37) en (2.35) e igualarla con la expresión (2.29) se obtiene la ecuación (2.38), de donde es posible despejar la pendiente como $\Gamma_m RT \beta$ donde la energía de adsorción estará dada por la ecuación $\Delta G_{ad}^o = -RT \ln(\Gamma_m RT \beta)$. Al integrar la ecuación (2.38) entre 0 y una concentración determinada se genera una ecuación de estado superficial. Esto se debe a que la ecuación (2.39) colecta todas las variables que describen una superficie, con las restricciones asociadas a la isoterma seleccionada.

$$\theta = \beta x = \frac{x}{\Gamma_m RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right) \quad (2.38)$$

$$\pi = RT\Gamma = RT\Gamma_m \theta = RT\Gamma_m \beta x \quad (2.39)$$

Isoterma de adsorción tipo Langmuir

Una isoterma que se puede ajustar a muchos sistemas es la que se describe con la fenomenología propuesta por Irving Langmuir. Esta se fundamenta en tres postulados respecto al comportamiento de las moléculas en la superficie. 1) Al adsorberse las moléculas forman una capa en la superficie hasta recubrirla por completo. 2) Las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí y por tanto, 3) todos los sitios en la superficie tienen la misma probabilidad de ser ocupados ya que no hay atracciones que favorezcan o repulsiones que no repelan la adsorción. Bajo estos postulados la igualdad de velocidades queda expresada en la ecuación (2.40).

$$k_{ads}x(1 - \theta) = k_{des}\theta \quad (2.40)$$

Si el sistema cumple con los postulados de Langmuir y se ajusta a la isoterma descrita por la ecuación (2.40), se obtiene que la expresión de la concentración superficial está dada por la ecuación (2.41). En este caso para obtener la derivada de la función $\pi = \pi(x)$ es favorable partir de la ecuación de estado. Al realizar el mismo procedimiento efectuado en la isoterma ideal, se obtiene la ecuación de estado asociada, ecuación (2.42). Empleando la expansión en series de potencias la ecuación anterior se puede expresar como $\pi = \Gamma_m RT(1 + \beta x + \beta^2 x^2)$. Debido a que la energía de adsorción estándar se define en la región diluida, se puede truncar la serie en su segundo término por que todas las potencias mayores a uno de la fracción mol generan términos despreciables. Al substituir lo anterior la derivada del modelo de Langmuir de la presión con respecto es igual al modelo ideal, ya que ambas se evalúan en la región diluida.

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} = \frac{x}{\Gamma_m RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right) \quad (2.41)$$

$$\pi = \Gamma_m RT \ln(1 + \beta x) \quad (2.42)$$

Tanto la ecuación (2.38) como la ecuación (2.42) pueden representar a un sistema en todo su intervalo de concentraciones sin embargo, esto depende de la naturaleza de los componentes que se encuentran en la superficie.

2.3. Tipos de anfifilos

La razón de que una molécula se encuentre en la superficie, que se pueda adsorber y que se pueda remover con las tecnologías que involucran una superficie, responde a dos características fundamentales de las moléculas, llamadas carácter anfifílico y carácter liofóbico. La primera proviene de poseer una estructura molecular con dos partes una polar y otra apolar, se puede medir con la polarizabilidad y es un indicio de su actividad superficial. La segunda característica, carácter liofóbico, depende de la repulsión generada al interactuar con las moléculas que la rodeen, determina su reparto fase volumétrica-superficie, se puede medir con el parámetro β y de ser muy grande indica una muy baja solubilidad. Ya que en este estudio el solvente fue agua, el carácter liofóbico se vuelve hidrofóbico. Cuando se analizan en conjunto ambos caracteres se distinguen dos tipos de anfifilos. Aquellos que tienen una gran solubilidad en agua son llamados hidrofílicos mientras los que poseen un baja solubilidad son llamados hidrofóbicos. La competencia entre ambos caracteres se puede observar en la figura 2.2. En esta se reportan la actividad superficial de diferentes moléculas de anfifilos. La imagen superior izquierda presente a los primeros 4 n-alcoholes y a los alquiflenoles etoxilados de 9 átomos de carbono como rama alquílica. En los primeros el grupo hidroxilo otorga a la molécula de hidrocarburo lineal cierta polaridad. Por otro lado, en los nonilfenoles etoxilados son los moles de óxido de etileno quienes preveen la polaridad. La polaridad depende del tamaño de la molécula que en el caso de los alcoholes es función del número de átomos de carbono mientras que en los nonilfenoles del número de moles de óxido de etileno. En ambos casos la polaridad disminuye conforme la molécula se hace más grande siendo mayor en el caso del metanol y nonilfenol de un mol de óxido de etileno. Por el contrario el carácter hidrofóbico en ambos es contrario. Mientras aumenta en los alcoholes al aumentar el número de carbonos, en los nonilfenoles disminuye al aumentar el número de óxidos de etileno. Analizando la pendiente a dilución infinita se observa en el caso de los n-alcoholes que aumenta conforme aumenta la cadena hidrocarbonada hasta el 1-butanol en su región de solubilidad. En el caso de los nonilfenoles, la pendiente disminuye al aumentar el número de óxidos de etileno. En los casos del amoniaco y del colato de sodio, 2.2 inferior, el carácter anfifílico del amoniaco se debe al nitrógeno y es fácilmente reconocible que es un anfifilo. En el caso del colato de sodio con grupos polares es diferentes partes de su estructura no permiten una identificación rápida por lo que solo después de analizar su comportamiento en solución se puede deducir que es un anfifilo. Al igual que en los dos casos superiores se puede distinguir a partir de su pendiente la naturaleza liofóbica o liofílica del compuesto. Para el colato se observa una gran pendiente a dilución infinita, indicativa de un substancia liofóbica sin embargo, el comportamiento del amoniaco en la superficie es casi ideal.

Otra observación que debe realizarse respecto a la figura 2.2 son los intervalos de concentración y la presión superficial que pueden desarrollar en solución. Para tal fin es necesario describir los dos tipos de sistemas que generalmente se observan. El primero de ellos es aquel donde la tensión superficial cambia de una manera suave con la composición en intervalos concentrados, es decir, se produce un cambio de la tensión superficial en todo el intervalo de composición volumétrica. Los componentes que producen tal efecto son llamados líquido ordinario. El segundo tipo de sistema es

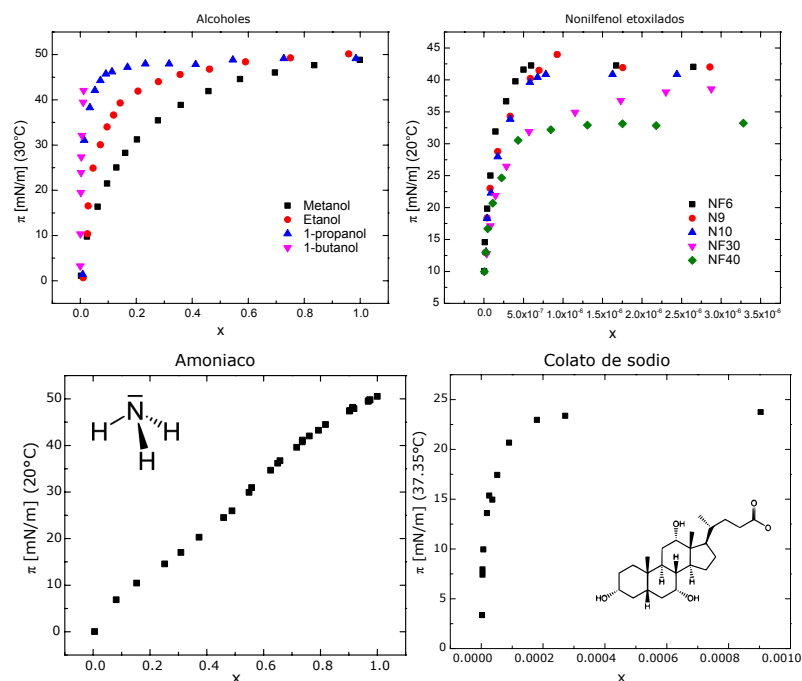


Figura 2.2: Tipos de anfifilos respecto al comportamiento π vs x . Superior izquierda, comportamiento de la presión superficial en función de la composición para los primeros cuatro n-alcoholes; derecha, presión superficial en función de la composición de nonil fenol etoxilados con 6, 9, 10, 30 y 40 moles de óxido de etileno. Modificado de García-Figueroa [88]. Inferior izquierda, comportamiento de la presión superficial del amoníaco y derecha colato de sodio. Modificados de Wohlfarth y Wohlfarth [91] y O'Connor *et al.* [92], respectivamente.

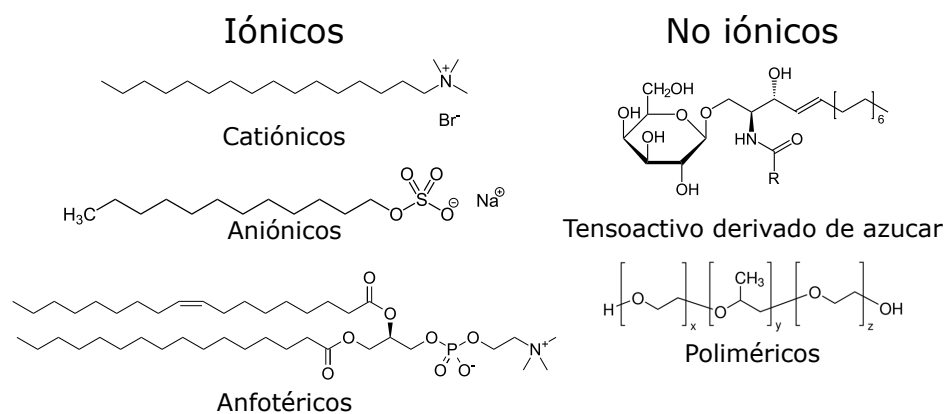


Figura 2.3: Clasificación de tensioactivos de acuerdo a su estructura, empezando por la columna izquierda, bromuro de hexadeciltrimetilamonio, dodecilsulfato de amonio, fosfatidilcolina, cerebrósido y copolímero de dibloque.

aquel donde el cambio en la tensión superficial se origina con concentraciones de la fase volumétrica muy pequeñas, en la región diluida. Los componentes que generan este comportamiento son los llamados tensoactivos, siendo esta característica de aumentar la presión superficial con pequeñas cantidades una de dos condiciones para poder categorizarlos como tales. Retomando la imagen 2.2 tanto el metanol, etanol y el 1-propanol como el amoniaco presentan un comportamiento tipo líquido ordinario ya que disminuyen la tensión superficial en todo su intervalo de concentraciones. Para el caso de los nonilfenoles la disminución de la tensión superficial, o aumento de la presión, se realiza en un intervalo muy corto de concentraciones. Por último, respecto a la figura 2.2, debe notarse que para el butanol y el colato que aunque reducen la tensión superficial en un intervalo de concentraciones menores, 0 a 0.015 para el primero y 0 a 0.001 para el segundo, su efecto no se prolonga en todo el intervalo de concentraciones. Esto genera una tercera clasificación y son llamados tensoactivos poco solubles ya que el final del intervalo de concentraciones donde desempeñan un papel superficial marca el inicio de una segregación de fases. Sin embargo, también los nonilfenoles segregan a concentraciones cercanas al 10 % en masa pero antes de segregar tienen otra forma de quedarse en solución que se discutirá en la sección siguiente.

Y aunque no son considerados anfifilos ya que son iones, los electrolitos pueden modificar la tensión superficial, como se muestra en la figura 2.4 de los anexos, donde aumentan la presión superficial. En la figura 6.4 superior izquierda, derecha e inferior izquierda se observa el efecto del tamaño del catión y anión donde el efecto no es muy grande. Sólo en la figura 2.4 inferior derecha, donde se analiza el efecto de la carga del ión se observa que los electrolitos de mayor carga pueden aumentar más la tensión superficial a una concentración dada. Conforme se disminuye la carga y el tamaño del ión, como es el caso del sodio e hidrógeno, se observa que cuando el catión es el más pequeño la tensión deja de aumentar para disminuir. Este efecto es distinto al modificar el anión del hidrógeno, ya que para el ácido sulfúrico, se presenta un máximo en $x = 0.03$ con una tensión superficial de 76 mN/m a 25°C . Debido a esto, al agregar electrolitos a soluciones de tensoactivo se puede modificar la actividad superficial de estos últimos como se observa en las figuras 2.5 a 2.7. Además existen tensoactivos que también son electrolitos pero su comportamiento en superficie asemeja más a los nonilfenol etoxilados presentado aquí que a los electrolitos de la figura 2.4. Esto abre otra clasificación de tensoactivos debido a su comportamiento en solución como no iónicos, iónicos dentro de los cuales están los catiónicos y aniónicos y los anfotéricos o híbridos. Por último también se puede encontrar tensoactivos de tipo polimérico derivados de reacciones de polimerización, cf. figura 2.3.

2.4. Micelización

La figura 2.9 presenta el comportamiento de la presión superficial respecto a la fracción mol de dos sales biliares. Este representa el comportamiento típico de los tensoactivos, donde se pueden distinguir dos regiones. La primer región puede ser representada por la ecuación de estado de Langmuir (2.42), o en algunos casos la ecuación de estado ideal (2.39), esta región comienza desde $x = 0$ hasta una zona donde se presenta un cambio en la derivada de la función $\pi = \pi(x)$. Este cambio se puede analizar al homologar las ecuaciones de estado volumétricas (EEV) a las superficiales (EES). Empleando el modelo de van der Waals se puede generar las ecuaciones de estado (2.43) y (2.44). Las constantes a, b y a, A_o son parámetros dependientes de los componentes de cada sistema, y están relacionados a las fuerzas de atracción y repulsión respectivamente. Esto se puede mostrar ya que, en el caso de la EEV, si aumenta b (parámetro de repulsión) la presión aumenta. En el caso de la EEV, b está relacionado al volumen molecular de una sustancia, a

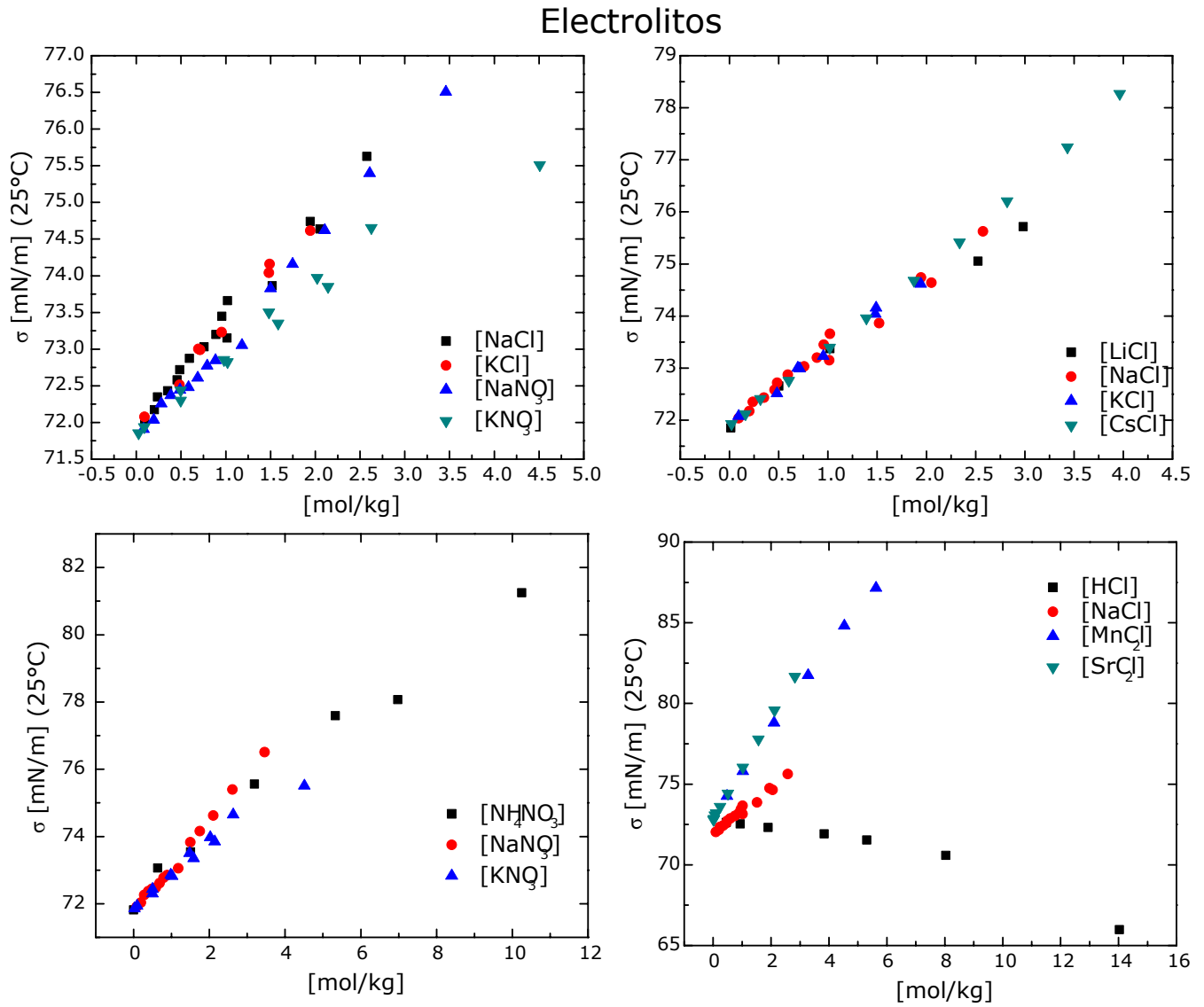


Figura 2.4: Tensión superficial en función de la molalidad de varios electrólitos. Modificado de Slavchov y Novev [93]

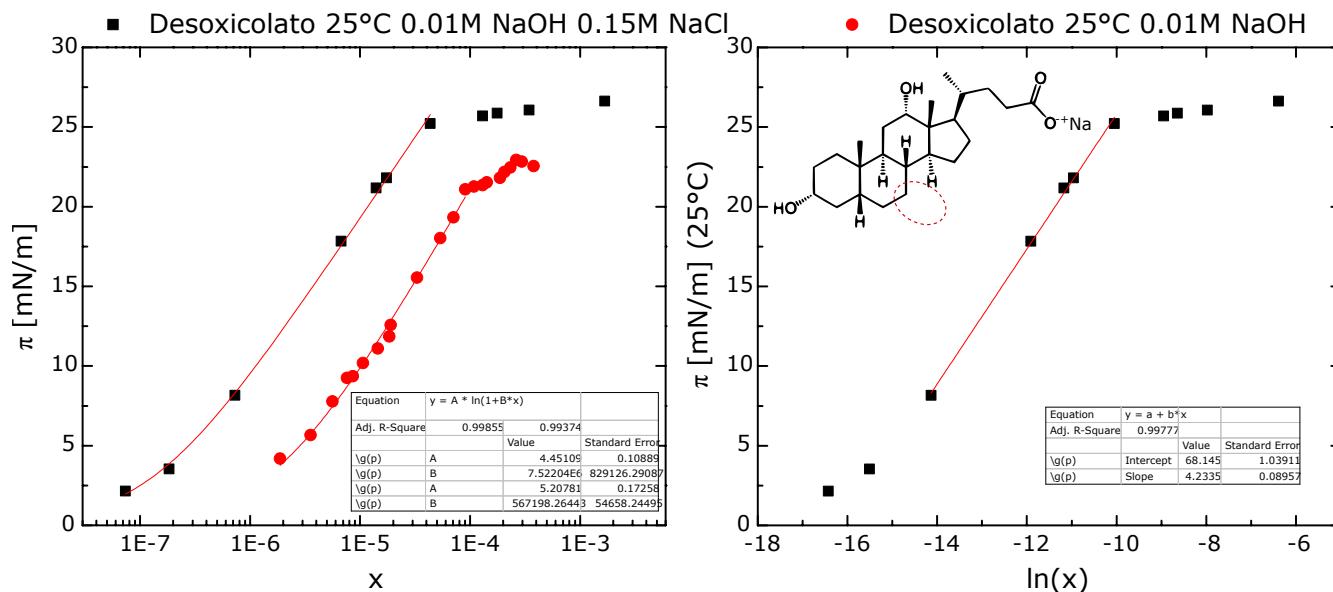


Figura 2.5: Presión superficial en función de la fracción mol y el logaritmo natural de la fracción del desoxicolato de sodio al cambiar el pH y la fuerza iónica. Izquierda, ajuste del modelo de Langmuir hasta saturación en ambos casos donde $A = \Gamma_m RT$ y $B = \beta$. Derecha, ajuste para el desoxicolato con hidróxido de sodio y cloruro de sodio de la ecuación de adsorción de Gibbs integrada donde la ordenada al origen es $\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{CMC}$ y la pendiente $\Gamma_m RT$. Modificado de O'Connor *et al.* [92].

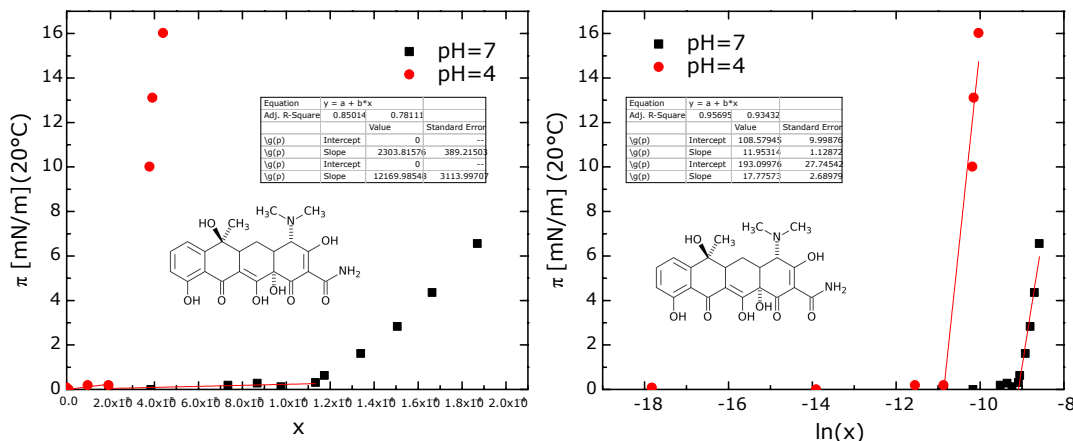


Figura 2.6: Presión superficial en función de la fracción mol y el logaritmo natural de la fracción mol de la tetraciclina a pH= 4 y pH= 7. Izquierda, ajuste del modelo ideal en la región a dilución infinita donde la pendiente representa $\Gamma_m RT \beta$. Derecha ajuste de la ecuación de adsorción de Gibbs integrada donde la ordenada al origen es $\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{CMC}$ y la pendiente $\Gamma_m RT$. Modificado de Macheri *et al.* [94].

medida que este volumen aumenta, el espacio libre dentro del recipiente disminuye, aumentando la frecuencia de los choques de las moléculas con las paredes del recipiente aumentaran es decir, la presión. Por el contrario al aumentar a (parámetro de atracción), la presión disminuye ya que al existir más atracción entre partículas los choques disminuyen, por que las paredes del recipiente

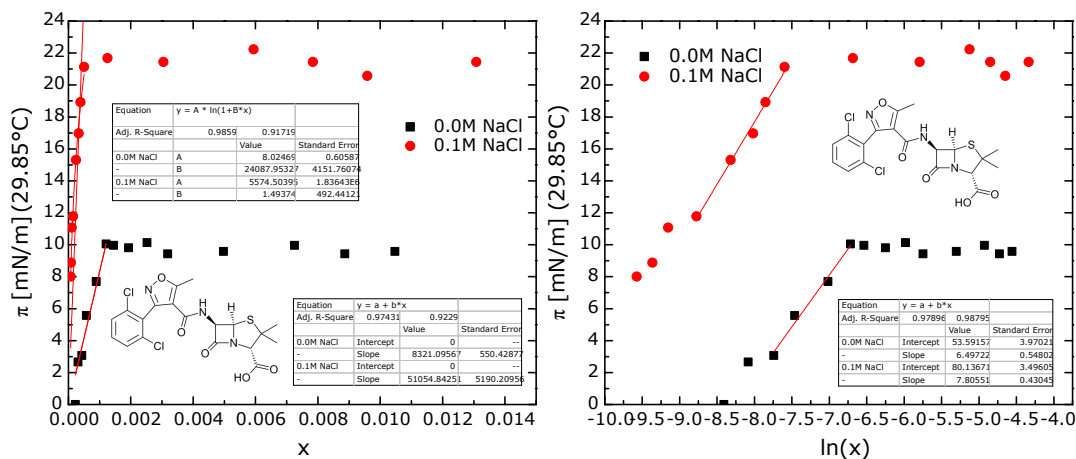


Figura 2.7: Presión superficial en función de la fracción mol y el logaritmo natural de la fracción mol de la dicloxacilina a 0 y 0.1 M de NaCl. Izquierda, ajuste del modelo ideal en la región a dilución infinita donde la pendiente representa $\Gamma_m RT \beta$ y del modelo de Langmuir donde $A = \Gamma_m RT$ y $B = \beta$. Derecha ajuste de la ecuación de adsorción de Gibbs integrada donde la ordenada al origen es $\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{CMC}$ y la pendiente $\Gamma_m RT$. Modificado de Taboada *et al.* [95].

ya no son impactadas con la frecuencia de moléculas individuales. Al aplicar por analogía lo anterior a la EES (2.44), se puede deducir que cuando la presión superficial calculada es mayor a la experimental, como en los casos de la figura 2.9, existen fuerzas de atracción entre las moléculas de la superficie. Esta disminución de la presión superficial respecto a los modelos, que es evidencia de un incremento en las fuerzas atractivas entre las moléculas de la interfase, denota la evolución del sistema a otro tipo de estadio. Al tener moléculas que se atraen con mayor fuerza es posible suponer que las moléculas se agregan, en otras palabras se unen en grupos que pueden ir desde dímeros (donde cada molécula es un monómero), trímeros, tetrámero, hasta unidades con muchas moléculas llamadas micelas, cf. figura 2.8.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \text{ EEV} \quad (2.43)$$

$$\pi = \frac{RT}{A - A_o} - \frac{a}{A^2} \text{ EES} \quad (2.44)$$

Por tanto, la concentración donde comienza la manifestación de fuerzas atractivas y se observa un máximo en la presión superficial es la Concentración Micelar Crítica. Esta concentración representa el punto donde el tensoactivo que recién ingresa a la solución tiene la misma probabilidad de estar como monómero o como micela. Antes de la CMC, la probabilidad de que el monómero conforme micelas es baja, cuando la concentración sobrepasa la CMC la probabilidad de conformar micelas aumenta. Por último, todos aquellos anfífilos que presentan CMC y disminuyen la tensión superficial en concentraciones bajas son llamados tensoactivos.

2.4.1. Isoterma de adsorción de Gibbs integrada

De acuerdo a Novelo-Torres y Gracia-Fadrique [97], al confrontar los datos experimentales y la ecuación de adsorción de Gibbs se puede observar que conforme se tiende a la CMC desde una región diluida la ecuación de adsorción tiene una pendiente máxima, cf. ecuación (2.45).

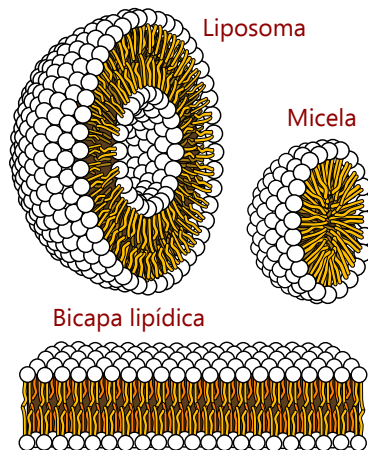


Figura 2.8: Agregados moleculares con diferentes conformaciones. La estructura superior e inferior tienen nombres específicos pero en conjunto son llamadas micelas. Comúnmente la micela es el agregado molecular con interior liofóbico. Tomado de LadyoffHats [96]

$$x \rightarrow x_{CMC} \Rightarrow \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right) \rightarrow \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{MAX} \quad (2.45)$$

Esto a su vez genera que la concentración de superficie, en las vecindades de la CMC adquiera su valor límite Γ_m . Por tanto, la ecuación (2.29) evaluada bajo estas condiciones es la ecuación (2.46). Dado que RT y Γ_m no dependen de la composición es posible integrar la ecuación desde condiciones anteriores y hasta la saturación. De este tratamiento se obtiene la expresión (2.47), donde π_m es la presión superficial máxima y x_{CMC} es la CMC.

$$\Gamma_m = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{x \rightarrow x_{CMC}} \quad (2.46)$$

$$\int_{\pi}^{\pi_m} d\pi = \Gamma_m RT \int_x^{x_{CMC}} d \ln x$$

$$\pi = \pi_m - \Gamma_m RT \ln(x_{CMC}) + \Gamma_m RT \ln(x) \quad (2.47)$$

En la figura 2.10 se presenta el ajuste a los datos experimentales de dos sales biliares a partir de la ecuación (2.47). En el caso del quenodesoxicolato la presión superficial máxima se obtiene del promedio de los últimos datos de presión superficial que se mantienen constantes ($24.71 mN/m$). A partir de la presión máxima y la ecuación (2.47) la concentración máxima es $1.57 \times 10^{-6} mol/m^2$ con $x_{CMC} = 6.68 \times 10^{-5}$. Sin embargo para el desoxicolato la región posterior al intervalo lineal que establece la ecuación (2.47) no tiene una pendiente de cero sino que solo disminuye. Este fenómeno no indica que el desoxicolato este impedido para formar micelas, sino que al seguir aumentando la presión se puede presentar otra concentración micelar crítica indicativa de procesos de evolución en micelas de conformación distinta como lo postula O'Connor *et al.* [92] o la conformación de otra arquitectura micelar.

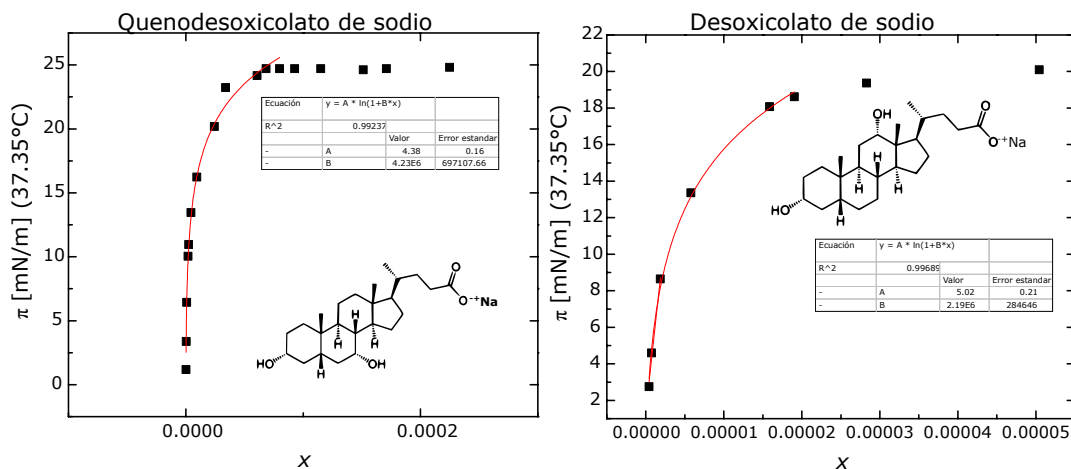


Figura 2.9: Presión superficial en función de la composición del quedenoxicolato de sodio y el desoxicolato. La línea continua roja representa el ajuste tipo Langmuir en la zona diluida. De acuerdo a la ecuación (2.42) $A = \Gamma_m RT$ y $B = \beta$. Modificado de O'Connor *et al.* [92].

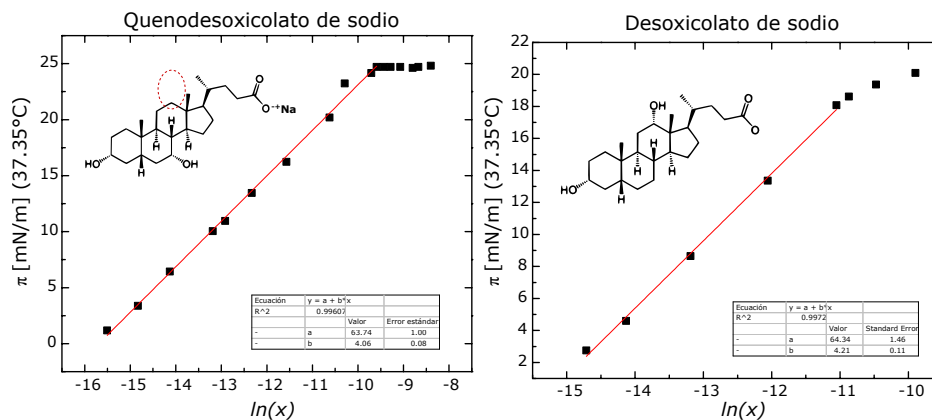


Figura 2.10: Presión superficial en función del logaritmo natural de la fracción mol para los sistemas de quedenoxicolato de sodio y desoxicolato de sodio. Modificado de O'Connor *et al.* [92].

2.5. Diagramas de Fase

En algunos sistemas la evolución a micelas no es posible y estos transitan a estados de dos fases donde el tensoactivo sale de la solución y segrega en otra fase volumétrica. La teoría asociada a la predicción de uno u otro proceso es compleja y sale de los límites de este estudio. Sin embargo, tanto el progreso a otras arquitecturas micelares como la segregación se pueden estudiar a través de los diagramas de fases. Estos resumen los posibles estados de un sistema al modificar sus variables de estado, normalmente temperatura y composición, y se construyen de manera experimental.

En la figura 2.11 se observa el diagrama de fases para cinco sistemas: urea-agua, nonilfenol etoxilado-agua, nonilfenoletoxilado-agua-ciclohexano, 2-butoxi-1-etanol-agua y butanol-agua a una presión constante. El sistema urea-agua es un diagrama de fases típico para materiales que tienen un límite de solubilidad en agua y precipitan. En estos el comportamiento de la tensión superficial en función de la composición se puede analizar hasta los puntos de precipitación, si no hay precipitación a la temperatura de trabajo es usual encontrar la composición de la tensión superficial en todo el intervalo. Estos sistemas son característicos de sales y compuestos polares.

Para el caso del sistema nonilfenol etoxilado-agua, la región que se ha estudiado hasta ahora es la diluida, menor al 1 % en peso. Y como se puede notar en la figura 2.11 superior derecha, al aumentar la concentración por encima del 30 % en masa se presentan arquitecturas micelares complejas como la hexagonal, bicontinua, lamelar, etc. En estas regiones el sistema alcanza viscosidades características siendo varios ordenes de magnitud mayores a la de la solución, formando geles. Además, a temperaturas altas y concentraciones bajas el sistema presenta inmiscibilidad entre un líquido rico en tensoactivo y otro rico en agua; a temperaturas bajas y concentraciones altas se encuentra un sólido de composición mayoritaria de tensoactivo.

El sistema nonilfenol etoxilado-agua-ciclohexano de la figura 2.11 inferior izquierda presenta varias zonas en función de la solubilidad del binario agua-ciclohexano. Es necesario aclarar que en este estudio aquellos líquidos insolubles en agua se llaman aceites. Las dos grandes zonas en las regiones intermedias de la concentración de tensoactivo representan a los sistemas llamados emulsiones. En estos se encuentra dos líquidos inmiscibles donde uno de ellos está disperso en el otro. Para designar a estos sistemas se emplea la nomenclatura L_1/L_2 indicando que el líquido uno está disperso en el líquido dos y se lee como una emulsión de líquido uno en líquido dos; al líquido uno se le llama fase dispersa y al líquido dos fase continua. Como se observa en esta figura, la emulsión de agua en aceite aparece en las regiones donde aumenta la fracción masa de aceite ya que para que el aceite sea la fase continua debe estar en mayor proporción. Por el contrario, la emulsión aceite en agua se encuentra presente en concentraciones bajas de aceite y mayores de agua. Al interior del diagrama se encuentra una zona que contiene tres líquidos inmiscibles donde cada uno es rico en cada componente. En los extremos es posible encontrar estados de dos líquidos inmiscibles donde el tensoactivo se solubiliza principalmente en agua, a la izquierda del diagrama, o en aceite, a la derecha del diagrama. También se pueden apreciar zonas de un líquido donde los tres componentes están solubilizados entre sí. Finalmente, se aprecia una región cercana a la fracción masa del aceite igual a uno donde el tensoactivo se encuentra como cristal líquido. Estos cristales líquidos pueden ser producto de las diversas arquitecturas moleculares.

Por último la figura 2.11 inferior derecha muestra el diagrama en solución acuosa para el butanol y para el 2-butoxi-1-etanol. En esta figura se aprecia una gran región de inmiscibilidad para el butanol, desde 10 % a 80 % y de $0^\circ C$ hasta $120^\circ C$. Sin embargo, el 2-butoxi-1-etanol que es la misma estructura molecular del butanol más un óxido de etileno tiene una región de dos líquidos más reducida. Este tipo de diagramas es típico para líquidos ordinarios ya que al no poder conformarse en arquitecturas micelares, presentan segregación. Esta segregación es producto de que el líquido ordinario al estar en la superficie y tener mayor atracción hacia sí mismo, forman capas en la superficie hasta que estas llegan a dimensiones macroscópicas formando otra región volumétrica.

2.6. Ángulo de contacto

Para finalizar este capítulo se caracteriza al fenómeno que se produce cuando entran en contacto un líquido y un sólido, el mojado. Este fenómeno se genera al contemplar el recipiente que contiene al líquido en equilibrio con su vapor, donde se analiza la superficie. El mojado se da cuando un líquido toca a un sólido, surgiendo un equilibrio entre tres superficies, la superficie sólido-líquido, líquido-vapor y sólido-vapor, cf. figura 2.12. Al establecerse este equilibrio se origina el llamado ángulo de contacto θ° . Este ángulo es una medida de la interacción sólido-líquido con un intervalo entre 0 y 180. Cuando el ángulo es de 0 el líquido se extiende sobre el sólido formando una capa uniforme, si el ángulo es de 180° el líquido forma una gota esférica sobre el sólido. Cada caso

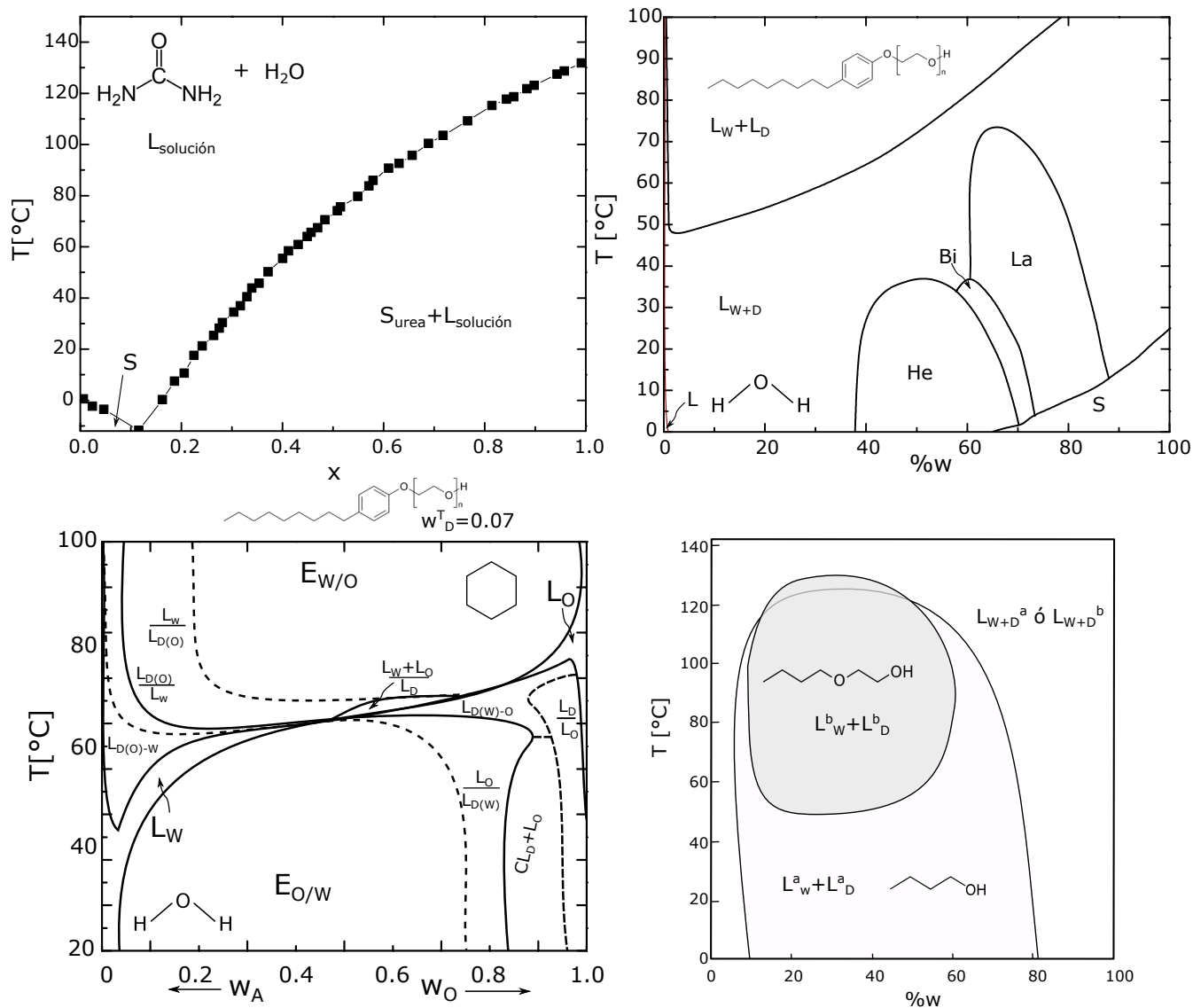


Figura 2.11: Diagramas de fase para el sistema urea-agua (superior izquierda), nonilfenol etoxilado-agua (superior derecha), nonilfenol etoxilado-agua-ciclohexano (inferior izquierda) y 2-butoxi-1-etanol-agua (inferior derecha) con butanol-agua. x fracción mol, w fracción masa, $w\%$ porcentaje masa. Las letras mayúsculas representan cada estado posible del sistema L, líquido; S, sólido; He, solución de micelas hexagonales; Bi, solución de micelas bicontinuas; La, solución de micelas lamelares; E, emulsión; CL, cristal líquido; L+L, dos líquidos inmiscibles; L_1/L_2 dos líquidos inmiscibles donde el líquido 1 es menos denso que el líquido 2. Los subíndices indican el componente principal del estado, W, agua; O, aceite; D, tensoactivo; D(O), aceite solubilizado en tensoactivo; D(W), agua solubilizada en tensoactivo. Modificado de Halonen *et al.* [98], Mattei *et al.* [99], Shinoda y Friberg [100], Kahlweit y Strey [101].

representa una condición de mojado, cuando el ángulo tiende a cero existe un mojado completo y cuando tiende a 180 se dice que no hay mojado. Si el líquido es agua o una solución acuosa se puede llamar al sólido hidrofílico o hidrofóbico. En el caso de que el líquido sea una solución acuosa de material con actividad superficial, debido a lo expuesto anteriormente, estos tienden a ir a la superficie líquido-vapor y a la superficie líquido sólido. Este transporte genera que el ángulo de contacto se modifique al modificar la actividad superficial, lo cual se puede relacionar con la tensión superficial.

$$\cos \theta_Y^o = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (2.48)$$

La relación entre el ángulo de contacto y la tensión superficial líquido-vapor la expresó Young a través de la ecuación (2.48). En esta relación no se incluyen efectos por rugosidad o imperfecciones en el sólido por lo que se añade el subíndice Y para indicar que se trata del calculado con la ecuación antes citada, las ecuaciones que contemplan efectos de la morfología del sólido se pueden encontrar en [87]. En la ecuación (2.48), a través de una fotografía del contorno de la gota es posible medir el ángulo de contacto mientras que la tensión superficial líquido-vapor se puede medir mediante técnicas como el anillo de Dunoy, placa de Wilhemy, estalagmometro, gota pendiente, ascenso capilar, etc [102]. Sin embargo, las tensiones relacionadas con el sólido experimentalmente no se puede medir por lo que para obtener el significado del ángulo de contacto y conocer los efectos que a través de este se pueden analizar se requiere introducir los conceptos de trabajo de adhesión y cohesión. Estos trabajos están asociados con la formación de superficies de manera teórica y se expresan en las ecuaciones (2.49) y (2.50), respectivamente. En estas, el trabajo de cohesión es aquel para el líquido y el de adherencia es para el líquido con un sólido

$$w_a = \sigma_{LV} + \sigma_{SV} - \sigma_{SL} = \sigma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (2.49)$$

$$w_c = 2\sigma_{LV} \quad (2.50)$$

Dado que el trabajo de adhesión contiene a las dos tensiones experimentalmente no disponibles, se pueden reemplazar al substituir la ecuación (2.48) en la ecuación (2.49), ecuación (2.49) derecha. Al restar al trabajo de adherencia el trabajo de cohesión, se obtiene el coeficiente de extensión S , ecuación (2.51). Cuando se divide este coeficiente entre la tensión superficial líquido-vapor el termino se llama coeficiente de extensión normalizado C_S y esta expresado en la ecuación (2.52)

$$S = w_a - w_c \quad (2.51)$$

$$C_S = \frac{S}{\sigma_{LV}} = \cos \theta - 1 \quad (2.52)$$

Este coeficiente relaciona el ángulo de contacto y la tensión superficial líquido vapor y es una relación útil para comprender el efecto que tiene un material con actividad superficial en el mojado. Cuando el ángulo de mojado tiende a cero el coeficiente también, indicando que los trabajos son iguales. Por el contrario, cuando el ángulo de mojado tiende a 180° el coeficiente tiende a -2 indicando que el trabajo de cohesión es mayor. En los casos donde se transita a trabajos de cohesión mayores (ángulos mayores y coeficientes más negativos) se puede suponer que la tensión superficial líquido-vapor aumenta, y como se analizó en la sección anterior existe una menor actividad superficial. Por tanto, observar una disminución en el ángulo de contacto indica

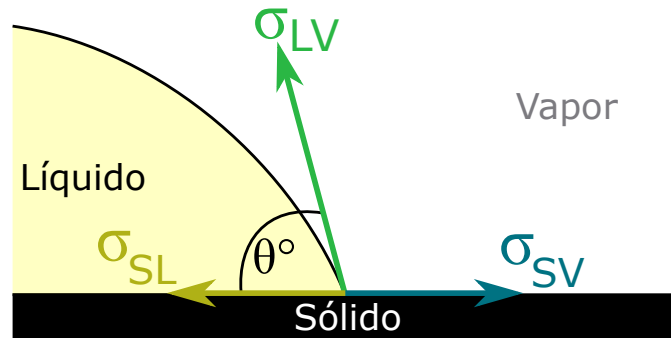


Figura 2.12: Ángulo de contacto líquido-sólido. Cada superficie tiene asociada una energía de superficie o tensión superficial, donde θ° es el ángulo de contacto. Este trabajo

entonces un aumento en la actividad superficial proveniente de una concentración de material anfílico en la superficie.



Instalación de nubes ondulantes de espuma de Kohei Nawa [103]. En su instalación de la Trienal de Aichi en la ciudad de Nagoya, Japón, recrea nubes polares con agua, detergente (tensoactivos) y glicerina. En este estudio se emplea la espuma con otro propósito pero su estudio se aplica igual para estas exhibición que para la rectificación. Nawa es un escultor japonés cuyas esculturas asemejan estar hechas por burbujas.

Capítulo 3

Marco Teórico. Espuma

Las aplicaciones que emplean la formación de espuma son muchas y comprenden usos en la extracción de petróleo, materiales para el combate de incendios, mitigación de explosiones, en la fabricación de vidrio, en productos del consumidor como detergentes, cremas, pan, cerveza; y la rectificación por espuma en aguas residuales, tanques de acuarios, ríos, etc. [104]. Respecto a las investigaciones realizadas en el laboratorio de trabajo sobre el uso de espumas se encuentra el trabajo germinal de Gracia que relaciona los diferentes comportamientos en solución de las especies con actividad superficial, las clasificaciones de los materiales con actividad superficial y sus efectos en las posibles trayectorias a estadios de arquitecturas intermoleculares [105], que se emplea como referencia en la sección de elasticidad de la espuma; el estudio novedoso sobre compuestos nativos de la leche que le dan estabilidad a sus emulsiones de Abascal [106]; y el trabajo más afín al presente donde se desarrolló una técnica para la remoción de detergentes de aguas grises de Sagredo [107]. El estudio presente se dedica a una matriz compleja con diversos objetivos pero bajo el mismo marco conceptual.

En este capítulo se describen de manera fenomenológica las características y procesos relacionados con la formación, estabilidad y colapso de la espuma con base a los principios termodinámicos descritos en el capítulo anterior. A partir de estos conceptos se abarca el estudio del proceso de rectificación como una operación unitaria. Está fuera de los límites de este estudio la descripción hidroneumática de la espuma y su proceso de rectificación. Los fundamentos de este capítulo se pueden encontrar en [9, 104, 105, 108–111].

3.1. Definiciones

Una espuma se forma cuando un gas es introducido a un líquido de forma tal que el primero es retenido en celdas llamadas burbujas. Debido a que existe una fase continua, el líquido, y una fase dispersa, el gas, la espuma es una dispersión comparable con una emulsión. Dependiendo de la cantidad de gas, el líquido se expenderá hasta generar una película delgada que encapsula al gas. Eso conlleva a un aumento en la superficie de todo el sistema. La película de líquido conforma una red de membranas denominada lamela. La región de la lamela donde converge el líquido entre tres burbujas se conoce como borde de Plateau o triángulo de Gibbs, cf. figura 3.1. En donde se interceptan 4 bordes de Plateau se le conoce como nódulos.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

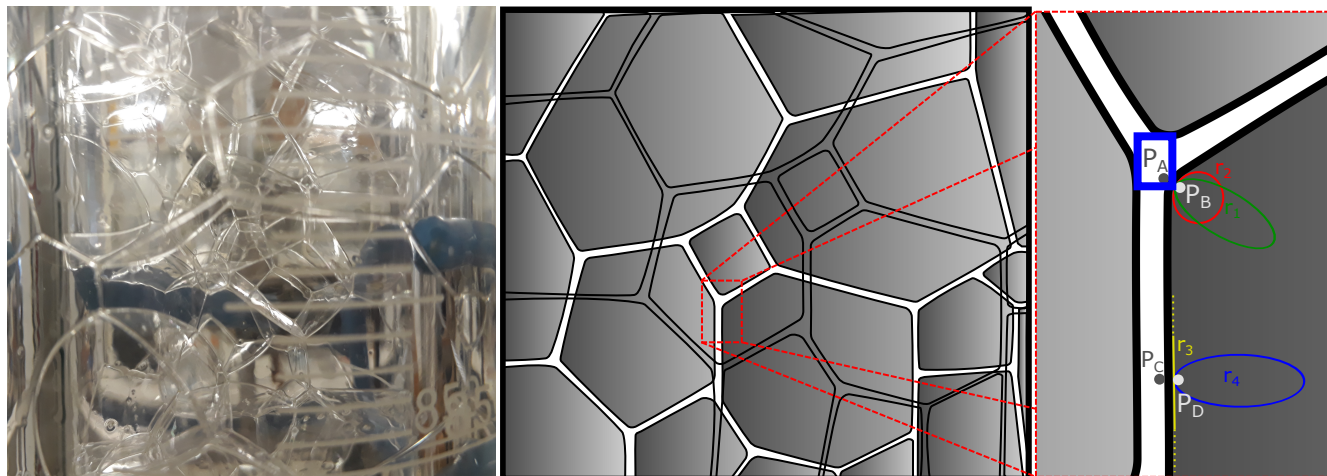


Figura 3.1: Fotografía y representación de una espuma, izquierda y centro respectivamente. Región lamelar de la espuma, derecha. La sección resaltada en azul es el nodo donde se juntan 3 bordes de Plateau en dos dimensiones. Los puntos A y B se localizan en la región de mayor curvatura de la lamela con radios característicos r_1 y r_2 , los puntos C y D se localizan en la región plana de la lamela con radios característicos r_3 y r_4 . Este trabajo.

3.1.1. Criterio de inestabilidad termodinámico

Es necesario mencionar que la espuma es un sistema termodinámicamente inestable. Estableciendo el cambio en la energía de Gibbs para la superficie por unidad de área a partir de la energía interna se obtiene la ecuación (3.1). Al realizar el mismo tratamiento que a la ecuación (2.14), se puede establecer la relación entre la tensión superficial y la energía de Gibbs, ecuación (3.2). En este caso la espontaneidad del proceso depende de la disminución de la energía de Gibbs a presión, temperatura y composición en la superficie constante. En el caso de las espumas donde hay un aumento de área no es posible que sean estables ya que la tensión superficial siempre es mayor a cero. Por tanto, para que el proceso de expansión en área se de, manteniendo la restricción de la tensión superficial, la energía de Gibbs debe aumentar. Por tanto la formación de una espuma es un proceso no espontáneo siendo termodinámicamente inestable.

$$dG^{**} = -S^{**} dT + Pd\tau + \sum_{i=1}^m \mu_i d\Gamma_i + \sigma \quad (3.1)$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial G^*}{\partial A} \right)_{T,P,n_i} > 0 \quad (3.2)$$

3.1.2. Procesos de inestabilidad

Para poder formar un espuma es necesario suministrar energía constantemente para mantenerla ya que existen muchas fuerzas en contra de la duración de la espuma. El parámetro clave en la duración de la espuma es el grosor de la lamela. Cuando este llega un mínimo crítico, las burbujas se rompen y la espuma colapsa. La reducción del grosor lamelar esta determinado por dos tipos de drenado, uno hidrodinámico y otro capilar. El primero drena al líquido debido a su peso dentro de la lamela viéndose afectado por la viscosidad de la superficie impartida por el esfuerzo cortante que

genera el gas moviéndose sobre líquido. Este tipo de drenado se presenta en espumas isotrópicas (con fracción volumétrica ϵ constante, ecuación (3.3)). El segundo tipo de drenado se presenta en espumas donde la fracción volumétrica cambia respecto a la altura de la espuma. Debido a este cambio en composición volumétrica se establecen zonas donde la lamela es tan delgada que las celdas adquieren forma poliédrica y los bordes de Plateau se ven dominados por efectos capilares o de curvatura.

$$\epsilon = \frac{V_{\text{líquido}}}{V_{\text{espuma}}} \quad (3.3)$$

El drenado capilar se puede explicar mediante la ecuación Young-LaPlace (3.4). La ecuación describe el comportamiento de la presión en superficies no planas caracterizadas a través de su curvatura media H y la tensión superficial del líquido lamelar. Dado que la curvatura media se puede escribir con dos curvaturas principales (ecuación (3.5)) y estas son el inverso del radio, la ecuación (3.4) se reescribe como (3.6). En el caso de la sección plana (puntos C y D de la figura 3.1) los radios son mucho muy grandes comparados con los radios r_1 y r_2 por lo que no se genera una diferencia de presiones. Sin embargo, en el borde (rectángulo azul de la figura 3.1) las curvaturas son muy grandes dado que los radios son pequeños generando una diferencia de presiones descritas por la ecuación (3.6) donde $P_A < P_B$. Dado que B y D se encuentran dentro de la burbuja sus presiones son iguales debido al gran tamaño comparado con la lamela. Esto establece que $P_A < P_C$ y por lo tanto un flujo de material de la región plana al borde. Si la lamela llega a un ancho crítico (50 a 100 Å), debido al drenado hidroestático o geométrico, la lamela se rompe, la burbuja revienta y la espuma colapsa.

$$P^{\text{cóncavo}} - P^{\text{convexo}} = 2\sigma H \quad (3.4)$$

$$H = \frac{1}{2}(k_1 + k_2) \quad (3.5)$$

$$P^{\text{cóncavo}} - P^{\text{convexo}} = \sigma_{LG} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.6)$$

3.1.3. Clasificaciones de espumas

Como resultado de su composición volumétrica se pueden clasificar a las espumas respecto a la cantidad de líquido que existe entre sus lamelas, donde las primeras son llamadas húmedas (por su volumen lamelar mayor) y las últimas secas, cf. figura 3.2. Esto conlleva a diferencias en la morfología de la celda de gas, mencionadas anteriormente, ya que al disminuir el volumen lamelar las espumas secas poseen lamelas compactas con celdas poliédricas mientras que las húmedas poseen celdas esféricas y lamelas de un grosor mayor generando que la diferencia entre borde de Plateau y nodo sea indistinguible.

Otra forma de clasificación se debe al tiempo de vida relacionado con su composición. Cuando el líquido al que se introduce el gas es puro o una mezcla de compuestos miscibles, las burbujas de gas se rompen al contacto de unas con otras o escapan tan rápido como el líquido se drena de sus superficies, indicando coalescencia entre sus gotas. Para que se forme espuma donde sus burbujas no colaescan de forma inmediata y por tanto, no colapse la espuma, se requiere de un material que sea capaz de adsorberse en la interfase líquido-gas tan rápido como se adelgaza la lamela. Estos materiales son los anfífilos y la presencia de componentes con actividad superficial

produce lamelas recubiertas de estos compuestos a ambos lados de la interfase líquido-gas. Como se demostró en el capítulo anterior, los anfifilos forman el recubrimiento debido a su adsorción en la superficie. Esta adsorción le da la propiedad característica a los sistemas que forman espuma que no colapsa, la resistencia a un adelgazamiento excesivo localizado, también conocida como elasticidad. Sin embargo, la clasificación entre líquido ordinario y tensoactivo, que conlleva diferencias en su actividad superficial, genera que esta elasticidad depende del tipo de anfifilo. Aquellas con tensoactivos generan espumas muy elásticas que pueden durar horas o días llamadas permanentes o metaestables. Las que contienen espumas poco elásticas debido a que los anfifilos que contiene son líquidos ordinarios duran minutos o segundos y se llaman transitorias o inestables. Las espumas transitorias requieren de un constante flujo de gas a través de su líquido para no colapsar, debido a que el material anfifílico que posean no es capaz de genera un recubrimiento de la lamela lo suficientemente rápido para evitar la coalescencia. Para explicar esta diferencia es necesario conocer que es la elasticidad de una espuma.

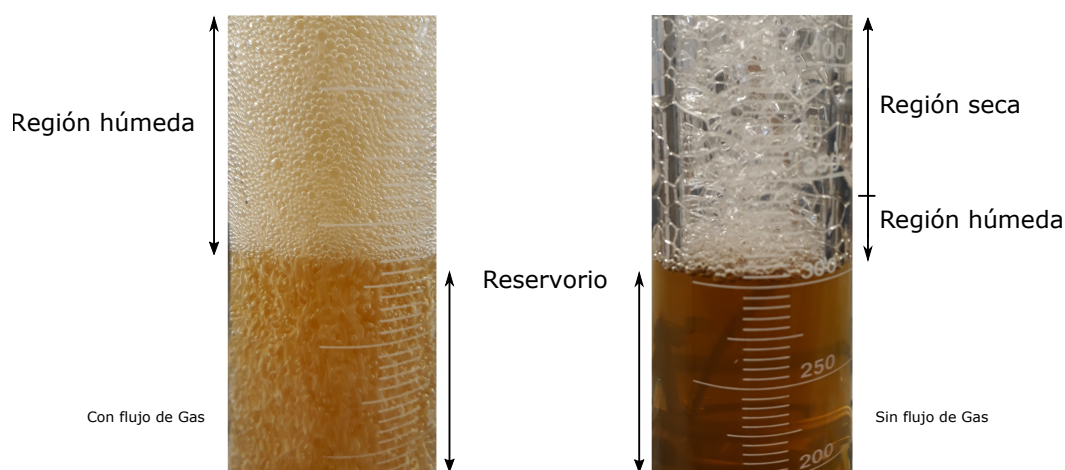


Figura 3.2: Clasificación de las espumas respecto a su fracción volumétrica. A la izquierda se observa una espuma isotrópica mientras que a la derecha se observa una espuma anisotrópica. Respecto a la espuma isotrópica se tendrá un proceso de drenado dominado por procesos hidrodinámicos mientras que en la segunda se involucran fuerzas capilares, o de curvatura. Este trabajo.

3.1.4. Teorías de la elasticidad de películas

La duración de la espuma está relacionada con las dos fuerzas en oposición presentes en la vida de cualquier espuma, coalescencia y elasticidad. La elasticidad que permite que un líquido espume comprende un efecto instantáneo de transporte de material que se opone a cualquier modificación en el grosor de la película de líquido. Esto significa que cuando existe un esfuerzo que adelgace a la superficie, la elasticidad de la película consiste en llevar material a la zona de adelgazamiento. Además, mientras los esfuerzos por modificar el grosor de la película aumenten, la elasticidad también debe aumentar el material que se desplaza para contrarrestar este efecto. Esta elasticidad sólo es posible si la espuma se forma a partir de una solución de anfifilos.

Las teorías que explican los mecanismos de esta elasticidad están basadas en 2 observaciones. La primera es que cuando todavía no se alcanza la saturación, en líquidos ordinarios o tensoactivos, cualquier disminución de la concentración de anfifilos produce un aumento en la tensión superficial, región diluida de la curva $\pi = \pi(x)$. La segunda observación se observa cuando recién se forma

una superficie. En esta superficie nueva el valor de la tensión superficial va disminuyendo hasta alcanzar un valor constante, el de equilibrio. El análisis del capítulo anterior sólo se basa en la tensión superficial de equilibrio. La teoría expuesta por Josiah Willard Gibbs se basa en la primera observación, empleando la tensión superficial de equilibrio y representa cambios en la superficie respecto a cambios en la composición de la fase volumétrica. La teoría propuesta por Carlo Marangoni propone un mecanismo diferente basado en la segunda observación y representa cambios en la superficie debido a cambios en la composición de la superficie. Ambas postulan que al adelgazarse la película aumenta la tensión superficial. Por tanto, se genera un gradiente de tensión superficial lo que ocasiona el transporte de líquido a la zona de adelgazamiento evitando una futura ruptura, ocurriendo el efecto opuesto al engrosarse la película. Todos estos transportes de líquido llevan consigo el acarreo de anfilos en la solución lamelar. Ambas teorías se complementan y son llamadas el efecto Gibbs-Marangoni.

Si el líquido lamelar no posee anfilos, o su concentración es muy baja, el gradiente de tensiones es muy bajo y no promueve el transporte de material que se oponga a la modificación del grosor lamelar. Como se vio en el capítulo anterior, la clasificación de anfilos en líquidos ordinarios y tensoactivos acarrea diferencias en su actividad superficial. Los tensoactivos a bajas concentraciones ejercen un efecto mayor en la tensión superficial que los líquidos ordinarios, ayudando a estabilizar la espuma por que provocan una mayor estabilidad. Sin embargo la clasificación del capítulo anterior no contempla efectos dinámicos debido a la movilidad de los anfilos en la lamela y en la superficie de la lamela, y que repercuten en procesos dinámicos como la formación de espumas. Tanto la movilidad como su actividad superficial serán los factores que determinan la elasticidad que un afilo pueda proveer a la espuma. Un factor que puede afectar esta movilidad es el peso molecular de cualquier anfilo. Aunque la actividad superficial del anfilo sea alta, si su peso molecular no le permite transportarse con la velocidad requerida a la zona de cambio de grosor no contribuirá en la elasticidad de la película. Otra causa es su concentración que al igual que el tamaño impide al anfilo moverse a la zona de afección. Por tanto, el estudio de la función $\pi = \pi(x)$ requiere de otro tratamiento para explicar la elasticidad.

3.1.5. Modulo de elasticidad de Gibbs

A partir de la ecuación (3.4), Gibbs establece una forma para calcular la deformación de una superficie ε o módulo de elasticidad de Gibbs el cual se expresa en la ecuación (3.7). Esta ecuación relaciona el aumento del área con el aumento de la tensión superficial, postulado en el efecto Gibbs-Marangoni. Al cambiar la tensión superficial por la presión superficial y el área por la fracción de espacios ocupados, ya que σ_o y Γ_m son constantes, se obtiene la ecuación (3.8) substituyendo la derivada del logaritmo natural por la expresión $1/x(dy/dx) = (dy/d \ln x)$.

$$\varepsilon = 2 \frac{d\sigma}{d \ln A} \quad (3.7)$$

$$\varepsilon = 2\theta \frac{d\pi/d \ln x}{d\theta/d \ln x} \quad (3.8)$$

La ecuación (3.8) establece que la elasticidad es función del comportamiento de la actividad superficial y de la adsorción en el numerador y denominador respectivamente. Sin embargo, ambas están relacionadas y se pueden intercambiar. Al substituir la definición de espacios ocupados, ecuación (2.35), en la ecuación de adsorción de Gibbs, ecuación (2.29), se obtiene que el módulo

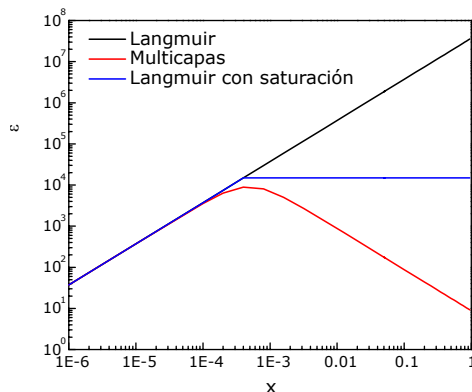


Figura 3.3: Módulo de elasticidad ε respecto al modelo de Langmuir, multicapas y el modelo de Langmuir hasta presión de saturación con θ constante. Este trabajo.

de elasticidad esta definido por la primera y segunda derivada de la función $\pi = \pi(\ln x)$, ecuación (3.9)

$$\varepsilon = 2 \frac{(d\pi/d \ln x)^2}{d^2\pi/d \ln x^2} \quad (3.9)$$

A partir de las ecuaciones (3.7), (3.8) y (3.9) y el correspondiente comportamiento de la presión superficial se puede analizar el comportamiento del módulo de elasticidad. En los casos donde el anfifilo tiene un comportamiento ideal o sigue el comportamiento tipo Langmuir, hasta la concentración de saturación, la elasticidad tiene un comportamiento creciente y se mantiene constante a partir de la saturación. Esto se nota al substituir las EES en ambos casos en la ecuación (3.9), ecuación (3.10) en el caso ideal y ecuación (3.11) caso tipo Lagmuir. Por otro lado, cuando el anfifilo tiende a la formación de multicapas [112], ecuación (3.12), el modulo de elasticidad toma la forma de la ecuación (3.13) donde la función tiene un máximo.

$$\varepsilon = 2\Gamma_m RT\theta = 2\Gamma_m RT\beta x ; \text{ Ideal} \quad (3.10)$$

$$\varepsilon = 2\Gamma_m RT \frac{\theta}{1-\theta} = 2\Gamma_m RT\beta x ; \text{ Langmuir} \quad (3.11)$$

$$\pi = \Gamma_m RT \ln \left[\frac{1-x+\beta x}{1-x} \right] ; \text{ EES Multicapas} \quad (3.12)$$

$$\varepsilon = 2\Gamma_m RT \frac{\beta x}{1-x^2+\beta x^2} ; \text{ Multicapas} \quad (3.13)$$

El comportamiento de las funciones (3.11) y (3.13) se observa en la figura 3.3 en todo el intervalo de composición. La curva Langmuir, denota un sistema que tiene su presión superficial aumentada de manera monótona creciente en todo el intervalo de temperatura mientras que la curva Langmuir con saturación representa un sistema con un máximo en tensión superficial, asociado con materiales capaces de asociarse en arquitecturas micelares. Finalmente la curva multicapas representa un sistema donde no se presenta la opción de agregarse y conforme se aumenta la concentración, la adsorción sucesiva de capas puede progresar hasta la segregación. Este comportamiento se debe a que en el caso de materiales con diagramas de fase con arquitecturas micelares, la espuma adquiere un carácter permanente debido a que la estructuración genera el aumento localizado de

viscosidad, por el aumento de tamaño de partícula, compensando el efecto que la curvatura tiene sobre el drenado y manteniendo constante su elasticidad. Por otro lado, si el material posee un diagrama de fase sin arquitectura micelar, asociado a líquidos ordinarios, no existen fenómenos que compensen el drenado produciendo el colapso de la espuma por la pérdida de elasticidad.

Por tanto, si existe elasticidad, ya sea en un sistema diluido de líquido ordinario o un tensoactivo en todo su intervalo de concentración, cuando se inicia el proceso de formación de espuma se tiene un grosor lamelar grande como es el caso de espumas húmedas. Conforme asciende la espuma y llega a una altura máxima se forma un líquido con una concentración mayor que el inicial de tensoactivo. Este líquido retorna al reservorio estableciendo un flujo a contracorriente estableciendo zonas de equilibrio líquido-superficie. En este equilibrio de fluido que sube por efecto del gas, diluyendo el líquido lamelar respecto a la concentración de anfifilo, y el drenado, que aumenta la concentración lamelar, dependerá de la elasticidad el poder mantener la espuma. Una vez formada la espuma, en el caso de que el líquido que colapsa en la altura máxima se remueva, no se tendrá el flujo de anfifilo que retorne al reservorio perdiendo paulatinamente la elasticidad hasta que la espuma sea totalmente dependiente del gasto de gas. Sin embargo, se obtendrá un efecto de eliminación de material anfifílico llamado de rectificación.

3.1.6. Efecto de partículas sólidas y electrolitos

Para cualquier partícula que se encuentre en la solución de donde se forma la espuma, su efecto depende de la interacción sólido-líquido. En el caso de partículas hidrofóbicas tenderán a adsorberse como una fina capa sobre la interfase, dependiendo de su concentración podrán asistir en la inhibición de la coalescencia o provocarla. Cuando son partículas hidrofílicas permanecerán dispersas en solución o precipitarán quedándose en el líquido de donde se forma la espuma o reservorio. Si tienen algún tipo de polaridad o inclusive alguna carga eléctrica el análisis de su efecto es distinto. Cuando existe la presencia de especies iónicas en solución, estas afectan los estados de equilibrio y el transporte a la interfase debido al efecto de interacciones electrostáticas. Generalmente la repulsión electrostática entre iones adsorbidos disminuye la concentración superficial de estos y otras especies que se encuentren en la solución. Esto se debe a que repelen todas aquellas moléculas con cargas semejantes atrayendo a moléculas con el contrario. Bajo condiciones dinámicas estos alteran la cinética de adsorción y por tanto afectan la elasticidad disminuyéndola.

3.2. Rectificación

La rectificación por espuma se basa en la adsorción selectiva de uno o más solutos en la superficie de burbujas de gas que se hacen pasar a través de una mezcla líquida. Entre sus primeros usos se encuentra la remoción de oleato de sodio para verificar experimentalmente la ecuación de adsorción de Gibbs. Las burbujas de gas que se introducen al líquido a su vez generan una espuma encima del reservorio de líquido. Por lo tanto cuando esta espuma se colecta por separado, se genera una separación parcial. El líquido, resultado del colapso de la espuma, se le llama producto (en inglés se le conoce como *foamate* del sustantivo “foam” ‘espuma’ y el sufijo “ate” que indica al producto de un proceso), mientras que el reservorio de líquido que queda después de la formación de espuma se le conoce como residuo, fondos o alimentación. La rectificación por espuma suele confundirse con la desorción de gas ya que el primero se basa en la adsorción superficial de material no volátil, mientras que el segundo se basa en la absorción de material volátil al interior de la burbuja. Además, la desorción de gas sólo remueve material de un líquido siendo que la rectificación puede

remover y enriquecer el líquido del reservorio y del rectificado respectivamente. Algunos estudios han mostrado que aún los compuestos sin actividad superficial se pueden remover de la mezcla si se añade material con actividad superficial que pueda interactuar con el primero y llevarlo a la superficie de la burbuja. Entre las interacciones que pueden ocurrir está la formación de quelatos u otro tipo de compuestos, atracción electrostática por el material adsorbido en la superficie de la burbuja o ambas. El material sin actividad superficial que se remueve es llamado coligante y el material con actividad superficial que genera la adsorción del coligante es llamado colectante.

3.2.1. Clasificación de las técnicas de separación por adsorción en burbuja

La rectificación por espuma pertenece a las técnicas denominadas técnicas de separación por adsorción en burbuja (o *adsorptive bubble separation methods*) de acuerdo a Robert Lemlich quien acuñó el término en 1966. A estas técnicas las constituyen aquellas que requieren la formación de espuma y las que no, cf. figura 3.4. En aquellas que no se forma espuma la concentración de material se da en la interfase líquido-vapor, el material se adsorbe en la superficie de una burbuja que transita por un líquido, depositando el material en la superficie del líquido (rectificación por burbuja) o en la interfase de dos líquidos inmiscibles (sublación en solvente) rompiéndose al salir, sin la estructuración lamelar y el establecimiento de etapas de equilibrio en esta. Las que requieren de la formación de una espuma comprenden a la rectificación por espuma y la flotación de material en espuma. A su vez, esta división se debe a la naturaleza liofílica del material a separar, siendo la flotación la técnica que concentra material hidrofóbico coligante mientras que la rectificación concentra material anfílico sin la ayuda de un colectante. En las técnicas de flotación se encuentra la flotación de mineral, macroflotación, microflotación, flotación de iones y moléculas, flotación de precipitante y flotación de coloides adsorbidos. En algunos se suelen usar combinaciones de estas técnicas como el uso de la rectificación por burbuja para llevar al material que no genera espuma a la parte de rectificación por espuma. En el caso de que se cambie la fase vapor o gas por un líquido estas técnicas reciben el nombre de técnicas de separación por adsorción en gota y dentro de estas se encuentra la rectificación por emulsión.

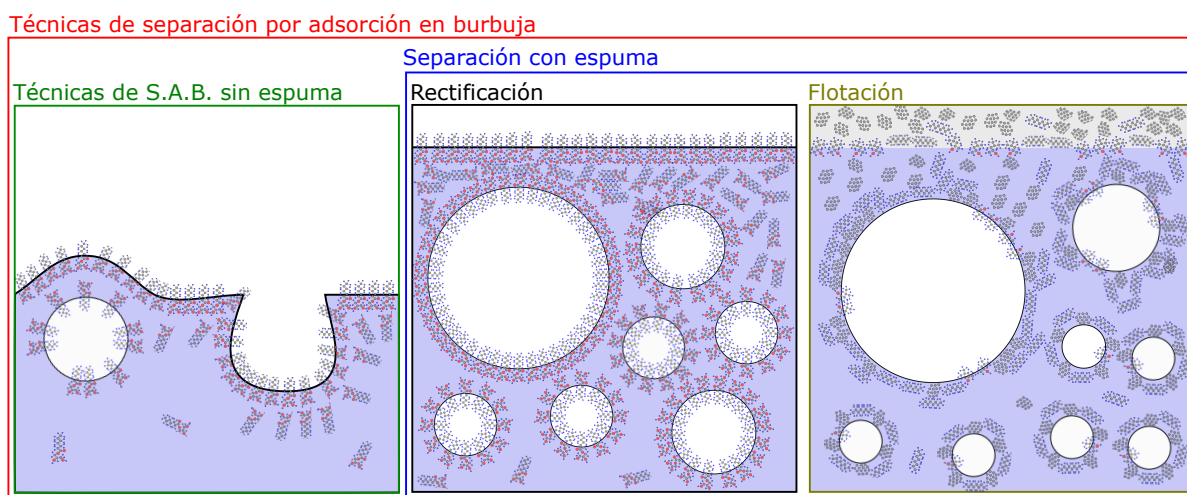


Figura 3.4: Clasificación de las técnicas de separación por adsorción en burbuja. Este trabajo.

3.2.2. Operación en modo simple

Los anfífilos y los coligantes a separar se encontrarán en la superficie de la burbuja y en la lamela. Cuando no exista una coalescencia de las burbujas en la rectificación, la lamela en toda la altura de la espuma tendrá una concentración similar a la alimentación. Si además la superficie de la burbuja esta en equilibrio con la lamela circundante, la concentración superficial de la burbuja esta en equilibrio con el líquido de la alimentación. El balance de materia para una etapa de equilibrio, bajo estas condiciones, consta de lo recolectado al colapsar la espuma y lo que transita por esta, cf. figura 3.5. Este colapso de espuma genera un líquido al cual se le puede medir un flujo como líquido recuperado por unidad de tiempo Q_p . La cantidad de material en el producto estará dado por su concentración C_p . El material que transita por la espuma estará repartido entre aquel que se encuentra en la superficie de la burbuja y el que esta en la lamela. El material de la lamela recorre la etapa con un flujo igual al colapsado pero con una concentración dada por la alimentación C_0 . El transito de burbujas esta dado por el gasto del gas G entre el volumen de la burbuja mientras que la cantidad de material esta dado por la concentración superficial veces la superficie de la burbuja. Traduciendo lo anterior se obtiene la ecuación (3.14) suponiendo una burbuja esférica. En esta ecuación Γ_0 denota la concentración en exceso en equilibrio con C_0 . Realizando las operaciones del segundo termino y despejando tenemos la concentración superficial en operación simple en la ecuación (3.15).

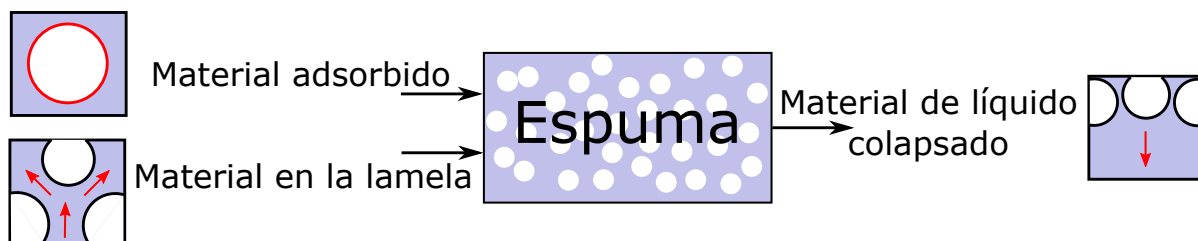


Figura 3.5: Elementos del balance de materia en la rectificación con espuma en una etapa de equilibrio. Este trabajo.

$$Q_p C_0 + \frac{G}{\pi d^3} \Gamma_0 \pi d^2 = Q_p C_p \quad (3.14)$$

$$\Gamma_0 = \frac{(C_p - C_0) Q_p d}{6G} \quad (3.15)$$

En la ecuación (3.15) $d/6$ representa la relación de volumen a superficie de una esfera. El diámetro se puede substituir por la ecuación (3.16) para espumas con una distribución de tamaño de burbujas, donde n_i es el número de burbujas con diámetro d_i en una muestra representativa de la espuma. Para determinar este diámetro característico de las burbujas se puede realizar una medición fotográfica. Este tipo de mediciones acarrearán varias fuentes de error debido a la forma (curva) de la columna lo cual se puede minimizar con una población de tamaño uniforme. Para garantizar esta condición, se puede ocupar un difusor con tamaño de poro uniforme o un difusor con un solo orificio.

$$d = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (3.16)$$

Si existe coalescencia, el material que se encontraba adsorbido fluye hacia la alimentación causando un gradiente de concentraciones debido a esta recirculación interna. Para garantizar una operación simple o de una sola etapa de equilibrio se puede emplear gastos grandes de gas. Esto genera una mayor fracción volumétrica de gas que propicia que la lamela no llegue a su espesor crítico. El gasto de gas grande también genera un tiempo de residencia menor y esto minimiza la probabilidad de que la lamela se rompa, eliminando la coalescencia. Otra forma de eliminar la coalescencia es reducir el tamaño de la columna, esto generará un tiempo de residencia menor al igual que un gasto mayor. Al variar la altura de la columna bajo este tipo de operación se puede interpolar un tiempo de residencia cero. Cuando se conduzcan los experimentos en este tipo de operación se debe tener en cuenta el tamaño de la sección de líquido en la columna. Si esta sección disminuye de manera drástica durante el experimento se puede recircular el producto. Sin embargo, se debe evitar esta práctica si en el producto se forman agregados moleculares de anfífilo o coligante recuperado. Otras opciones incluyen un reservorio más grande o una operación en continuo respecto del líquido. Bajo esta condición de operación simple en continuo, el balance comprende la entrada de material siendo F el flujo de entrada y la salida por adsorción y en el remanente de la alimentación. Siendo Γ_0 calculada a partir de la ecuación (3.18)

$$FC_F = FC_0 + \Gamma_0 \frac{6}{d} G \quad (3.17)$$

$$\Gamma_0 = \frac{(C_F - C_0) F d}{6G} \quad (3.18)$$

Capítulo 4

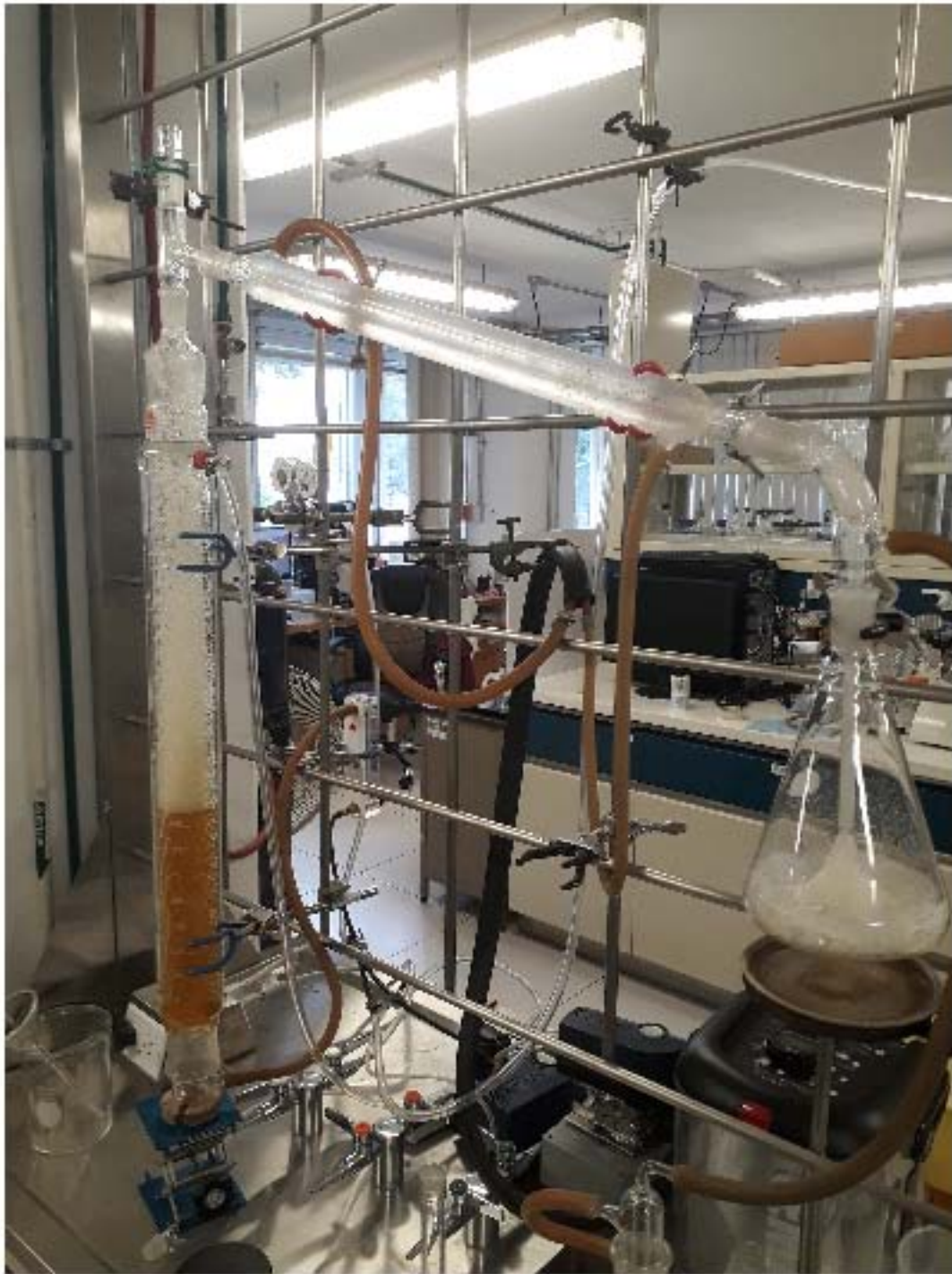
Objetivo e Hipótesis

Objetivo

Estudiar el proceso de separación por rectificación en espuma en la orina humana mediante parámetros termodinámicos y químicos *e.i.* tensión superficial, reparto fase volumétrica-superficie, composición, rectificación y perfiles isafróicos con diferentes gases. Discernir los mecanismos involucrados en la formación y estabilidad de la espuma de orina humana, dirigido a la separación de contaminantes emergentes y su posible aprovechamiento como fertilizante.

Hipótesis

La rectificación por espuma de la orina humana permitirá, de forma eficiente y económica, la remoción de contaminantes emergentes para su posterior empleo como fertilizante con base a la actividad superficial de los componentes nativos de la orina humana



Fotografía del arreglo experimental (arreglo 2) empleado en la rectificación por espuma de la orina. Este trabajo.

Capítulo 5

Metodología

El objetivo de este estudio fue analizar el efecto de la rectificación por espuma de la orina a través de la tensión superficial como principal parámetro. Como se mencionó en el Capítulo 2, la disminución de la tensión superficial se debe a la presencia de materiales con actividad superficial. Cuando el producto de la rectificación presenta una tensión superficial menor a la muestra se genera la remoción de material anfifílico. Con tal motivo, se analizó:

1. Comportamiento de la tensión superficial dinámica de orina fresca y almacenada.
2. Comportamiento de la presión superficial respecto a la composición de orina fresca y almacenada.
3. Efecto del gasto de gas sobre la rectificación de la orina fresca.
4. Efecto del gas sobre la rectificación de la orina almacenada.

Salieron del alcance de este proyecto la detección de CE, debido a que este trabajo está dedicado a la evaluación de la técnica para disminuir la tensión superficial del producto o rectificado. Si estos se encuentran en la muestra estos pueden ser removidos si interactúan con el material anfifílico nativo de la orina o si los mismos contaminantes presentan actividad superficial. En caso contrario, se puede evaluar el posible uso de colectantes en trabajos posteriores.

Los términos orina fresca y almacenada hacen referencia al origen de la orina analizada. La orina fresca se obtuvo para su medición del autor en la segunda micción del día. La orina almacenada fue recolectada de 7 miembros del laboratorio donde se desarrolló el estudio, el promedio de edades es de 38, con una moda de 31 y mediana de 31. El volumen recolectado de los voluntarios fue de 4 L que se mezclaron con 7 L del autor. La recolección empezó la tercera semana de Abril de 2017 y concluyó el 7 de mayo del mismo año. La orina se almacenó en un garrafón de polipropileno durante 5 meses a temperatura ambiente. Lamichhane y Babcock [113] mencionan que después de 6 meses de almacenamiento a 20°C los patógenos que llegan a contaminar la muestra se reducen a niveles seguros para su uso como fertilizante sin embargo, debido a las restricciones de tiempo de este estudio el periodo fue reducido a 5 meses. Después de su almacenamiento, se filtró para remover los depósitos minerales que se generaron.

Se midió la tensión superficial con el tensiómetro ST-PLUS Semi-automatic Surface y una balanza analítica OHAUS® PioneerTM con el método del anillo de Dünoy ambos con una sensibilidad de 10^{-4} g, con anillos de 2 y 1 cm de diámetro, respectivamente. El procedimiento para medir tensión superficial se describe completo en Sección 8.3 y se asemeja al descrito en Pardo-Cervantes



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

et al. [114]. De forma general, se introduce el anillo en una muestra de líquido a medir que se encuentra dentro de una celda con chaqueta para controlar la temperatura. La celda se encuentra sobre un elevador mecánico, el cual desciende al girar manualmente un tornillo que ajusta la altura del elevador. Cuando la celda desciende, el tensiómetro o la balanza registran la masa de líquido que se queda adherida al anillo. La masa aumenta conforme desciende la celda hasta marcar un máximo. Si se continúa el descenso después del máximo, la masa va disminuyendo hasta que se rompe la película de líquido que esta adherida al anillo. La masa que se emplea para calcular la tensión superficial es la masa máxima. El descenso de la celda se debe efectuar de manera cuasi-estática, lo que genera que la medición de tensión superficial se efectúe mínimo en 30 minutos. Para disminuir el tiempo de medición, el descenso se llevó a cabo con la misma rapidez para todas las mediciones, 0.0500 g cada 15 s para el anillo del tensiómetro y 0.02500 g cada 15 s para el anillo de la balanza. Para las mediciones con el anillo de la balanza se obtuvo un factor de corrección, ecuación (8.6), producto de una investigación anterior al periodo de recolección.

Para analizar el comportamiento de la tensión superficial dinámica se dejaba a la muestra llegar a un equilibrio térmico y mecánico durante 10 min después de los cuales se efectuaban las mediciones y se empezaba a contar el tiempo del estudio. Se contabilizó el tiempo de descenso en cada lectura. Para ambos casos, fresca y almacenada, se midió la tensión superficial para dos muestras en celdas diferentes. En el caso de la orina fresca se analizaron dos muestras de micciones diferentes. Para el caso de la orina almacenada las dos muestras provenían del mismo garrafón de almacenamiento. Antes de obtener una muestra de orina almacenada, para este análisis y los demás, se agitaba el garrafón con el objetivo de homogenizar la muestra. Para el caso de la orina fresca se analizó el efecto de agitar la orina entre dos mediciones de una misma muestra de orina.

En el análisis del comportamiento de la presión superficial respecto a la composición, se diluyó una muestra de orina, fresca o almacenada, con agua destilada. La región concentrada no se exploró debido a retrasos con el equipo de destilación a vacío. En cada caso la medición de todo el intervalo de composiciones se efectuó en un periodo máximo de 32 h, salvo el caso de la fresca que se efectuó en menos de 12 h. Cada punto de las curvas $\pi = \pi(x)$ y $\pi = \pi(\ln x)$ se midió por triplicado y se adjunta la desviación estándar con las barras de error. Para lograr el estudio de orina fresca completa, cada medición es única y no conlleva repeticiones.

En las pruebas donde se analiza la técnica de rectificación se emplearon dos columnas para la formación de espuma y se presentan en la figura 5.1. La columna de la figura 5.1 c) tiene un cilindro principal donde se coloca el líquido a espumar con una capacidad aproximada de 400 mL. Dentro de este cilindro se encuentra un tubo concéntrico cuya punta tiene un vidrio poroso, cf. figura 5.1 a). La columna d) tiene en su cilindro principal con una capacidad aproximada de 1000 mL. En la base del cilindro se encuentra una conexión con la pieza de vidrio que contiene al vidrio poroso de esta columna, cf. 5.1 b). Ambas columnas tienen chaquetas para el control de temperatura y en ambas se midió el tamaño de grano del vidrio poroso sinterizado. Para ambas columnas se midió el tamaño de grano del difusor con microscopio digital portátil con soporte Plugable® USB 2.0 y el programa Inkscape para la medición, cf. figuras 5 y 5. El tamaño de grano para la columna de 400 mL fue menor a 0.1 mm y para la de 1000 mL fue de 0.3 mm.

En el tercer análisis, efecto del gasto del gas sobre la rectificación, se empleó la columna de 400 mL. En este análisis el arreglo consistió de la columna de 400 mL con un tubo concéntrico que termina en una punta de vidrio sinterizado por el que pasa el gas que forma la espuma. Un corcho horadado al final de la columna lleva a la espuma por una manguera de látex terminando en un vaso de precipitados donde se colecta la espuma saliente (producto). Para este arreglo el gas empleado fue aire de la línea de aire comprimido del laboratorio de trabajo, controlando las variaciones de presión en la línea de vacío con la válvula de control de flujo del rotámetro

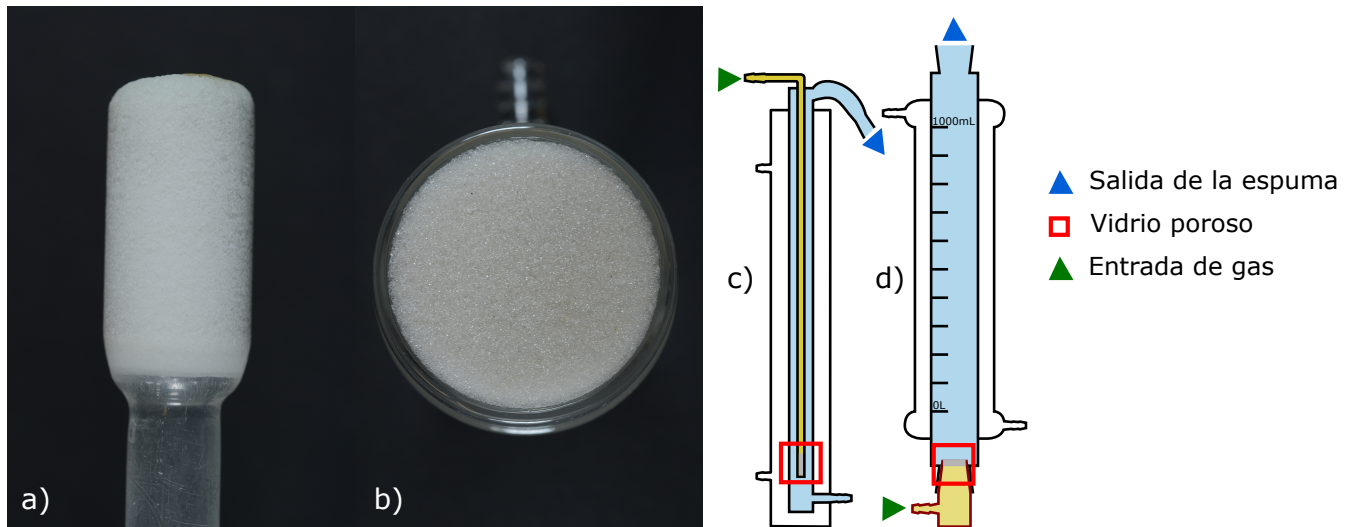


Figura 5.1: Vidrios porosos y columnas de formación de espuma. a) Vidrio sinterizado de la columna c). b) Vidrio sinterizado de la columna d). La columna c) tiene una capacidad menor a 400 mL , la columna d) cuenta con una capacidad mayor a 1000 mL . Región azul, líquido; región amarilla gas. El paso del gas al líquido se efectúa a través de un vidrio poroso sinterizado donde se forman burbujas. En la columna c) el vidrio poroso se encuentra por encima del nivel inferior del líquido mientras que en la d) se encuentra en debajo del líquido. Este trabajo

manualmente. En esta parte del trabajo se midió la tensión superficial, con las técnicas descritas anteriormente, del rectificado, el residuo de la rectificación, de la muestra original y del resultado de mezclar el rectificado y residuo, llamado reconstituido. Además se midieron los volúmenes de cada líquido junto con la turbidez y densidad. El volumen se determinó midiendo la masa en una balanza METTLER modelo PM4800 DeltaRange[®] de cada uno de los líquidos pasando estos resultados a volumen con las densidades medidas en un equipo Anton-Paar modelo DMA 4500. Este densímetro emplea el principio de tubo oscilante, donde al hacer vibrar el tubo donde se tiene la muestra a analizar se puede calcular la masa en función de las oscilaciones detectadas por el equipo. La turbidez se midió con el turbidímetro HACH modelo 2100N que emplea la dispersión de la luz provocada por la muestra para determinar la turbidez. Los volúmenes requeridos para determinar densidad y turbidez fueron de 2 y 30 mL respectivamente.

El cuarto análisis, efecto del tipo de gas sobre la rectificación de la orina, se llevó a cabo con el arreglo 2 de la figura 5.2. En este arreglo el gas pasa por un vidrio sinterizado al fondo de la columna y la espuma abandona la columna pasando por un refrigerante, el cual se encuentra a 5°C . Al salir del refrigerante la espuma pasa por un codo de vacío y se colecta en un matraz Erlenmeyer. El gas que generó la espuma sale de la columna arrastrando amoníaco por lo que este gas se hacía pasar por un lavador de gases con una solución de ácido clorhídrico, donde se midió el cambio de pH asociado a la cantidad de amoníaco en el lavador. En este estudio se empleó el control de temperatura para que la columna estuviera a 25°C . Los gases que generaron la espuma y de los cuales se estudió su efecto fueron nitrógeno, dióxido de carbono, aire y ozono. El nitrógeno y dióxido provenían de tanques de gas, el primero suministrado por INFRA con un porcentaje del 99.998% y el segundo suministrado por AGA. El aire se obtenía del aire circulando en el laboratorio e introducido a la columna por bombas de la marca HAGEN modelos MAXIMA y OPTIMA. El ozono empleado se introducía a la columna mediante el ozonificador AQUAZONE con una producción de ozono de 250

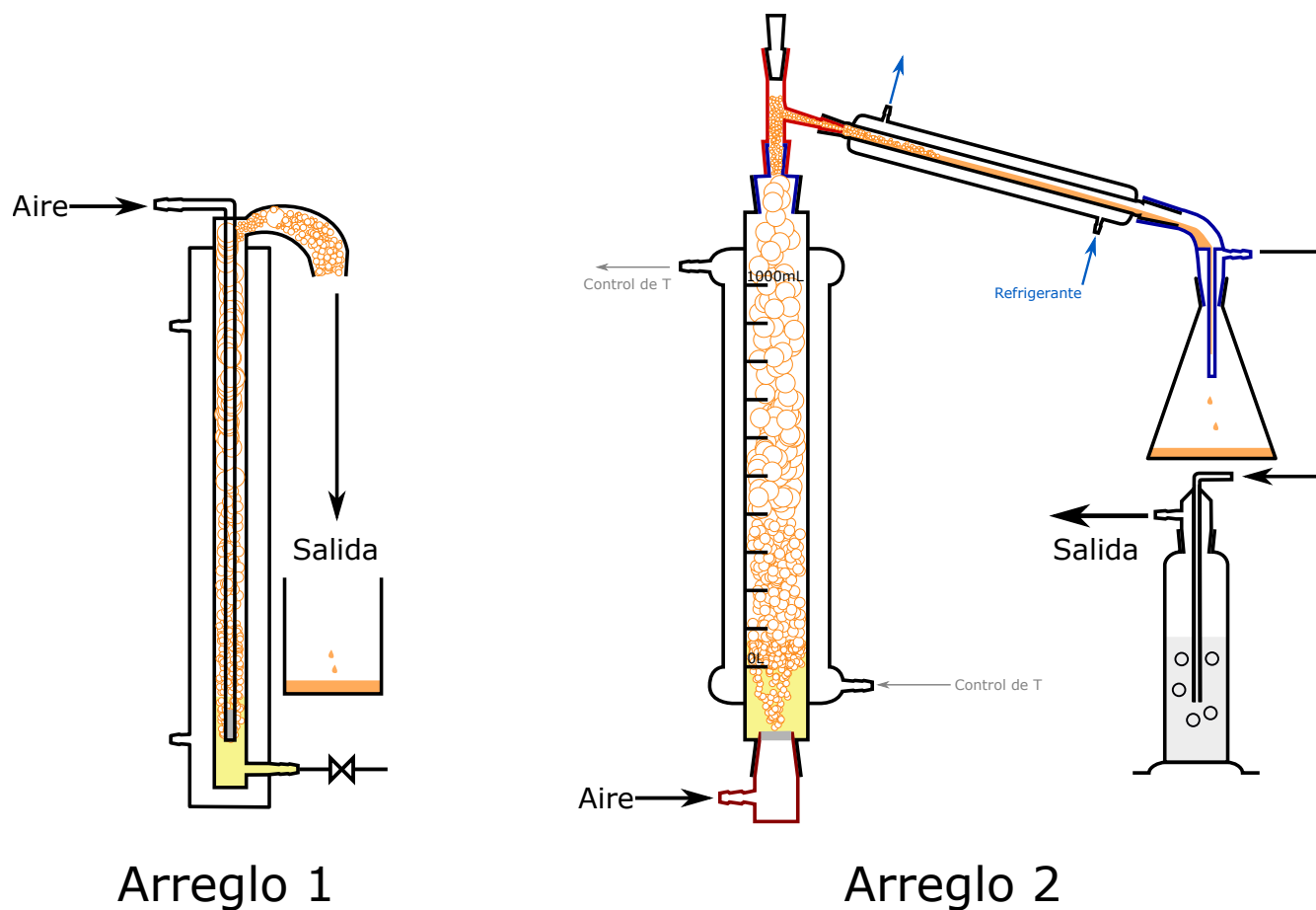


Figura 5.2: Arreglos experimentales empleados en este estudio. Izquierda, primer arreglo donde se introduce gas a través de un tubo concéntrico en una columna de 400 mL. Después de generar espuma líquido y gas salen a través de una manguera a un vaso donde se recolecta el producto. Derecha, segundo arreglo experimental donde el gas es introducido a una columna de 1000 mL a través de un difusor, pieza de vidrio indicado en rojo de la parte inferior. Al salir de la columna la espuma pasa por un refrigerante a una temperatura menor, 5°C , donde se promueve el colapso de la espuma. Finalmente el gas pasa de un matraz Erlenmeyer a un lavador de gases con una solución ácida para neutralizar el amoníaco que se libera en la espumación. Este trabajo.

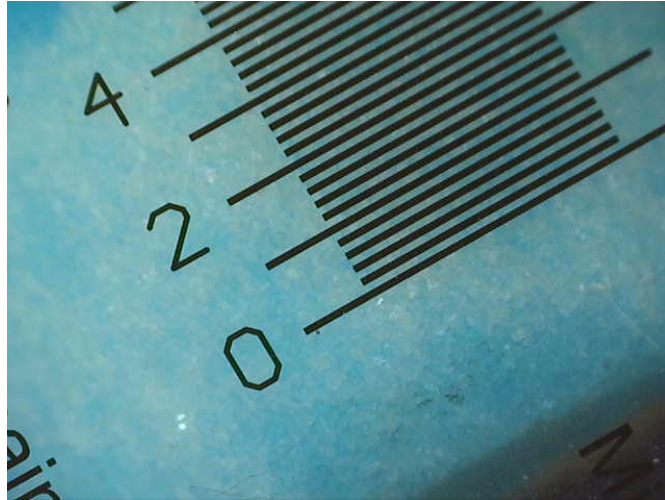


Figura 5.3: Tamaño de grano del vidrio sinterizado de la columna del arreglo 1. Fotografía microscopio digital portátil con soporte Plugable[®] USB 2.0.

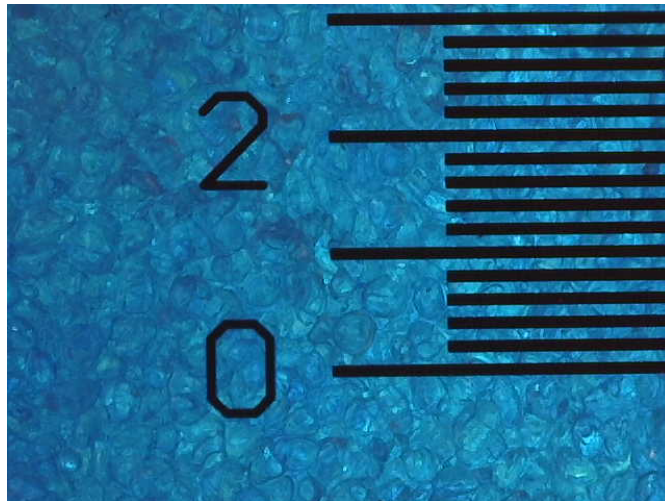


Figura 5.4: Tamaño de grano del vidrio sinterizado de la columna del arreglo 2. Fotografía microscopio digital portátil con soporte Plugable[®] USB 2.0.

mg/h. Debido al bajo flujo del ozonificador, 0.9 *LPM*, este se bombeaba mezclandolo con el aire de la bomba modelo OPTIMA a razón de 3 *LPM* por lo que la fracción mol de ozono fue de 0.3361. La tensión superficial se midió con los procedimientos ya mencionados. En esta etapa también se midió el volumen de cada líquido, excepto del reconstituido ya que en esta etapa las mediciones duraban 12h y las propiedades de este reconstituido no sería las reales ya que Mills *et al.* [115] menciona que en el caso de la orina fresca esta mantiene su tensión superficial en un intervalo de 24 h. Por tal motivo en esta etapa ninguna propiedad fue caracterizada del reconstituido. También se agregaron en esta etapa las mediciones de los parámetros listados a continuación, donde se describe el equipo, la técnica de medición y el volumen de muestra necesario. No se midió turbidez en esta etapa ya que algunas corridas no generaban más de 10 *mL*.

1. **Densidad.** Densímetro Anton-Paar. Principio de tubo oscilante. 1.5 *mL*
2. **Absorbancia.** Espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 10S UV-Vis. Detección de

irradiancia a 296 nm. La selección de la longitud se efectuó al hacer un barrido con diferentes concentraciones. 2 mL.

3. **Ángulo de contacto.** Camara digital Nikon D3100 con lente Nikon AF-S Micro NIKKOR de 40 mm y software ImageJ. El software ImageJ [116–118] emplea un análisis de la forma de la gota en un eje simétrico, la cual detecta a partir de una imagen tipo Cairo PNG. >0.1mL.
4. **Sólidos totales.** Balanza analítica Sartorius CPA225D. Análisis gravimétrico hasta masa constante. >0.1mL.
5. **Orto-fosfatos.** Kit HACH PO-19A PHOSPHATE, ORTHO No. Cat. 224801. Colorimetría. El kit contiene un reactivo con heptamolibdato de amonio, tartrato emético y ácido ascórbico. Emplea la formación del complejo antimonio-fosfato-molibdato que en presencia del ácido se reduce a un complejo de color azul cuyo color es proporcional a la concentración de fosfatos. 0.05 mL de muestra en 10 mL de solución acuosa. >0.1mL, se diluyó 1 a 100 una alícuota de líquido con agua.
6. **Amoniaco.** Kit HACH NI-8 AMMONIA, MID RANGE Cat. No. 2241-00. Colorimetría. El kit contiene el reactivo de Nessler que en presencia de amoníaco se acompleja en $HgI(H_2N) \cdot HgO$. El color amarillo producido por el complejo es proporcional a la concentración de amoníaco. >0.1mL, se diluyó 1 a 100 una alícuota de líquido con agua.
7. **Nitritos-Nitratos.** Kit HACH NI-12 NITRATE/NITRITE No. Cat. 14081-00. Colorimetría. El compuesto de diazonio ($R - N_2^+ X^-$), formado por la diazotación de la sulfanilamida con el nitrito en agua bajo condiciones ácidas, se acopla con el N-(1-naftil) etilendiamina dihidrocloruro para producir una coloración morada rojiza proporcional a la cantidad de nitritos presentes. En el caso de nitratos, estos se reducen a nitritos en presencia de sulfato de cobre. En ambos casos las coloraciones son proporcionales a la concentración de los analitos. >0.1mL, se diluyó 1 a 100 una alícuota de líquido con agua.
8. **Leucocitos, urobilinógeno, glucosa, proteínas, pH, sangre, cuerpos cetónicos y bilirrubina.** Tiras reactivas SPINREACT URIN-10. Colorimetría. La determinación se basa en diferentes reacciones del sustrato con el analito específico. >0.1mL por parámetro.
 - a) Leucocitos. Si existen granulocitos esterasas (células sanguíneas) se unen a un derivado ester pirazol amino ácido liberando derivados del hidroxipirazol. Cuando este último reacciona con una sal diazónica se produce coloración en tonos purpúreos.
 - b) Urobilinógeno. Metabolito intermedio que en patologías hepáticas se produce en exceso, lo cual detecta la tira. La detección se basa en la reacción de este con p-dietilaminobenzaldehído, que produce color rosa.
 - c) Glucosa. Emplea reacciones entre las enzimas glucosa-oxidasa, glucosa-peroxidasa y el cromógeno, que producen coloraciones verdes en función de la cantidad de cromógeno oxidado.
 - d) Proteínas. Emplean el “error proteico” de los indicadores de pH saturados de solución amortiguadora. El error se debe a que las proteínas, que tienen carga negativa, genera que el indicador libere protones.
 - e) pH. Con la mezcla de rojo metilo, sal sódica, azul de bromotimol permite la detección de pH desde 5 a 9.

- f) Sangre. El sustrato contiene 3,3',5,5'-tetrametilbenzidina y diisopropilbenzeno dihidroperóxido, estos reaccionan en presencia de hemoglobina y generan coloraciones verde-naranja-azúl.
- g) Cuerpos cetónicos. El sustrato detecta ácido acetoacético, el cual reacciona con ácido nitroprusiato generando coloraciones rosa-púrpura.
- h) Bilirrubina. El sustrato contiene dicloroanilina diazotizada que reacciona con los anillos de la bilirrubina en una reacción de acoplamiento diazoico.

La muestra necesaria para medir todos los parámetros es menor a 3 mL. Para el cálculo del amoniaco presente en el lavador de gases, se añadió un cantidad conocida de ácido clorhídrico a una concentración fija y se midió el pH final. Al reaccionar el ácido con el amoniaco disuelto ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$) se forma cloruro de amonio, donde el amonio y el amoniaco disuelto establecen un equilibrio que determina el pH final. Los resultados para esta parte se expresan de acuerdo a las ecuaciones (5.1) a (5.7), donde líquido puede hacer referencia a residuo o recolectado. La ecuación (5.1) expresa el cambio de la tensión superficial de cada líquido como el aumento o la disminución comparados con la muestra, orina sin tratamiento. Las ecuaciones (5.2) a (5.7) expresan el cambio que se produce en cada parámetro después de la rectificación.

$$\Delta\sigma = \sigma_{\text{líquido}} - \sigma_{\text{muestra}} \quad (5.1)$$

$$\%V = \frac{V_{\text{líquido}} - V_{\text{muestra}}}{V_{\text{muestra}}} \quad (5.2)$$

$$\%Abs = \frac{Abs_{\text{líquido}} - Abs_{\text{muestra}}}{Abs_{\text{muestra}}} \quad (5.3)$$

$$\%PO_4^- = \frac{PO_{4,\text{líquido}}^- - PO_{4,\text{muestra}}^-}{PO_{4,\text{muestra}}^-} \quad (5.4)$$

$$\%w_s = \frac{w_{s,\text{líquido}} - w_{s,\text{muestra}}}{w_{s,\text{muestra}}} \quad (5.5)$$

$$\%[\text{Proteínas}] = \frac{[\text{Proteínas}]_{\text{líquido}} - [\text{Proteínas}]_{\text{muestra}}}{[\text{Proteínas}]_{\text{muestra}}} \quad (5.6)$$

$$\%\theta = \frac{\theta_{\text{líquido}} - \theta_{\text{muestra}}}{\theta_{\text{muestra}}} \quad (5.7)$$

Capítulo 6

Resultados

Además del trabajo experimental se desarrolló el trabajo de investigación presente en la Sección 8.1 y 7.2. En estas y en esta sección se presenta la actividad superficial de los componentes de la orina y los contaminantes que no son metabolizados y son insolubles en agua. En la figura 6.1 se observa el comportamiento superficial de tres tipos de proteínas, albumina de suero humano o ASH, lactoglobulina y β -caseína. En la figura 6.1 izquierda se observa que las tres proteínas disminuyen la tensión superficial entre 15 y 30 mN/m a bajas concentraciones y que bajo el modelo de Langmuir poseen un parámetro hidrofóbico β con magnitudes de 10^6 a 10^8 , característico de tensoactivos. La figura 6.1 derecha muestra para las tres proteínas el comportamiento de la función $\pi = \pi(\ln x)$ donde existe una primera región donde el sistema está muy diluido y la presión superficial es nula. Conforme se aumenta la concentración la presión superficial también aumenta hasta un punto donde se observa un punto de inflexión. En el caso de tensoactivos este punto de inflexión precede a una región donde la presión superficial es constante y marca la concentración micelar crítica. Sin embargo, en el caso de las proteínas la presión superficial no se mantiene constante después del punto de inflexión. Por tanto, estos sistemas no forman micelas como los tensoactivos pero el cambio denota una modificación en las interacciones de estas moléculas que posiblemente indique un mecanismo diferente de agregación. Este comportamiento se altera debido a la presencia de terceros componentes. La serie Hofmeister establece el efecto que tienen diferentes compuestos sobre la solubilidad de las proteínas. Debido a que la solubilidad es inversa a la actividad superficial, se puede emplear también la serie para conocer los efectos de estos sobre la actividad superficial de las proteínas. El orden en que insolubilizan a la proteína los iones es $F^- \approx SO_4^{2-} > HPO_4^{2-} > \text{acetato} > Cl^- > NO_3^- > Br^- > ClO_3^- > I^- > ClO_4^- > SCN^-$ para aniones donde el flúor insolubiliza la proteína y los tiocianatos la solubilizan; y $NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > \text{guanidinio}$ para cationes donde el amonio insolubiliza y el guanidinio solubiliza [119]. Para algunas especies no electrolíticas la solubilidad es mínima cuando la proteína está en presencia de óxido de trimetilamina y aumenta sucesivamente para la trehalosa, glicerol, formamida y urea. La insolubilidad y el aumento de la actividad superficial se debe a que el ion o el compuesto estabiliza la estructura de la proteína y favorecen la unión o ensamblado de subunidades. En el caso contrario el aumento en la solubilidad o el decremento de la actividad superficial lo generan al desestabilizar las estructuras proteínicas, alterando ensamblajes de proteínas [120]. Para los aminoácidos se observa en la figura 6.2 que los α , ω -aminoácidos de 3 a 6 carbonos aumentan la tensión superficial como los electrolitos presentados en la sección Sección 2.3 y figura 6.4. Esto muestra que al polimerizarse y formar la proteína la estructuración confiere un mayor carácter anfífilico a los monómeros.

Respecto a metabolitos intermedios como el ácido cítrico, oxálico y succínico, disminuyen la



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

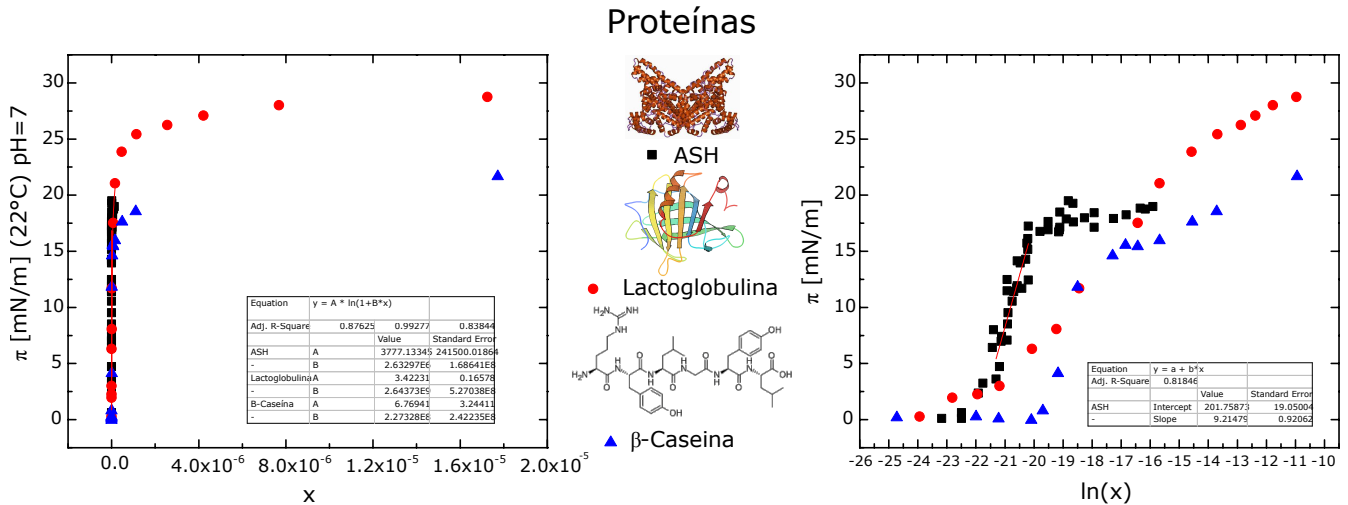


Figura 6.1: Presión superficial en función de la fracción mol y el logaritmo natural de la fracción de albúmina de suero humano, lactoglobulina y β -caseína. Izquierda, ajuste del modelo de Langmuir con $A = \Gamma_m RT$ y $B = \beta$. Derecha, ajuste de la ecuación de adsorción de Gibbs integrada donde la ordenada al origen es $\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{CMC}$ y la pendiente $\Gamma_m RT$. Modificado de Krägel *et al.* [121].

presión superficial, cf. figura 6.5. El ácido cítrico sigue un comportamiento tipo Langmuir hasta una fracción mol de 0.04. El ácido oxálico y el succínico siguen un comportamiento ideal en la región observada. Sobre las porfirinas, Kongsuk y Kerdcharoen [124] analizaron la actividad superficial de la porfina, la cuál es la porfina más sencilla y con una estructura de macroelectrociclo, siendo los compuestos base para la hemoglobina y la clorofila entre otros. De esta se observó que al aumentar la concentración superficial, remueven las moléculas de agua huésped ya que se forman en monocapas, mejorando la estabilidad de la interfase agua-aire.

En las figuras 6.6 a 6.10 se presenta el comportamiento de las sales biliares, compuestos a los que se les atribuye la actividad superficial de la orina [115] y que están encargados de solubilizar materiales hidrofóbicos en el organismo. En la figura 6.6 se observa el comportamiento en la superficie del colato de sodio y sus derivados y en la figura 6.9 la del taurocolato y sus derivados. El colato, taurodesoxicolato y el quenodesoxicolato presentan un comportamiento donde existe una región en la que aumenta la presión superficial hasta un máximo, siendo el punto de inflexión indicativo un proceso de agregación. Respecto al litocolato, dehidrocolato, desoxicolato no se observa una región de saturación pero producen tensiones superficiales entre 10 y 20 mN/m en concentraciones bajas. El tauroquenodesoxicolato y el taurocolato muestran dos zonas de saturación. De acuerdo con O'Connor *et al.* [92] múltiples zonas de saturación son evidencia de dos estado de agregación diferentes. Además, Janczuk *et al.* [125] midieron la energía superficial del colesterol y de sales biliares como sólidos, determinando las interacciones que surgen a partir de la estructura química y concluyó que las sales se adsorben a superficies de colesterol causando una energía de Gibbs positiva a la molécula y con energías de Gibbs negativas para las interacciones sal-colesterol, por lo que las dispersiones de colesterol en agua son estables, originando los depositos responsables de la coleditiasis o cálculos biliares.

En la figura 6.3 se observa que, salvo la urea, el imidazol, fenol y amoniaco, disminuyen la tensión superficial de manera suave ya que la urea aumenta. El resumen de los ajustes de los modelos de Langmuir, ideal e isoterma de adsorción de Gibbs integrada se presentan en las tablas

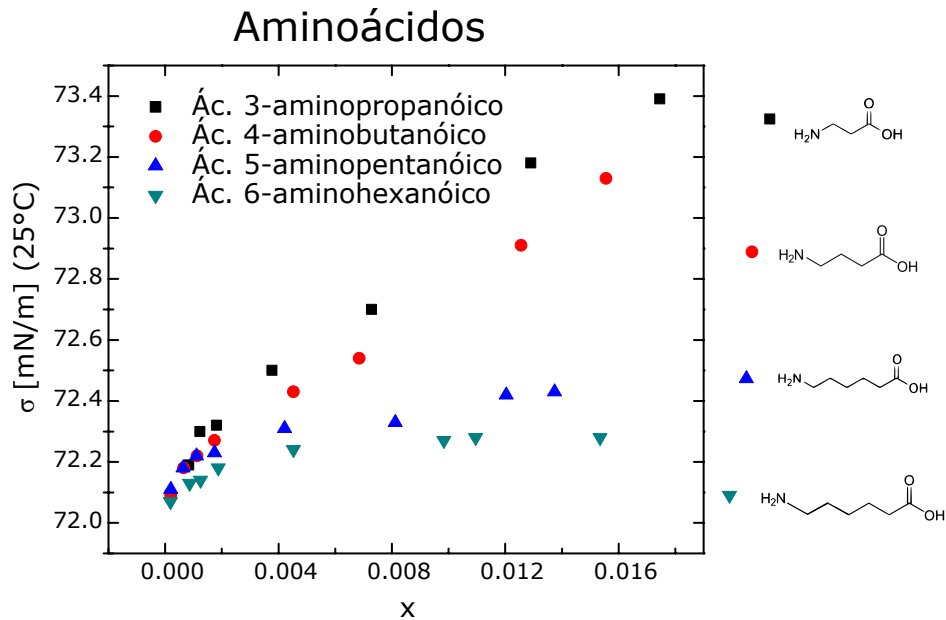


Figura 6.2: Tensión superficial en función de la fracción mol de α , ω -aminoácidos de tres a seis carbónos. Modificado de Cadena y Romero [122]

6 y 6 para los compuestos antes mencionados.

De los contaminantes emergentes presentes en la orina sin metabolizar e insolubles en agua se reportan la actividad superficial de la tetraciclina, dicloxacilina, la cloxacilina y esteroides en solución acuosa binaria o con la presencia de terceros y cuartos componentes. La figura 6.11 muestra el comportamiento de la tetraciclina a dos valores diferentes de pH donde la presión superficial es función del pH. Esto se produce por el carácter básico de la tetraciclina ya que en pH ácidos se protona, modificando sus propiedades de superficie. En la figura 6.12 se presenta el comportamiento de la dicloxacilina en presencia y ausencia de cloruro de sodio. La dicloxacilina aumenta la presión superficial a 10 mN/m con concentraciones de 0.001 fracción mol. Al añadir cloruro de sodio la presión superficial aumenta a 21. Este aumento en presión superficial debido a la presencia de electrolitos se debe a que los iones atraen con mayor intensidad las moléculas de agua que la parte hidrofóbica del anfífilo. Al perder moléculas de agua la parte hidrofóbica el tensoactivo pierde solubilidad y aumenta su actividad superficial. Este efecto del electrolito es conocido como *salting-out*. La figura 6.13 muestra el comportamiento de la cloxacilina y dicloxacilina con logaritmos de concentraciones micelares cercanas a -5 y -7 respectivamente. Además se observa el efecto de proteínas, en este caso de la ASH. El efecto de esta proteína es contrario al de los electrolitos ya que disminuye su actividad superficial, lo cual puede deberse a que la proteína forma algún agregado con el contaminante solubilizándolo y perdiendo actividad superficial. Barbosa *et al.* [128, 129] indica que esta pérdida de actividad superficial se debe a la formación de diferentes estados de agregación por las dos zonas de saturación, dando al primer punto de inflexión el nombre de agregación crítica. Finalmente se presenta el comportamiento de la tensión superficial para la testosterona, progesterona, estradiol y colesterol en la figura 6.14. La progesterona, estradiol y colesterol generan presiones superficiales de 1, 5 y 6 mN/m ; indicando una baja actividad superficial. La testosterona no modifica la tensión superficial por lo que en solución acuosa no tiene actividad superficial. Dimitrov y Lalchev [130] indican que la mayor presión superficial que generan el estradiol y colesterol se debe a la presencia del hidroxilo en el primer anillo del esteroide en ambos. La diferencia entre ambos radica en que el estradiol posee un segundo hidroxilo alternando sus

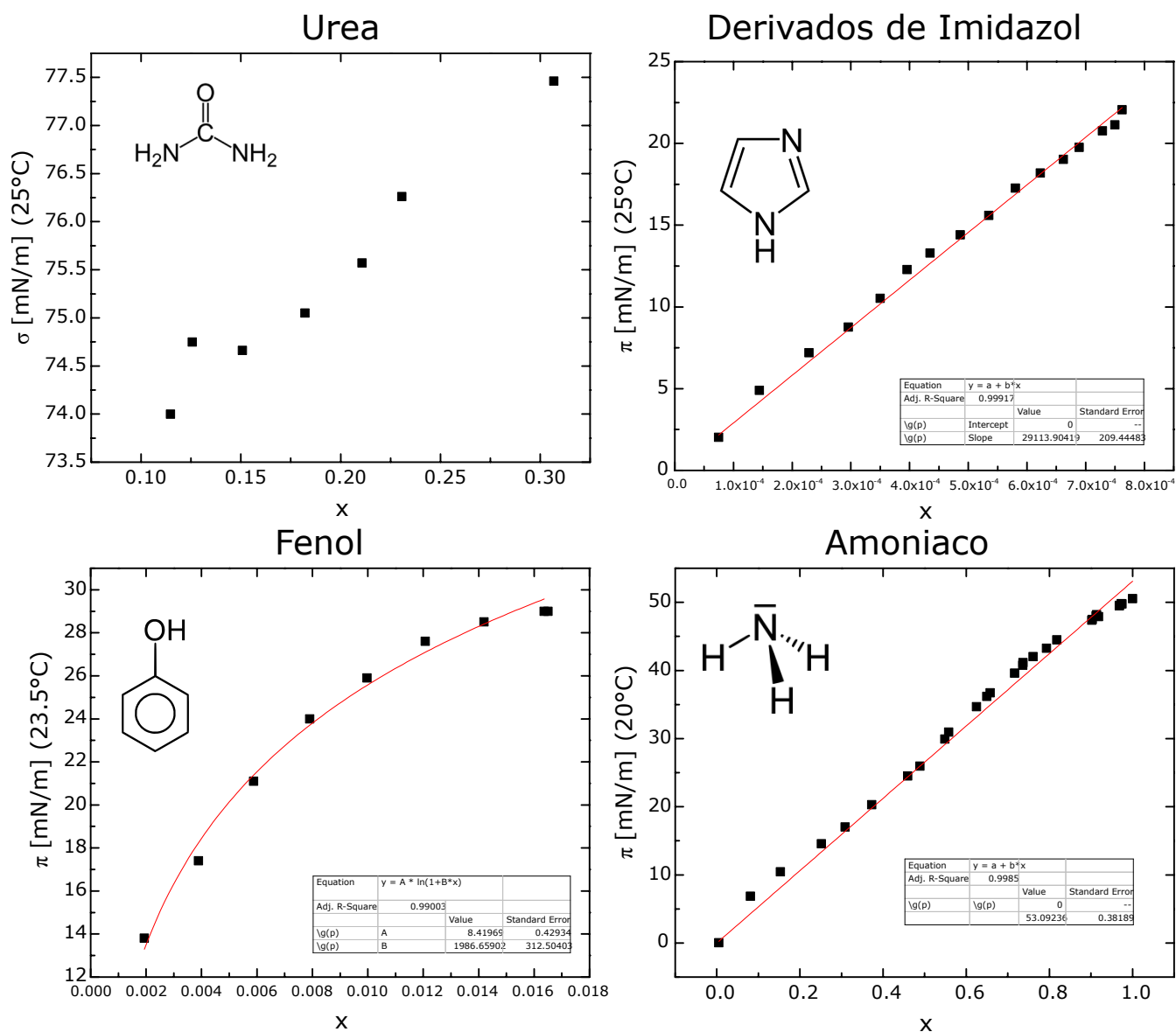


Figura 6.3: Tensión superficial en función de la fracción mol de la urea y presión superficial en función de la fracción mol de derivados del imidazol, fenol y amoniaco. Para los derivados del imidazol y el amoniaco se presenta el ajuste en la región diluida del modelo ideal donde la pendiente es $\Gamma_m RT \beta$. Para el fenol se presenta el ajuste del modelo de Lagmuir con $A = \Gamma_m RT$ y $B = \beta$. Modificado de Halonen y Lassi [98], Rogalski *et al.* [123], Gracia-Fadrique [105] y Wohlfarth y Wohlfarth [91].

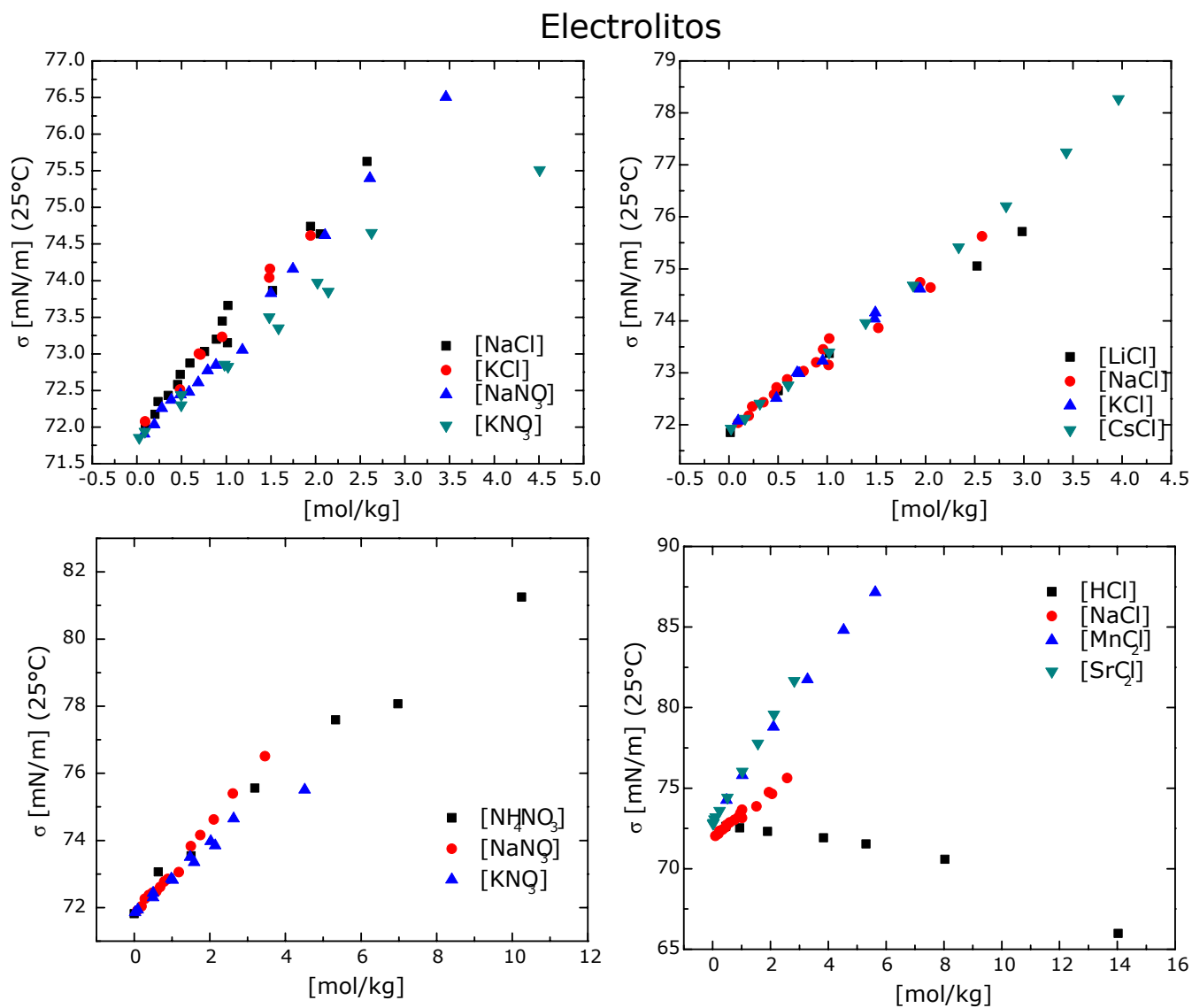


Figura 6.4: Tensión superficial en función de la molalidad de varios electrólitos. Modificado de Slavchov y Novev [93]

Metabolitos intermedios

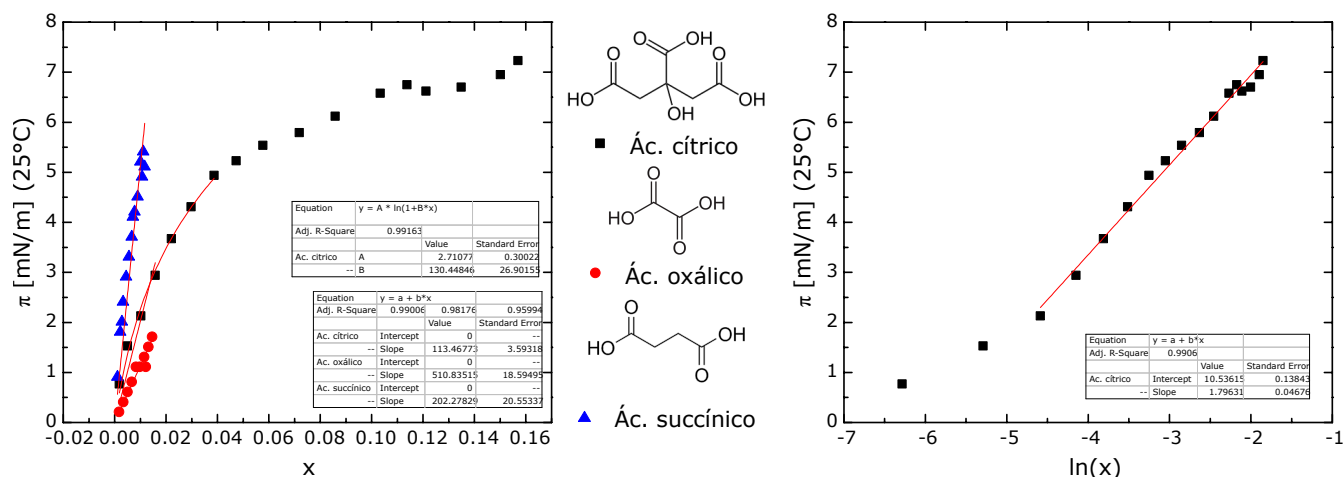


Figura 6.5: Presión superficial en función de la fracción mol y el logaritmo natural de la fracción de los ácidos cítrico, oxálico y succínico. Izquierda, ajuste del modelo de Langmuir con $A = \Gamma_m RT$ y $B = \beta$ para el ácido cítrico y ajuste de la región diluida para los tres ácidos donde la pendiente es $\Gamma_m RT \beta$. Derecha, ajuste de la ecuación de adsorción de Gibbs integrada donde la ordenada al origen es $\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{CMC}$ y la pendiente $\Gamma_m RT$. Modificado de Zarska *et al.* [126] y Hyvärinen [127].

Tabla 6.1: Parámetros del modelo de Langmuir $\Gamma_m RT$ y β , y energía estándar de adsorción $-\Delta G_{ads}^o/RT$ de los anfífilos urinarios. Este trabajo

| Compuesto | $\Gamma_m RT$ | β | $-\Delta G_{ads}^o/RT$ | Referencia |
|------------------------|---------------|--------------------|------------------------|------------|
| ASH | 3777 | 2.63×10^6 | | [121] |
| Lactoglobulina | 3.42 | 2.69×10^9 | | [121] |
| β -caseína | 6.76 | 2.27×10^8 | | [121] |
| Imidazol | | | 10.3 | [123] |
| Amoniaco | | | 4.0 | [91] |
| Fenol | 8.41 | 1986 | | [105] |
| Ác. Cítrico | 2.71 | 130 | 4.7 | [127] |
| Ác. Oxálico | | | 6.2 | [126] |
| Ác. Succínico | | | 5.3 | [126] |
| Colato | 4.55 | 9.2×10^5 | 12.0 | [92] |
| Dehidrocolato | | | 12.1 | [92] |
| Desoxicolato | 5.02 | 2.19×10^6 | | [92] |
| Quenodesoxicolato | 4.39 | 4.23×10^6 | | [92] |
| Tauroquenodesoxicolato | 10.11 | 1.71×10^6 | 13.9 | [92] |
| Taurodesoxicolato | 4.25 | 3.53×10^6 | 16.2 | [92] |
| Taurocolato | 4.66 | 3.48×10^5 | 15.4 | [92] |

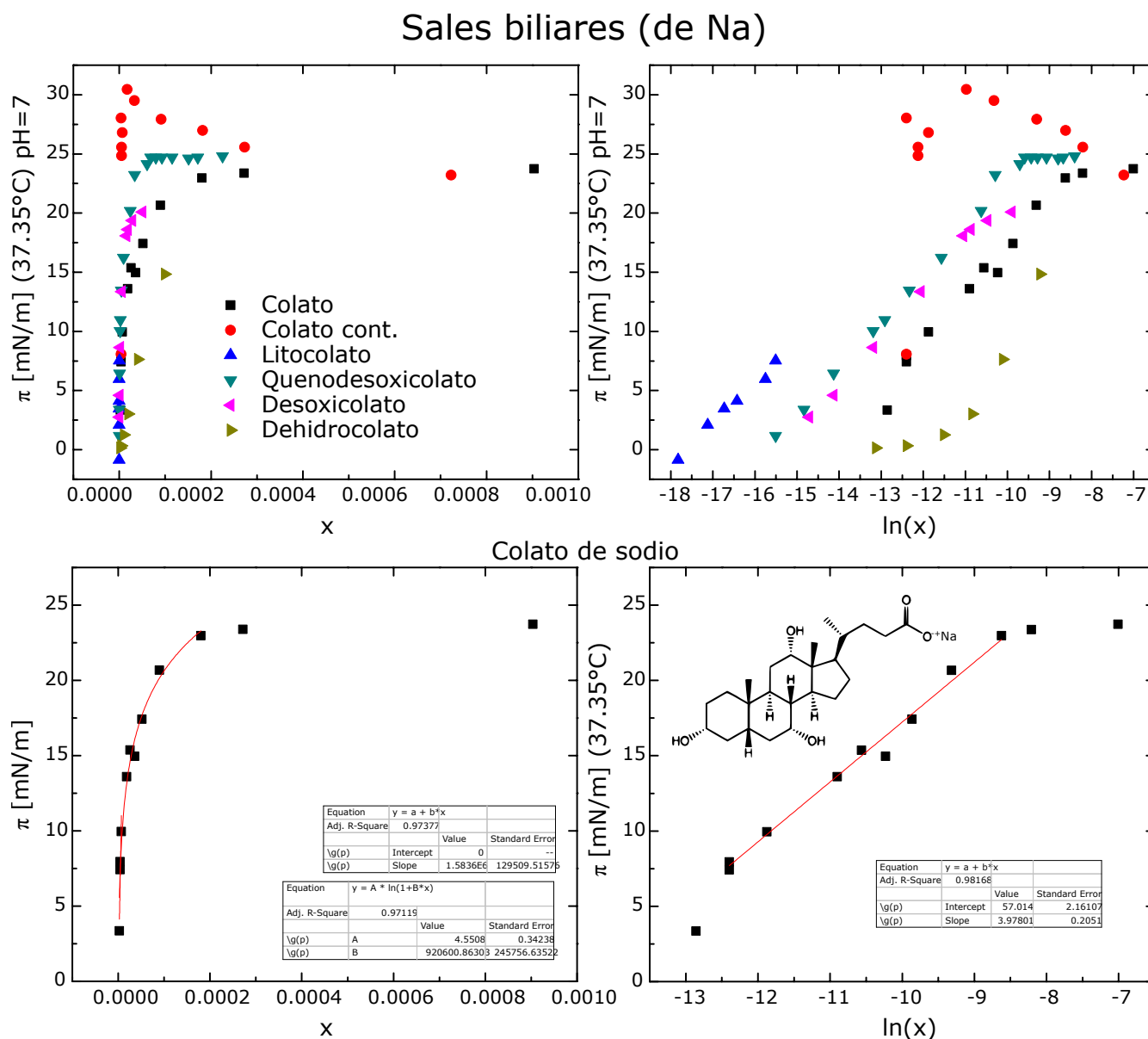


Figura 6.6: Superior, presión superficial en función de la fracción mol y el logaritmo natural del colato de sodio, colato de sodio impuro, litocolato de sodio, quenodesoxicolato de sodio, desoxicolato de sodio y dehidrocolato de sodio. Inferior izquierda, ajuste del modelo de Langmuir con $A = \Gamma_m RT$ y $B = \beta$ para el colato de sodio. Inferior derecha, ajuste de la ecuación de adsorción de Gibbs integrada donde la ordenada al origen es $\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{CMC}$ y la pendiente $\Gamma_m RT$. Modificado de O'Connor *et al.* [92].

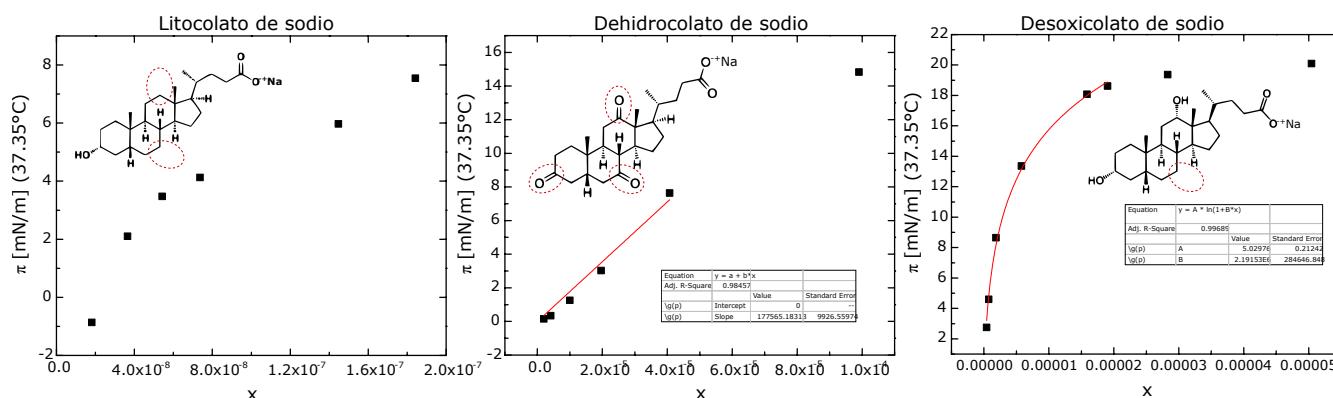


Figura 6.7: Presión superficial en función de la fracción mol del litocolato de sodio, dehidrocolato de sodio y desoxicolato de sodio. Se presentan el ajuste a dilución infinita con el modelo ideal para el dehidrocolato de sodio donde la pendiente es $\Gamma_m RT \beta$ y el ajuste del modelo de Langmuir hasta saturación del desoxicolato de sodio donde $A = \Gamma_m RT$ y $B = \beta$. Modificado de O'Connor *et al.* [92].

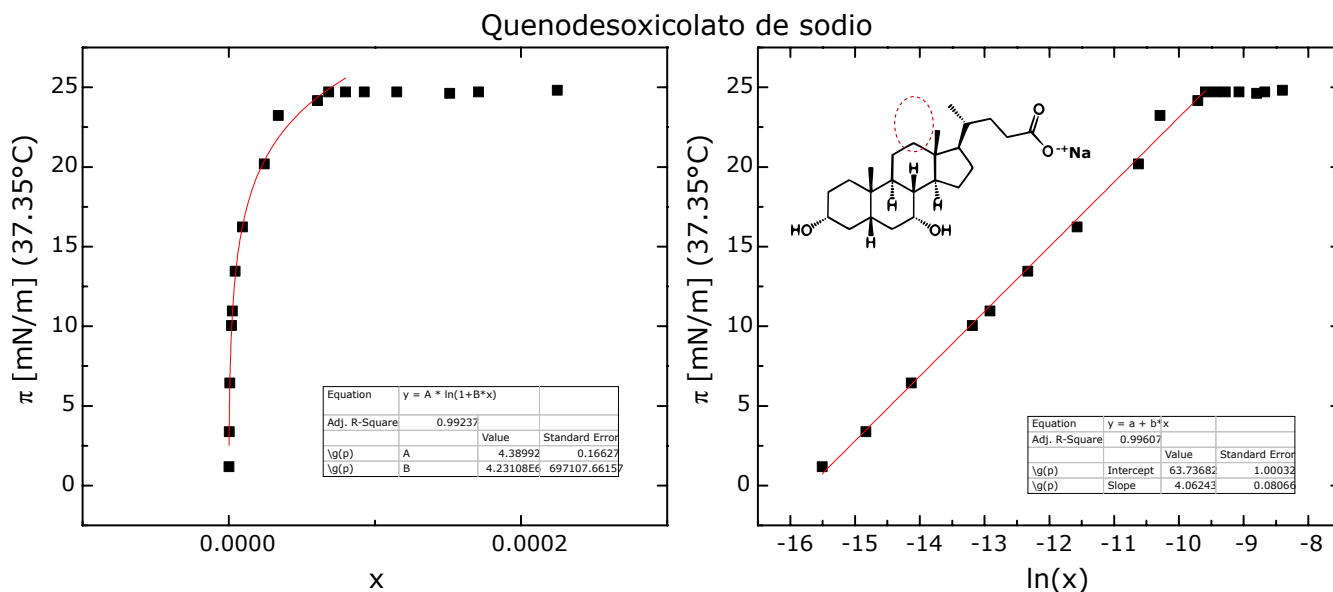


Figura 6.8: Presión superficial en función de la fracción mol y el logaritmo natural de la fracción del quenodesoxicolato de sodio. Izquierda, ajuste del modelo de Langmuir hasta saturación del quenodesoxicolato de sodio donde $A = \Gamma_m RT$ y $B = \beta$. Derecha, ajuste de la ecuación de adsorción de Gibbs integrada donde la ordenada al origen es $\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{CMC}$ y la pendiente $\Gamma_m RT$. Modificado de O'Connor *et al.* [92].

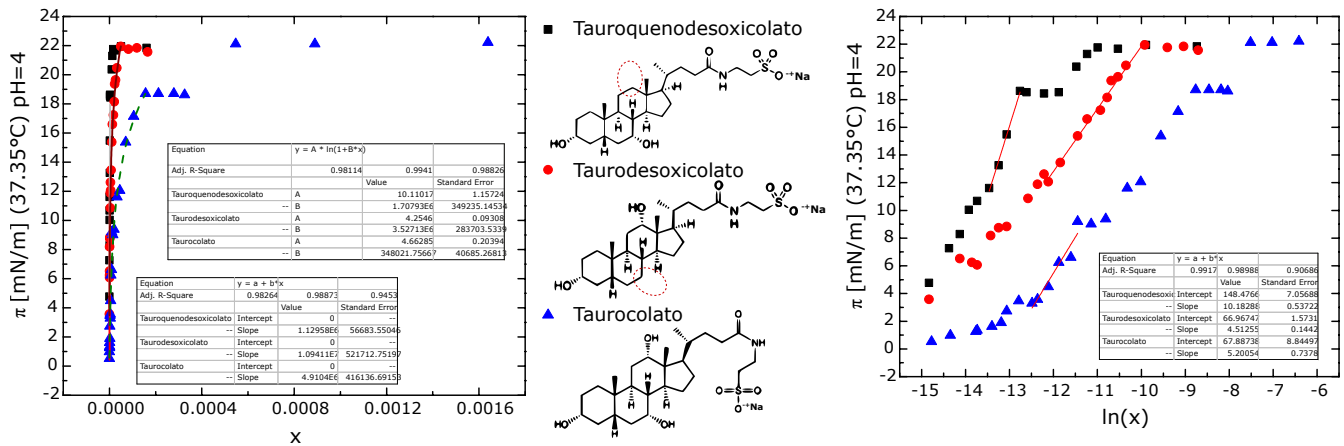


Figura 6.9: Presión superficial en función de la fracción mol y el logaritmo natural de la fracción del tauroquenodesoxicolato, taurodesoxicolato y taurocolato de sodio. Izquierda, ajuste del modelo de Langmuir hasta saturación del quenodesoxicolato de sodio donde $A = \Gamma_m RT$ y $B = \beta$ y del modelo a dilución infinita con el modelo ideal donde la pendiente es $\Gamma_m RT \beta$. Derecha, ajuste de la ecuación de adsorción de Gibbs integrada donde la ordenada al origen es $\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{CMC}$ y la pendiente $\Gamma_m RT$. Modificado de O'Connor *et al.* [92].

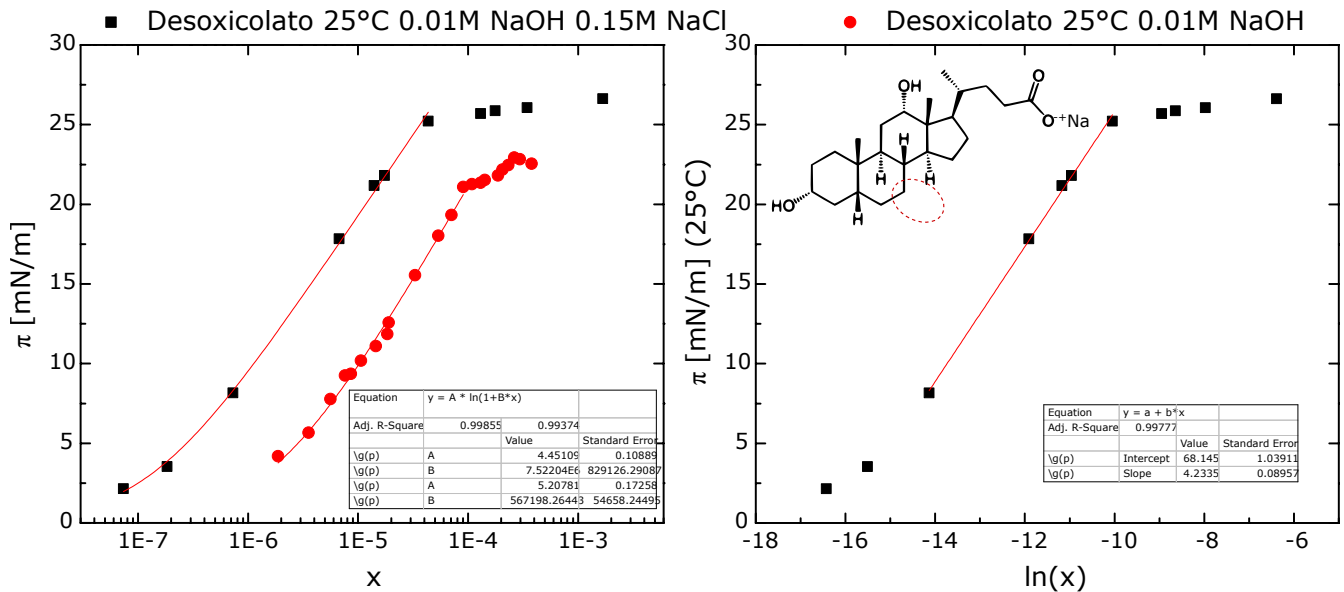


Figura 6.10: Presión superficial en función de la fracción mol y el logaritmo natural de la fracción del desoxicolato de sodio al cambiar el pH y la fuerza iónica. Izquierda, ajuste del modelo de Langmuir hasta saturación en ambos casos donde $A = \Gamma_m RT$ y $B = \beta$. Derecha, ajuste para el desoxicolato con hidróxido de sodio y cloruro de sodio de la ecuación de adsorción de Gibbs integrada donde la ordenada al origen es $\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{CMC}$ y la pendiente $\Gamma_m RT$. Modificado de O'Connor *et al.* [92].

Tabla 6.2: Propiedades de anfifilos urinarios bajo la ecuación de adsorción de Gibbs integrada, π_m , $\Gamma_m RT$, $\pi_m - \Gamma_m RT \ln(x_{CMC})$ y x_{CMC} . * pseudo-micelización. Este trabajo.

| Compuesto | π_m | $\Gamma_m RT$ | $\pi_m - \Gamma_m RT \ln(x_{CMC})$ | x_{CMC} |
|-------------------|---------|---------------|------------------------------------|-----------------------|
| ASH | 17.5 | 9.21 | 201.76 | 2.05×10^{-9} |
| Ác. Cítrico | 7* | 1.79* | 10.53* | 0.14* |
| Colato | 24 | 3.97 | 57 | 2.4×10^{-4} |
| Quenodesoxicolato | 25 | 4.06 | 63.73 | 7.19×10^{-5} |
| Taurodesoxicolato | 22 | 4.51 | 66.96 | 4.68×10^{-5} |

grupos hidrofílicos mientras que el colesterol solo posee un grupo hidrofílico.

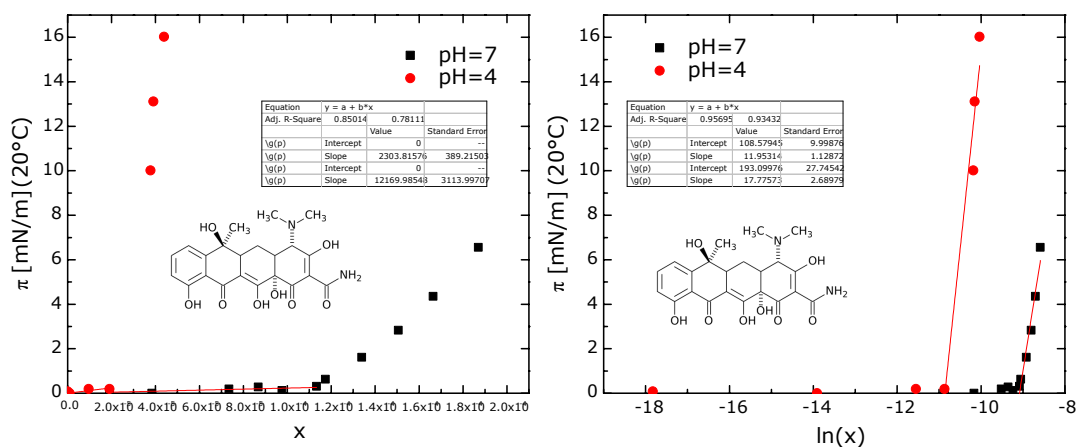


Figura 6.11: Presión superficial en función de la fracción mol y el logaritmo natural de la fracción mol de la tetraciclina a pH= 4 y pH= 7. Izquierda, ajuste del modelo ideal en la región a dilución infinita donde la pendiente representa $\Gamma_m RT \beta$. Derecha ajuste de la ecuación de adsorción de Gibbs integrada donde la ordenada al origen es $\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{CMC}$ y la pendiente $\Gamma_m RT$. Modificado de Macheri *et al.* [94].

En su totalidad, el comportamiento de la tensión superficial de la orina fue estudiado por Perryman y Selous y Mills *et al.* La Sección 8.5 se expone el estudio efectuado por Perryman y Selous [131] donde analiza la tensión superficial dinámica de la orina en diferentes condiciones. A temperatura constante observan que existe una relación lineal entre la tensión superficial y el logaritmo del tiempo. Al modificar la temperatura encuentran diferentes comportamientos en diferentes intervalos de temperatura. De esto concluyen que al aumentar la temperatura se provoca la floculación de material coloidal donde estos flóculos tienen una mayor actividad superficial. También analizan el efecto de la dilución y observan que cuando la orina se diluye al 1 y 5% v/v en agua, la tensión superficial obtiene un comportamiento constante en el tiempo. Al aumentar la relación volumétrica de la orina en disoluciones acuosas aumentando el tiempo en que se llega a equilibrio lo que, de acuerdo con los autores, se debe a moléculas de gran peso molecular. Por tanto, analizan el comportamiento dinámico de la tensión superficial de diferentes compuestos presentes en la orina y confirman su hipótesis ya que aquellos con mayor peso molecular generan una mayor disminución de la tensión superficial en función del tiempo. Además analizan la tensión superficial en diferentes momentos del día en función del género, de lo que concluyen que los cambios en tensión se deben a cambios en la dieta y la actividad metabólica. Además analizan el comportamiento de la tensión superficial durante un mes de un voluntario masculino y otro femenino. De este análisis

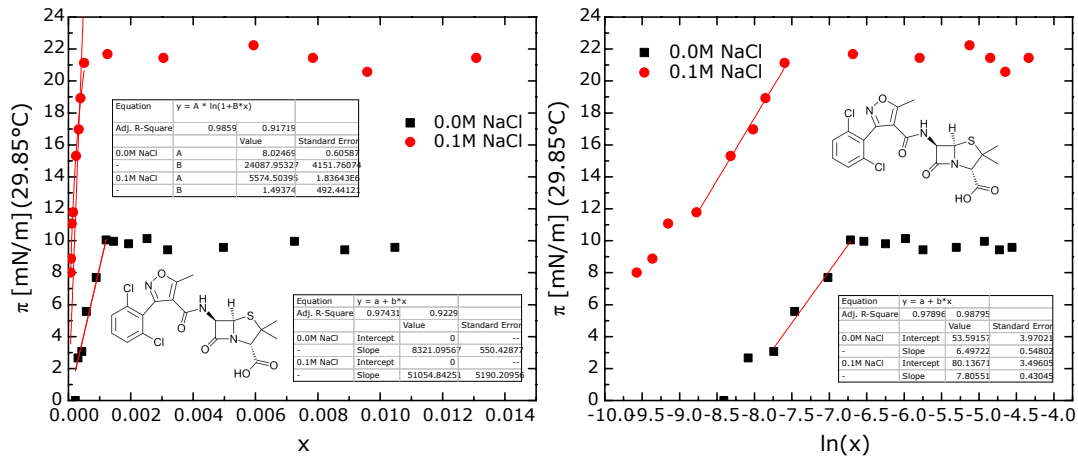


Figura 6.12: Presión superficial en función de la fracción mol y el logaritmo natural de la fracción mol de la dicloxacilina a 0 y 0.1 M de NaCl. Izquierda, ajuste del modelo ideal en la región a dilución infinita donde la pendiente representa $\Gamma_m RT \beta$ y del modelo de Langmuir donde $A = \Gamma_m RT$ y $B = \beta$. Derecha ajuste de la ecuación de adsorción de Gibbs integrada donde la ordenada al origen es $\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{CMC}$ y la pendiente $\Gamma_m RT$. Modificado de Taboada *et al.* [95].

observan fluctuaciones de la tensión superficial de la orina respecto a los días del mes que varían en $\pm 2 \text{ mN/m}$ al rededor de un valor de 69 para el hombre y de $\pm 3 \text{ mN/m}$ al rededor de un valor de 63 para la mujer. Sin embargo, se observa una disminución de 10 mN/m en el caso de la mujer que coincide con el periodo de ovulación y la secreción de hormonas de tipo esteroidal.

La Sección 8.6 es un resumen de las observaciones de Mills *et al.* [115] donde analizan las diferencias entre la técnicas de medición de la tensión superficial *e.i.* placa de Wilhelmy y anillo de Dünoy, y la relación entre diferentes procesos biológicos con la variación de la tensión superficial de la orina en función de las horas del día. Al comparar 8 mediciones paralelas con el anillo de Dünoy y la placa de Wihelmy las mediciones de tensión superficial reproducen el mismo valor con una diferencia de 2 mN/m . Sin embargo, cuando aumentan el número de mediciones paralelas a 37 mencionan que la diferencia se reduce la diferencia a 0.01 mN/m donde el anillo tiene asociada una desviación estándar de 0.25 mN/m y la placa 0.29 mN/m . Debido a la disponibilidad, en este estudio se midió la tensión superficial con el anillo de Dünoy con el que se obtuvo $70.97 \pm 0.07 \text{ mN/m}$ para el agua a 30°C donde la tensión superficial de literatura es de 71.04 mN/m . Respecto a las observaciones del cambio de la tensión superficial en función de la hora del día mencionan que la tensión superficial de la orina disminuye después de comer, que también lo reporta Perryman y Selous [131]. Esta observación la relacionan con los trabajos de Pennington *et al.* [132] y Back [133] donde los ácidos biliares en suero aumentan después de ingerir alimentos. Por tanto, midieron la tensión superficial de pacientes con afecciones hepáticas donde la orina varía en la cantidad de sales biliares y mide la tensión superficial de la orina de estos pacientes. De estos experimentos se observa una relación inversamente proporcional entre la concentración de sales biliares y la tensión superficial de la orina. Incluyendo el análisis de otras patologías que afectan los compuestos de origen esteroidal, concluyen que el comportamiento de la tensión superficial de la orina esta determinado por estructuras conjugadas de esteroides y sales biliares y que el seguimiento de la tensión superficial en 24 h refleja la actividad endócrina. Con base al comportamiento de la actividad superficial de los diferentes compuestos que conforman la orina y de la propia orina, en las siguientes secciones se analizan los resultados de este trabajo.

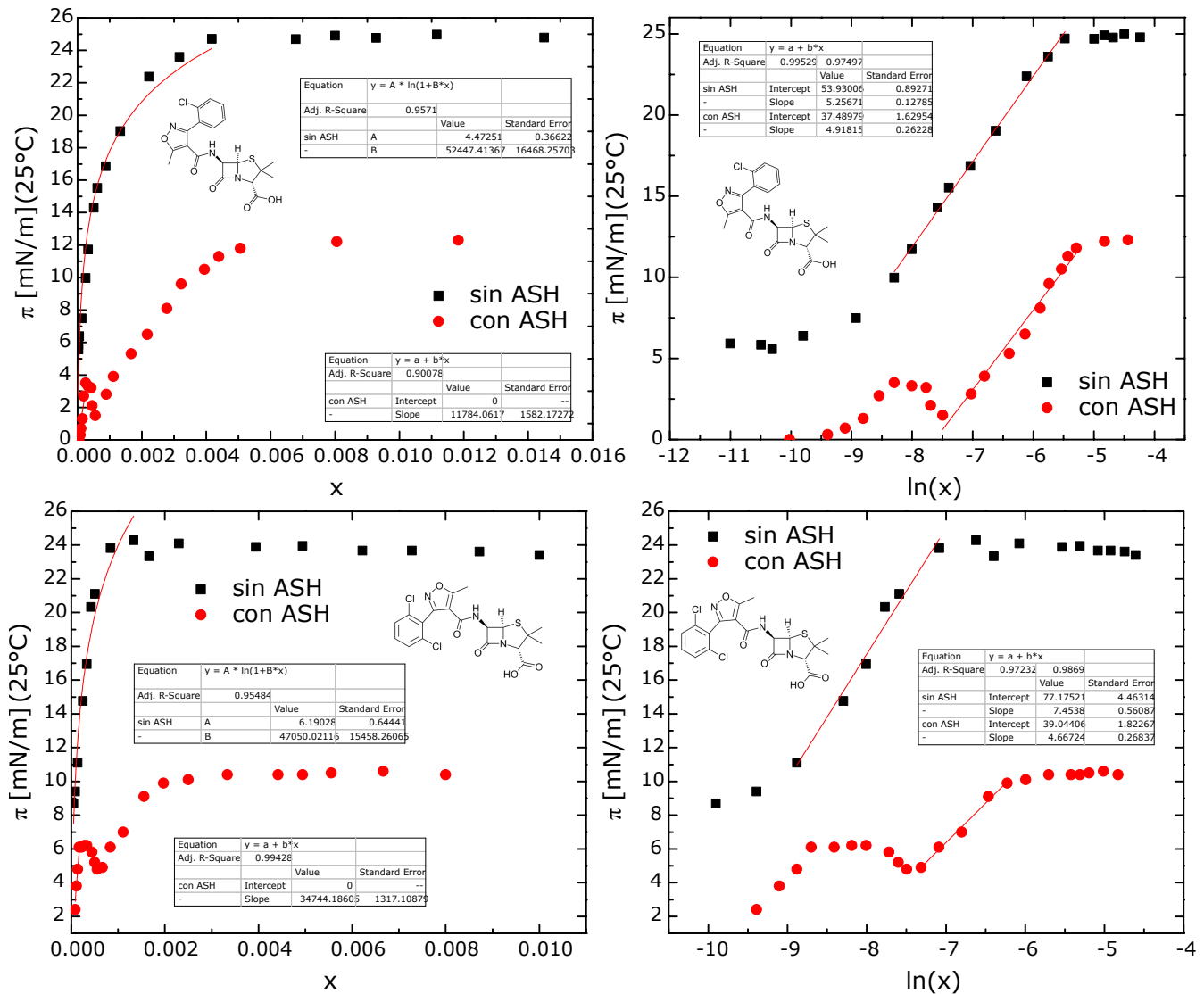


Figura 6.13: Superior derecha, presión superficial en función de la fracción mol de cloxacilina y de cloxacilina con 0.125 % w/v de ASH. Se presentan el ajuste de la ecuación de Langmuir donde $A = \Gamma_m RT$ y $B = \beta$ para el caso sin ASH y del modelo ideal a dilución infinita con ASH donde $b = \Gamma_m RT \beta$. Superior derecha, presión superficial en función del logaritmo natural de la fracción mol de cloxacilina y de cloxacilina con 0.125 % w/v de ASH. Se presenta el ajuste de la ecuación de adsorción de Gibbs integrada donde la ordenada al origen es $\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{CMC}$ y la pendiente $\Gamma_m RT$. Inferior derecha, presión superficial en función de la fracción mol de dicloxacilina y de dicloxacilina con 0.125 % w/v de ASH. Se presentan el ajuste de la ecuación de Langmuir donde $A = \Gamma_m RT$ y $B = \beta$ para el caso sin ASH y del modelo ideal a dilución infinita con ASH donde $b = \Gamma_m RT \beta$. Inferior derecha, presión superficial en función del logaritmo natural de la fracción mol de dicloxacilina y de dicloxacilina con 0.125 % w/v de ASH. Se presenta el ajuste de la ecuación de adsorción de Gibbs integrada donde la ordenada al origen es $\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{CMC}$ y la pendiente $\Gamma_m RT$. Modificado de Barbosa *et al.* [128, 129].

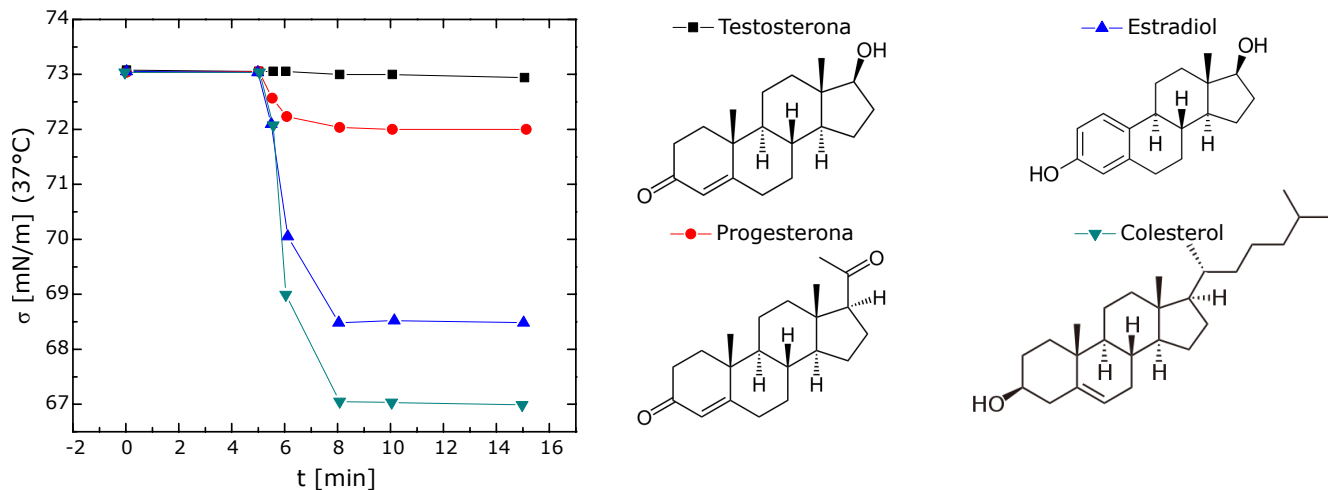


Figura 6.14: Tensión superficial en función de la fracción mol de testosterona, progesterona, estradiol y colesterol. Modificado de Dimitrov y Lalchev [130].

6.1. Comportamiento de la tensión superficial dinámica de orina fresca y almacenada

La figura 6.15 muestra la tensión superficial de dos muestras independientes de orina fresca en función del tiempo. En esta el tiempo de medición es de 4 h sin lograr el equilibrio, contrario a lo reportado por Perryman y Selous y Mills *et al.* lo que puede deberse a diferencias en la dieta del autor y los voluntarios de los estudios de la literatura. Este análisis se llevó a cabo en 2 días consecutivos. En ambas pruebas se analiza el comportamiento a tiempos largos $1/t$ y cortos t . De las gráficas inferiores se puede observar tensiones superficiales instantáneas, cuando $t = 0$, de 54.78 y de 55.03 mN/m . A partir de la ordenada al origen de las gráficas superiores, $1/t$, se puede estimar la tensión superficial al equilibrio ya que cuando la abscisa toma el valor de cero, la tensión superficial toma el valor de equilibrio. Para la muestra 1 este valor es de 52.77 mN/m y para la muestra 2 de 52.37 mN/m por lo que la diferencia entre el valor instantáneo y de equilibrio es *ca.* 3 mN/m . Por tanto, en la orina de este estudio se encuentran presente materiales que tardan en establecer un equilibrio entre la fase volumétrica y la superficie que se puede deber a moléculas de gran peso molecular o modificaciones en las interacciones de la superficie. En la figura 6.15 izquierda superior después de $1/t = 0.01$ se distingue un cambio de pendiente. Dado que el cambio de tensión superficial con el tiempo indica un cambio en la concentración superficial con el tiempo, esto es representación de que el proceso de adsorción es diferente en ambas regiones. En la segunda región la pendiente disminuye, indicando que el material anfílico tarda más en llegar a la superficie y se puede deber a los componentes de la orina. Debido a esto se llevaron a cabo los experimentos que se exponen en la figura 6.16. En esta, a una tercera muestra independiente se le midió la tensión superficial en función del tiempo y después de las 4 h se colocó una barra de agitación magnética y se agitó por 30 min sin sacar el anillo de la muestra. Debido a la agitación se esperaba que las moléculas de mayor peso molecular estuvieran más cerca de la superficie y se alcanzara la tensión superficial de equilibrio. Sin embargo, no se llega al equilibrio pero el cambio de régimen que se observó en esta tercera muestra y en la primera de la figura 6.15 desaparece. Debido a este resultado las tensiones superficial reportadas en este estudio para la orina fresca son las inmediatas.

En el caso de la tensión superficial de la orina almacenada, figura 6.17 superior, se alcanza la tensión superficial de equilibrio. En el caso de la primera muestra el valor de equilibrio se alcanza a los 75 min con $50.6 \pm 0.1 \text{ mN/m}$ y para el caso de la muestra 2 la tensión superficial de equilibrio es de $50.2 \pm 0.2 \text{ mN/m}$ después de 150 min. El aumento en el tiempo necesario para llegar al valor de equilibrio se puede deber a dos procesos. El primero es la dilución de la orina del autor, que presenta moléculas que alteran las interacciones en la superficie o de mayor peso molecular, con la orina de voluntarios sin estas moléculas. Y el segundo, a que el proceso de almacenado modifica la presencia de moléculas de alto peso molecular en la interfase. Las justificaciones de esto último radican en el tipo de macromoléculas presentes en la orina. De la tabla 8.1 se observa que las moléculas de mayor peso molecular son enzimas, proteínas y porfirinas. Dada la naturaleza de las primeras es posible que el comportamiento analizado se debe a cambios en la conformación de la molécula por su elasticidad en puntos de saturación $-CH_3 - CH_3-$ o a una descomposición por el cambio de pH ya que como se menciona en Anjully, Laresen *et al.* [50, 134], el pH de la orina cambia de cercano al neutro a básico en el proceso de almacenamiento. Sin embargo para ambas muestras la tensión superficial de equilibrio o inicial no repitió dentro de los errores experimentales indicando que los procesos involucrados en el almacenamiento continúan pese a el almacenamiento previo de 5 meses. Esto también se puede deber a que la atmósfera saturada con la que estaba en contacto la orina almacenada cambia al abrir el recipiente, dando lugar a nuevos equilibrios y como se mostrará en las secciones siguientes, estos procesos continuaron a lo largo de todos los análisis.

Por último se analizó el proceso de introducir en la muestra de orina almacenada el anillo de Dünoy y removerlo con el objetivo medir la tensión superficial de una misma muestra varias veces limpiando el anillo en cada medición. En este análisis se graficó la tensión superficial en función del tiempo para varias mediciones consecutivas en una misma muestra y se encuentran en la figura 6.17 inferior. Se observa que en lugar del comportamiento visto anteriormente la tensión superficial aumenta. Esto se debe a que en la limpieza del anillo, se remueven moléculas que se adhieren a este. Debido a que las moléculas que logran ubicarse en la superficie y por tanto adherirse al anillo son aquellas con actividad superficial. Al sacar estas moléculas del sistema, este último va perdiendo material que disminuye la tensión superficial y por lo tanto se observa un aumento.

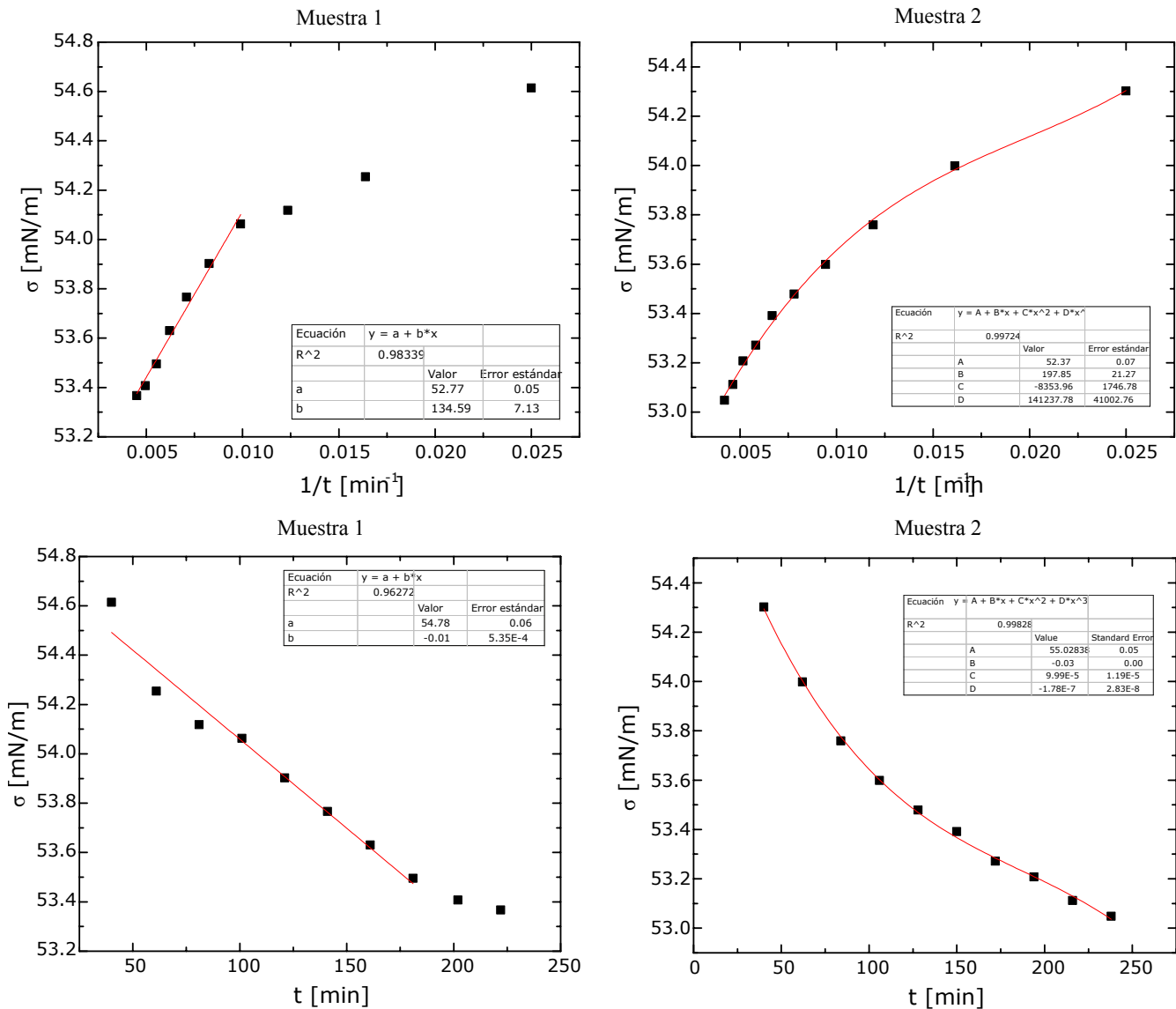


Figura 6.15: Tensión superficial dinámica para dos muestras independientes de orina. En la parte superior se muestra la tensión al equilibrio o tiempos largos. En la parte inferior se muestra la tensión a tiempos cortos o del disolvente. Este trabajo.

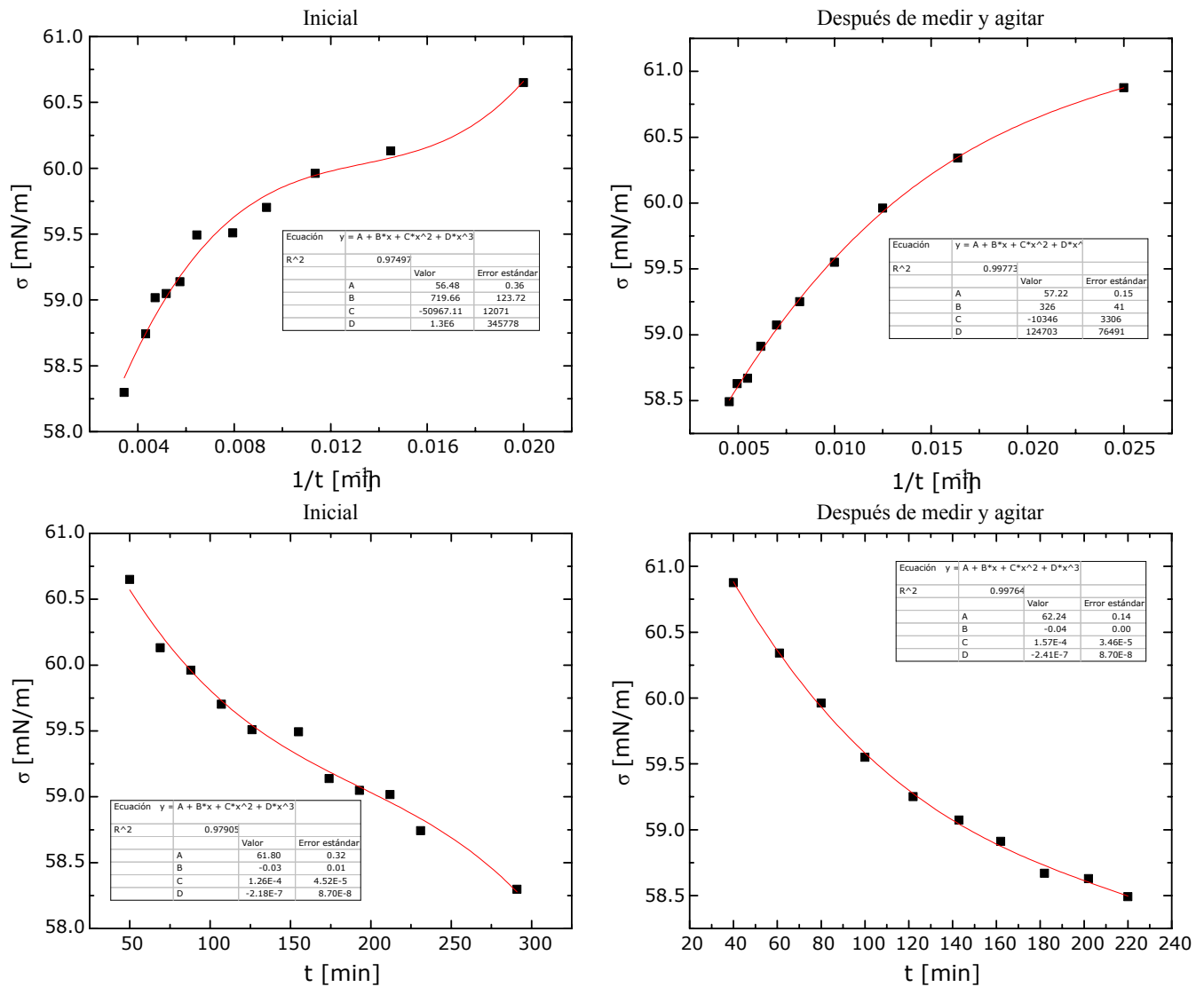


Figura 6.16: Tensión superficial dinámica para una muestra de orina fresca con agitación entre dos mediciones. En la parte superior se muestra la tensión al equilibrio o tiempos largos. En la parte inferior se muestra la tensión a tiempos cortos o del disolvente. Este trabajo.

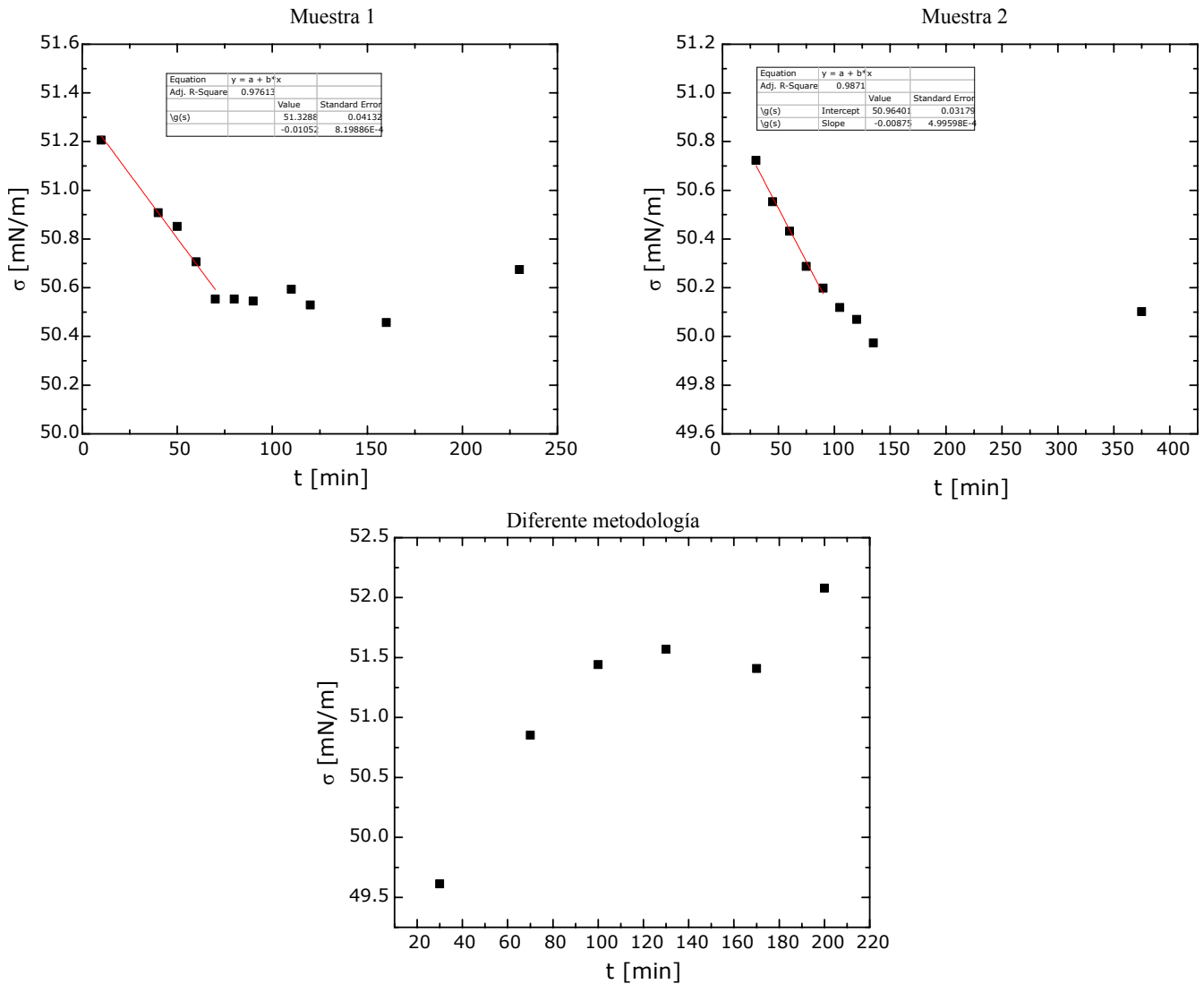


Figura 6.17: Tensión superficial en función del tiempo para dos muestra de orina almacenada en la parte superior. En la parte inferior se muestra la medición de una tercera muestra pero cambiando la metodología, cada vez que se efectúa una medición se rompe la superficie y en la siguiente medición se reincorpora el anillo. Este trabajo.

6.2. Comportamiento de la presión superficial respecto a la composición de orina fresca y almacenada

Debido a que el tiempo para llegar a valores de equilibrio supera los 60 min, los valores que se reportan de tensión superficial son los de la primera medición, después de 15 min para establecer un equilibrio térmico con el baño de la celda y mecánico con el anillo. Con estos datos se construyen las curvas de tensión superficial en función de la concentración. La concentración de esta sección es la fracción masa de sólidos totales, medida para cada experimento de una muestra de orina sin diluir. El análisis que se hace en esta sección emplea las mismas ecuaciones termodinámicas que el Capítulo 3 ya que el cambio en la fracción mol de sólidos con actividad superficial, considerados como un solo pseudo-componente, y el cambio la fracción masa de sólidos totales es igual. Esto se describe en la Sección 8.4 de la sección de anexos.

En la figura 6.18 se muestra el comportamiento de dos muestras de orina fresca. En el caso de la primera muestra, el comportamiento de la presión superficial se puede describir con el modelo de Langmuir. En ambos casos se obtiene un factor hidrofóbico de ~ 230 y un $\Gamma_m RT \approx 7$ indicando un pseudo-componente de menor hidrofobicidad que cualquiera de los componentes descritos en la primera sección de los resultados. Esto se debe a que todos aquellos componentes con actividad superficial se encuentran diluidos. Además, en el sistema están presentes componentes que aumentan la tensión superficial y entre los que presentan actividad superficial puede existir interacciones atractivas que disminuyan su carácter hidrofóbico. Esto coincide con la evidencias bibliográficas de agregación entre diferentes materiales anfífilos de la orina. La figura 6.18 inferior izquierda se observa un comportamiento lineal en la región saturada sin llegar a saturación. Considerando la evidencia de algunas sales biliares y de algunos contaminantes emergentes presentes en la orina, que se encuentra reportada su actividad superficial en la ??, se podría estimar una concentración de agregación crítica. Este comportamiento se denota más en la segunda muestra que, pese a la falta de datos de la región diluida, se encuentra una zona de saturación intermedia. La falta de datos se debe a que los experimentos con orina fresca se deben llevar a cabo en menos de 24 h y la repetición que denotan las bandas de error no permite la elaboración completa de la gráfica bajo las técnicas empleadas de una sola muestra.

Para el caso de la orina almacenada el comportamiento de la tensión superficial en función de la composición se observa en la figura 6.19. En la figura 6.19 superior se observa que el modelo de Langmuir reproduce los datos hasta una fracción masa de sólidos totales de ~ 0.3 sin embargo, el modelo de multicapas reproduce en todo el intervalo de concentraciones. Ambas observaciones respecto a los modelos son complementarias ya que nos estarían indicando que la orina almacenada es capaz de progresar a multicapas en su superficie, denotando el aumento en las interacción de las moléculas de la superficie. Debido a que en todos los experimentos no se observó aumento de viscosidad, estas estructuras no evolucionaron a la fase volumétrica ya que todos los sistemas en el presente estudio son diluidos. De la figura 6.19 inferior también se puede deducir la presencia de concentraciones de agregación ya que se observa una posible zona de saturación intermedia sin embargo, es muy pequeña y se puede deber a la técnica de medición de la tensión superficial por las bandas de error, ya que en la región donde los componentes con actividad superficial empiezan a formar agregados el sistema se vuelve muy sensible a perturbaciones externas, incluyendo corrientes de aire.

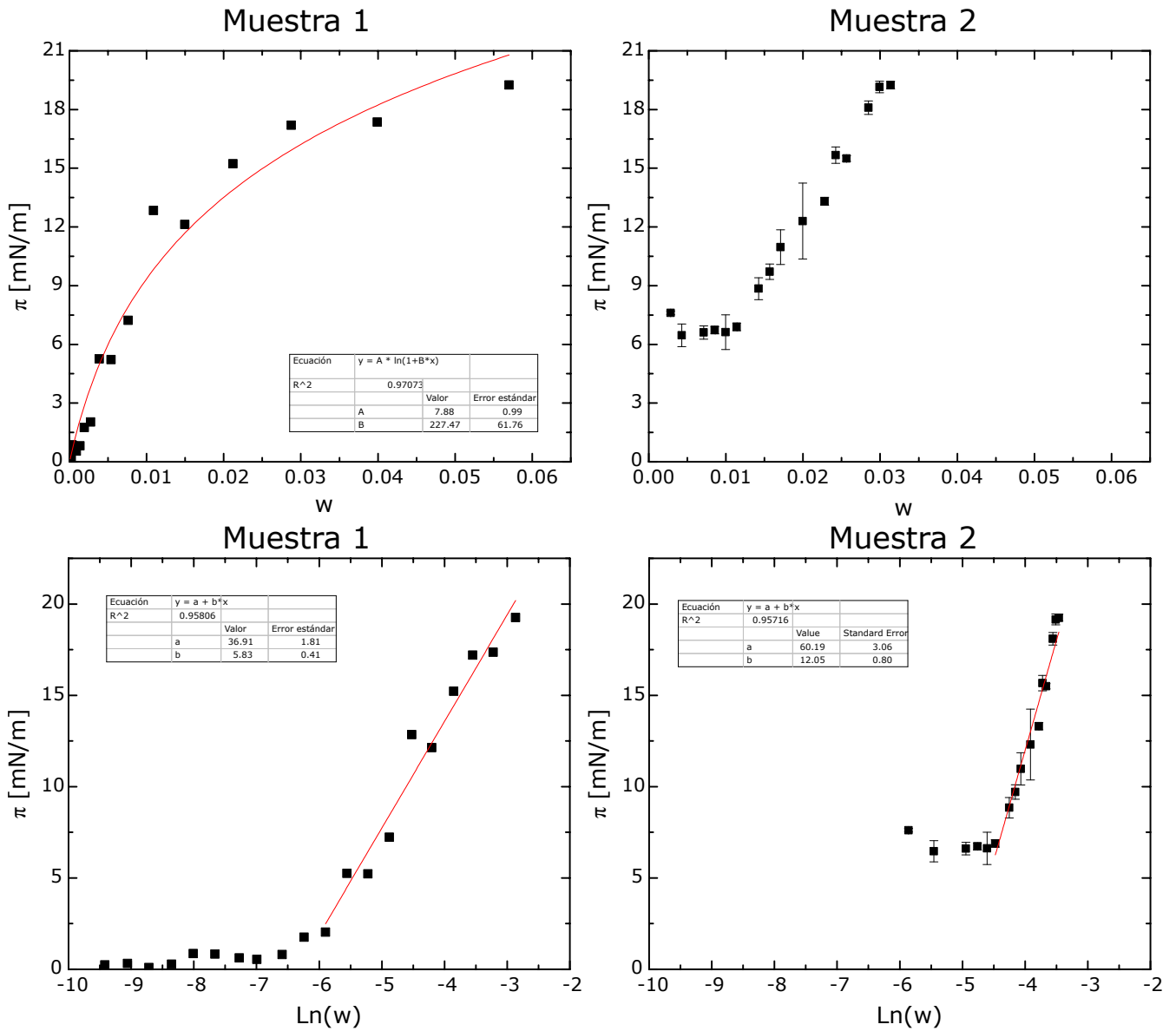


Figura 6.18: Presión superficial en función de la concentración para dos muestra de orina fresca en la parte superior. Presión superficial en función del logaritmo de la fracción masa. Para la primera muestra se presenta los ajustes del modelo de Langmuir y BET, superior, y adsorción de Gibbs integral, inferior. Para la muestra 2 se presenta al ajuste de la ecuación de adsorción de Gibbs integral. Este trabajo

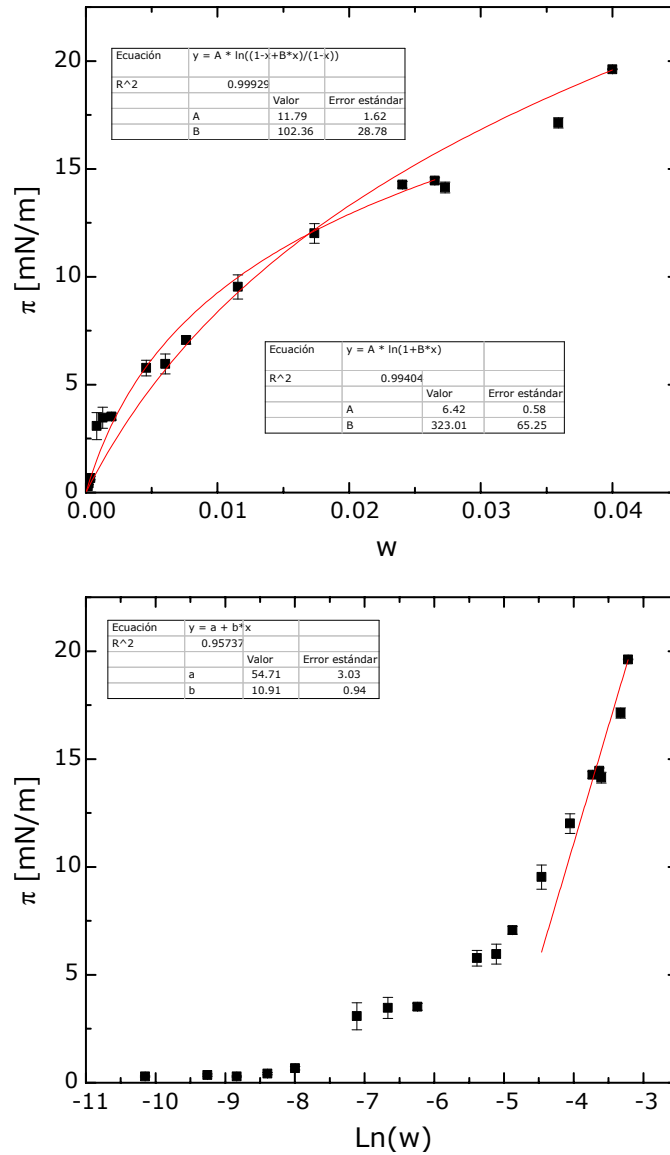


Figura 6.19: Presión superficial en función de la concentración para una muestra de orina almacenada en la parte, superior. Presión superficial en función del logaritmo de la fracción masa, inferior. Para la parte superior se presenta los ajustes del modelo de Langmuir y BET; la parte inferior muestra el ajuste de la ecuación de adsorción de Gibbs integral. Este trabajo.

6.3. Efecto del gasto de gas sobre la rectificación de orina fresca

La figura 6.20 muestra la tensión superficial, turbidez y volumen con diferentes gastos de aire. La tabla de resultados se encuentra en la sección de Anexos, tabla 8.7. La figura superior izquierda muestra que la tensión superficial disminuye en el rectificado y aumenta en el residuo al compararlos con la muestra. A pesar que existe evidencia de la actividad superficial de diferentes componentes de la orina y que esta presenta un comportamiento superficial descrito en la sección previa, las diferentes interacciones producto de sus componentes pueden ser antagónicas o sinérgicas *e.g.*, al agregar acetona a una mezcla acuosa agua-tensoactivo la formación de espuma se inhibe. Sin embargo, los resultados de este trabajo denotan una acumulación de material anfífilo en el rectificado y pérdida en el residuo. Por tanto, la técnica de rectificación por espuma separa de la orina material con actividad superficial producto de interacciones sinérgicas de sus materiales en el proceso de separación. Además, la tensión superficial del reconstituido es menor a la de la muestra original pero mayor a la del rectificado por lo que el proceso de separación modifica la actividad superficial de los compuestos separados, incrementándola. Por lo que la técnica no sólo separa material con actividad superficial sino promueve el carácter anfífilo de los constituyentes de la orina. En relación al incremento de gasto, la diferencia entre la tensión superficial del rectificado y reconstituido respecto a la muestra aumenta con el gasto. Esto indica que al tener un mayor gasto la cantidad de anfífilos removidos se eleva. Dado que es la misma columna y difusor, el tamaño de burbuja es prácticamente constante por lo que el aumento de gasto de aire aumenta el área de la superficie líquido-gas. Este aumento en área promueve que una mayor cantidad de material se adsorbido y por tanto removido. Respecto al residuo, la diferencia entre la tensión superficial de este y la muestra disminuye al aumentar el gasto. Si la remoción del material anfífilo fuera total, la diferencia de tensión superficial aumentaría hasta que el residuo alcance la tensión superficial del agua. Por tanto, ya que la rectificación promueve un incremento en el carácter anfífilo y que parte de estos se quedan en el residuo al aumentar el gasto esto denota una baja remoción al aumentar el gasto. Respecto a cantidad de líquido en la espuma, al aumentar el gasto el tiempo de residencia dentro de la columna disminuye inhibiendo el adelgazamiento de las lamelas y por tanto la coalescencia. Esta inhibición provoca que un mayor volumen de orina sea removido en el rectificado junto con el material anfífilo, como se observa en la figura 6.20 inferior. Al aumentar el gasto el volumen de rectificado aumenta y el del residuo disminuye entre 0.8 y 2 *LPM* y se mantiene constante a partir de 2. Esto confirma la observación previa ya que un volumen mayor en el rectificado indica una menor concentración de material anfífilo, ya que los cambios en tensión comparados con los de volumen son prácticamente constantes. Estas observaciones concuerda con lo mencionado por Stevenson y Li [111] respecto al enriquecimiento E y recuperación R , ecuaciones (6.1) y (6.2) respectivamente donde C indica concentración. Ellos mencionan que la relación entre ambos parámetros es inversa ya que cuando se logran obtener altas concentraciones de material en el rectificado se logra a expensas de un alto volumen disminuyendo la recuperación o remoción de material.

$$E = \frac{C_{\text{rectificado}}}{C_{\text{muestra}}} \quad (6.1)$$

$$R = \frac{C_{\text{rectificado}} V_{\text{rectificado}}}{C_{\text{muestra}} V_{\text{muestra}}} \quad (6.2)$$

El cambio en la turbidez se presenta en la figura 6.20 superior derecha, donde se observa

que para la muestra, rectificado y residuo se mantiene constante aunque para el rectificado la desviación experimental aumenta. Sin embargo, en el rectificado la turbidez aumenta comparado con la muestra y en el segundo disminuye. Esto indica que el proceso de rectificación genera materia suspendida y que se remueve en el rectificado y se pierde en el residuo. Por tanto, al vincular este resultado con los de tensión superficial un factor que contribuye a la disminución de la tensión superficial en el rectificado son las partículas que se observan en la turbidez y que entonces están pueden ser hidrofóbicas debido al comportamiento de estas partículas descrito en la Subsección 3.1.6. Para el reconstituido la turbidez no tiene una tendencia clara ya que con el equipo y metodología empleadas las desviaciones son muy grandes, mostrando que pueden existir efectos del mezclado al analizar la turbidez.

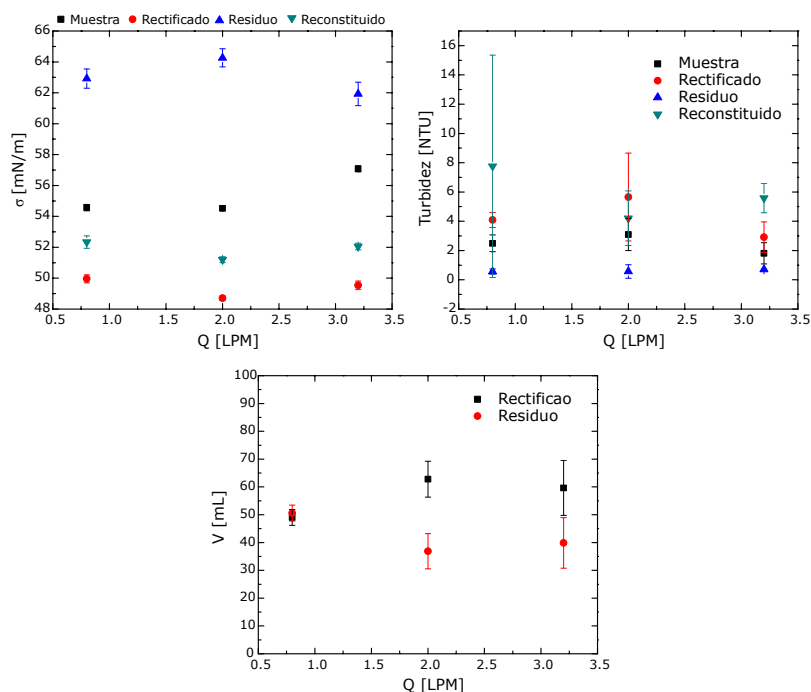


Figura 6.20: Resultados promedios en tensión superficial, turbidez y volumen recuperado de líquido con el arreglo experimental 1 respecto a cada gasto empleado. Las discrepancias entre el total de líquido inicial en la columna y el reconstituido se deben a líquido adherido a la columna ya que las pérdidas por evaporación representan 0.01 g.

6.4. Efecto del gas sobre la rectificación de orina almacenada

Las figuras 6.30 a 6.33 muestran los resultados de la rectificación con nitrógeno, aire, dióxido de carbono y aire mezclado con ozono. En este análisis el gasto de gas en cada experimento fue de 2 LPM con la columna de 1000 mL del arreglo dos. La columna se seleccionó por su mayor diámetro para incrementar el tiempo de residencia de las burbujas. La altura del líquido fue especificada por la cantidad de orina almacenada disponible para cada corrida, 500 mL. Finalmente el gasto seleccionado fue el mínimo necesario para vencer la columna de líquido. Esto se debe a los resultados de la sección anterior donde al emplear el gasto mínimo se obtiene una mayor recuperación a expensas de menor enriquecimiento. Los datos experimentales de cada corrida se encuentran en las tablas 7.7 a 7.14 de los Anexos. Los parámetros que variaron en cada corrida se resumen en las tablas 7.15 a 7.22, de los Anexos. En las figuras 6.30 a 6.33 y tablas 7.15 a 7.22 no se presentan cambios de densidad ya que, salvo el dióxido de carbono, los cambios se encuentran en el margen de sensibilidad del equipo. También se excluye amoníaco, nitritos y nitratos debido a que en todo el análisis la concentración de amoníaco en todos los líquidos sin importar el tratamiento superaba los 600 mg/L y la concentración de nitritos y nitratos fue nula. También se excluyen las concentraciones de leucocitos, urobilinógeno, cetonas y bilirrubina, para todos los experimentos los resultados fueron nulos. De igual manera no se presentan cambios en pH ya que en todas las corridas experimentales el pH fue igual a 9. Por tanto, se presenta los cambios de tensión superficial, volumen, absorbancia, fosfatos, sólidos totales, proteínas y ángulo de contacto. En las tablas 7.15 a 7.22 se encuentra la concentración de amoníaco en solución del lavador de gases del arreglo empleado en esta sección. En las figura 6.30 a 6.33 la primera letra corresponde al gas empleado; N, nitrógeno; A, aire; D, dióxido de carbono y O, aire con ozono. La segunda al tipo de orina con F para orina fresca y A para orina almacenada. La tercera y cuarta corresponden a un parámetro de la columna que se detectó en este estudio y que influye en el proceso de rectificación, la verticalidad o alineación de la columna de rectificación; donde sA denota sin alineación y cA con Alineación. Las últimas tres letras corresponden al tipo de líquido; residuo, Res, o rectificado, Rec.

En las figuras 6.21 a 6.24 se encuentran los espectros de adsorción de la porfirina, urea, imidazol, creatinina, peroximonosulfato de potasio, ácido oxálico, 2-etilhexanoato de cobalto, acetato de cobalto, triptofano y tirosina; . En estas se encuentra la absorbancia Abs o la refractividad molar ε en función de la longitud de onda. En estas se observa que la porfirina tiene un máximo característico cerca de los 400 nm con otros cuatro máximos entre 450 y 650. La urea e imidazol poseen un máximo en la región menor a 225 nm y 220, respectivamente. La creatinina posee un máximo en 235 nm y un mínimo en 215, aumentado el logaritmo de su refractividad molar en regiones menores a 210 nm. El peroximonosulfato de potasio, el ácido oxálico, el 2-etilhexanoato de cobalto y el acetato de cobalto poseen máximos cercanos a los 200 nm; los cuales también se encuentran en mezclas de estos salvo que aumenta la zona donde tienen absorbancia hasta los 250~300 nm. Respecto al triptofano posee un máximo cercano a 290 nm y otro cercano a los 220 al igual que la tirosina. El espectro de la orina se muestra en la figura 6.29. En esta última imagen se observa que las diferentes diluciones de orina tienen un máximo de absorbancia entre los 250 y los 350 nm siendo el máximo para orina sin diluir en 296 nm, lo que coincide con los máximos de proteínas y aminoácidos. A longitudes de onda mayores y cuando la dilución es menor se observa máximos que corresponden a moléculas de tipo porfirina que le imparten color a la orina, lo que coincide con que la coloración de la orina se pierda al diluir. En el caso del valle antes de los 250

se observan moléculas de baja absorbancia como electrolitos, urea, imidazol y creatinina pero con una baja señal debido a la ley de Lambert-Beer. Esta ley establece que $Abs = \epsilon bc$ donde b es la longitud que recorre la luz hasta la muestra y c es la concentración, por lo que al tener la orina una baja concentración de estos se observa una baja absorbancia.

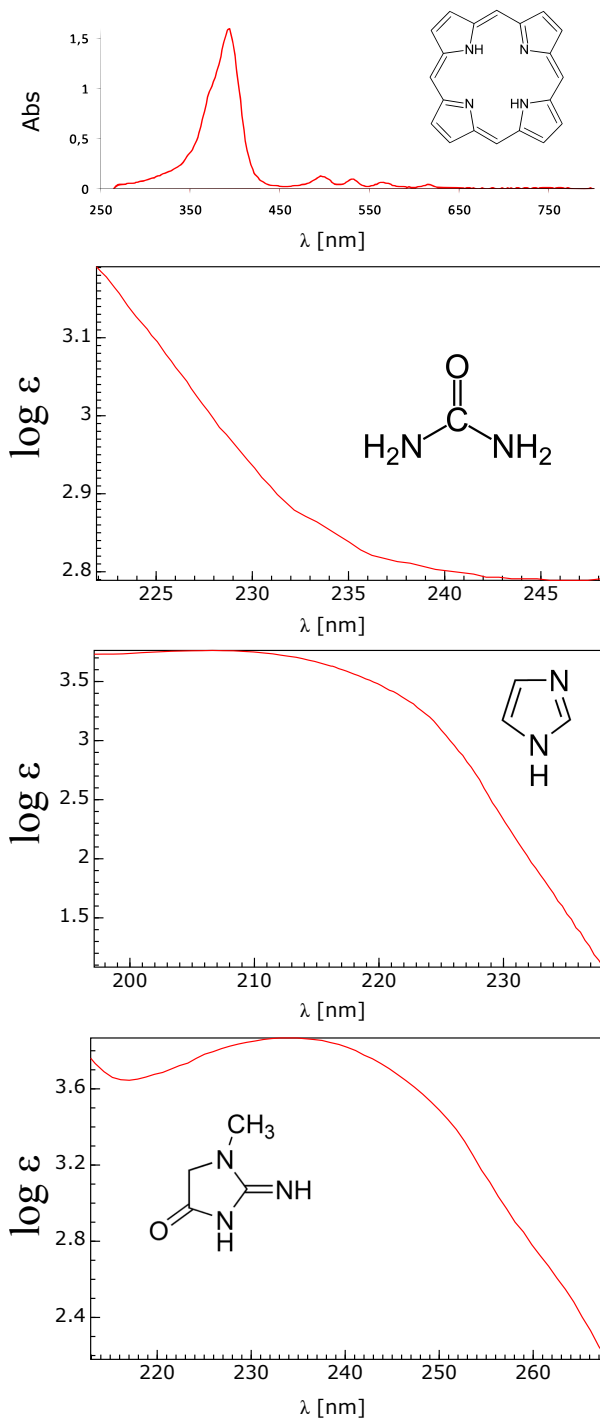


Figura 6.21: Espectro de absorción UV-Visible de porfirina en absorbancia y longitud de onda. Espectro de absorción UV-Visible en absortividad molar en función de longitud de onda de urea, piridina y creatinina. Modificado de Giovannetti [135], Klotz y Askounis [136], Photoelectric Spectrometry Group England Staff [137] y Gaede y Grüttner [138].

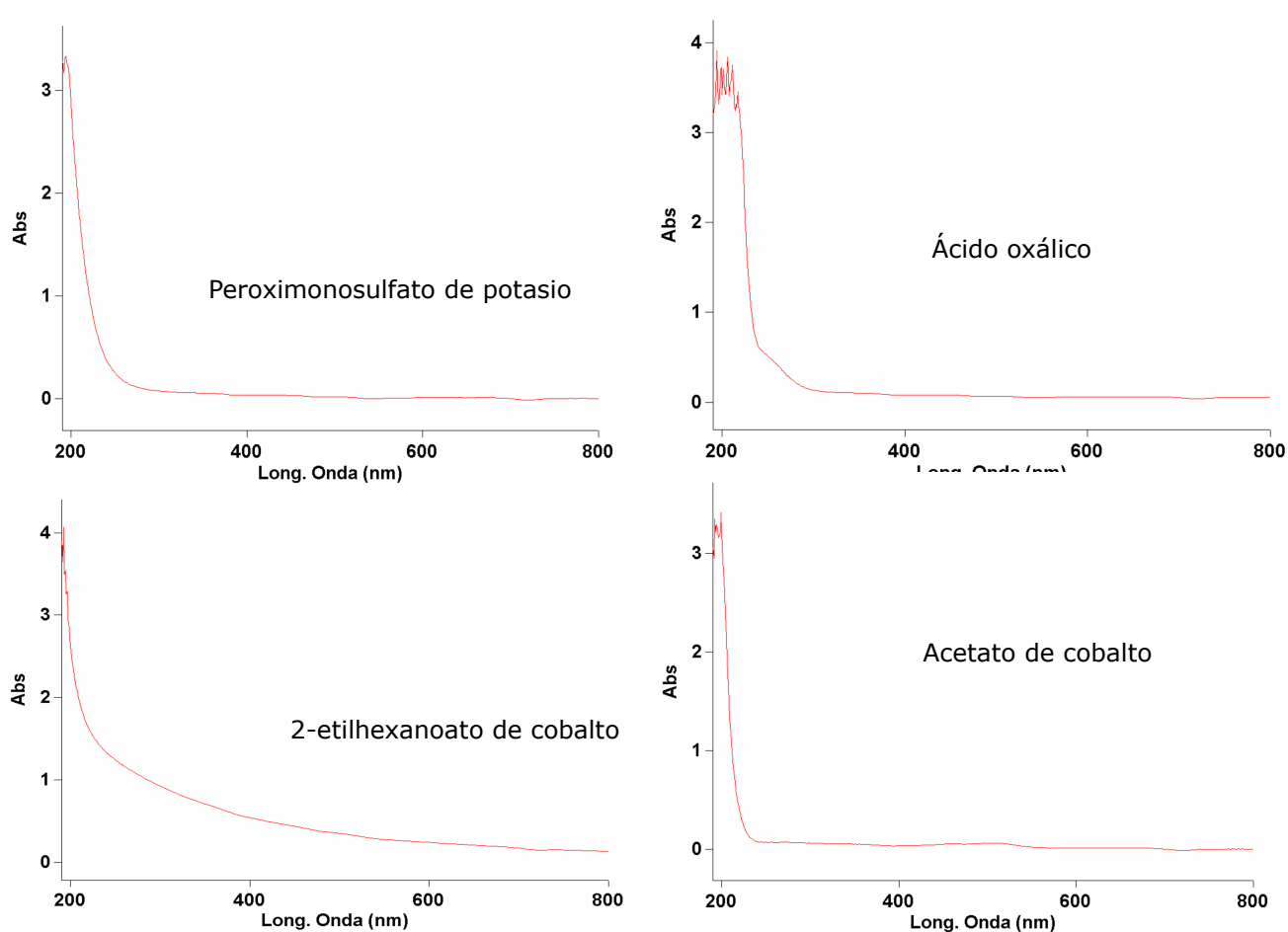


Figura 6.22: Espectros de absorción UV-Visible de Peroximonosulfato de potasio, e-etilhexanoato de cobalto, ácido oxálico y acetato de cobalto. Estos compuestos son usados en procesos de oxidación avanzada. Modificado de Domínguez [139].

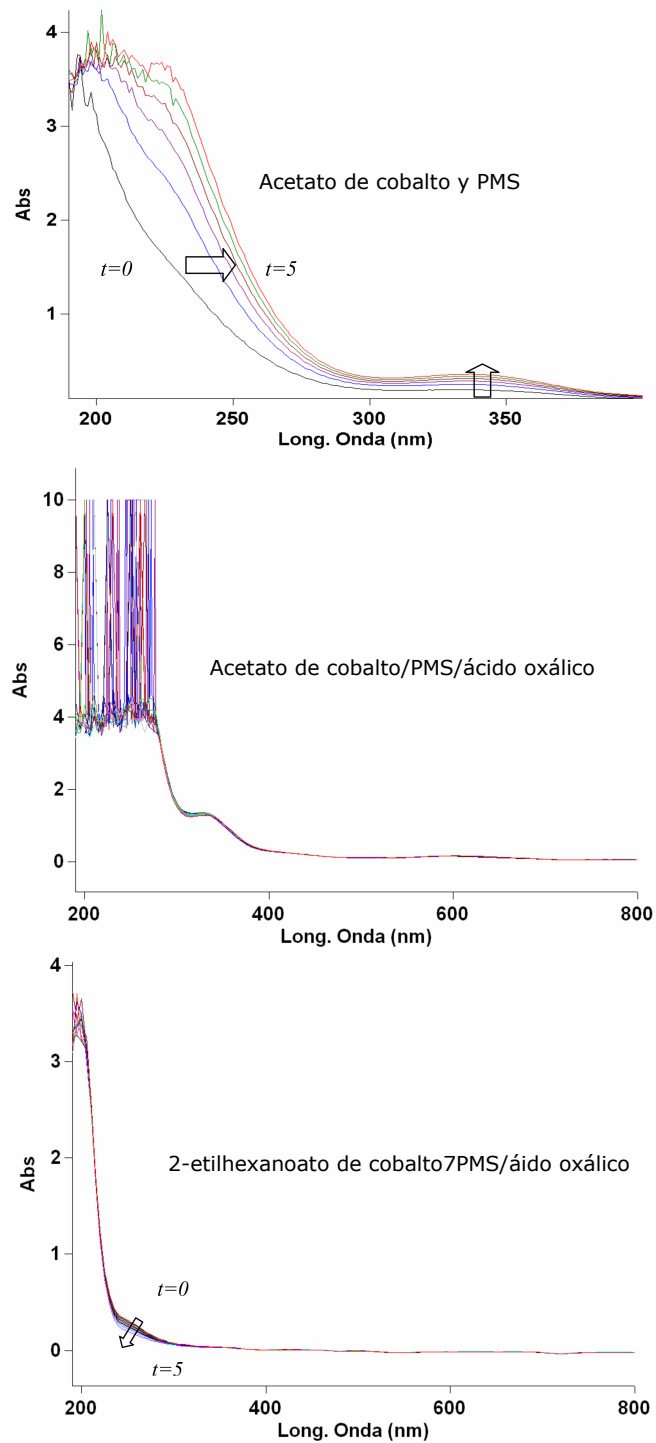


Figura 6.23: Espectros de absorción UV-Visible de mezclas equimolares de peroximonosulfato de potasio, e-etilhexanoato de cobalto, ácido oxálico y acetato de cobalto. Modificado de Domínguez [139]

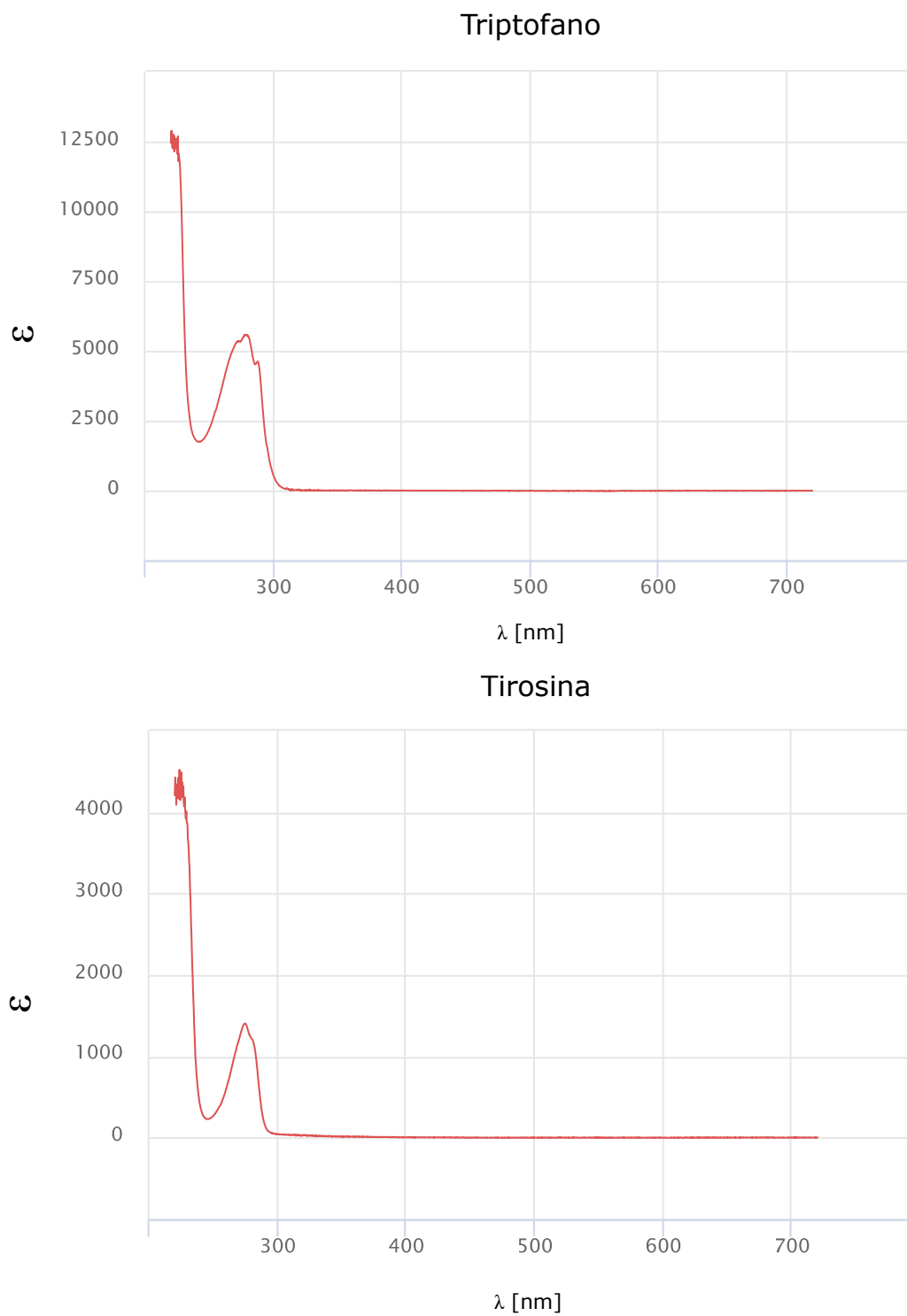


Figura 6.24: Espectros de absorción UV-Visible de triptofano y tirosina. Modificado de Prahl y Jacques [140]

En las figuras 6.30 y 6.31 se observa que las desviaciones experimentales son mayores que los datos de las figuras 6.32 y 6.33. Esto responde al proceso de investigación ya que al inicio se empezó a analizar la orina fresca, pero su desviación experimental era muy alta. Debido a que estas fluctuaciones se pueden deber a cambios en la composición de la muestra de cada corrida se optó por analizar el efecto en la orina almacenada como materia prima homogeneizada. Se rectificó la orina almacenada con nitrógeno, aire y dióxido de carbono sin disminuir las fluctuaciones. Antes de empezar las pruebas con aire enriquecido con ozono un compañero del grupo de trabajo notó una inclinación menor a cinco grados sexagesimales en la columna. Posterior a esta observación y disminución de la inclinación con un nivel de burbuja se rectificó la orina con aire enriquecido con ozono y se repitió el proceso para aire, nitrógeno y dióxido de carbono. La naturaleza fortuita de estas observaciones radica en la falta de información de este parámetro en el proceso de rectificación, ya que las columnas que habitualmente se emplean para este fin son mayores en dimensiones a las empleadas a nivel laboratorio. Sin embargo, bajo el criterio de aditamentos para disminuir la coalescencia se pueden encontrar opciones donde el cabezal de la columna adquiere un ángulo de inclinación para favorecer un flujo a dos fases, líquido producto del colapso de la espuma, y espuma. En este tipo de flujo la espuma se mueve por la parte superior de la tubería mientras que el líquido se desliza por la parte inferior de la tubería. Sin embargo cuando este tipo de flujos aparecen en la columna no se permite una operación de rectificación en continuo. Esto se debe a que conforme el residuo pierde material anfifílico, el flujo de espuma empieza a adquirir una naturaleza de flujo tapón, donde burbujas de diámetros cercanos al de la columna se originan. Estas burbujas interrumpen el flujo continuo de líquido y por tanto, se pierde el equilibrio de la operación en varias etapas. Además del efecto sobre la desviación experimental que tiene la alineación también se observa en las figuras 6.30 y 6.31 que la tensión superficial del residuo aumentó en el residuo de la columna alineada siendo que para la orina fresca o almacenada sin la columna alineada disminuía al igual que el rectificado. Respecto al volumen no se aprecia efecto alguno al tratarse de orina fresca o almacenada. También se observa que solo la alineación tienen un efecto sobre la absorbancia ya que esta aumenta para ambos líquidos de la operación con la columna alineada mientras que la orina fresca y la almacenada rectificadas con la columna inclinada generan que el rectificado aumente su absorbancia y el residuo permanezca casi constante respecto a la muestra sin tratar. Por otro lado el efecto sobre los fosfatos de la rectificación se vuelve casi nulo al emplear orina almacenada rectificada con la columna alineada y genera una disminución de estos al emplear la orina fresca o la almacenada con la columna inclinada. Respecto a la fracción de sólidos totales se observa que en el caso de la orina fresca estos disminuyen en el residuo de la orina fresca pero aumentan en todos los demás casos. Sin embargo es notable la tendencia de aumentar en mayor medida en el rectificado que en el residuo. Finalmente respecto a la concentración de proteínas, estas disminuyen en el caso de la orina almacenada mientras que aumentan en el caso de la fresca. El efecto de alineación para los casos de dióxido de carbono y aire se observa en las figuras 6.25 a 6.28 de la sección de anexos.

Las figuras 6.32 a 6.33 muestran los resultados de este análisis con la columna alineada. En la primera gráfica de la figura 6.32 se observa el cambio de la tensión superficial empleando los gases de estudio, nitrógeno, aire, dióxido de carbono y aire con ozono. Retomando la ecuación de adsorción de Gibbs, ecuación 6.6, los cambios expresados en esta gráfica se pueden relacionar con un reparto superficie-fase volumétrica. Ya que en el proceso de rectificación la modificación de la tensión superficial va acompañada de un cambio en la composición volumétrica, la derivada de la presión superficial con la composición es proporcional al cambio de la tensión superficial que se reporta en esta gráfica. Suponiendo que la relación entre los sólidos totales y aquellos con actividad superficial se mantiene constante en el proceso y esta determinada por $w_{s_a} = f_s w_s$, como

se expresa en la Sección 8.4, el cambio en la fracción de la fase volumétrica es entonces proporcional al cambio en fracción de sólidos totales presentado en la figura 6.33 superior. Definiendo la presión superficial del rectificado en la ecuación (6.3), que es homóloga para la muestra cuya tensión y presión se designan con el sufijo $_m$ se obtiene que el cambio en la tensión superficial es el negativo del cambio en la presión superficial. Por otro lado dada la definición del cambio en porcentaje de la fracción masa de los sólidos totales, se obtiene que el cambio en la composición esta dado por la ecuación (6.5) y que según el análisis de la Sección 8.4 es igual al cambio en la fracción mol. Bajo las consideraciones de los cambios en tensión superficial y composición, y las relaciones de estos parámetros descritas anteriormente, la ecuación (6.6) toma la forma (6.7) donde el cociente Γ/x es un coeficiente de reparto propuesto en este estudio llamado K_G .

$$\pi_{rec} = \sigma_{H_2O} - \sigma_{rec} \therefore \sigma_{rec} = \sigma_{H_2O} - \pi_{rec} \quad (6.3)$$

$$\Delta\sigma = -\pi_{rec} + \pi_m = \pi_m - \pi_{rec}, \text{ donde } -\Delta\sigma = \pi_{rec} - \pi_m \approx d\pi \quad (6.4)$$

$$\frac{(\%w_s)w_m}{100} = \Delta w_s = w_{rec} - w_m \approx dx \quad (6.5)$$

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \frac{d\pi}{dx} \quad (6.6)$$

$$\frac{\Gamma}{x} RT = \frac{-\Delta\sigma}{\Delta w_s} = K_G RT \quad (6.7)$$

El valor de la constante de reparto K_G para los gases empleados es de 0.0011, 0.0029 y 0.0256 para nitrógeno, aire y aire con ozono respectivamente. En el caso del dióxido de carbono esta adquiere un valor negativo debido a que los sólidos totales disminuyen tanto en el residuo como en el rectificado, comportamiento que lo distingue del resto de los gases empleados. Esta observación se repite en el caso del cambio en el porcentaje de la concentración de proteínas, figura 6.33 centro. En esta figura se observa que en la mayoría de los gases empleados en el proceso de rectificación no modifican la concentración de proteínas sin embargo, al emplear dióxido de carbono la metodología de detección indica un aumento en la concentración de proteínas con altas desviaciones experimentales. La descomposición o desnaturalización de proteínas es un proceso que depende de las condiciones del medio en el que se encuentran ya que la estructura de la proteína se puede deformar (desnaturalización) hasta condiciones en las que el enlace peptídico se rompe (descomposición) [141]. Estas condiciones pueden ser cambios en el pH, cambios en la concentración de otros solutos, variaciones bruscas de temperatura o agitación molecular. Además, el principio del error proeteico radica en la habilidad de la albumina, proteína a la que es más susceptible el indicador, de aceptar protones del indicador al que se expone [142]. Por tanto, es posible que la rectificación con dióxido de carbono modifique las proteínas, por desnaturalización o descomposición, de forma que hace que estas se vuelven más solubles y modificando las zonas responsables de aceptar protones del indicador sin modificar el pH de la orina rectificada. Estas observaciones también se ven reforzadas con el aumento en la absorbancia en el dióxido de carbono ya que como se explicó anteriormente, son las moléculas tipo aminoácidos con heteroátomos que absorben en una mayor cantidad luz UV. Sin embargo, se observa en la figura 6.32 centro inferior que el ozono tiene una mayor absorbancia en el rectificado que el dióxido de carbono. Con este gas la fracción de sólidos totales no se modifica en el proceso de rectificación al igual que la cantidad de proteínas. Por tanto, no se puede explicar a través del mismo mecanismo con el que se explicó el caso del dióxido de carbono. Para

explicar estos cambios es necesario observar primero el nitrógeno, gas que se empleó dada su escasa reactividad química. En este, la tensión superficial del rectificado fue la mayor, ya que el cambio en tensión es mayor al de los otros gases. La absorbancia se mantiene casi constante al igual que la concentración de proteínas. Sin embargo se observa que tanto los sólidos totales como los cambios en ángulo de contacto son los mayores para todos los gases. Dado que el nitrógeno no reacciona con los componentes urinarios, como se observa en el cambio de la concentración de fosfatos de la figura 6.32 inferior, pero que su introducción a la orina formando espuma genera anfifilos capaces de lograr abatir en una mayor cantidad el ángulo de contacto indicaría la generación de mayor material anfifílico. Sin embargo, los cambios en tensión superficial en el nitrógeno son los menores por lo que si se considera el modelo de Cassie del ángulo de contacto [87] que considera la rugosidad de la superficie sólida expresado en la ecuación 6.8 donde R es un factor de rugosidad y θ^* es un ángulo de contacto aparente debido a la rugosidad. Este modelo indica que el ángulo de contacto aparente aumenta al aumentar la rugosidad. Por tanto el aumento en el ángulo de contacto que se observa en el caso de nitrógeno sin un aumento en la actividad superficial se puede explicar con la fracción de sólidos que aumentan la rugosidad de la superficie en este caso. Por tanto, ya que en el ozono no se modificó la cantidad de sólidos, provoca un aumento en la absorbancia y el ángulo de contacto de rectificado y residuo disminuyó el ozono promueve la generación de productos que tienen mayor actividad superficial, lo cual se apoya en su mayor K_G , en los cambios de absorbancia y en los efectos que se han observado que este gas genera sobre algunos compuestos presentes en la orina y que presentan actividad superficial. Zerbinati y Luliano [143] reportaron que el ozono es un reactivo en la autoxidación del colesterol, generando oxiesteroles, los cuales al tener mayor cantidad de grupos polares favorecen su capacidad anfifílica. Ledesma *et al.* [144] reportaron que el ozono promueve la saturación de ácidos grasos, interrumpiendo la alternancia de grupos polares y apolares de ácidos grasos insaturados y Segat *et al.* [145] concluyeron que el ozono favorece la capacidad de formar espuma de las proteínas encontradas en el suero de leche.

$$\cos \theta^* = R \cos \theta. \quad (6.8)$$

En el caso del aire se observa la competencia de todos los mecanismos antes descritos ya que a pesar de su absorbancia cambia en rectificado y residuo de igual forma los sólidos totales no aumentan como en el caso del nitrógeno, se observa que la concentración de proteínas aumenta en el rectificado y el ángulo de contacto aumenta para este último mientras que en el residuo disminuye. La primera observación denota un mecanismo similar que en el caso del dióxido de carbono donde una alteración en la estructura proteínica genera los efectos de la rectificación, los sólidos y el ángulo de contacto manifiestan mecanismos homologos a los del caso de rectificación con nitrógeno; y su absorbancia puede indicar procesos semejantes al caso del ozono respecto a anfifilos solubles.

Finalmente, en la figura 6.32 inferior se encuentra el cambio en la concentración de fosfatos que produce el proceso de rectificación. En esta se observa que al emplear nitrógeno la concentración de fosfatos permanece casi constante tanto en el residuo como en el rectificado. Al emplear ozono solo se modifica la concentración de estos en el rectificado, manteniendose constante en el residuo. En el caso del dióxido de carbono y aire el rectificado disminuye su concentración pero en el residuo aumentan, siendo mayor en el caso del aire. Esto se puede deber a que el dióxido de carbono y ozono pueden estar reaccionando con los fosfatos llevandolas a otras especies.

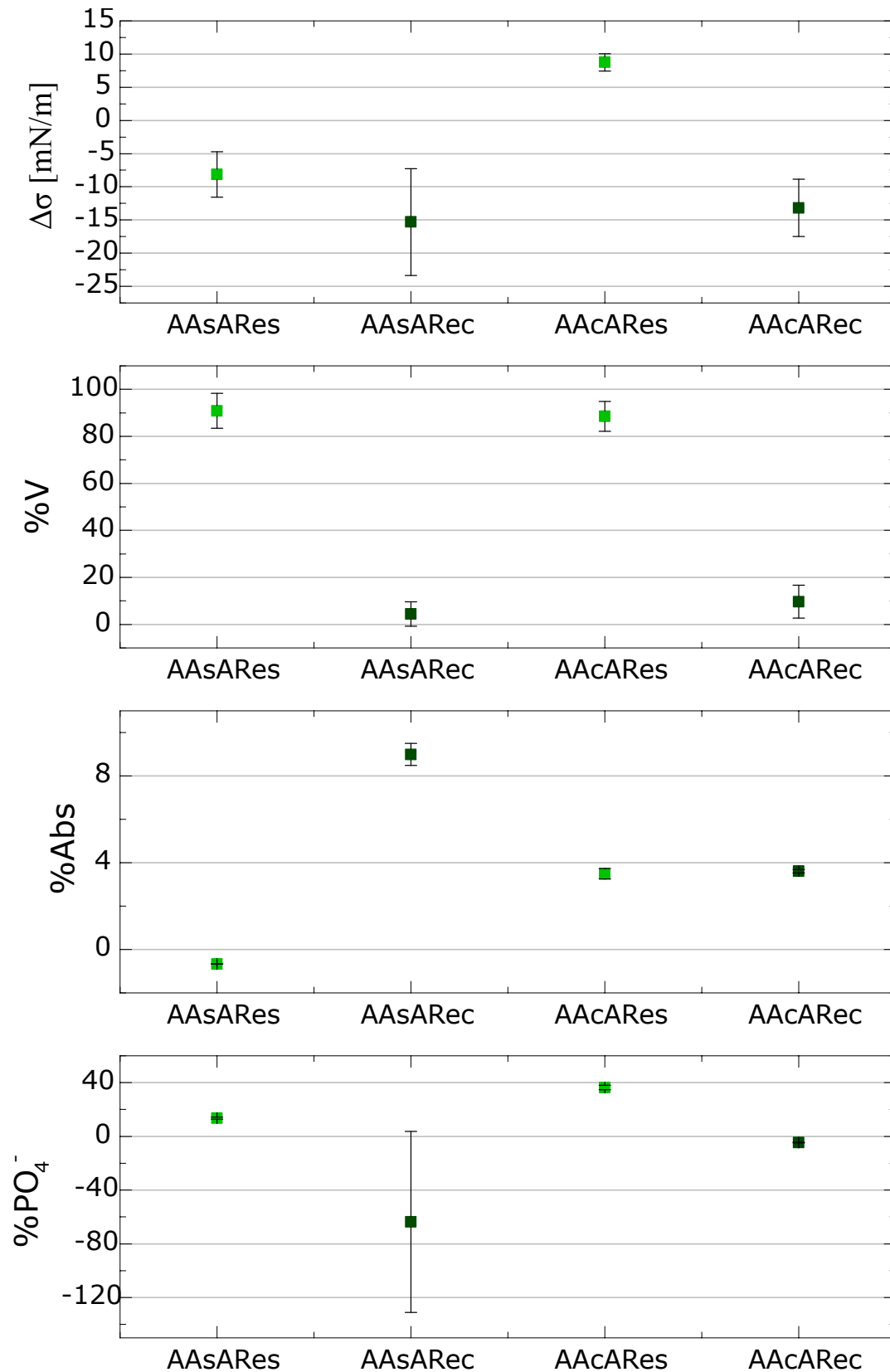


Figura 6.25: Modificación de la tensión superficial, cambio de volumen, cambio de adsorbancia y cambio de fosfatos empleando aire. AAsA, Aire con orina Almacenada sin Alineación en la columna; AAcA, Aire con orina Almacenada con Alineación en la columna; Res, residuo; Rec, rectificado.

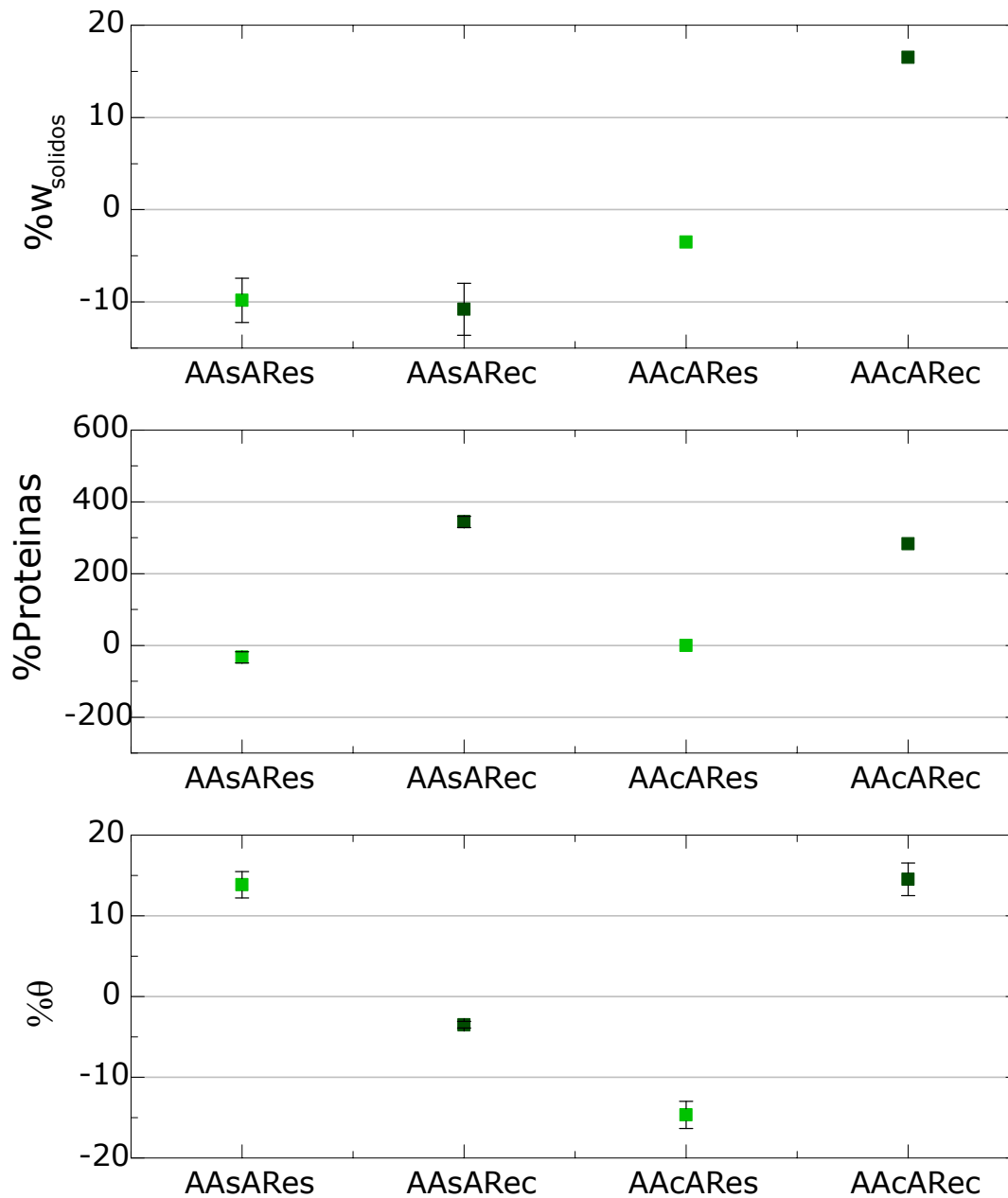


Figura 6.26: Cambio de sólidos totales, cambio en la concentración de proteínas y cambio en ángulo de contacto empleando aire. AAsA, Aire con orina Almacenada sin Alineación en la columna; AAcA, Aire con orina Almacenada con Alineación en la columna; Res, residuo; Rec, rectificado.

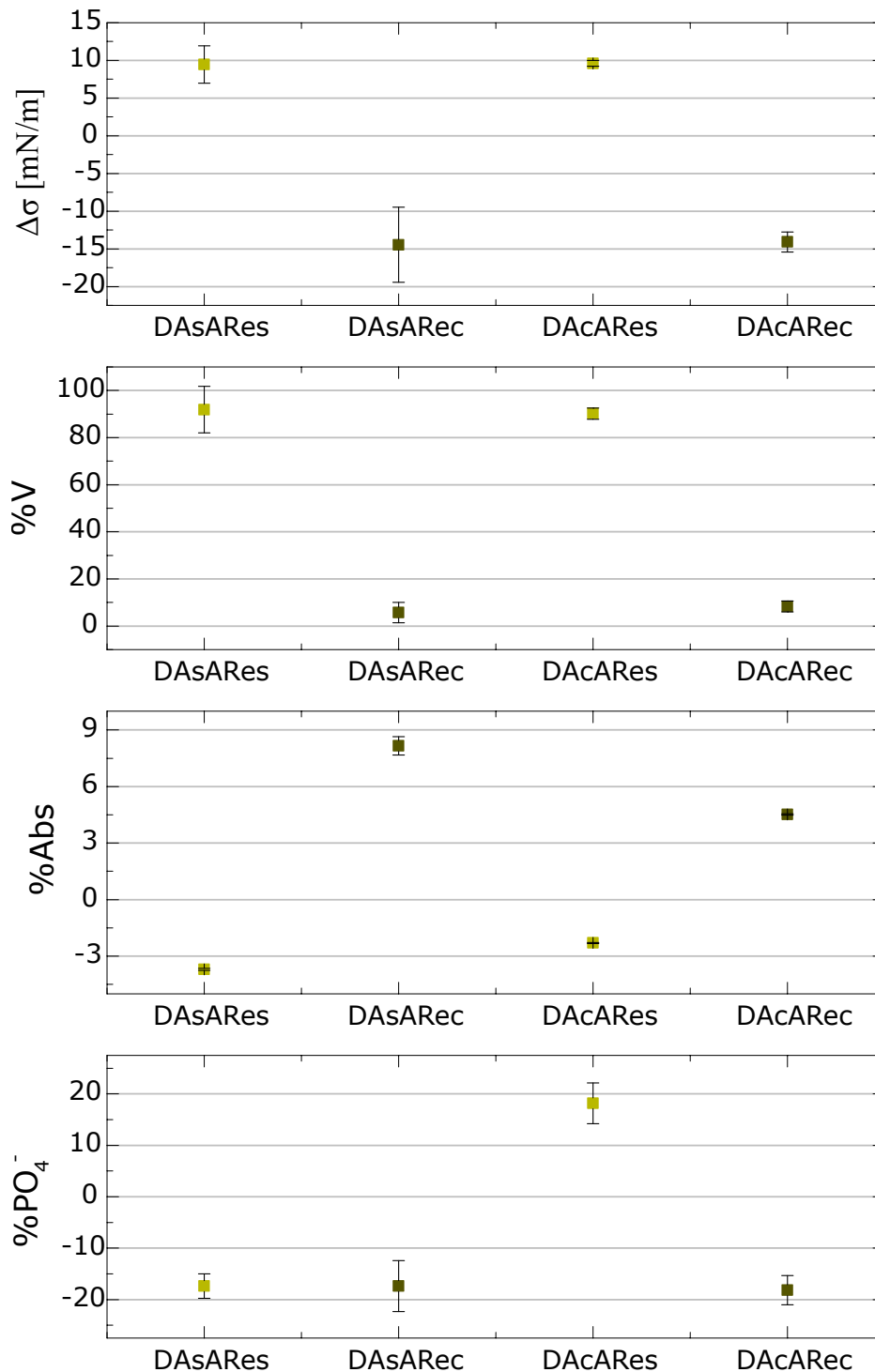


Figura 6.27: Modificación de la tensión superficial, cambio de volumen, cambio de adsorbancia y cambio de fosfatos empleando aire. DAsA, Dióxido de carbono con orina Almacenada sin Alineación en la columna; DAcA, Dióxido de carbono con orina Almacenada con Alineación en la columna; Res, residuo; Rec, rectificado.

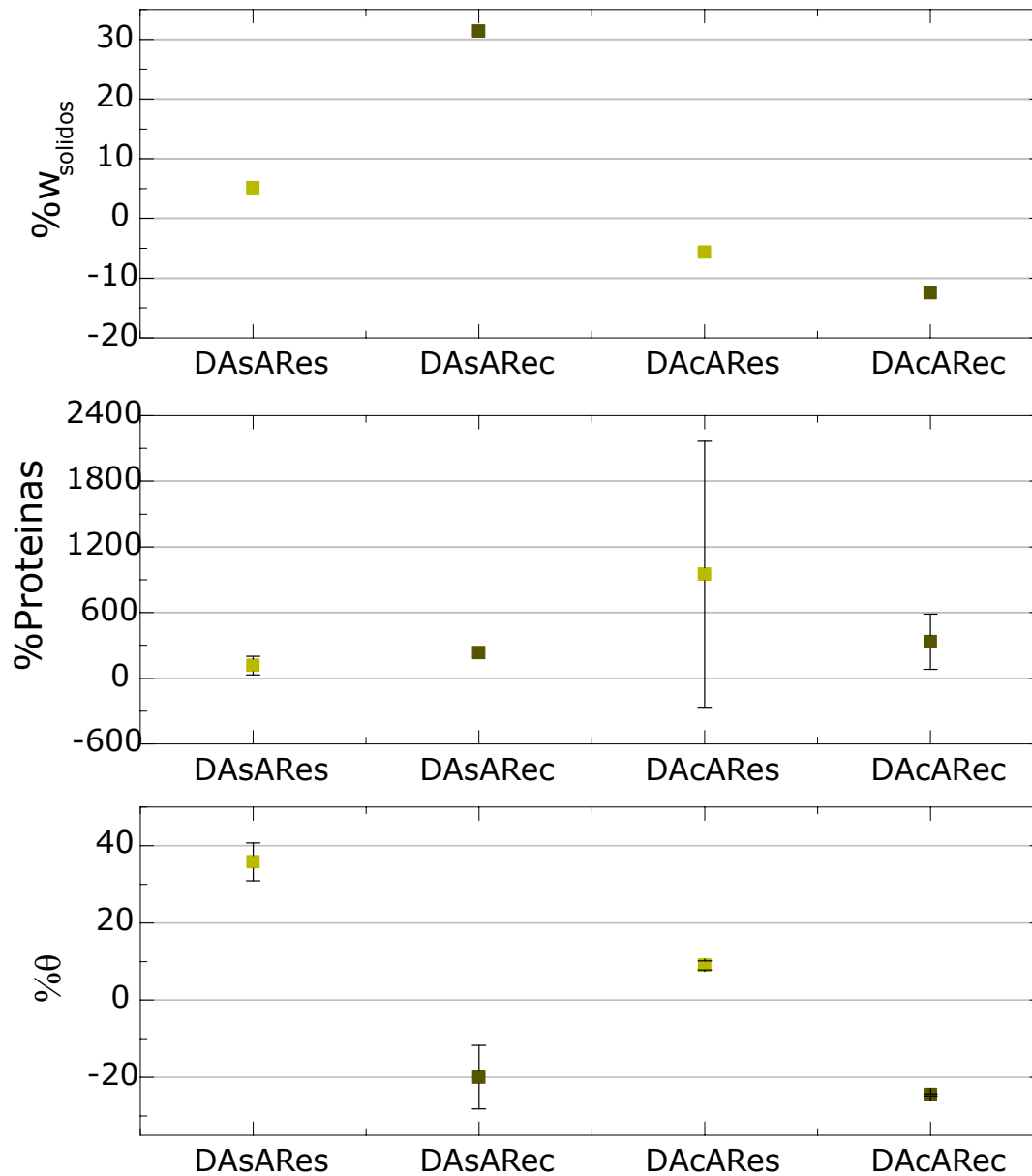


Figura 6.28: Cambio de sólidos totales, cambio en la concentración de proteínas y cambio en ángulo de contacto empleando dióxido de carbono. DAsA, Dióxido de carbono con orina Almacenada sin Alineación en la columna; DAcA, Dióxido de carbono con orina Almacenada con Alineación en la columna; Res, residuo; Rec, rectificado.

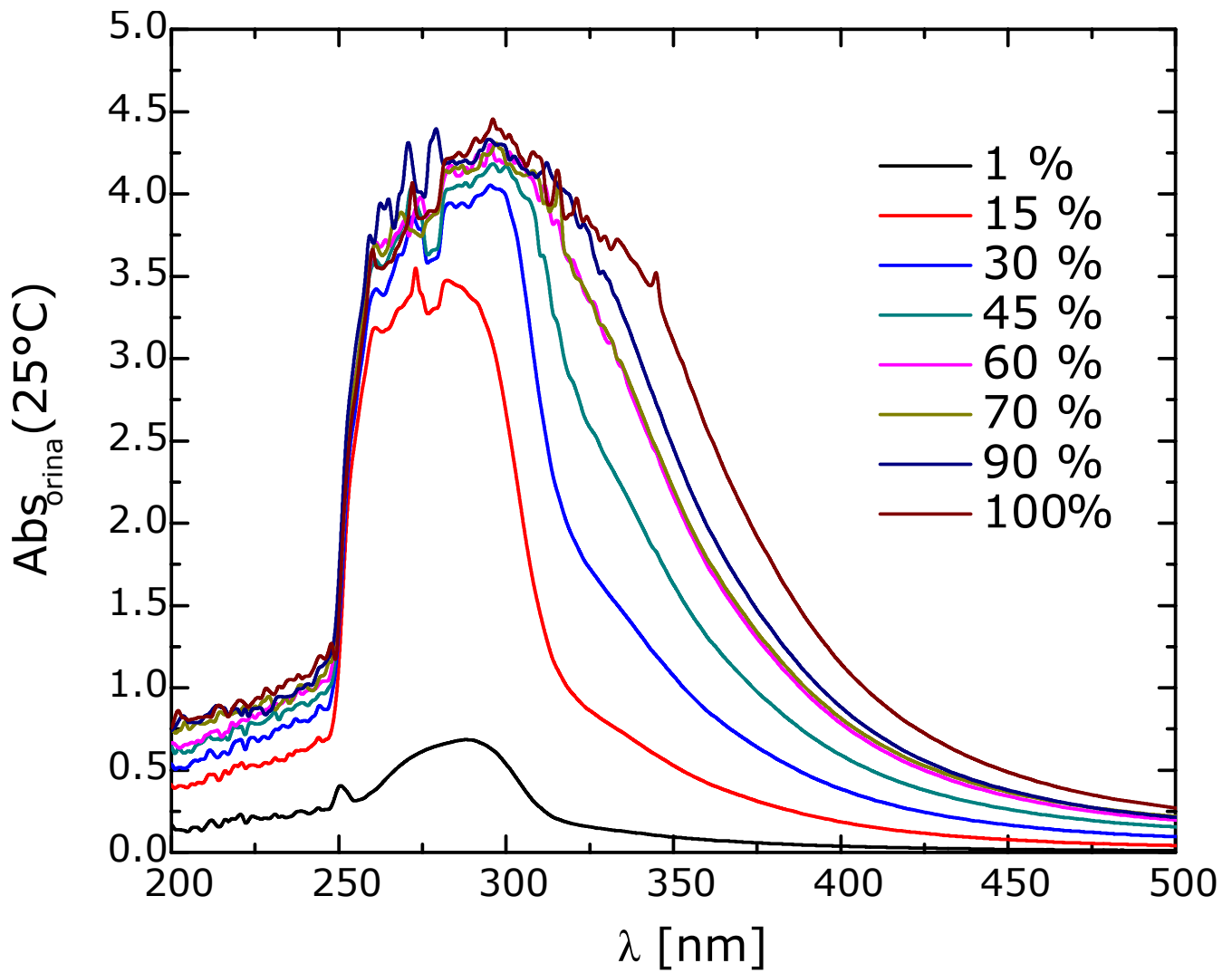


Figura 6.29: Espectro de absorción UV-Visible de la orina a $25^{\circ}C$ en función del porcentaje volumétrico de orina en solución acuosa de agua. Este trabajo.

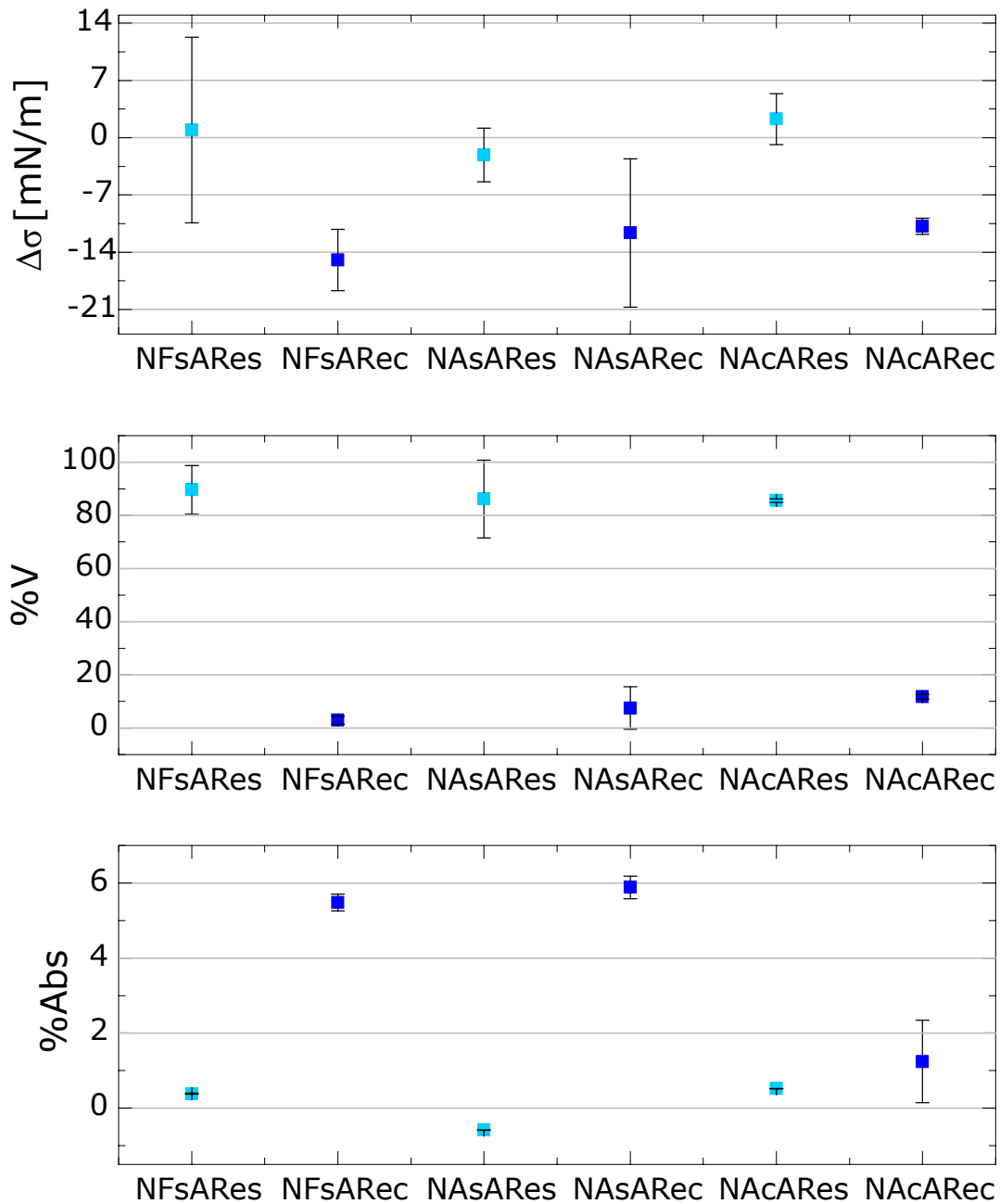


Figura 6.30: Modificación de la tensión superficial, cambio de volumen y cambio de adsorción empleando nitrógeno. NFsA, Nitrógeno con orina Fresca sin Alineación en la columna; NAsA, Nitrógeno con orina Almacenada sin Alineación en la columna; NAcA, Nitrógeno con orina Almacenada con Alineación en la columna; Res, residuo; Rec, rectificado. Este trabajo.

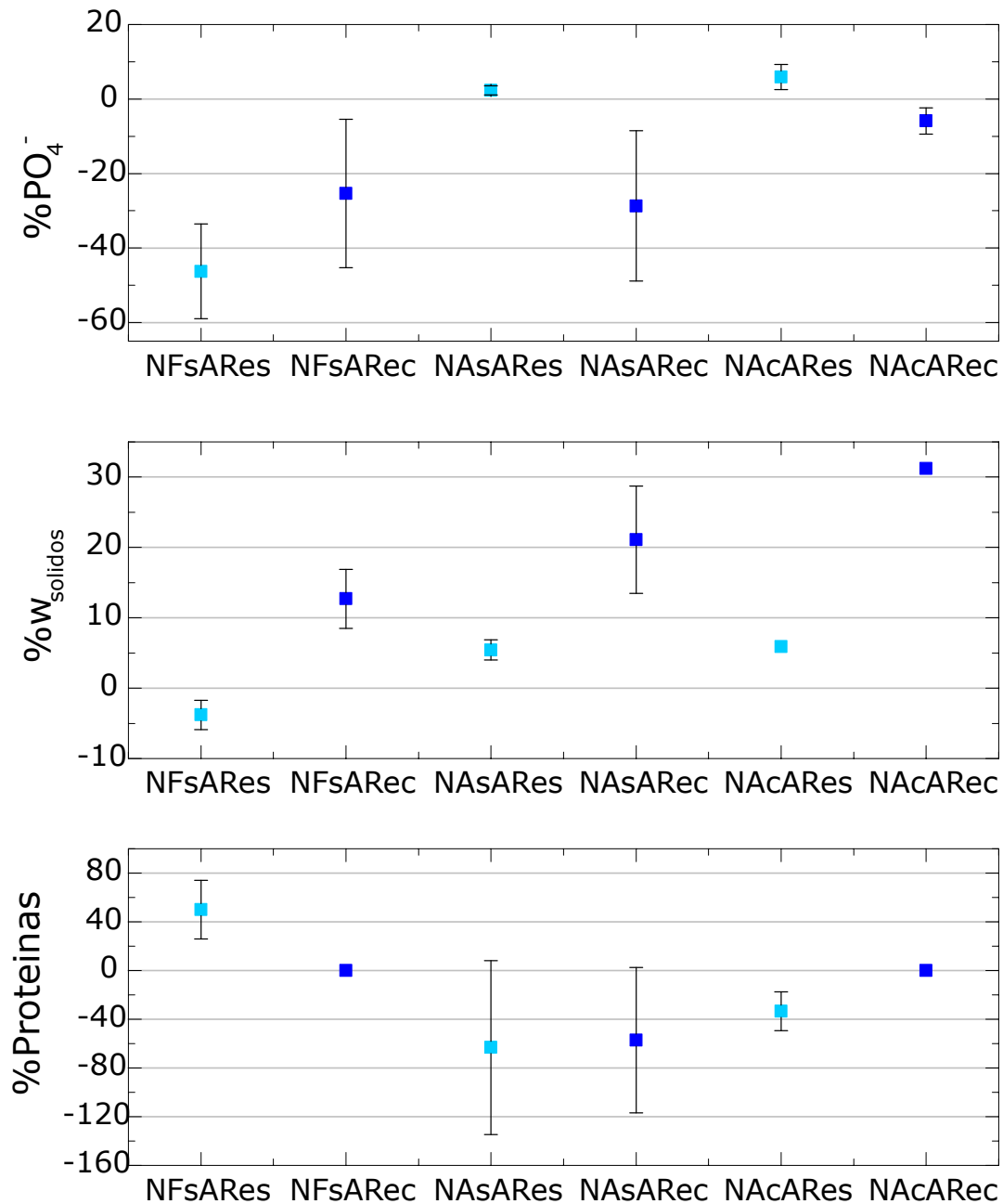


Figura 6.31: Cambio de fosfatos, cambio de sólidos totales y cambio en concentración de proteínas empleando nitrógeno. NFsA, Nitrógeno con orina Fresca sin Alineación en la columna; NAsA, Nitrógeno con orina Almacenada sin Alineación en la columna; NAcA, Nitrógeno con orina Almacenada con Alineación en la columna; Res, residuo; Rec, rectificado. Este trabajo.

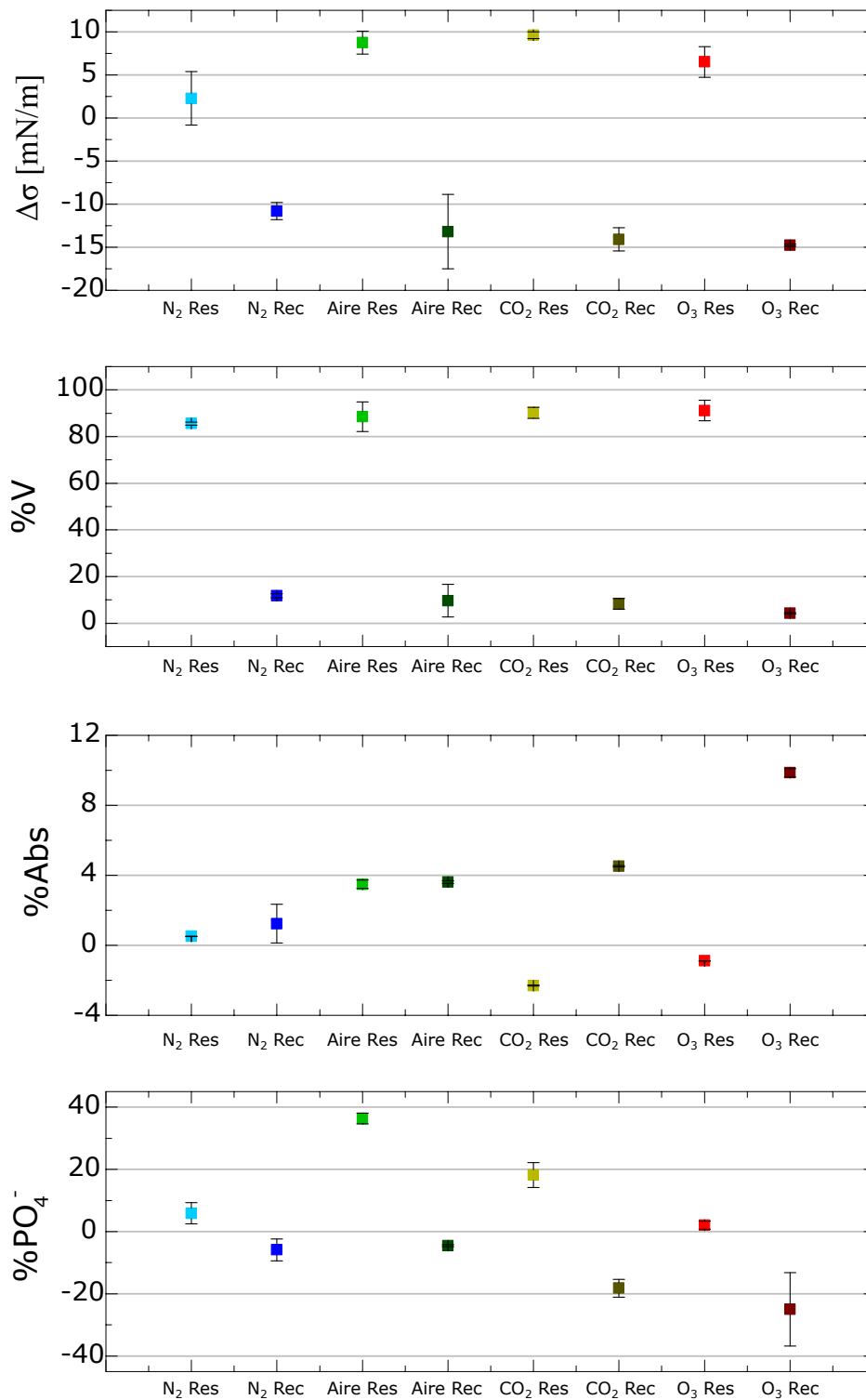


Figura 6.32: Modificación de la tensión superficial, cambio de volumen, cambio de adsorbancia y cambio de fosfatos empleando los cuatro gases. Res, residuo; Rec, rectificado. Este trabajo.

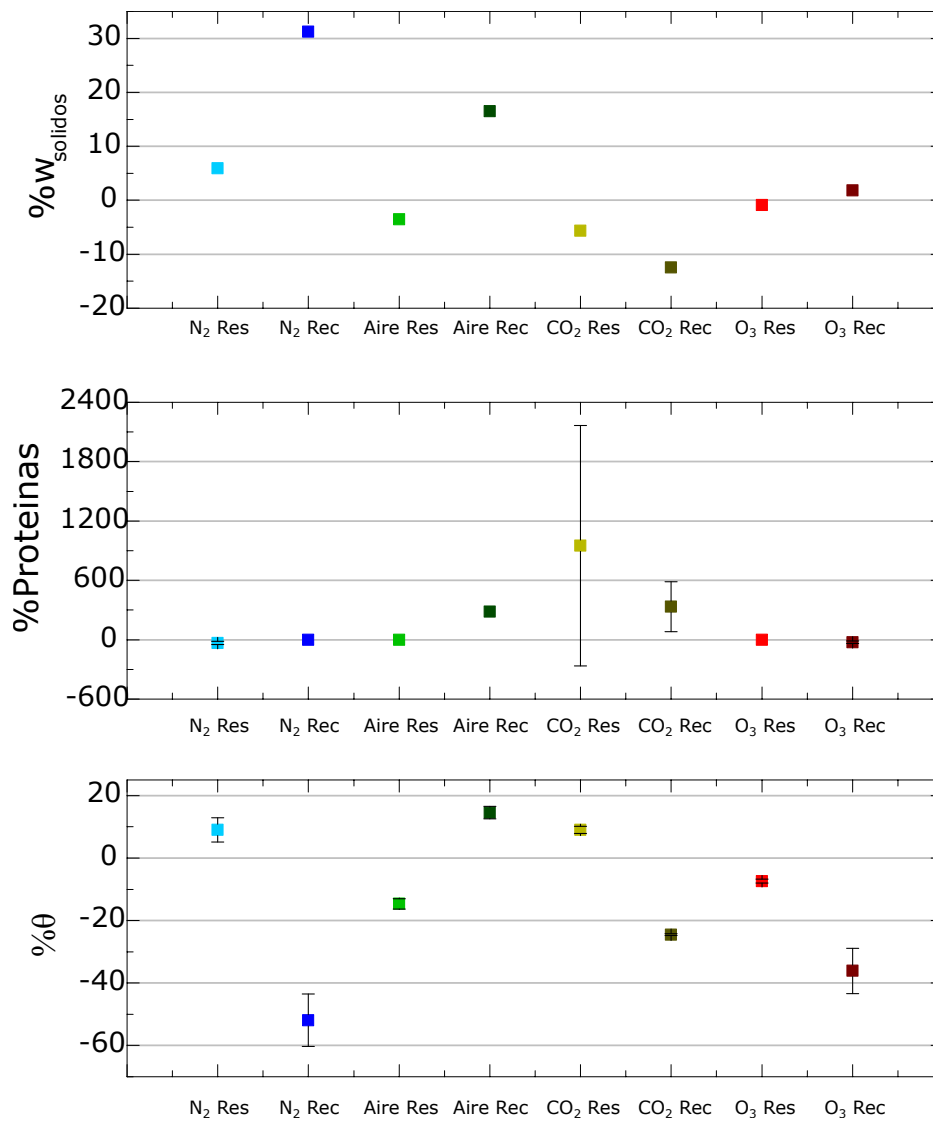


Figura 6.33: Cambio de sólidos totales, cambio en la concentración de proteínas y cambio en ángulo de contacto empleando los cuatro gases. Res, residuo; Rec, rectificado. Este trabajo.

Capítulo 7

Conclusiones

La orina fresca que se analizó en este estudio desarrolló tiempos de equilibrio mayores a 4 h, contrario a los resultados de Perryman y Selous [131] y Mills *et al.* [115], quienes emplearon diferentes voluntarios en la recolección de orina y son de diferentes zonas geográficas. En estos estudio, la tensión superficial adquiere tiempos de equilibrio de 23 y 10 min. Esto indica que la orina analizada en este trabajo posee componentes cuya adsorción se ve modificada por procesos de difusión o de interacciones en la superficie. Sin embargo, los resultados de Perryman y Selous y el presente muestran que la tensión superficial dinámica presenta cambios de régimen respecto al tiempo, lo que evidencia que la adsorción atraviesa por diferentes mecanismos, como la reestructuración proteína o la formación de agregados proteína-aminoácido-terpeno. El tiempo de equilibrio en la orina almacenada se reduce respecto a la fresca a 1 h. Lo que indica que el almacenamiento produce cambios en la composición lo cual afecta la adsorción. Al comparar los sistemas donde la espuma se forma con nitrógeno y orina almacenada o fresca se observa que la orina almacenada disminuye la cantidad de proteínas pero tiene una mayor cantidad de fosfatos en solución, siendo contrario al caso de orina fresca. Siendo que las proteínas favorecen el aumento de la actividad superficial en el rectificado es favorable operar con orina fresca ya que se pueden incluir etapas donde se remuevan los electrolitos de interés y mantener la calidad del subproducto como fertilizante.

El comportamiento de la tensión superficial respecto a la composición reveló que la orina almacenada y la fresca tienen más de una zona de saturación en la región diluida. Estas zonas de saturación concuerdan con el comportamiento de algunas proteínas y sales biliares. Sin embargo, el parámetro hidrofóbico fue de 227 y 323, y el producto $\Gamma_m RT$ fue de 7.88 y 6.42 para fresca y almacenada, respectivamente. Estos resultados coinciden con los parámetros de metabolitos intermedios de menor actividad superficial que las proteínas y sales biliares por lo que se denotan las diferentes interacciones antagónicas del resto de componentes de la orina.

Respecto al gasto de gas empleado en la rectificación se puede concluir que el gasto mínimo para vencer la columna hidroestática y formar espuma en estos sistemas es preferente ya que promueve la coalescencia. Esto provoca que la operación de rectificación no se lleve a cabo en operación simple promoviendo varias etapas de equilibrio. Además, dado que el volumen recuperado es menor, aumenta la concentración volumétrica en el residuo provocando un mayor reparto bulto-superficie. Se observó que la inclinación de la columna de rectificación tiene un papel importante en el proceso. Stevenson y Li, Huang *et al.* y Dickinson *et al.* [111, 146, 147] emplean la inclinación como una forma de promover el drenado y por tanto, la coalescencia. Esto indica a la necesidad de estudiar este parámetro en el efecto de la rectificación de manera sistemática.

La disminución de la tensión superficial es igual cuando se emplea aire, dióxido de carbono puro y aire con ozono con una fracción mol de 0.33, con un gasto de 2 LPM y 500 mL de muestra



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

en una columna de 1000 *ml* de capacidad. La disminución de la tensión superficial con nitrógeno es menor bajo los mismo parámetros. Por tanto el incremento de la actividad superficial en el rectificado disminuye con el nitrógeno y aumenta en la misma proporción con los demás gases. Sin embargo, al introducir el parámetro K_G de reparto bulto-superficie se observa que el proceso es más eficiente en el siguiente orden: ozono, aire, nitrógeno. Los resultados de este parámetro, absorbancia, concentración de fosfatos, concentración de proteínas y ángulo de contacto indican que el proceso de espumación resulta de las interacciones entre proteínas, derivados de estas y sólidos sin actividad superficial. En el caso del nitrógeno, donde se observa la menor actividad superficial en el rectificado, el cambio en el ángulo de contacto y sólidos totales fueron de mayor proporción que en el resto de los gases, indicando el papel de los sólidos totales. Sólo al emplear el dióxido de carbono los sólidos totales disminuyen para residuo y rectificado y la concentración de proteínas aumenta, indicando que el proceso genera cambios en la estructura de estas. Al emplear ozono se observan los mayores cambios en la absorbancia sin cambios en la cantidad de sólidos lo que indica la formación de material de tipo aminoácido, de acuerdo al análisis de la absorbancia, al ser soluble explica su mayor efectividad.

La rectificación de orina almacenada con aire aumentó la cantidad de fosfatos en el residuo, 6000 *mg/L* respecto a 5200 de dióxido de carbono, 4900 de ozono y 3600 de nitrógeno. Esto indica que su calidad como fertilizante mejora con el aire. Además se observa que al emplear este gas para formar espuma se aumenta la cantidad de sólidos en el rectificado. En el caso de los contaminantes emergentes tetraciclina, dicloxacilina y cloxacilina se observó, en otros trabajos, que pueden presentar varios estados de agregación al interactuar con albumina de suero humano disminuyendo la actividad superficial de esta última. Si estos agregados segregan y forman sólidos en el rectificado, indicarían que el uso de aire en la rectificación por espuma de la orina mejora las cualidades del residuo como fertilizante y concentra contaminantes emergentes en el rectificado. Por tanto, se observó que la elasticidad de la espuma de la orina esta determinada por moléculas que tardan en llegar a la superficie, proteínas y terpenos, que prolongan los efectos dinámicos de la superficie. También se observó que la inclinación en la columna produce reflujos de líquido que altera la rectificación en mayor medida que el mojado de esta; y que es necesario un análisis del efecto del ángulo de inclinación sobre la rectificación. Y finalmente, dado que los resultados arrojan que el tratamiento de orina fresca con aire genera una menor disminución de fosfatos con una menor alteración de las proteínas se cumple la hipótesis de que la rectificación por espuma es un método eficiente y económico para el tratamiento de la orina como fertilizante.

Bibliografía

- [1] Derry T.K. y Williams T.I. *Historia de la Tecnología*. 2006.
- [2] Mario Bunge. *La Ciencia Soviética Vista por Sabios Británicos*. 1947.
- [3] Isaac Asimov. *El Cercano Oriente. Historia universal ASIMOV*. 1986.
- [4] Nancy A. Brunzel. *Fundamentals of Urine and Body Fluid Analysis*. Saunders, 3 edition, 2012.
- [5] ICON Health Publications. *Urine Tests - A Medical Dictionary, Bibliography, and Annotated Research Guide to Internet References*. ICON Health Publications, 2004.
- [6] Philip M. Parker. *Maple Syrup Urine Disease - A Bibliography and Dictionary for Physicians, Patients, and Genome Researchers*. 2007.
- [7] Byomkes Das Gupta. *Urine Analysis*. Butterworth and Co., 1932.
- [8] Chris Lote. *Principles of Renal Physiology*. Springer Netherlands, 4th ed. edition, 2000.
- [9] Robert. Lemlich. Adsorptive bubble separation methods—foam fractionation and allied techniques. *Ind. Eng. Chem.*, 60(10):16–29, October 1968.
- [10] Wei Liu, Mengwei Zhang, Yanyan Lv, Shuai Tian, Na Li, and Zhaoliang Wu. Foam fractionation for recovering whey soy protein from whey wastewater: Strengthening foam drainage using a novel internal component with superhydrophobic surface. 78:39–44, September 2017.
- [11] Alejandro Tortolero-Villaseñor. *El agua y su historia. México y sus desafíos hacia el siglo XXI*. 2000.
- [12] SEMARNAT. *¿Y el medio ambiente? Problemas en México y el mundo*. 2007.
- [13] OCDE. *Análisis del extensionismo agrícola en México*. SEMARNAT.
- [14] C. A. Saenz y D. J. Celdran. *El agua en la producción agropecuaria: problemas y oportunidades de un recurso tan vital como escaso*, 2013.
- [15] Centro Virtual de Información del Agua. *Uso agropecuario del agua*.
- [16] SAGARPA. *Contexto Internacional para el Sector Agroalimentario en México*. FAO, 2007.
- [17] Comisión Nacional del Agua. *Atlas del Agua en México 2015*. 2015.
- [18] AQUASTAT. *Water withdrawal by sector, around 2010, 2016*.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

- [19] Central Intelligence Agency. *The CIA World Factbook 2015*. Skyhorse Publishing, 2015.
- [20] SAGARPA. Producción agrícola, ciclo: Cíclicos y perennes 2014, modalidad: Riego + temporal, resumen cultivos 2014.
- [21] INEGI. Marco geoestadístico nacional, 2005.
- [22] M.M. Mekonnen y A.Y. Hoekstra. *The green, blue and grey water footprint of crops and derived crop products*. UNESCO IHE Institute for water education, 2010.
- [23] INEGI. Balanza comercial de mercancías de México, 2015.
- [24] BANAMEX. Histórico dólar americano, 2017.
- [25] Mackenzie L. Davis and David A. Cornwell. *Introduction to Environmental Engineering*. McGraw-Hill, Inc., 1991.
- [26] P. J. White and M. Broadley. Calcium in plants. *Annals of Botany*, 92(4):487–511, October 2003.
- [27] Astrid Sigel; Helmut Sigel; Roland K O Sigel. *Biogeochemical cycles of elements*. Metal ions in biological systems, v. 43. Taylor & Francis, 2005.
- [28] Luit J. De Kok (eds.) Malcolm J. Hawkesford (auth.), Malcolm J. Hawkesford. *Sulfur in Plants An Ecological Perspective*. Plant Ecophysiology 6. Springer Netherlands, 1 edition, 2007.
- [29] Food and Agriculture Organization of the United Nations. *Fertilizers and their Use*. 2000.
- [30] Jesús Gracia Fadrique et. al. *Estado y fertilizantes, 1760-1985*. 1988.
- [31] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Nitrite and nitrate, 2015.
- [32] Food and Agriculture Organization of the United Nations. World fertilizer trends and outlook to 2019, 2016.
- [33] INEGI. El sector alimentario en México 2011, 2011.
- [34] Basosi et al. *Fertilizers; Components, Uses in Agriculture and Environmental Impacts*. Nova Science Publishers, Inc., 2014.
- [35] Rafael Cayuela Valencia. *The Future of the Chemical Industry by 2050, First Edition*. 2013.
- [36] Alexander Chuprina, Oleg Lukin, Robert Demoiseaux, Alexander Buzko, and Alexander Shivanyuk. Drug- and lead-likeness, target class, and molecular diversity analysis of 7.9 million commercially available organic compounds provided by 29 suppliers. *J. Chem. Inf. Model.*, 50(4):470–479, April 2010.
- [37] Maria Gavrilescu, Kateřina Demnerová, Jens Aamand, Spyros Agathos, and Fabio Fava. *Emerging Pollutants in the Environment: Present and Future Challenges in Biomonitoring, Ecological Risks and Bioremediation.*, volume 32. January 2014.
- [38] EvaluatePharma. World preview 2016, outlook to 2022, 2016.

- [39] Jia-Qian Jiang, Z. Zhou, and V. K. Sharma. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water – a review from global views. 110:292–300, September 2013.
- [40] Michael K. Skinner, Mohan Manikkam, and Carlos Guerrero-Bosagna. Epigenetic transgenerational actions of endocrine disruptors. *Reproductive Toxicology*, 31(3):337 – 343, 2011. Prenatal Programming and Toxicity {II} (PPTOX II): Role of Environmental Stressors in the Developmental Origins of Disease.
- [41] Åke Bergman et al. *State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012*. United Nations Environment Programme and the World Health Organization, 2013.
- [42] L. J. Guillette, T. S. Gross, G. R. Masson, J. M. Matter, H. F. Percival, and A. R. Woodward. Developmental abnormalities of the gonad and abnormal sex hormone concentrations in juvenile alligators from contaminated and control lakes in florida. *Environmental Health Perspectives*, 102(8):680–688, August 1994.
- [43] D. M. Fry. Reproductive effects in birds exposed to pesticides and industrial chemicals. *Environmental Health Perspectives*, 103(Suppl 7):165–171, October 1995.
- [44] Paul Westlund, Siavash Isazadeh, and Viviane Yargeau. Investigating the androgenic activity of ozonation transformation products of testosterone and androstenedione. *Journal of Hazardous Materials*, 342(Supplement C):492–498, January 2018.
- [45] J. L. Rodríguez-Gil, N. Cáceres, R. Dafouz, and Y. Valcárcel. Caffeine and paraxanthine in aquatic systems: Global exposure distributions and probabilistic risk assessment. *Science of The Total Environment*, 612(Supplement C):1058–1071, January 2018.
- [46] Rajeev Bhat and Kasa Ravindra Nadha Reddy. Challenges and issues concerning mycotoxins contamination in oil seeds and their edible oils: Updates from last decade. *Food Chemistry*, 215(Supplement C):425–437, January 2017.
- [47] Zuzana Tousova, Peter Oswald, Jaroslav Slobodnik, Ludek Blaha, Melis Muz, Meng Hu, Werner Brack, Martin Krauss, Carolina Di Paolo, Zsolt Tarcai, Thomas-Benjamin Seiler, Henner Hollert, Sanja Koprivica, Marijan Ahel, Jennifer E. Schollée, Juliane Hollender, Marc J.-F. Suter, Anita O. Hidasi, Kristin Schirmer, Manoj Sonavane, Selim Ait-Aissa, Nicolas Creusot, Francois Brion, Jean Froment, Ana Catarina Almeida, Kevin Thomas, Knut Erik Tollefsen, Sara Tufi, Xiyu Ouyang, Pim Leonards, Marja Lamoree, Victoria Osorio Torrens, Annetieke Kolkman, Merijn Schriks, Petra Spirhanzlova, Andrew Tindall, and Tobias Schulze. European demonstration program on the effect-based and chemical identification and monitoring of organic pollutants in european surface waters. *Science of The Total Environment*, 601(Supplement C):1849–1868, December 2017.
- [48] Anna Margenat, Víctor Matamoros, Sergi Díez, Núria Cañameras, Jordi Comas, and Josep M. Bayona. Occurrence of chemical contaminants in peri-urban agricultural irrigation waters and assessment of their phytotoxicity and crop productivity. *Science of The Total Environment*, 599(Supplement C):1140–1148, December 2017.
- [49] Yolanda Picó, Ahmed Alfarham, and Damià Barceló. Analysis of emerging contaminants and nanomaterials in plant materials following uptake from soils. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 94(Supplement C):173–189, September 2017.

- [50] Tove A. Larsen, Judit Lienert, Adriano Joss, and Hansruedi Siegrist. How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. *Highlights from the ECB11: Building Bridges between Biosciences and Bioengineering*, 113(1-3):295–304, September 2004.
- [51] Titia de Mes, Grietje Zeeman, and Gatzke Lettinga. Occurrence and fate of estrone, 17β -estradiol and 17α -ethynylestradiol in stps for domestic wastewater. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4(4):275, 2005.
- [52] Beate I. Escher, Wouter Pronk, Marc J.-F. Suter, and Max Maurer. Monitoring the removal efficiency of pharmaceuticals and hormones in different treatment processes of source-separated urine with bioassays. *Environ. Sci. Technol.*, 40(16):5095–5101, August 2006.
- [53] Ahmad Zaharin Aris, Aida Soraya Shamsuddin, and Sarva Mangala Praveena. Occurrence of 17α -ethynylestradiol (ee2) in the environment and effect on exposed biota: a review. 69:104–119, August 2014.
- [54] Juliana Polloni-Silva, Ana Valdehita, Renata Fracacio, and Jose M. Navas. Remediation efficiency of three treatments on water polluted with endocrine disruptors: Assessment by means of in vitro techniques. 173:267–274, April 2017.
- [55] Marianne Stuart, Dan Lapworth, Emily Crane, and Alwyn Hart. Review of risk from potential emerging contaminants in uk groundwater. 416:1–21, February 2012.
- [56] Amrita Pal, Karina Yew-Hoong Gin, Angela Yu-Chen Lin, and Martin Reinhard. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. 408(24):6062–6069, November 2010.
- [57] Robert Loos, Giovanni Locoro, Sara Comero, Serafino Contini, David Schwesig, Friedrich Werrres, Peter Balsaa, Oliver Gans, Stefan Weiss, Ludek Blaha, Monica Bolchi, and Bernd Manfred Gawlik. Pan-european survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. 44(14):4115–4126, July 2010.
- [58] H. David Stensel George Tchobanoglous, Franklin Louis Burton. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. McGraw-Hill, 4 edition, 2003.
- [59] Tiphanie Deblonde, Carole Cossu-Leguille, and Philippe Hartemann. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *The second European PhD students workshop: Water and health ? Cannes 2010*, 214(6):442–448, November 2011.
- [60] Oscar M. Rodriguez-Narvaez, Juan Manuel Peralta-Hernandez, Ashantha Goonetilleke, and Erick R. Bandala. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. 323:361–380, September 2017.
- [61] Alessandro C. Martins, Osvaldo Pezoti, André L. Cazetta, Karen C. Bedin, Diego A. S. Yamazaki, Gisele F. G. Bandoch, Tewodros Asefa, Jesuí V. Visentainer, and Vitor C. Almeida. Removal of tetracycline by naoh-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 260(Supplement C):291–299, January 2015.
- [62] S. A. C. Carabineiro, T. Thavorn-Amornsri, M. F. R. Pereira, and J. L. Figueiredo. Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. *Water Research*, 45(15):4583–4591, October 2011.

- [63] Hyun-Hee Cho, Haiou Huang, and Kellogg Schwab. Effects of solution chemistry on the adsorption of ibuprofen and triclosan onto carbon nanotubes. *Langmuir*, 27(21):12960–12967, November 2011.
- [64] Zhaohui Li, Hanlie Hong, Libing Liao, Caren J. Ackley, Laura A. Schulz, Roberta A. MacDonald, Amanda L. Mihelich, and Shannon M. Emard. A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 88(1):339–344, November 2011.
- [65] Andi Kurniawan Rahardjo, Maria Josephine Jeannette Susanto, Alfin Kurniawan, Nani Indraswati, and Suryadi Ismadji. Modified ponorogo bentonite for the removal of ampicillin from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1):1001–1008, June 2011.
- [66] Yunlong Luo, Wenshan Guo, Huu Hao Ngo, Long Duc Nghiem, Faisal Ibney Hai, Jian Zhang, Shuang Liang, and Xiaochang C. Wang. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 473(Supplement C):619–641, March 2014.
- [67] Sonia Suárez, Marta Carballa, Francisco Omil, and Juan M. Lema. How are pharmaceutical and personal care products (ppcps) removed from urban wastewaters? *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(2):125–138, June 2008.
- [68] Patrick K. Jjemba. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. *The Role of High Mountains in the Global Transport of Persistent Organic Pollutants*, 63(1):113–130, January 2006.
- [69] O. A. H. Jones, N. Voulvoulis, and J. N. Lester. Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35(4):401–427, July 2005.
- [70] Nichanan Tadkaew, Faisal I. Hai, James A. McDonald, Stuart J. Khan, and Long D. Nghiem. Removal of trace organics by mbr treatment: The role of molecular properties. *Water Research*, 45(8):2439–2451, April 2011.
- [71] Howard R. Rogers. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Science of The Total Environment*, 185(1):3–26, June 1996.
- [72] Vivian Law, Craig Knox, Yannick Djoumbou, Tim Jewison, An Chi Guo, Yifeng Liu, Adam Maciejewski, David Arndt, Michael Wilson, Vanessa Neveu, Alexandra Tang, Geraldine Gabriel, Carol Ly, Sakina Adamjee, Zerihun T. Dame, Beomsoo Han, You Zhou, and David S. Wishart. Drugbank 4.0: shedding new light on drug metabolism. *Nucleic Acids Research*, 42(D1):D1091–D1097, January 2014.
- [73] Sunghwan Kim, Paul A. Thiessen, Evan E. Bolton, Jie Chen, Gang Fu, Asta Gindulyte, Lianyi Han, Jane He, Siqian He, Benjamin A. Shoemaker, Jiyao Wang, Bo Yu, Jian Zhang, and Stephen H. Bryant. Pubchem substance and compound databases. *Nucleic Acids Research*, 44(D1):D1202–D1213, January 2016.
- [74] Warren G. Hill. Control of urinary drainage and voiding. *Clinical Journal of the American Society of Nephrology : CJASN*, 10(3):480–492, April 2014.

- [75] Wilhelm Kriz M.D. Esmail Koushanpour Ph.D. *Renal Physiology: Principles, Structure, and Function*. Springer-Verlag New York, 2 edition, 1986.
- [76] Konrad Diem. *Tablas científicas*. J.R. Geigy S.A., 6 edition, 1965.
- [77] Worthington Biochemical Corporation. Amylase, alpha, 2017.
- [78] Hans-Jürgen Butt & Michael Kappl. *Surface and Interfacial Forces*. John Wiley & Sons, 2009.
- [79] Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 2011.
- [80] Donald A. McQuarrie & John D. Simon. *Molecular Thermodynamics*. University Science Books, 1999.
- [81] Hans-Jürgen Butt & Karlheinz Graf & Michael Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley, 2003.
- [82] John M. Prausnitz y Ruediger N. Lichtenthaler. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Prentice-Hall, 1986.
- [83] Gilbert William Castellan. *Physical chemistry*. Addison-Wesley, 1983.
- [84] José Luis López Cervantes. Tensión superficial, densidad y velocidad del sonido de un bio-tensoactivo en disolución acuosa. Master's thesis, 2011.
- [85] Carolina Bermúdez Salguero. Coeficientes de actividad a partir de tensión superficial del acetato de metilo, etilo, propilo y butilo en agua a 298 K. Master's thesis, 2010.
- [86] H. Ted Davis. *Statistical Mechanics of Phase, Interfaces, and Thin Films*. Wiley-VCH, 1996.
- [87] Ana Laura Pacheco Martínez. Ángulo de contacto de disoluciones acuosas de tensoactivos etoxilados en superficies de asfaltenos, 2016.
- [88] Arturo Antonio García Figueroa. Diagramas susedo-ternarios hidrocarburo, agua, alcohol y tensoactivo., 2015.
- [89] L.D. Kudryavtsev. *Encyclopedia of Mathematics*. Springer, 2001.
- [90] Walter Rudin. *Principles of Mathematical Analysis*. McGraw-Hill, 1976.
- [91] B. Wohlfarth Ch. Wohlfarth. *Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*, volume Binary Mixtures: Data Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 16. M. D. Lechner, 1997.
- [92] Charmian J. O'Connor, Beng Tatt Ch'ng, and Robert G. Wallace. Studies in bile salt solutions: 1. surface tension evidence for a stepwise aggregation model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 95(2):410–419, October 1983.
- [93] Radomir I. Slavchov and Javor K. Novev. Surface tension of concentrated electrolyte solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 387(1):234–243, December 2012.

- [94] B. Mecheri, F. Gambinossi, M. Nocentini, M. Puggelli, and G. Caminati. Modulation of tetracycline-phospholipid interactions by tuning of pH at the water-air interface. *Biophysical Chemistry*, 111(1):15–26, September 2004.
- [95] Pablo Taboada, David Attwood, Juan M. Ruso, Manuel García, Félix Sarmiento, and Víctor Mosquera. Effect of electrolyte on the surface and thermodynamic properties of amphiphilic penicillins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 220(2):288–292, December 1999.
- [96] LadyofHats. Phospholipids aqueous solution structures, 2011.
- [97] A. M. Novelo-Torres and J. Gracia-Fadrique. Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de gibbs. *Educ. Quim.*, 16:63–67, January 2005.
- [98] Mauri Haataja Sauli Halonen, Teija Kangas and Ulla Lassi. Urea-water-solution properties: Density, viscosity, and surface tension in an under-saturated solution. *Emission Control Science and Technology*, pages 1–10, 2016.
- [99] Michele Mattei, Georgios M. Kontogeorgis, and Rafiqul Gani. A comprehensive framework for surfactant selection and design for emulsion based chemical product design. *Fluid Phase Equilibria*, 362(Supplement C):288–299, January 2014.
- [100] Kozo Shinoda y Stig Friberg. *Emulsion and Solubilization*. John Wiley & Sons, 1986.
- [101] Manfred Kahlweit and Reinhard Strey. Phase behavior of ternary systems of the type H₂O-oil-nonionic amphiphile (microemulsions). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24(8):654–668, 1985.
- [102] A. I. Rusanov & V. A. Prokhorov. *Interfacial Tensiometry*. Elsevier, 1996.
- [103] Kohei nawa, 2017.
- [104] Paul Stevenson. *Foam Engineering: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2012.
- [105] Jesús Gracia-Fadrique. *Transiciones de mojado y espumas transitorias*. PhD thesis, 199.
- [106] Dulce María Abascal. *Propiedades de superficie de caseinatos en medio Acuoso*. PhD thesis, 2009.
- [107] Carlos Alberto Sagredo Suazo. Tratamiento de aguas grises por rectificación de espuma y precipitación. Master's thesis, 2007.
- [108] Robert Lemlich and Elias Lavi. Foam fractionation with reflux. *Science*, 134(3473):191–191, 1961.
- [109] Milton J. Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley-Interscience, 3rd ed edition, 2004.
- [110] Arnaud Saint-Jalmes. Physical chemistry in foam drainage and coarsening. *Soft Matter*, 2(10):836–849, 2006.
- [111] (Chemical engineer) Paul Stevenson; Xueliang Li. *Foam Fractionation: Principles and Process Design*. CRC Press, 2014.

- [112] J. Gracia-Fadrique. Langmuir bet surface equation of state in fluid fluid interfaces. *Langmuir*, 15(9):3279–3282, April 1999.
- [113] K. Lamichhane and R. Babcock Jr. An economic appraisal of using source separation of human urine to contain and treat endocrine disrupters in the usa. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(10):2557–2565, 2012.
- [114] Alejandra Pardo-Cervantes, Josefina Viades-Trejo, and Jesús Gracia-Fadrique. Activity coefficients at infinite dilution and critical micelle concentrations of poly(oxy-1,2-ethanedyl), α -tridecyl- ω -hydroxy ethers (c13ei=6,10,18) in aqueous media by the volmer surface equation of state and group contributions. *J. Chem. Eng. Data*, 56(6):2812–2817, June 2011.
- [115] C. O. Mills E. Elias et al. Surface tension properties of human urine: relationship with bile salt concentration. 1988.
- [116] Caroline A. Schneider, Wayne S. Rasband, and Kevin W. Eliceiri. Nih image to imagej: 25 years of image analysis. *Nat Meth*, 9(7):671–675, July 2012.
- [117] A. F. Stalder, G. Kulik, D. Sage, L. Barbieri, and P. Hoffmann. A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 286(1):92–103, September 2006.
- [118] Aurélien F. Stalder, Tobias Melchior, Michael Müller, Daniel Sage, Thierry Blu, and Michael Unser. Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 364(1):72–81, July 2010.
- [119] Franz Hofmeister. Zur lehre von der wirkung der salze. *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, 24(4):247–260, February 1888.
- [120] Laurel M. Pegram and M. Thomas Record. Using surface tension data to predict differences in surface and bulk concentrations of nonelectrolytes in water. *The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces*, 113(6):2171–2174, February 2009.
- [121] J. Krägel, R. Wüstneck, F. Husband, P. J. Wilde, A. V. Makievski, D. O. Grigoriev, and J. B. Li. Properties of mixed protein/surfactant adsorption layers. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 12(3):399–407, January 1999.
- [122] John C. Cadena and Carmen M. Romero. Effect of temperature on the surface properties of α,ω -amino acids in dilute aqueous solutions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126(3):1615–1619, December 2016.
- [123] Marek Rogalski, Urszula Domańska, Dagmara Czyrny, and Dagmara Dyczko. Surface and conductivity properties of imidazoles solutions. *Chemical Physics*, 285(2):355–370, December 2002.
- [124] Sriprajak Kongsuk and Teerakiat Kerdcharoen. Effects of surface concentration on the porphine monolayers: Molecular simulations at the nanoscale water-gas interface. *Applied Surface Science*, 257(14):6270–6275, May 2011.

- [125] B. Jańczuk, M. L. Kerkeb, T. Biatrowicz, and F. González-Caballero. Surface free energy of cholesterol and bile salts from contact angles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 151(2):333–342, July 1992.
- [126] Monika Źarska, Marzena Dzida, and Alexander Apelblat. Surface tensions and densities of concentrated aqueous solutions of citric acid. *Journal of Molecular Liquids*, 228(Supplement C):91–95, February 2017.
- [127] Antti-Pekka Hyvärinen, Heikki Lihavainen, Anca Gaman, Laura Vairila, Heikki Ojala, Markku Kulmala, and Yrjö Viisanen. Surface tensions and densities of oxalic, malonic, succinic, maleic, malic, and cis-pinonic acids. *J. Chem. Eng. Data*, 51(1):255–260, January 2006.
- [128] S. I. L. V. I. A. BARBOSA, L. E. I. S. DAVID, P. A. B. L. O. TABOADA, D. A. V. I. D. ATWOOD, and V. Í. C. T. O. R. MOSQUERA. A study of the adsorption of the amphiphilic penicillins cloxacillin and dicloxacillin onto human serum albumin using surface tension isotherms. *Molecular Physics*, 100(21):3367–3374, November 2002.
- [129] Silvia Barbosa, Pablo Taboada, and Víctor Mosquera. Surface behavior of aqueous protein + penicillin solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 48(1):180–183, January 2003.
- [130] O. A. Dimitrov and Z. I. Lalchev. Interaction of sex hormones and cholesterol with monolayers of dipalmitoylphosphatidylcholine in different phase state. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 66(1):55–61, July 1998.
- [131] P. W. Perryman and C. F. Selous. Some physiological and physical aspects of the surface tension of urine. *The Journal of Physiology*, 85(2):128–144, October 1935.
- [132] C. R. Pennington, P. E. Ross, and I. A. Bouchier. Serum bile acids in the diagnosis of hepatobiliary disease. *Gut*, 18(11):903, November 1977.
- [133] Peter Back. Identification and quantitative determination of urinary bile acids excreted in cholestasis. 44(2):199–207, March 1973.
- [134] Anjully Taboada Márquez. Sorción de nitrógeno amoniacal de la orina humana., 2015.
- [135] Rita Giovannetti. *The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins*. June 2012.
- [136] Irving M. Klotz and Themis Askounis. Absorption spectra and tautomerism of cyanuric acid, melamine and some related compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 69(4):801–803, April 1947.
- [137] Photoelectric Spectrometry Group England Staff. *U V Atlas of Organic Compounds*. 1967.
- [138] Karl Gaede and Rolf Grüttner. Photometrische bestimmung der umwandlung von kreatin in kreatinin. *Naturwissenschaften*, 39(3):63–64, January 1952.
- [139] Nerea Alejandra Domínguez Barragán. Estudio del efecto de diferentes sales de cobalto sobre la actividad del sistema co/pms/uv, 2007.
- [140] Scott Prahl & Steve Jacques. Omic.

- [141] Alan Fersht. *Structure and mechanism in protein science: a guide to enzyme catalysis and protein folding*. 1998.
- [142] Susan King Strasinger y Marjorie Schaub Di Lorenzo. *Urinalysis and Body Fluids*. F.A. Publisher, 2008.
- [143] Chiara Zerbinati and Luigi Iuliano. Cholesterol and related sterols autoxidation. *Free Radical Biology and Medicine*, 111:151–155, October 2017.
- [144] María Teresa Orta Ledesma de Velásquez, Ignacio Monje-Ramírez, Sharon Velasquez-Orta, Verónica Rodríguez-Muñiz, and Isaura Yáñez-Noguez. Ozone for microalgae biomass harvesting from wastewater. *Ozone: Science & Engineering*, 39(4):264–272, July 2017.
- [145] Annalisa Segat, N. N. Misra, Astrid Fabbro, Federica Buchini, Giovanna Lippe, Patrick J. Cullen, and Nadia Innocente. Effects of ozone processing on chemical, structural and functional properties of whey protein isolate. *Food Research International*, 66:365–372, December 2014.
- [146] Di Huang, Wei Liu, Zhaoliang Wu, Yanli Zhao, Hao Yin, Linlin Ding, Nan Hu, Hongzhen Li, and Huijie Zheng. The separation of catechol and phenol with each other by two-stage batch foam fractionation. *Chemical Engineering Journal*, 308(Supplement C):683–691, January 2017.
- [147] J. E. Dickinson, D. Laskovski, P. Stevenson, and K. P. Galvin. Enhanced foam drainage using parallel inclined channels in a single-stage foam fractionation column. *Chemical Engineering Science*, 65(8):2481–2490, April 2010.
- [148] Sirkku E. Jäntti, Minna Hartonen, Mika Hilvo, Heli Nygren, Tuulia Hyötyläinen, Raimo A. Ketola, and Risto Kostianen. Steroid and steroid glucuronide profiles in urine during pregnancy determined by liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry. 802:56–66, November 2013.
- [149] C. J. Van Oss, D. R. Absolom, A. W. Neumann, and W. Zingg. Determination of the surface tension of proteins i. surface tension of native serum proteins in aqueous media. 670(1):64–73, August 1981.
- [150] A Roda, A F Hofmann, and K J Mysels. The influence of bile salt structure on self-association in aqueous solutions. *Journal of Biological Chemistry*, 258(10):6362–70, 1983.

Capítulo 8

Anexos

8.1. Compuestos presentes en la orina

Tabla 8.1: Componentes de la orina. *l* libre, *t* total. * de una dieta con una ingesta diaria de 3.29 g de sodio, 3.27 g de potasio, 4.93 g de cloruros y 5 g de sal común. Modificado de Diem [76]

| Compuesto | Promedio [<i>mg/d</i>] | Intervalo | PM [<i>g/gmol</i>] |
|----------------------------------|--------------------------|---------------|----------------------|
| Proteínas | | | |
| Totales | 60 | 20 a 100 | |
| Mucoproteínas | 130 | 65.8 a 193.4 | |
| Glucoproteínas | 6 | 1 a 11 | |
| Nitrógeno | | | |
| Total | 15300 | 10260 a 20340 | 14 |
| Amoníaco | 700 | 400 a 1000 | 17 |
| Aminoácidos | 349 | 267 a 431 | |
| Aminoácidos | | | |
| Ácido β -amino-isobutírico | 7.2 | | 103.12 |
| Ácido aspártico t | 113.4 | 16.4 a 210.4 | 133.1 |
| Ácido aspártico l | 77.6 | 0 a 155.2 | |
| Ácido glutámico t | 249.9 | 15.1 a 484.7 | 147.13 |
| Ácido glutámico l | 209.5 | 55.9 a 363 | |
| Alanina | 29.8 | | 89.09 |
| Arginina t | 36.9 | 17 a 56.8 | 174.2 |
| Arginina l | 24 | 0.4 a 47.6 | |
| Cistina l | 87.7 | 37.7 a 137.7 | 240.29 |
| Fenilalanina t | 27.4 | 10.9 a 43.9 | 165.19 |
| Fenilalanina l | 14.9 | 3.7 a 26.1 | |
| Glicina t | 405 | 139.4 a 670.6 | 75.07 |
| Glicina l | 226.6 | 131.2 a 320.8 | |
| Glutamina | 0.032 | 35.42 | 146.14 |



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Tabla 8.1 – Continuación

| Compuesto | Promedio [<i>mg/d</i>] | Intervalo | PM [<i>g/gmol</i>] |
|----------------------------------|--------------------------|--------------|----------------------|
| Hidroxiprolina t | 23.1 | | 131.13 |
| Hidroxiprolina l | 0.6 | | |
| Histidina t | 227 | 57 a 498.8 | 155.16 |
| Histidina l | 233.5 | 38.1 a 428.8 | |
| Isoleucina t | 11.7 | 4.3 a 19.1 | 131.17 |
| Isoleucina l | 7.3 | 1.9 a 12.6 | |
| Leucina t | 27.3 | 10.7 a 43.9 | 131.17 |
| Leucina l | 19.1 | 4.4 a 33.8 | |
| Lisina t | 97.2 | 29 a 165.4 | 146.19 |
| Lisina l | 57.4 | 6.6 a 108.2 | |
| Metionina t | 5.6 | 1.7 a 9.4 | 149.21 |
| Metionina l | 3.7 | 0.6 a 6.7 | |
| Prolina t | 49.5 | 20.3 a 78.7 | 115.13 |
| Prolina l | 33.2 | 6.2 a 60.2 | |
| Serina t | 69.6 | 27.2 a 112 | 105.69 |
| Serina l | 29.2 | 16.8 a 41.6 | |
| Taurina | 156 | | 125.14 |
| Tirosina t | 45.8 | 18.7 a 72.9 | 181.21 |
| Tirosina l | 37.7 | 18.7 a 56.6 | |
| Treonina t | 75.8 | 26.8 a 124.8 | 119.12 |
| Treonina l | 52.3 | 10.3 a 94.3 | |
| Triptófano t | 20.6 | 8.4 a 32.7 | 204.23 |
| Triptófano l | 18.4 | 4.8 a 31.7 | |
| Valina t | 28.8 | 12.8 a 44.7 | 117.15 |
| Valina l | 19 | 5.5 a 32.5 | |
| Bases orgánicas | | | |
| Ácido hipúrico | 700 | 100 a 1000 | 179.17 |
| Ácido úrico | 528 | 80 a 976 | 168.11 |
| Alantoína | 30.3 | 27.5 a 33 | 158.12 |
| Bases purínicas (no ácido úrico) | 35 | 10 a 60 | |
| Cinurenina | 1.7 | 1.1 a 2.3 | 208.22 |
| Colina | 7.3 | 5.6 a 9 | 104.17 |
| Creatina | 115 | 0 a 230 | 131.13 |
| Creatinina | 1627 | 35 a 3219 | 113.12 |
| Etanolamina | 3.5 | | 61.08 |
| Glucosamina | 30 | | 179.17 |
| Guanidina | 15 | 10 a 20 | 59.07 |
| Imidazoles | 375 | 150 a 600 | 68.07 |
| Indicán | 7.5 | 5 a 10 | 295.29 |

Tabla 8.1 – Continuación

| Compuesto | Promedio [<i>mg/d</i>] | Intervalo | PM [<i>g/gmol</i>] |
|--|--------------------------|---------------|----------------------|
| Urea | 27500 | 20000 a 35000 | 60.06 |
| Pigmentos | | | |
| Hemoglobina | 0 | 0 | |
| Porfirinas | | | |
| Ácido δ -aminolevúlico | 3.2 | 0.1 a 6.3 | 131.13 |
| Porfobilinógeno | 1.1 | 0 a 2.2 | 226.23 |
| Coproporfirina | 0.1 | 0 a 0.2 | 654.71 |
| Uroporfirina | 82.5 | 0 a 165 | 830.75 |
| Urobilinógeno | 2 | 0 a 4 | 592.73 |
| Bilirrubina | 5 | | 584.67 |
| Hidratos de carbono y sustancias afines | | | |
| Ácido glucurónico | 5.7 | 3.29 a 8.08 | 194.14 |
| Aminosacáridos | 84 | 60 a 108 | |
| Glucosa | 74 | 16 a 132 | 180.06 |
| Inositol | 66 | 38.5 a 93.5 | 180.16 |
| Pentosas | 4.4 | | 150.13 |
| Sacáridos | 1000 | 500 a 1500 | 342.3 |
| Lípidos | | | |
| Ácidos grasos libres | 29 | 8 a 50 | |
| Colesterol | 0.88 | 0.22 a 1.54 | 386.65 |
| Metabolitos intermedios | | | |
| Ácido cítrico | 678 | 128 a 1228 | 192.13 |
| Ácido homogentísico | 0 | | 168.15 |
| Ácido láctico | 350 | 100 a 600 | 90.08 |
| Ácido oxálico | 30 | 20 a 40 | 90.03 |
| Ácido pirúvico | 100 | | 88.06 |
| Ácido succínico | 6.7 | 2.5 a 10.8 | 118.09 |
| Cuerpos cetónicos | 19.4 | 14.5 a 23.5 | 58.08 |
| Fenoles | 448 | 260 a 636 | 94.11 |
| Enzimas | | | |
| Amilasa | 3095 | 1047 a 5143 | 55400 |
| Uropepsina | 417 | 98 a 835 | 181.19 |
| Componentes inorgánicos | | | |
| Cloruros* | 7368 | | 35.45 |
| Fósforo | 1100 | | 30.97 |
| Azufre como SO_3 | | | |
| Total | 2700 | 2000 a 3400 | 80.08 |
| Inorgánico | 2200 | 1700 a 2700 | |
| Orgánico | 300 | 200 a 400 | |

Tabla 8.1 – Continuación

| Compuesto | Promedio [mg/d] | Intervalo | PM [$g/gmol$] |
|-------------------------|---------------------|---------------|-----------------|
| Ácidos alquilsulfúricos | 225 | 150 a 300 | |
| Calcio | 253 | 141.1 a 364.9 | 40.08 |
| Magnesio | 24.31 | 32.5 a 307 | 24.31 |
| Potasio* | 2740 | | 39.1 |
| Sodio* | 46615 | | 22.99 |
| Aluminio | 0.085 | 0.015 a 0.156 | 26.98 |
| Plata | 0 | | 107.87 |
| Bromo | 6.4 | 3.3 a 9.4 | 79.9 |
| Estaño | 0.017 | 0 a 0.034 | 118.71 |
| Hierro | 0.045 | | 55.84 |
| Yodo | 0.251 | 0.018 a 0.483 | 126.9 |
| Cobre | 0.033 | | 63.55 |
| Manganeso | 0.01 | | 54.94 |
| Níquel | 0.11 | | 58.69 |
| Plomo | 0.03 | 0 a 60.5 | 207.2 |
| Zinc | 0.457 | | 65.39 |

Otros compuestos

En la orina también se encuentran, además de los citados anteriormente, vitaminas y hormonas. Dentro de las vitaminas presentes en la orina se encuentra:

1. Vitamina A: sólo en casos de neumonía.
2. Vitamina B₁: se encuentra presente en la orina pero se desconoce la cantidad.
3. Vitamina B₂ (riboflavina): se elimina en forma de uroflavina en un promedio de 0.678 mg.
4. Vitamina B₆: se excreta en forma de piridoxal (0.2 a 0.3 mg/d) y ácido piridóxico (3 a 4 mg/d).
5. Ácido nicotínico: se excretan de 9.5 a 44 mg/d como nicotinamida o como 1-metil-2-piridon-5-carboxilamida. Los niveles de esta aumentan en el embarazo.
6. Biotina: se eliminan de 0.33 a 0.75 µg/d se encuentran en la orina.
7. Ácido pantoténico: se excretan de 1.46 a 6.79 mg/d.
8. Ácido fólico: son excretados 3.8 a 23.8 µg al día.
9. Ácido paraminobenzóico: se excretan de 2 a 3 µg/d kg_{corporal}.
10. Vitamina B₁₂: se excreta 0.131 µg/d.
11. Vitamina C: se eliminan 26.7 mg/d en verano y 31.4 en invierno.
12. Mioinositol: se eliminan de 22 a 30 mg/d L y su eliminación aumenta durante la diabetes.
13. Ácido α-lipoico: se elimina por vías urinarias el 85 a 90% de lo que se ingiere.

Las hormonas que se suelen encontrarse en la orina son:

1. Noradrenalina: 25 a 50 $\mu g/d$.
2. Adrenalina: 4 a 8 $\mu g/d$.
3. Derivados del pregnano.
4. Derivados del alopregnano.
5. Derivados del androstano (los cuales tienen actividad androgénica).
6. Corticoadrenales: se eliminan en su estado libre o conjugado como sulfatos o β -glucuronatos. El 87% del cortisol de una infusión intravenosa se elimina conjugado por la orina, el 4% libre y el 1% inalterado. La excreción de algunos metabolitos derivados de estas hormonas se ve alterada por padecimientos fisiológicos y patológicos. Dentro de este tipo de hormonas se encuentran:
 - a) Cortisol.
 - b) Cortisona.
 - c) Corticosterona.
 - d) Tetrahidrocortisona.
 - e) Tetrahidrocortisol.
 - f) Alotetrahidrocortisol.
 - g) Pregnantriol.
7. Aldosterona: se elimina libre y conjugado (sulfatado o β -glucuronada). Su eliminación es inversamente proporcional a la de sodio y directamente proporcional a la de potasio.
8. Estrogenos: poseen una vida media de 2 a 4 min en el organismo y se eliminan casi enteramente en sus formas conjugadas (sulfatos y glucuronidos). Su excreta está muy relacionada con el ciclo menstrual, embarazo y menopausia. Principalmente se encuentran como estradiol, estriol y estrona.
9. Andrógenos: en la orina se encuentran principalmente como 17-cetosteroides. De la testosterona se elimina en bajas proporciones principalmente como su metabolito androsterona. Los niveles de eliminación dependen de la edad.
10. 17-cetosteroides: son derivados del androstano y según su isómero es la cantidad en la que se eliminan (6.4 a 15.8 mg/d para el α y de 0 a 10 para el β).
11. Progesterona: se elimina como los glucuronatos pregnan-3 α , 20 α -diol y alopregnan-3 α -20 α -diol. Los niveles de su eliminación dependen del sexo (0.38 a 1.42 mg/d para hombres y 0.28 a 1.50 mg/d para la mujer).

8.2. Actividad superficial de diferentes compuestos de la orina

Las figuras 6.1 a 6.10 presentan el comportamiento superficial de algunos compuestos que se encuentran normalmente en la orina. Se presentan los que se encontraron con la metodología descrita a continuación. En diferentes bases de datos sobre investigaciones científicas en páginas electrónicas se buscó cada compuesto de la tabla 8.1. Las páginas de búsqueda fueron ScienceDirect, Scopus[®] y Web of ScienceTM con los criterios de búsqueda “compuesto” y “tensión superficial”, ambos en inglés, en publicaciones y libros desde la fecha más antigua del buscador hasta 2018. En el caso de ScienceDirect los campos en los que se buscó fueron “resumen, título y palabras clave” al igual que en Scopus[®]. Para Web of ScienceTM los campos de búsqueda fue “tema”. También se incluyeron Google scholar y el buscador de las publicaciones de la American Chemical Society, pero en el primero los resultados búsqueda no se reducían a menos de mil por compuesto y en el segundo la búsqueda no generaba resultados. Para refinar la búsqueda en ScienceDirect se acotó a que los resultados de búsqueda hayan sido publicados en las revistas de Journal of Colloid and Interface Science, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces y Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. En el caso de Scopus[®] y Web of ScienceTM los criterios adicionales para reducir el número de resultados fueron que el producto de búsqueda quedara dentro de las categorías química, ingeniería química e ingeniería para el primero; fisicoquímica, ingeniería química, termodinámica y química aplicada para el segundo.

8.3. Medición de tensión superficial

La medición de la tensión superficial se efectuó con el método del anillo de Dünoy con el tensiometro ST-PLUS Semi-automatic Surface y una balanza analítica OHAUS[®] PioneerTM, los cuales tenían asociados anillos de diámetro de 0.9425 y 0.5000 *cm*, respectivamente. La técnica consiste en dejar una muestra en una celda con baño de temperatura (en el estudio los baños empleados fueron HAAKE modelo K20 y PolyScience, respectivamente) colocada en un elevador mecánico. Posteriormente se coloca el anillo en el tensiómetro, se realiza la tara, y se introduce el anillo a la muestra. Al descender la celda, con el elevador, el tensiómetro registra un aumento en la masa debido al líquido que el anillo levanta. Conforme se continúa en el descenso de la celda el tensiómetro registra una masa máxima, la cual se registra como la masa asociada a la tensión superficial de la muestra al tiempo en que se empieza la medición. La ecuación que relaciona la masa registrada y la tensión superficial es la ecuación (8.1).

$$\sigma = \frac{mg}{4\pi R} f \quad (8.1)$$

Donde σ es la tensión superficial, m es la masa reportada por el tensiometro, g es la aceleración de la gravedad que para Ciudad Universitaria (ubicación del laboratorio donde se realizó el estudio) es 977.9416 *cm/s*², R es el radio del anillo empleado en la medición y f es un factor de corrección debido a la curvatura que se crea al levantar el anillo. En el estudio se emplearon dos anillos de tamaños diferentes. El anillo de diámetro mayor tenía un radio de 0.9425 *cm* y grosor de cable de 0.0176 *cm*. El otro anillo tenía un radio de 0.5000 *cm* y grosor de cable 0.0146. Para el primer anillo el factor de corrección empleado fue el calculado con ecuación de Zuidema-Waters (8.2). Donde a , b y c son constantes de la ecuación y se presentan en las ecuaciones (8.3) a (8.5), r es el grosor del cable con el que esta hecho el anillo y $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre las fases en contacto en el anillo. Para el anillo de menores dimensiones el factor de corrección se expresa en la ecuación (8.6), donde V es el volumen asociado a la masa de líquido levantado por el anillo y la registrada en el tensiometro.

$$f = a + \sqrt{\frac{4b}{\pi^2} \frac{1}{R^2} \frac{mg}{4\pi R} \frac{1}{\Delta\rho}} + c \quad (8.2)$$

$$a = 0.725 \quad (8.3)$$

$$b = 0.0009075 \quad (8.4)$$

$$c = 0.04534 - 1.679 \left(\frac{r}{R} \right) \quad (8.5)$$

$$f = -0.2645 \frac{R^3}{V} + 1.1419 \quad (8.6)$$

8.4. Cambio de fracción mol a fracción masa

En todas las relaciones termodinámicas empleadas en este estudio son necesarias fracciones moles de solutos. En el caso de la ecuación de adsorción de Gibbs estas deben ser de solutos con actividad superficial ya que aquellos que no posean dicha actividad no cambian la tensión

superficial. Sin embargo, debido a la complejidad del sistema se vuelve difícil realizar los cálculos para cada componente con actividad superficial por lo que se opta por agruparlos todos en un pseudo-componente. Además ya que la diversidad de componentes es alta obtener un peso molecular promedio se vuelve una tarea imposible más aún considerando que la orina varía de muestra en muestra. Por tanto además de trabajar con un pseudo-componente es necesario emplear la fracción masa. Para mantener la coherencia con la termodinámica empleando la fracción masa se dedica esta sección. Partiendo de la fracción mol de los componentes con actividad superficial x_{s_a} expresada en (8.7) donde n_{s_a} son los moles del pseudo-componente, n_{s_s} los moles de componentes sin actividad superficial y n_a los moles de agua.

$$x_{s_a} = \frac{n_{s_a}}{n_{s_a} + n_{s_s} + n_a} \quad (8.7)$$

Considerando la suma del pseudo-componente y los solutos sin actividad superficial como n_s se obtiene la ecuación (8.8)

$$x_{s_a} = \frac{n_{s_a}}{n_s + n_a} \quad (8.8)$$

Estableciendo n_T como los moles de todas las especies, x_s como la fracción mol de solutos y x_a como la fracción mol de agua la ecuación anterior termina expresada en la ecuación (8.9)

$$x_{s_a} = \frac{n_{s_a}}{n_T x_s + n_T x_a} \quad (8.9)$$

Dado que en este estudio $x_s \rightarrow 0$ y $x_a \rightarrow 1$ se puede reescribir (8.9) en (8.10)

$$x_{s_a} = \frac{n_{s_a}}{n_T^*} \quad (8.10)$$

Donde n_T^* es los moles de agua considerados como los moles totales. Reemplazando el número de moles por las masas y empleando una masa molecular promedio de componentes con actividad superficial M_{s_a} se obtiene (8.11) donde M_a es la masa molecular del agua.

$$x_{s_a} = \frac{m_{s_a} M_a}{m_T^* M_{s_a}} \quad (8.11)$$

Dado que el cociente m_{s_a}/m_T^* es la fracción masa de compuestos con actividad superficial se puede reescribir la fracción mol como.

$$x_{s_a} = w_{s_a} \frac{M_a}{M_{s_a}} \quad (8.12)$$

Debido a que tampoco se tiene la fracción masa del pseudo-componente es necesario dejar esto en terminos de la fracción masa de sólidos totales w_s , se la relación entre el pseudo-componente y estos f_s de forma que $w_{s_a} = f_s w_s$ la fracción mol queda como.

$$x_{s_a} = f_s w_s \frac{M_a}{M_{s_a}} \quad (8.13)$$

Ya que la relación termodinámica que permite la explicación del comportamiento en superficie esta descrita en función de cambios del logaritmo natural de la fracción mol, se evalúa el cambio del logaritmo natural de la expresión (8.13).

$$d \ln x_{s_a} = d \ln w_s + d \ln f_s + d \ln \frac{M_a}{M_{s_a}} \quad (8.14)$$

Donde los últimos dos términos de expresión (8.14) son constantes, suponiendo f_s constante. Por tanto se puede emplear el análisis de la ecuación de adsorción de Gibbs empleando la fracción masa de sólidos totales ya que $d \ln x_{s_a} = d \ln w_s$.

8.5. Relaciones entre aspectos fisiológicos y físicos con la tensión superficial urinaria

Perryman y Selous [131] comentan que los trabajos previos a 1935 trataban de “*encontrar aplicaciones de diagnóstico antes de que se estudien las variaciones fisiológicas y los aspectos físicos*”. En su trabajo analizaron las técnicas de anillo de Du Nouy, estalagmómetro, tubo capilar y presión máxima de burbuja. De los métodos, mencionan que el del anillo presenta dificultades mecánicas, mientras que el estalagmómetro tiene tiempos de medición muy grandes al igual que el tubo capilar, y que por siguiente optaron por el método de presión máxima de burbuja. Respecto a su calibración mencionan que la tensión superficial del agua es de $73.0 \pm 0.3 \text{ mN/m}$ a 20°C . Para todos sus experimentos el tiempo necesario para llegar al equilibrio fue de máximo 30 min.

Con un equipo ensamblado para esta investigación, descrito en [131], se realizaron mediciones de tensión superficial respecto al tiempo de la orina pura analizando a) el efecto de la dilución con agua destilada, b) el efecto de la temperatura, c) los cambios a través del día y d) los cambios a través de un mes. Como información adicional miden la tensión superficial de la orina de 250 pacientes con diferentes enfermedades.

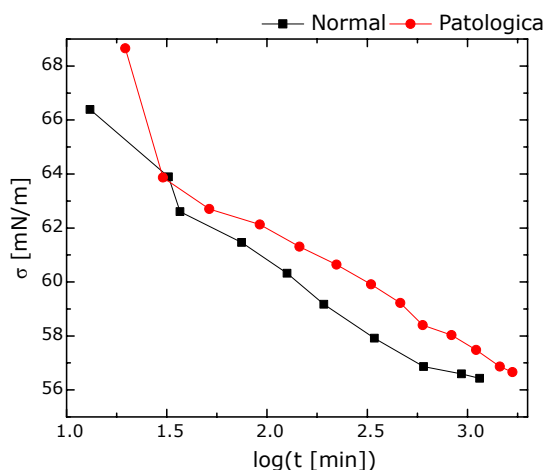


Figura 8.1: Tensión superficial dinámica de orina normal y patológica. Modificado de Perryman y Selous [131].

La figura 8.1 muestra el comportamiento dinámico de la tensión superficial en condiciones normales y con proteínas detectadas en la orina (patológica), muestran que el comportamiento es igual y con una relación lineal respecto al logaritmo del tiempo. Mencionan que el comportamiento lineal no se da en todos los casos y que algunas muestras que analizaron (sin reportarlas en el artículo) tienen un comportamiento que se puede describir con dos líneas rectas en una gráfica de

tensión superficial respecto al logaritmo del tiempo. Mencionan que al agitar la muestra el valor de la tensión superficial regresa a su valor inicial.

Sobre el efecto de la temperatura y su comportamiento dinámico describen que entre las temperaturas de 33 a 35°C no se obtienen relaciones de la tensión con el tiempo ya que llega muy rápido a valores de equilibrio. Entre las temperaturas de 35 a 54°C se ve un cambio respecto al tiempo como los anteriores casos. A 54°C el cambio respecto al tiempo es mucho más rápido, probablemente debido a la coagulación de material coloidal emitiendo material con actividad superficial. Hacen mención de que a esta temperatura soluciones coloidales de algunas proteínas coagulan.

Tabla 8.2: Tensión superficial en función de diferentes porcentajes volumen-volumen %v/v. Tiempo en segundos. Modificado de Perryman y Selous [131].

| %v/v | $\sigma = \sigma(\log(t))$ | t_{eq} |
|------|--------------------------------|----------|
| 1 | $\sigma = cte$ | — |
| 5 | $\sigma = cte$ | — |
| 10 | $\sigma = -0.00273t + 70$ | 100 |
| 20 | $\sigma = -8.06\log(t) + 86.9$ | 1100 |
| 40 | $\sigma = -6.14\log(t) + 76.5$ | 1100 |
| 80 | $\sigma = -4.37\log(t) + 69$ | 1100 |
| 100 | $\sigma = -5.7\log(t) + 70$ | 1400 |

Respecto a las variaciones de tensión superficial a diferentes valores de diluciones con agua destilada, los resultados se muestran en la tabla 8.2. Explican que el comportamiento que se observa con una fracción volumétrica mayor a 10% se puede deber a moléculas de gran peso molecular con una actividad capilar muy alta. Para confrontar esta hipótesis midieron la tensión superficial de sustancias que posiblemente se encuentren en la orina, fenol, ácido gálico, glucosa, alcohol caprílico, dimetilaminobenceno, gelatina, peptona y taurocolato de sodio. Encontrar que las sustancias con el mayor peso molecular generan cambio de la tensión superficial con el tiempo.

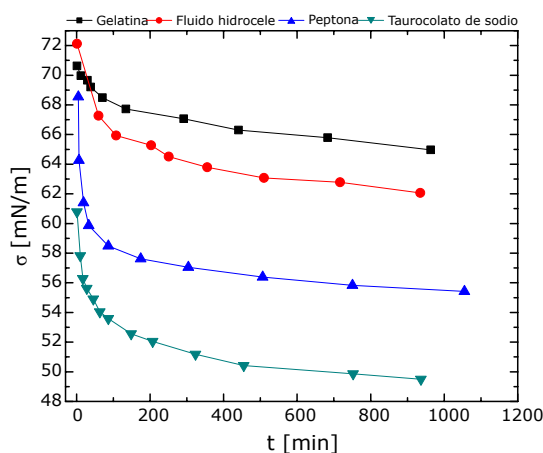


Figura 8.2: Tensión superficial dinámica de compuestos de alto peso molecular en la orina. Modificado de Perryman y Selous [131].

Las variaciones diarias y mensuales de la tensión superficial urinaria se presentan en las figuras 8.3 y 8.4. Se observa, en la figura 8.3 a), que a lo largo del día existe una variación de la tensión superficial urinaria. Esta variación se puede deber a la ingesta de alimentos y bebidas por lo que

Tabla 8.3: Régimen alimentario de los voluntarios para las variaciones en la tensión superficial urinaria diaria.

| |
|------------------|
| Desayuno y té. |
| Vaso de leche. |
| Comida y bebida. |
| Té. |
| Vaso de leche. |

sometieron a los voluntarios a regímenes alimentarios como se describen en la tabla 8.3 y los modificaron en los 3 días subsiguientes. Las modificaciones hechas fueron: en el segundo día la ingesta de líquido se retraso hasta las 8 a.m., en el tercer día la ingesta de alimento se retraso hasta las 8 a.m. y en el cuarto día tanto la ingesta de alimento como de líquido se retraso hasta las 8 a.m. Con estas modificaciones no se observa cambio en la tensión superficial urinaria diaria en los hombres (figura 8.3 b)). Si se aprecia modificación en el caso de la orina femenina ya que se observa una disminución en la tensión superficial al retrasar el ingesta de líquidos. Respecto a los cambios en la tensión superficial urinaria mensual se observa una disminución notable en la tensión superficial urinaria femenina que de acuerdo con Perryman y Selous corresponde con la ovulación.

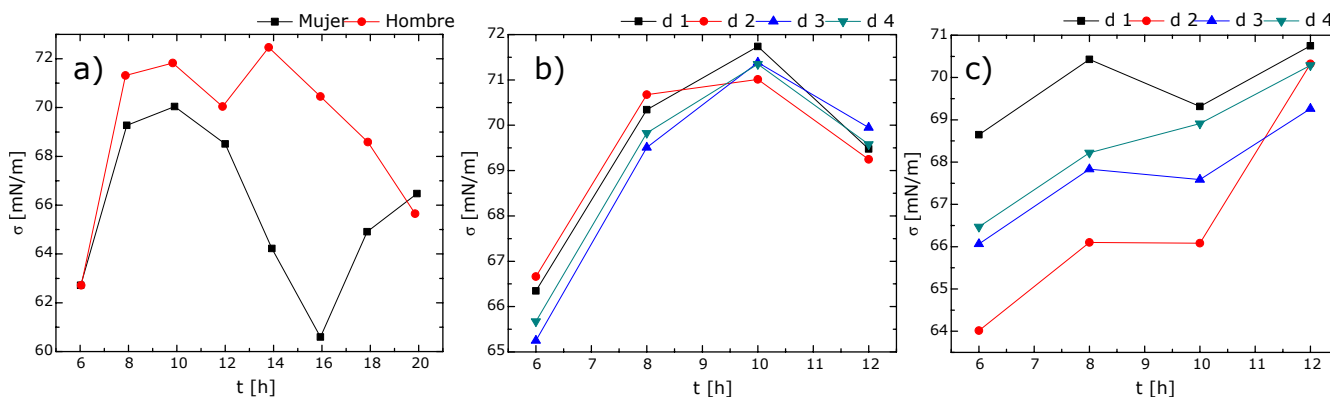


Figura 8.3: Variación diaria de la tensión superficial de la orina. a) tensión superficial en función de la hora en 1 día. b) y c) tensión superficial en un día para hombre y mujer respectivamente. Modificado de Perryman y Selous [131].

8.6. Relación entre la concentración de sales biliares y la tensión superficial urinaria

Mills *et al.* [115] reportaron una relación entre la tensión superficial y la concentración de sales biliares, detectadas mediante radioinmunoensayos (RIA) y espectrofluorimetría (FS), con una área superficial de 79 \AA por molécula. Durante sus mediciones compararon las técnicas del anillo de DuNouy y la placa de Wilhelmy para observar el efecto de añejamiento de las disoluciones. Este efecto se encuentra en disoluciones de varios componentes reduciendo, hasta un valor de equilibrio, la tensión superficial. A muestras de nueve voluntarios se extrajeron solutos anfifílicos

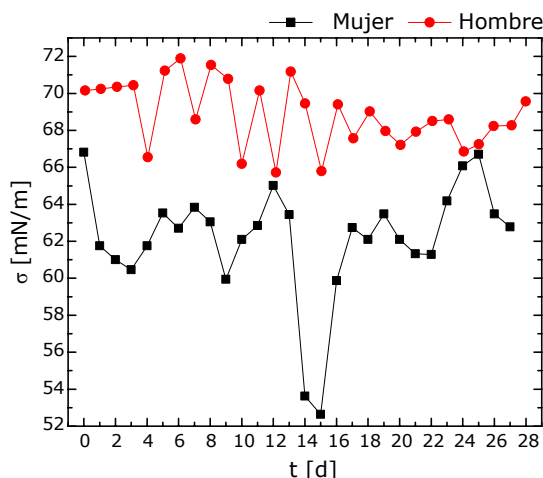


Figura 8.4: Variación mensual de la tensión superficial de la orina. Modificado de Perryman y Selous [131].

e hidrofóbicos usando cartuchos Sep-Pak C₁₈; los extractos solubles en metanol eran evaporados completamente y disueltos hasta una concentración de 0.1 mol/L del mismo volumen de la muestra con amortiguadores de fosfato a $pH = 7$. Respecto al análisis de las sales biliares, se midió la tensión superficial de 4 muestras frescas y posteriormente se cuantificó la cantidad de sales conjugadas de ácido cólico y desoxicólico mediante RIA (cf. figura 8.5). Otras 30 muestras fueron medidas mediante FS. Finalmente se midió la tensión superficial a diferentes concentraciones orina-agua de la muestra de una voluntaria en el tercer trimestre de embarazo y de una disolución de esteroides extraídos con la misma técnica de las sales biliares de la misma muestra.

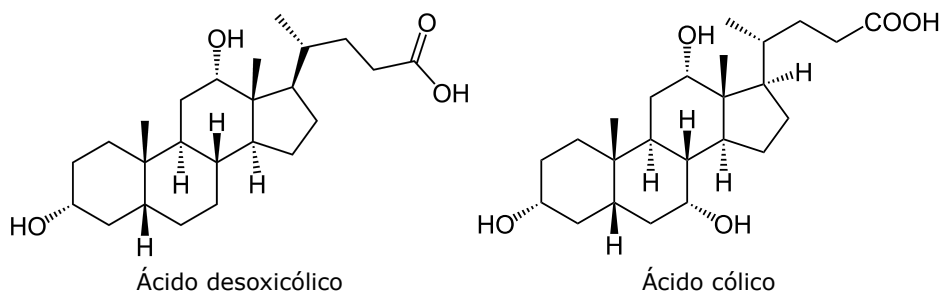


Figura 8.5: Ácidos biliares estudiados por Mills *et al.*.

En la figura 8.6 a) presentan la relación entre las mediciones con el anillo de Du Nouy y la placa de Wilhelmy. Respecto al añejamiento de la muestra reportan que existe un cambio de $\pm 0.5 \text{ mN/m}$ si la muestra es almacenada a 20°C durante las primeras 24 h después de su recolección. El error se incrementa si las mediciones se hacen con una muestra almacenada a 4°C durante las primeras 24 h o si se mide después de las primeras 24 h almacenada a 4 o 20°C . En la figura 8.6 b) se muestran el comportamiento de la tensión superficial respecto a diluciones de orina con agua destilada. Al extraer los solutos anfifílicos e hidrofóbicos y reconstituirlos en un dilución de amortiguador, en promedio, se obtuvo una tensión superficial de $58.8 \pm 2.5 \text{ mN/m}$ para las muestras de orina y de 58.8 ± 2.5 para la dilución reconstituida. El efecto de la concentración de sales biliares sobre la tensión superficial se muestra en las figura 8.7 a) y b). En la figura 8.7 c) se muestra la actividad superficial de los esteroides secretados en el tercer trimestre de gestación respecto a la muestra normal de orina. Se aprecia que la dilución de esteroides disminuye a menores concentraciones la

Tabla 8.4: Tensión superficial de componentes usuales de la orina a su concentración máxima. Modificado de Mills *et al.* [115].

| Solutos | Concentración [M] | σ [mN/M] |
|--------------------------------------|-------------------|-----------------|
| <i>NaCl</i> | 0.1 | 73.1 |
| <i>KCl</i> | 0.05 | 73.3 |
| <i>NaHCO₃</i> | 0.5 | 73.1 |
| <i>NH₄HCO₃</i> | 0.02 | 72.7 |
| <i>MgCl₂</i> | 0.01 | 73.1 |
| <i>Ca(OH)₂</i> | 0.01 | 71.1 |
| <i>Urea</i> | 0.33 | 71 |
| <i>Creatinina</i> | 0.2 | 72.7 |
| <i>Creatina</i> | 0.1 | 73.3 |

tensión superficial mostrando su actividad superficial, algunos de estos esteroides se muestran en la figura 8.8.

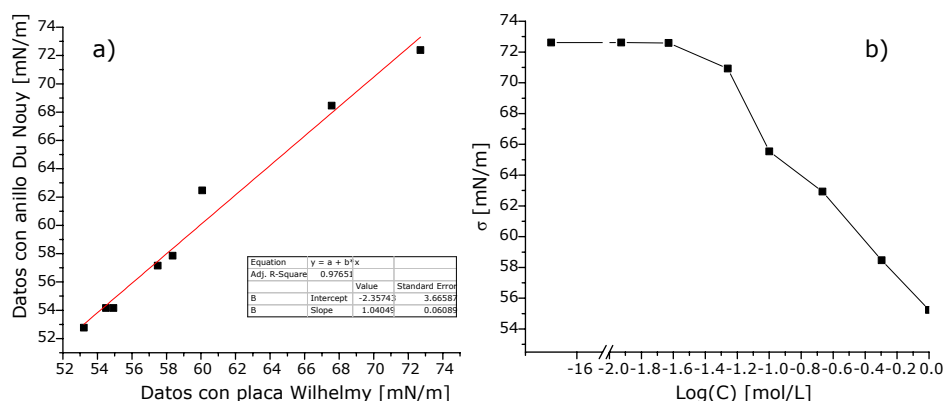


Figura 8.6: a) Comparación entre las técnicas de medición de tensión superficial. b) Tensión superficial de diluciones de orina. Modificado de Mills *et al.* [115].

Mills *et al.* concluyen con que los métodos de la placa de Wilhelmy y el anillo de Du Nouy dan resultados precisos. También mencionan que a temperatura constante, en un intervalo de 6 a 9 de pH , con una superficie sin burbujas y permitiendo un reposo de 10 min se pueden lograr mediciones reproducibles. Usualmente la orina saludable no contiene proteína y glucosa, sin embargo la adición de 1 a 10 g/L de albumina aumenta el tiempo de añejamiento. Absolom *et al.* [149] reportó que la albumina de suero humano tiene una tensión de 70.3 mN/m en condiciones normales, al concentrarlas de 3.5 a 55 g/L la tensión disminuye a 50 mN/m de lo que deducen una reconfiguración más hidrofóbica. Por lo tanto Mill *et al.* proponen que la actividad superficial que se observa en la orina al añadir la albumina responde a una competencia entre sales biliares y albumina. Ya que la albumina se encuentra presente en la interfase con aire, esta disminuye los espacios donde se adsorban las sales biliares hasta un punto donde estas desalojan a la albumina. Reportan también que una diferencia de 6 mN/m en el valor promedio de dos individuos diferentes se debe a un relación 2:1 en concentración de material con actividad superficial. Otras observaciones que reportan es la disminución de la tensión superficial después de comer. Esta disminución la relacionan con las observaciones vistas por Pennington *et al.* [132] y Back [133] donde mencionan

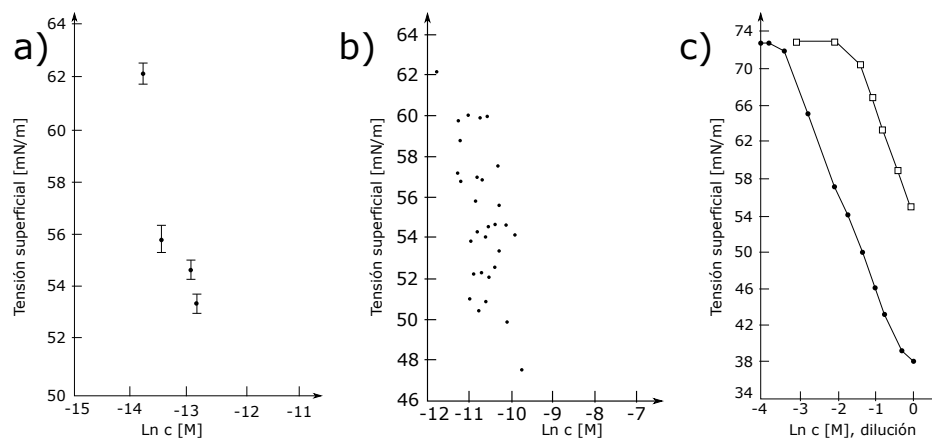


Figura 8.7: a) y b) comparación entre las técnicas de cuantificación de sales biliares RIA y FS respectivamente. c) Tensión superficial de la orina de una voluntaria en el tercer trimestre de gestación (\square muestra de orina y \bullet muestra reconstituida de esteroides). Modificado de Mills *et al.* [115].

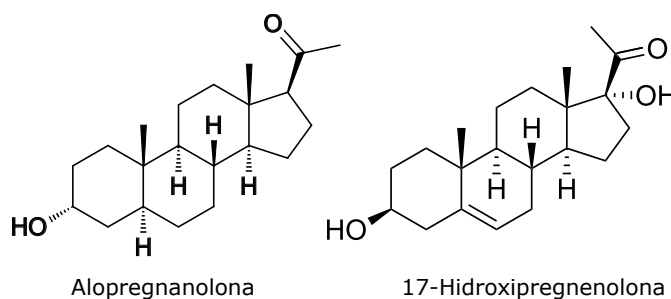


Figura 8.8: Algunas hormonas presentes durante las últimas partes del embarazo. Modificado de Jäntti *et al.* [148].

que los ácidos biliares en suero aumentan después de ingerir alimentos y que la excreción diaria de ácidos biliares en la orina se correlaciona con el grado de colestasis en pacientes con enfermedad en el hígado. Por lo tanto Mills *et al.* concluyen que los cambios en la tensión superficial de la orina fisiológica se deben a los esteroides y probablemente a los conjugados, las sales biliares. Estas conclusiones las soportan en los resultados de Roda *et al.* [150]. Por lo tanto la medición de 24 h reflejan la actividad endocrina y probablemente los cambios en actividad superficial de la sangre que están relacionados con la patogénesis de los ateromas.

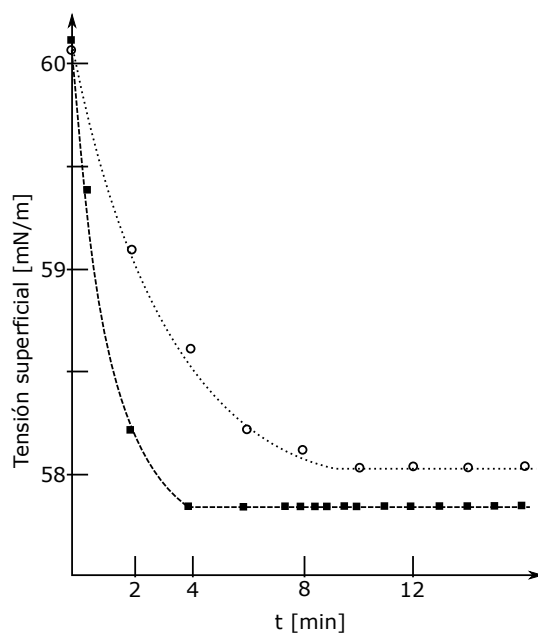


Figura 8.9: Comportamiento de la tensión superficial en el tiempo (\circ datos con el método del anillo, \blacksquare datos con la placa). Modificado de Mills *et al.* [115].

8.7. Datos experimentales

Tabla 8.5: Resultados del tercer análisis, efecto del gasto de gas sobre la rectificación de la orina fresca, respecto a tensión superficial, turbidez, densidad y volumen recuperado de cada líquido. Se presenta la desviación estándar.

| Líquido | Q [LPM] | σ | | Turbidez | | ρ | | V | |
|---------------|--------------|----------|--------------|----------|-------------|----------------------|----------------------------|-------|------------|
| | | [mN/m] | \pm [mN/m] | [NTU] | \pm [NTU] | [g/cm ³] | \pm [g/cm ³] | [mL] | \pm [mL] |
| Muestra | 0.8 | 54.5700 | \pm 0.2090 | 2.49 | \pm 0.57 | 1.00425 | \pm 0.00136 | 99.58 | \pm 0.44 |
| | 2 | 54.5216 | \pm 0.1531 | 3.09 | \pm 1.10 | 1.00533 | \pm 0.00268 | 99.64 | \pm 0.47 |
| | 3.2 | 57.0778 | \pm 0.1927 | 1.81 | \pm 0.72 | 1.00317 | \pm 0.00342 | 99.47 | \pm 1.00 |
| Rectificado | 0.8 | 49.9575 | \pm 0.2574 | 4.09 | \pm 0.51 | 1.00454 | \pm 0.00114 | 49.01 | \pm 2.84 |
| | 2 | 48.7067 | \pm 0.1452 | 5.65 | \pm 3.00 | 1.00553 | \pm 0.00286 | 62.77 | \pm 6.45 |
| | 3.2 | 49.5454 | \pm 0.2695 | 2.92 | \pm 1.04 | 1.00347 | \pm 0.00363 | 59.61 | \pm 9.87 |
| Residuo | 0.8 | 62.9181 | \pm 0.6220 | 0.57 | \pm 0.17 | 1.00415 | \pm 0.00100 | 50.57 | \pm 2.87 |
| | 2 | 64.2631 | \pm 0.5845 | 0.57 | \pm 0.46 | 1.00588 | \pm 0.00315 | 36.87 | \pm 6.34 |
| | 3.2 | 61.9258 | \pm 0.7590 | 0.71 | \pm 0.03 | 1.00416 | \pm 0.00408 | 39.85 | \pm 9.08 |
| Reconstituido | 0.8 | 52.3345 | \pm 0.4004 | 7.76 | \pm 7.60 | 1.00448 | \pm 0.00110 | | |
| | 2 | 51.1978 | \pm 0.1910 | 4.21 | \pm 1.86 | 1.00573 | \pm 0.00293 | | |
| | 3.2 | 52.0510 | \pm 0.2122 | 5.58 | \pm 1.01 | 1.00374 | \pm 0.00376 | | |

Tabla 8.6: Resultados del cuarto análisis, efecto del gas (nitrógeno) sobre la rectificación de la orina fresca, respecto a densidad, tensión superficial, absorbancia, ortofosfatos, pH, fracción masa de sólidos, leucocitos, urobilinógeno, proteínas, cuerpos cetónicos, bilirrubina y volumen recuperado de cada líquido. Se presenta la desviación estándar de tres mediciones.

| Parámetro | Unidades | Muestra | | Residuo | | Rectificado | |
|---------------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|-------------|---------------|
| ρ | $[g/cm^3]$ | 1.02046 | \pm 0.00097 | 1.02268 | \pm 0.00197 | 1.02099 | \pm 0.00136 |
| σ | $[mN/m]$ | 49.4985 | \pm 2.3954 | 50.4379 | \pm 8.9581 | 34.5487 | \pm 1.3377 |
| Abs | a 296 nm | 4.387 | \pm 0.099 | 4.404 | \pm 0.052 | 4.627 | \pm 0.081 |
| PO_4^- | $[mg/L]$ | 6700 | \pm 1838 | 3600 | \pm 0 | 5000 | \pm 2546 |
| pH | | 6 | \pm 0 | 7 | \pm 1 | 6 | \pm 0 |
| $w_{sólidos}$ | $[g/g]$ | 0.05697 | \pm 0.01883 | 0.05481 | \pm 0.01190 | 0.06421 | \pm |
| Leucocitos | $[Leu/\mu L]$ | ND | \pm ND | 8 | \pm 11 | 8 | \pm 11 |
| Urobilinógeno | $[mg/dL]$ | 0.1 | \pm 0.1 | 0.1 | \pm 0.1 | ND | \pm ND |
| Proteínas | $[mg/dL]$ | 15 | \pm 0 | 23 | \pm 11 | 15 | \pm 0 |
| Cetonas | $[mg/dL]$ | 8 | \pm 11 | 3 | \pm 4 | 5 | \pm 0 |
| Bilirrubina | $[mg/dL]$ | ND | \pm ND | 0.5 | \pm 1 | 1 | \pm 0 |
| V | $[mL]$ | 504 | \pm 35 | 451 | \pm 15 | 15 | \pm 7 |

Tabla 8.7: Resultados del cuarto análisis, efecto del gas (nitrógeno) sobre la rectificación de la orina almacenada, respecto a densidad, tensión superficial, absorbancia, ortofosfatos, pH, fracción masa de sólidos, leucocitos, urobilinógeno, proteínas, cuerpos cetónicos, bilirrubina, volumen y ángulo de contacto de cada líquido. Se presenta la desviación estándar de tres mediciones.

| Parámetro | Unidades | Muestra | | Residuo | | Rectificado | |
|---------------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|-------------|---------------|
| ρ | $[g/cm^3]$ | 1.00784 | \pm 0.00004 | 1.00755 | \pm 0.00008 | 1.00785 | \pm 0.00021 |
| σ | $[mN/m]$ | 53.3758 | \pm 1.9706 | 51.2667 | \pm 1.3267 | 41.7300 | \pm 7.0855 |
| Abs | a 296 nm | 4.446 | \pm 0.021 | 4.42 | \pm 0.012 | 4.7075 | \pm 0.216 |
| PO_4^- | $[mg/L]$ | 4300 | \pm 757 | 4400 | \pm 1665 | 3067 | \pm 1617 |
| pH | | 9 | \pm 1 | 9 | \pm 1 | 9 | \pm 0 |
| $w_{sólidos}$ | $[g/g]$ | 0.01225 | \pm 0.00171 | 0.01291 | \pm 0.00162 | 0.01483 | \pm 0.00334 |
| Leucocitos | $[Leu/\mu L]$ | 11 | \pm 8 | 4 | \pm 8 | 8 | \pm 9 |
| Urobilinógeno | $[mg/dL]$ | ND | \pm ND | ND | \pm ND | ND | \pm ND |
| Proteínas | $[mg/dL]$ | 61 | \pm 45 | 23 | \pm 9 | 26 | \pm 8 |
| Cetonas | $[mg/dL]$ | 3 | \pm 3 | 1 | \pm 3 | ND | \pm ND |
| Bilirrubina | $[mg/dL]$ | 0.5 | \pm 1 | 1 | \pm 1 | 1 | \pm 1 |
| V | $[mL]$ | 487 | \pm 21 | 419 | \pm 53 | 37 | \pm 38 |

Tabla 8.8: Resultados del cuarto análisis, efecto del gas (aire) sobre la rectificación de la orina almacenada, respecto a densidad, tensión superficial, absorbancia, ortofosfatos, pH, fracción masa de sólidos, leucocitos, urobilinógeno, proteínas, cuerpos cetónicos, bilirrubina, volumen y ángulo de contacto de cada líquido. Se presenta la desviación estándar de tres muestras.

| Parámetro | Unidades | Muestra | | Residuo | | Rectificado | |
|---------------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|-------------|---------------|
| ρ | $[g/cm^3]$ | 1.00790 | \pm 0.00001 | 1.00755 | \pm 0.00011 | 1.00782 | \pm 0.00016 |
| σ | $[mN/m]$ | 56.7523 | \pm 0.7541 | 48.6141 | \pm 2.6900 | 41.4502 | \pm 7.2883 |
| Abs | a 296 nm | 4.438 | \pm 0.039 | 4.408 | \pm 0.016 | 4.837 | \pm 0.231 |
| PO_4^- | $[mg/L]$ | 4400 | \pm 0 | 5000 | \pm 283 | 1600 | \pm 1697 |
| pH | | 9 | \pm 0 | 9 | \pm 0 | 9 | \pm 0 |
| $w_{sólidos}$ | $[g/g]$ | 0.01563 | \pm 0.00211 | 0.01410 | \pm 0.00154 | 0.01395 | \pm 0.00175 |
| Leucocitos | $[Leu/\mu L]$ | ND | \pm ND | ND | \pm ND | 8 | \pm 11 |
| Urobilinógeno | $[mg/dL]$ | ND | \pm ND | ND | \pm ND | ND | \pm ND |
| Proteínas | $[mg/dL]$ | 23 | \pm 11 | 15 | \pm 0 | 100 | \pm 0 |
| Cetonas | $[mg/dL]$ | ND | \pm ND | ND | \pm ND | ND | \pm ND |
| Bilirrubina | $[mg/dL]$ | ND | \pm ND | ND | \pm ND | ND | \pm ND |
| V | $[mL]$ | 466 | \pm 13 | 424 | \pm 23 | 20 | \pm 23 |
| θ | | 28.500 | \pm 0.006 | 32.442 | \pm 3.846 | 27.506 | \pm 3.031 |

Tabla 8.9: Resultados del cuarto análisis, efecto del gas (dióxido de carbono) sobre la rectificación de la orina almacenada, respecto a densidad, tensión superficial, absorbancia, ortofosfatos, pH, fracción masa de sólidos, leucocitos, urobilinógeno, proteínas, cuerpos cetónicos, bilirrubina, volumen y ángulo de contacto de cada líquido. Se presenta la desviación estándar de tres mediciones.

| Parámetro | Unidades | Muestra | | Residuo | | Rectificado | |
|---------------|---------------|----------|---------------|---------|---------------|-------------|---------------|
| ρ | $[g/cm^3]$ | 1.007885 | \pm 0.00001 | 1.01169 | \pm 0.00006 | 1.01188 | \pm 0.00004 |
| σ | $[mN/m]$ | 57.4409 | \pm 0.4442 | 66.8914 | \pm 2.0455 | 42.9805 | \pm 4.5323 |
| Abs | a 296 nm | 4.479 | \pm 0.057 | 4.313 | \pm 0.004 | 4.844 | \pm 0.221 |
| PO_4^- | $[mg/L]$ | 4600 | \pm 283 | 3800 | \pm 283 | 3800 | \pm 849 |
| pH | | 9 | \pm 0 | 9 | \pm 0 | 9 | \pm 0 |
| $w_{sólidos}$ | $[g/g]$ | 0.01260 | \pm | 0.01324 | \pm | 0.01655 | \pm |
| Leucocitos | $[Leu/\mu L]$ | ND | \pm ND | ND | \pm ND | ND | \pm ND |
| Urobilinógeno | $[mg/dL]$ | ND | \pm ND | ND | \pm ND | ND | \pm ND |
| Proteínas | $[mg/dL]$ | 30 | \pm 0 | 65 | \pm 49 | 100 | \pm 0 |
| Cetonas | $[mg/dL]$ | ND | \pm ND | ND | \pm ND | ND | \pm ND |
| Bilirrubina | $[mg/dL]$ | ND | \pm ND | ND | \pm ND | ND | \pm ND |
| V | $[mL]$ | 484 | \pm 16 | 445 | \pm 33 | 28 | \pm 20 |
| θ | | 42.534 | \pm 5.821 | 57.762 | \pm 0.000 | 34.052 | \pm 9.465 |

Tabla 8.10: Resultados del cuarto análisis, efecto del gas (ozono) sobre la rectificación de la orina almacenada, respecto a densidad, tensión superficial, absorbancia, ortofosfatos, pH, fracción masa de sólidos, leucocitos, urobilinógeno, proteínas, cuerpos cetónicos, bilirrubina, volumen y ángulo de contacto de cada líquido. Se presenta la desviación estándar de tres mediciones. Resultados con columna alineada.

| Parámetro | Unidades | Muestra | | | Residuo | | | Rectificado | | |
|---------------|---------------|----------|-------|---------|---------|-------|---------|-------------|-------|---------|
| ρ | $[g/cm^3]$ | 1.007895 | \pm | 0.00001 | 1.00749 | \pm | 0.00008 | 1.00785 | \pm | 0.00014 |
| σ | $[mN/m]$ | 57.6815 | \pm | 0.0000 | 64.1902 | \pm | 1.7690 | 42.9125 | \pm | 0.1287 |
| Abs | a 296 nm | 4.476 | \pm | 0.002 | 4.436 | \pm | 0.037 | 4.917 | \pm | 0.117 |
| PO_4^- | $[mg/L]$ | 4800 | \pm | 0 | 4900 | \pm | 2970 | 3600 | \pm | 1697 |
| pH | | 9 | \pm | 0 | 9 | \pm | 0 | 9 | \pm | 0 |
| $w_{sólidos}$ | $[g/g]$ | 0.01303 | \pm | | 0.01291 | \pm | | 0.01326 | \pm | |
| Leucocitos | $[Leu/\mu L]$ | ND | \pm | ND | ND | \pm | ND | ND | \pm | ND |
| Urobilinógeno | $[mg/dL]$ | ND | \pm | ND | ND | \pm | ND | ND | \pm | ND |
| Proteínas | $[mg/dL]$ | 30 | \pm | 0 | 30 | \pm | 0 | 23 | \pm | 11 |
| Cetonas | $[mg/dL]$ | ND | \pm | ND | ND | \pm | ND | ND | \pm | ND |
| Bilirrubina | $[mg/dL]$ | ND | \pm | ND | ND | \pm | ND | ND | \pm | ND |
| V | $[mL]$ | 468 | \pm | 5 | 426 | \pm | 16 | 20 | \pm | 1 |
| θ | | 46.784 | \pm | 2.100 | 43.320 | \pm | 1.673 | 29.881 | \pm | 4.651 |

Tabla 8.11: Resultados del cuarto análisis, efecto del gas (nitrógeno) sobre la rectificación de la orina almacenada, respecto a densidad, tensión superficial, absorbancia, ortofosfatos, pH, fracción masa de sólidos, leucocitos, urobilinógeno, proteínas, cuerpos cetónicos, bilirrubina, volumen y ángulo de contacto de cada líquido. Se presenta la desviación estándar de tres muestras. Resultados con columna alineada.

| Parámetro | Unidades | Muestra | | | Residuo | | | Rectificado | | |
|---------------|---------------|----------|-------|---------|----------|-------|---------|-------------|-------|---------|
| ρ | $[g/cm^3]$ | 1.007885 | \pm | 0.00001 | 1.007755 | \pm | 0.00005 | 1.00775 | \pm | 0.00003 |
| σ | $[mN/m]$ | 58.2945 | \pm | 0.9938 | 60.5687 | \pm | 2.1292 | 47.4767 | \pm | 0.0001 |
| Abs | a 296 nm | 4.441 | \pm | 0.031 | 4.464 | \pm | 0.054 | 4.496 | \pm | 0.018 |
| PO_4^- | $[mg/L]$ | 3400 | \pm | 1414 | 3600 | \pm | 566 | 3200 | \pm | 566 |
| pH | | 9 | \pm | 0 | 9 | \pm | 0 | 9 | \pm | 0 |
| $w_{sólidos}$ | $[g/g]$ | 0.01197 | \pm | | 0.01267 | \pm | | 0.01570 | \pm | |
| Leucocitos | $[Leu/\mu L]$ | ND | \pm | ND | ND | \pm | ND | ND | \pm | ND |
| Urobilinógeno | $[mg/dL]$ | ND | \pm | ND | ND | \pm | ND | ND | \pm | ND |
| Proteínas | $[mg/dL]$ | 23 | \pm | 11 | 15 | \pm | 0 | 23 | \pm | 11 |
| Cetonas | $[mg/dL]$ | ND | \pm | ND | ND | \pm | ND | ND | \pm | ND |
| Bilirrubina | $[mg/dL]$ | ND | \pm | ND | ND | \pm | ND | ND | \pm | ND |
| V | $[mL]$ | 467 | \pm | 1 | 400 | \pm | 2 | 55 | \pm | 4 |
| θ | | 43.776 | \pm | 3.405 | 47.712 | \pm | 17.029 | 21.053 | \pm | 1.756 |

Tabla 8.12: Resultados del cuarto análisis, efecto del gas (dióxido de carbono) sobre la rectificación de la orina almacenada, respecto a densidad, tensión superficial, absorbancia, ortofosfatos, pH, fracción masa de sólidos, leucocitos, urobilinógeno, proteínas, cuerpos cetónicos, bilirrubina, volumen y ángulo de contacto de cada líquido. Se presenta la desviación estándar de tres muestras. Resultados con columna alineada.

| Parámetro | Unidades | Muestra | | Residuo | | Rectificado | |
|----------------------|---------------|---------|---------------|----------|---------------|-------------|---------------|
| ρ | $[g/cm^3]$ | 1.00787 | \pm 0.00004 | 1.011795 | \pm 0.00012 | 1.01207 | \pm 0.00000 |
| σ | $[mN/m]$ | 59.2879 | \pm 0.3645 | 68.8980 | \pm 0.0288 | 45.1962 | \pm 0.9805 |
| Abs | a 296 nm | 4.480 | \pm 0.025 | 4.377 | \pm 0.025 | 4.683 | \pm 0.012 |
| PO_4^- | $[mg/L]$ | 4400 | \pm 0 | 5200 | \pm 1131 | 3600 | \pm 566 |
| pH | | 9 | \pm 0 | 9 | \pm 0 | 9 | \pm 0 |
| $w_{\text{sólidos}}$ | $[g/g]$ | 0.01345 | \pm | 0.01269 | \pm | 0.01178 | \pm |
| Leucocitos | $[Leu/\mu L]$ | ND | \pm ND | ND | \pm ND | ND | \pm ND |
| Urobilinógeno | $[mg/dL]$ | ND | \pm ND | ND | \pm ND | ND | \pm ND |
| Proteínas | $[mg/dL]$ | 15 | \pm 0 | 158 | \pm 202 | 65 | \pm 49 |
| Cetonas | $[mg/dL]$ | ND | \pm ND | ND | \pm ND | ND | \pm ND |
| Bilirrubina | $[mg/dL]$ | ND | \pm ND | ND | \pm ND | ND | \pm ND |
| V | $[mL]$ | 459 | \pm 10 | 414 | \pm 2 | 38 | \pm 10 |
| θ | | 38.846 | \pm 0.000 | 42.340 | \pm 5.478 | 29.3235 | \pm 0.329 |

Tabla 8.13: Resultados del cuarto análisis, efecto del gas (aire) sobre la rectificación de la orina almacenada, respecto a densidad, tensión superficial, absorbancia, ortofosfatos, pH, fracción masa de sólidos, leucocitos, urobilinógeno, proteínas, cuerpos cetónicos, bilirrubina, volumen y ángulo de contacto de cada líquido. Se presenta la desviación estándar de tres muestras. Resultados con columna alineada.

| Parámetro | Unidades | Muestra | | Residuo | | Rectificado | |
|----------------------|---------------|---------|---------------|----------|---------------|-------------|---------------|
| ρ | $[g/cm^3]$ | 1.00789 | \pm 0.00000 | 1.007515 | \pm 0.00016 | 1.007725 | \pm 0.00026 |
| σ | $[mN/m]$ | 59.3819 | \pm 0.0000 | 68.1272 | \pm 1.3168 | 46.1943 | \pm 4.3203 |
| Abs | a 296 nm | 4.500 | \pm 0.000 | 4.657 | \pm 0.321 | 4.663 | \pm 0.098 |
| PO_4^- | $[mg/L]$ | 4400 | \pm 0 | 6000 | \pm 2828 | 4200 | \pm 283 |
| pH | | 9 | \pm 0 | 9 | \pm 0 | 9 | \pm 0 |
| $w_{\text{sólidos}}$ | $[g/g]$ | 0.01148 | \pm | 0.01107 | \pm | 0.01337 | \pm |
| Leucocitos | $[Leu/\mu L]$ | ND | \pm ND | ND | \pm ND | ND | \pm ND |
| Urobilinógeno | $[mg/dL]$ | ND | \pm ND | ND | \pm ND | ND | \pm ND |
| Proteínas | $[mg/dL]$ | 30 | \pm 0 | 30 | \pm 0 | 115 | \pm 120 |
| Cetonas | $[mg/dL]$ | ND | \pm ND | ND | \pm ND | ND | \pm ND |
| Bilirrubina | $[mg/dL]$ | ND | \pm ND | ND | \pm ND | ND | \pm ND |
| V | $[mL]$ | 473 | \pm 17 | 419 | \pm 15 | 46 | \pm 32 |
| θ | | 41.989 | \pm 2.903 | 35.832 | \pm 1.567 | 48.093 | \pm 3.364 |

Tabla 8.14: Variaciones en el residuo y rectificado con nitrógeno en orina fresca

| Parametro | Residuo | Rectificado |
|------------------------|----------------|-------------|
| $\Delta\sigma$ | 0.9394 | -14.9498 |
| %V | 89.6 % | 2.9 % |
| %Abs | 0.4 % | 5.5 % |
| % PO_4^- | -46.3 % | -25.4 % |
| % w_{solidos} | -3.8 % | 12.7 % |
| %Proteínas | 50.0 % | 0.0 % |
| $[NH_3]_f$ | $8.61E-10 \pm$ | 0 |

Tabla 8.15: Variaciones en el residuo y rectificado con nitrógeno en orina almacenada

| Parametro | Residuo | Rectificado |
|------------------------|----------------|-------------|
| $\Delta\sigma$ | -2.1091 | -11.6458 |
| %V | 86.2 % | 7.5 % |
| %Abs | -0.6 % | 5.9 % |
| % PO_4^- | 2.3 % | -28.7 % |
| % w_{solidos} | 5.4 % | 21.1 % |
| %Proteínas | -63.3 % | -57.1 % |
| $[NH_3]_f$ | $3.85E-03 \pm$ | $1.67E-03$ |

Tabla 8.16: Variaciones en el residuo y rectificado con aire en orina almacenada

| Parametro | Residuo | Rectificado |
|------------------------|----------------|-------------|
| $\Delta\sigma$ | -8.1382 | -15.3022 |
| %V | 90.9 % | 4.4 % |
| %Abs | -0.7 % | 9.0 % |
| % PO_4^- | 13.6 % | -63.6 % |
| % w_{solidos} | -9.8 % | -10.8 % |
| %Proteínas | -33.3 % | 344.4 % |
| % θ | 13.8 % | -3.5 % |
| $[NH_3]_f$ | $4.69E-03 \pm$ | $2.29E-03$ |

Tabla 8.17: Variaciones en el residuo y rectificado con dióxido de carbono en orina almacenada

| Parametro | Residuo | Rectificado |
|------------------------|----------------|-------------|
| $\Delta\sigma$ | 9.4505 | -14.4603 |
| %V | 91.9 % | 5.8 % |
| %Abs | -3.7 % | 8.2 % |
| % PO_4^- | -17.4 % | -17.4 % |
| % w_{solidos} | 5.1 % | 31.4 % |
| %Proteínas | 116.7 % | 233.3 % |
| % θ | 35.8 % | -19.9 % |
| $[NH_3]_f$ | $6.01E-10 \pm$ | $1.55E-11$ |

Tabla 8.18: Variaciones en el residuo y rectificado con ozono en orina almacenada en la columna alineada

| Parametro | Residuo | Rectificado |
|------------------------|----------------|-------------|
| $\Delta\sigma$ | 6.5087 | -14.7690 |
| %V | 91.2 % | 4.3 % |
| %Abs | -0.9 % | 9.9 % |
| % PO_4^- | 2.1 % | -25.0 % |
| % w_{solidos} | -0.9 % | 1.8 % |
| %Proteínas | 0.0 % | -25.0 % |
| % θ | -7.4 % | -36.1 % |
| $[NH_3]_f$ | 1.50E-03 \pm | 2.41E-04 |

Tabla 8.19: Variaciones en el residuo y rectificado con nitrógeno en orina almacenada en la columna alineada

| Parametro | Residuo | Rectificado |
|------------------------|----------------|-------------|
| $\Delta\sigma$ | 2.2742 | -10.8178 |
| %V | 85.6 % | 11.8 % |
| %Abs | 0.5 % | 1.2 % |
| % PO_4^- | 5.9 % | -5.9 % |
| % w_{solidos} | 5.9 % | 31.2 % |
| %Proteínas | -33.3 % | 0.0 % |
| % θ | 9.0 % | -51.9 % |
| $[NH_3]_f$ | 9.55E-10 \pm | 1.55E-11 |

Tabla 8.20: Variaciones en el residuo y rectificado con dióxido de carbono en orina almacenada en la columna alineada

| Parametro | Residuo | Rectificado |
|------------------------|----------------|-------------|
| $\Delta\sigma$ | 9.6101 | -14.0917 |
| %V | 90.2 % | 8.3 % |
| %Abs | -2.3 % | 4.5 % |
| % PO_4^- | 18.2 % | -18.2 % |
| % w_{solidos} | -5.7 % | -12.4 % |
| %Proteínas | 950.0 % | 333.3 % |
| % θ | 9.0 % | -24.5 % |
| $[NH_3]_f$ | 6.38E-10 \pm | 0 |

Tabla 8.21: Variaciones en el residuo y rectificado con aire en orina almacenada en la columna alineada

| Parametro | Residuo | Rectificado |
|------------------------|----------------|-------------|
| $\Delta\sigma$ | 8.7454 | -13.1875 |
| %V | 88.5 % | 9.6 % |
| %Abs | 3.5 % | 3.6 % |
| % PO_4^- | 36.4 % | -4.5 % |
| % w_{solidos} | -3.5 % | 16.5 % |
| %Proteínas | 0.0 % | 283.3 % |
| % θ | -14.7 % | 14.5 % |
| $[NH_3]_f$ | 1.00E-09 \pm | 0 |