



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE BIOLOGÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
AMBIENTAL**

**Remoción de contaminantes emergentes (diclofenaco) de
disoluciones acuosas con semillas de guayaba (*Psidium guajava*)
modificadas con Bromuro de hexadeciltrimetilamonio**

Protocolo de investigación

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

que presenta la

Q.F.B Iris Andrea Coria Zamudio

Director de Tesis:

Dr. Raúl Cortés Martínez

Co-Director de Tesis:

Dra. Adriana Vázquez Guerrero

Morelia, Michoacán.

Enero 2022

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a mis asesores el Dr. Raúl Cortés Martínez y la Dra. Adriana Vázquez Guerrero por todo su apoyo constante brindado durante la realización de este trabajo y por compartir desinteresadamente su conocimiento conmigo, muchas gracias.

Agradezco a los miembros del jurado por las aportaciones realizadas que han contribuido ampliamente a la realización de este proyecto, gracias.

A la facultad de Químico Farmacobiología por permitirme utilizar sus instalaciones para realizar la parte experimental de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado durante la realización de este proyecto.

Agradezco a mi madre Irma, a mi abuela Carmen y a mis hermanos Alex, Dinorah, Sebastian y Grecia por su cariño y comprensión, estar a mi lado y apoyarme siempre a cada paso del camino, nunca dejarme sola y demostrarme que aun en los momentos de mayor oscuridad siempre hay esperanza, por todo esto y mas muchas gracias.

Agradezco en especial a mi mejor amiga Gabriela Tapia que me ha demostrado que existen almas afines en este universo que están destinadas a encontrarse y hacerse compañía, hace mucho tiempo que te has convertido en una hermana mas para mi, con la que espero seguir avanzando juntas y seguir enfrentándolo todo como lo hemos hecho hasta ahora, gracias, Gaby.

DEDICATORIAS

A DIOS TODO PODEROSO POR PERMITIRME CUMPLIR UNA META MAS EN MI VIDA.

A MI MADRE POR SU PASIENCIA Y POR ENSEÑARME EL VALOR DE LA CONFIANZA EN MI MISMA Y QUE UNO DE LOS MAYORES VALORES EN ESTA VIDA ES NO TRAISIONAR TUS PRINCIPIOS.

A MI PADRE QUE AUN QUE YA NO ESTAS AQUÍ, SIEMPRE ESTAS PRESENTE EN MI, EN TODO LO QUE SOY Y EN TODO LO QUE HAGO, MUCHAS GRACIAS POR TODO LO QUE HICISTE POR MI PAPA.

A MIS SOBRINAS VANESA Y ALEJANDRA POR SER UNA LUZ EN MI VIDA.

RESUMEN

La contaminación de aguas por descargas de efluentes se ha convertido en un problema ambiental de preocupación mundial. De los elementos tóxicos que pueden estar presentes como contaminantes en aguas naturales y aguas residuales se pueden encontrar los llamados contaminantes emergentes (CE), que son compuestos de distinto origen y naturaleza química cuya presencia en el medio ambiente ha sido inadvertida y pueden causar un gran riesgo tanto ambiental como para la salud. Se conoce poco acerca de estos contaminantes, en cuanto a su presencia, impacto y tratamiento. Los residuos farmacéuticos en el medio ambiente se encuentran diseminados en mayores cantidades en el agua residual e incluso en el agua potable, las descargas residuales de los hospitales, centros de salud, la mala disposición final de los medicamentos, la creciente automedicación y la poca o nula normativa de estos compuestos son las principales causas de su aumento en el medio ambiente acuático. En la actualidad diversas investigaciones han centrado sus objetivos en determinar distintos métodos de remoción tanto físicos, químicos y biológicos que sean eficientes y de bajo costo para el tratamiento de estos contaminantes. La mayoría de los medicamentos comercializados son compuestos orgánicos de bajo peso molecular, moderadamente solubles en agua, lo cual que facilita su biodisponibilidad y los vuelven biológicamente activos. Debido a la diversidad de características químicas, varios estudios han demostrado la ineficacia de los tratamientos convencionales con medicamentos biológicamente activos, tales como el carbón activado, osmosis inversa, oxidación avanzada y nanofiltración, entre otros, llegan a tener una mayor eficacia en la remoción de muchos productos farmacéuticos a niveles de trazas.

El abundante uso de sustancias emergentes microcontaminantes y su inadecuada disposición final, han centrado la atención de las autoridades ambientales en los efectos que, sobre el ambiente, se le atribuyen a los antibacteriales y agentes antimicrobiales vertidos en los cuerpos de agua. Actualmente, diversas investigaciones han centrado sus objetivos en determinar las eficiencias que distintos tratamientos físicos, químicos y biológicos presentan para remover diferentes productos farmacéuticos, incluidos los anteriormente mencionados.

En el presente trabajo de investigación se medirá la eficacia de la bioadsorción, utilizando semillas de guayaba modificadas con Bromuro de hexadeciltrimetilamonio en la remoción de residuos de diclofenaco presentes en disoluciones acuosas. Este fármaco forma parte del grupo de los analgésicos antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) que es un grupo heterogéneo de formas químicas y muchos de ellos son derivados de ácidos orgánicos; su amplio uso, comercialización y fácil obtención incrementa su presencia en los diversos cuerpos de agua.

Palabras clave: Contaminantes emergentes, bioadsorción, analgésicos antiinflamatorios no esteroideos, diclofenaco, aguas residuales.

ABSTRACT

Water pollution from effluent discharges has become an environmental problem of global concern. Of the toxic elements present as pollutants in natural waters and wastewater, the so-called emerging pollutants (EC) can be found. These are compounds of different origins and chemicals whose presence in the environment has been inadvertent and can cause a great environmental and health risk. Little is known about these pollutants in terms of their presence, impact, and treatment. Pharmaceutical waste in the environment is found in significant quantities in wastewater and even in drinking water, residual discharges from hospitals, health centers, poor final disposal of medicines, growing self-medication, and little or null regulation of these compounds are the main causes of their increase in the aquatic environment. Currently, various investigations have focused on determining different physical, chemical, and biological removal methods that are efficient and low-cost for treating these pollutants. Most of the marketed drugs are small organic compounds of low molecular weight, moderately soluble in water (hydrophilic) that facilitate their bioavailability and make them biologically active. Due to the diversity of chemical characteristics, several studies have shown the ineffectiveness of conventional treatments with biologically active drugs; Technologies such as activated carbon, reverse osmosis, advanced oxidation, and nanofiltration, among others, have become more efficient in removing many pharmaceutical products to trace levels.

The abundant use of emerging micro-pollutant substances and their inadequate final disposal have focused the attention of environmental authorities on the effects that, on the environment, are attributed to antibacterial and antimicrobial agents discharged into bodies of water. Various investigations have focused on determining the efficiencies that different physical, chemical, and biological treatments present to remove different pharmaceutical products, including those mentioned above.

In this research work, the effectiveness of bioadsorption will be measured using guava seeds modified with hexadecyltrimethylammonium bromide to remove diclofenac residues present in aqueous solutions. Although this drug is part of the group of non-steroidal anti-

inflammatory analgesics (NSAIDs), a heterogeneous group of chemical forms, many of which are derived from organic acids, its wide use, commercialization, and easy obtaining increase its presence in the various bodies of water.

Keywords: Emerging contaminants, bioadsorption, non-steroidal anti-inflammatory analgesics, diclofenac, wastewater.

INDICE

1.INTRODUCCION.....	1
2.JUSTIFICACION.....	4
3.HIPOTESIS.....	6
4.OBJETIVOS.....	6
4.1 Objetivo general	7
4.2 Objetivos particulares	7
5.MARCO TEORICO	7
5.1 Contaminación del agua	7
5.2 Contaminantes emergentes	9
5.3 Contaminación industrial	12
5.4 Contaminación farmacéutica	13
5.5 Descargas hospitalarias	15
5.6 Contaminación del agua por AINES	16
5.7 Normativa mexicana	18
5.8 Diclofenaco.....	21
5.9 Toxicidad del diclofenaco.....	22
5.10 Sistemas de tratamiento de agua	23
5.10.1 Filtración por membranas.....	23
5.10.2 Precipitación química.....	24
5.10.3 Coagulación-Floculación.....	24
5.10.4 Tratamientos Biológicos.....	24
5.10.5 Fotocatálisis.....	24
5.10.6 Nanotecnología.....	24
5.10.7 Carbón activado.....	25
5.11 Adsorción	25
5.12 Bioadsorción	26

5.13 Factores que afectan la adsorción	26
5.14 Modelos de adsorción	27
5.14.1 Isoterma de Langmuir	27
5.14.2 Isoterma de Freundlich	28
5.14.3 Isoterma de pseudo-primer orden.....	29
5.14.4 Isoterma de pseudo-segundo orden	29
5.15 Procesos Termodinámicos de la Adsorción.....	30
5.16 Celulosa	32
5.17 Bioadsorbente	34
5.18 Surfactantes.....	35
5.19 Bromuro de hexadecil-trimetilamonio.....	36
5.20 Concentración Micelar Crítica	37
6.ANTECEDENTES	38
7.METODOLOGIA	39
7.1 Obtención del bioadsorbente	40
7.2 Preparación del bioadsorbente.....	40
7.2.1 Modificación del bioadsorbente	41
7.3 Caracterización del bioadsorbente	41
7.3.1 Espectroscopia Infrarrojo (FT-IR)	41
7.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido, EDS	41
7.3.3 Potencial Z	42
7.3.4 Análisis Termogravimétrico.....	42
7.4 Experimentos de adsorción	42
7.5 Dosis del bioadsorbente	43
7.6 Influencia del pH	43
7.7 Isotermas de adsorción	43
7.8 Desorción.....	43
7.9 Análisis Estadístico.....	45

8.RESULTADOS.....	45
8.1 Obtención del bioadsorbente	45
8.1.2 Obtención de la materia prima	45
8.2 Modificación de la semilla con Bromuro de hexadecil-trimetilamonio.....	45
8.3 Espectroscopia de infrarrojo.....	45
8.4 Microscopia Electrónica de Barrido.....	54
8.5 Potencial Z.....	65
8.6 Análisis Termogravimétrico.....	67
8.7 Cinética de bioadsorción del diclofenaco.....	72
8.7.1 Modelos Matemáticos.....	73
8.8 Dosis del bioadsorbente	78
8.9 Efecto del pH	79
8.10 Isotermas de bioadsorción.....	82
8.10.1 Modelos Matemáticos.....	85
8.11 Desorción.....	95
8.12 Analisis Estadístico	97
8.13 Procesos Termodinámicos de la Adsorción	100
9.Conclusión.....	104
10.REFERENCIAS.....	106
11.ANEXOS.....	113

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Escases de agua a nivel mundial.....	4
Figura 2 Mapa hidrográfico Nacional.....	9
Figura 3 Principales vías de liberación de (CE) en el medio ambiente.....	12
Figura 4 Fuentes directas e indirectas de los contaminantes emergentes.....	13
Figura 5 Estructura química del diclofenaco.....	21
Figura 6 Isotermas de adsorción.....	30
Figura 7 Estructura de la celulosa.....	33
Figura 8 Estructura de la lignina y hemicelulosa.....	33
Figura 9 Semillas de guayaba (<i>Psidium guajava</i>).....	34
Figura 10 Estructura química del Bromuro de hexadecil-trimetilamonio.....	37
Figura 11 Concentración Micelar Critica	38
Figura 12 Diagrama de flujo.....	40
Figura 13 Espectro infrarrojo de la GS	47
Figura 14 Espectro infrarrojo de la GS vs MGS-10	48
Figura 15 Espectro infrarrojo de la GS vs MGS-2.....	51
Figura 16 Espectro infrarrojo de la GS vs GSC	52
Figura 17 Espectro infrarrojo de la MGS-10 vs MGSC-10	53
Figura 18 Espectro infrarrojo de la MGS-2 vs MGSC-2	54
Figura 19 Morfología general de la GS, MGS-10, MGS-2	55
Figura 20 Microanálisis elemental (EDS) de la GS	58
Figura 21 Mapeo elemental de la GS	58
Figura 22 Microanálisis elemental (EDS) de la MGS-10.....	59
Figura 23 Mapeo elemental de la MGS-10	59
Figura 24 Microanálisis elemental (EDS) de la MGS-2	60
Figura 25 Mapeo elemental MGS-2.....	60
Figura 26 Micrografía de la GSC a 1500x	61
Figura 27 Microanálisis elemental (EDS) de la GSC	62

Figura 28 Morfología de la MGSC-10	62
Figura 29 Microanálisis elemental (EDS) de la MGSC-10	63
Figura 30 Morfología de la MGSC-2	63
Figura 31 Microanálisis elemental (EDS) de la MGSC-2	64
Figura 32 Potencial Z de la GS	65
Figura 33 Potencial Z de la MGS-10	66
Figura 34 Potencial Z de la MGS-2	67
Figura 35 Análisis Termogravimétrico de la GS	69
Figura 36 Análisis Termogravimétrico de la MGS-10	70
Figura 37 Análisis Termogravimétrico de la MGS-2	71
Figura 38 Cinética de adsorción del diclofenaco	73
Figura 39 Modelos cinéticos de la GS	74
Figura 40 Modelos cinéticos de la MGS-10	75
Figura 41 Modelos cinéticos de la MGS-2	76
Figura 42 Efecto de la dosis del bioadsorbente	78
Figura 43 Efecto del pH	81
Figura 44 Diagrama de distribución de especies del Diclofenaco.....	81
Figura 45 Isoterma de la GS	83
Figura 46 Isoterma de la MGS-10	84
Figura 47 Isoterma de la MGS-2	85
Figura 48 Isoterma de la GS a 25°	86
Figura 49 Isoterma de la GS a 35°	87
Figura 50 Isoterma de la GS a 45°	87
Figura 51 Isoterma de la MGS-10 a 25°	89
Figura 52 Isoterma de la MGS-10 a 35°	89
Figura 53 Isoterma de la MGS-10 a 45°	90
Figura 54 Isotermas de la MGS-2 a 25°	92
Figura 55 Isotermas de la MGS-2 a 35°	92

Figura 56 Isotermas de la MGS-2 a 45°	93
Figura 57 Desorción de la GS	96
Figura 58 Desorción de la MGS-10	97
Figura 59 Procesos Termodinámicos de GS	100
Figura 60 Procesos Termodinámicos de MGS-10	101
Figura 61 Procesos Termodinámicos de MGS-2	102
Figura 62 Curva de Calibración del Diclofenaco	113

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Concentraciones de Diclofenaco e Ibuprofeno en diversos países.....	5
Tabla 2 Clasificación de la calidad del agua.....	8
Tabla 3 Clasificación de contaminantes emergentes (Barceló, 2003).....	10
Tabla 4 Característica del efluente residual generado en los procesos de la industria farmacéutica.....	14
Tabla 5 Clasificación de algunos compuestos químicos o fármacos detectados en el medio acuático (Esplugas, 2007).....	18
Tabla 6 Principales Normas Mexicanas para el sector farmacéutico.....	19
Tabla 7 Normas oficiales mexicanas de saneamiento en materia de agua.....	20
Tabla 8 Composición química de la semilla de guayaba.....	35
Tabla 9 Grupos funcionales presentes en la GS	46
Tabla 10 Grupos funcionales presentes en la MGS-10	49
Tabla 11 Grupos funcionales presentes en la MGS-2	50
Tabla 12 Descomposicion térmica de GS, MGS-10 y MGS-2.....	71
Tabla 13 Modelos matemáticos de las cinéticas	77
Tabla 14 Modelos matemáticos de las isotermas GS	88
Tabla 15 Modelos matemáticos de las isotermas MGS-10	91
Tabla 16 Modelos matemáticos de las isotermas MGS-2	94
Tabla 17 Analisis estadístico de los tres adsorbentes a 25°C.....	98
Tabla 18 Analisis estadístico de los tres adsorbentes a 35°C.....	99
Tabla 19 Analisis estadístico de los tres adsorbentes a 45°C.....	99
Tabla 20 Procesos Termodinámicos de GS	101
Tabla 21 Procesos Termodinámicos de MGS-10	102
Tabla 22 Procesos Termodinámicos de MGS-2	103
Tabla 23 Curva de calibración del diclofenaco	113

1.INTRODUCCION.

Los estragos producidos por el calentamiento global han encendido las alarmas a nivel mundial sobre la implementación de métodos efectivos para el saneamiento de las aguas residuales; sin embargo, el crecimiento continuo y poco controlado de las grandes urbes y aun en zonas rurales y marginales, no se consideró la disposición final de los residuos sólidos, ni de las aguas residuales cuya peligrosidad para el ecosistema y la salud pública es parcialmente conocida o desconocida. Al desestimar el efecto que la mala disposición de excretas tiene sobre los cuerpos de agua ha aumentado la contaminación con este tipo de compuestos químicos, tanto a mediano como a largo plazo.

En México la evaluación de la calidad del agua está regida por la “NOM-127-SSA1-1994-Salud ambiental, agua para uso y consumo humano, límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”, cuyas atribuciones se remiten a los contaminantes convencionales mientras que los contaminantes emergentes aún no han sido legislados, la contaminación en los cuerpos de agua en su mayor parte son por descargas industriales y la mayor parte de ella no recibe ninguna clase de tratamiento previo. Factores como la geología local, flujo hídrico y procesos de infiltración, entre otros, favorecen la dispersión de estos contaminantes en los mantos acuíferos, llegando a dispersarse a niveles subterráneos.

Con base en lo anterior, se encuentra la normativa con un alto nivel de déficit ya que los límites permitidos de descargas a efluentes están dados por la NOM-001-ECOL-1996 y la NOM-001-SEMARNAT-1996 establece los máximos permitidos para las descargas de aguas residuales en bienes nacionales, la NOM-002-ECOL-1996, que marca los criterios permitidos para las descargas residuales provenientes de sistemas de alcantarillado y drenaje municipal, y finalmente la NOM-003-SEMRNAT-1996 que marca los límites permitidos de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reutilicen en servicios públicos, así como la NOM-004-SEMARNAT-2002, Protección ambiental.- Lodos y biosólidos.- Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final, no marcan entre sus atribuciones a los contaminantes emergentes.

“La naturaleza de los contaminantes emergentes es diversa y su presencia es básicamente por actividades humanas, son sustancias farmacológica y toxicológicamente activas que son sintetizadas para su consumo doméstico, industrial, medicina humana y veterinaria; en ellos se incluyen sus productos de fabricación, así como subproductos de degradación” (Barceló, 2014). Los fármacos que comúnmente se han encontrado, ya sea en su forma original o sus metabolitos, son principalmente: analgésicos, antibióticos antiinflamatorios, antiepilépticos, β bloqueadores, medios de contraste utilizados para radiografías y tomografías, anticonceptivos orales y esteroides entre otros (Ternes, 1998).

La preocupación por los impactos producidos por fármacos en el medio ambiente, los cuales han sido detectados en sistemas acuáticos, es alta; generando en los últimos años la implementación de los tratamientos fisicoquímicos y biológicos para la depuración de estos sistemas contaminados. Se ha determinado que dichos tratamientos muchas veces no alcanzan la eliminación de estos contaminantes en su totalidad. Por tales motivos, el aumento del interés por proponer nuevas tecnologías comenzó a desarrollarse para lograr una mayor eficiencia en los tratamientos, alcanzando la máxima depuración junto a los tratamientos convencionales (Dewil et al., 2017). La ineficiencia de las tecnologías convencionales ha detonado las investigaciones para mejorar su aplicabilidad y eficiencia como los tratamientos terciarios: adsorción sobre carbón activado, procesos de filtración por membranas, intercambio iónico, sistemas biológicos para la eliminación de nitrógeno, procesos de oxidación avanzados (POA), bioadsorción, entre otros; siendo estos tratamientos más efectivos (Pacheco, 2011).

La presencia de analgésicos en aguas dulces supone un serio problema, pues pueden dañar a microorganismos no diana (microorganismos a los cuales no está dirigida la acción de estos antibióticos). Ya que estos suelen desempeñar funciones muy importantes en el ciclo de nutrientes, la mineralización de materia orgánica, la degradación de contaminantes y el balance de oxígeno (Näslund et al., 2008). Los analgésicos pueden afectar a productores primarios como microalgas y cianobacterias que constituyen la base de las cadenas tróficas,

por lo que un efecto nocivo sobre ellas puede afectar drásticamente a niveles tróficos superiores, modificando las comunidades y alterando el ecosistema.

La cuantificación y detección de los contaminantes emergentes implica la aplicación de metodologías analíticas que permitan identificarlos, ya que esta gama de contaminantes se encuentra en concentraciones y niveles muy bajos, lo cual hace que su detección en dichas matrices sea una tarea difícil. La Cromatografía líquida de alta eficiencia (CLAE) es una de las técnicas analíticas que permiten la detección y cuantificación de los contaminantes emergentes 17 en diferentes matrices ambientales. La sensibilidad, la posibilidad de separar especies no volátiles y térmicamente inestables, han permitido que esta técnica analítica sea de las más utilizadas en la actualidad (Cortez González, 2018).

Los retos que presenta el abasto y la potabilización del agua han forzado a los investigadores a encontrar métodos eficientes y económicos al alcance de pequeñas y medianas industrias para el tratamiento de aguas residuales antes de ser desechadas. Por lo cual, se pretende revisar la aplicación de biomasas residuales, en este caso semillas de guayaba, para ser utilizado como potencial bioadsorbente para la remoción de diclofenaco ya que es un producto de desecho altamente disponible en la región y en nuestro país; puesto que su estructura le brinda la capacidad de ser un bioadsorbente potencial.

Según las diferentes proyecciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS) hay 700 millones de personas, procedentes de 43 países diferentes, que sufren escasez de agua. Como se muestra en la Figura 1, en el año 2025, 1.800 millones de personas vivirán en países o regiones con escasez absoluta de agua, y en el 2030 casi la mitad de la población mundial vivirá en áreas de estrés hídrico.



Figura 1 Escases de agua a nivel mundial. *Fuente (CONAGUA, 2015)*

2. JUSTIFICACION

La creciente automedicación y la venta libre de medicamentos en los últimos años ha encendido las alarmas, no solo por el medio ambiente sino también a nivel de la salud, ya que van aumentando los microorganismos resistentes. Los países en vías de desarrollo se enfrentan a la poca sustentabilidad de métodos de tratamiento avanzados. El problema existente con el caso específico del diclofenaco no se reduce al impacto ambiental que ocasiona; aunado a esto su alto grado de toxicidad que afecta directamente al ser humano, ha llevado a que en varios países de la unión europea ha sido prohibida su venta debido a los efectos adversos a la salud que causa su frecuente exposición, tal como se muestra en la Tabla 1 (detallados más adelante en esta investigación). Sin embargo, en Latinoamérica su uso es frecuente y poco regulado. En México diversos estudios han revelado concentraciones que van desde 5.1 - 29.1 µg/L de diclofenaco y ácido salicílico en diversas descargas hospitalarias (Pino Sandoval, 2018).

Tabla 1 Concentraciones de Diclofenaco e Ibuprofeno en diversos países.

País	Contaminante	Concentración reportada (µg/L) Media; (Min -Max)		Referencias
		Afluente	Efluente	
Estados Unidos.	Diclofenaco	(< LD- 0.014)	(0.008 - 0.177)	(Spongberg & Witter, 2008)
	Ibuprofeno	(41.63 – 182.9)	(< LD- 4.06)	(Karnjanapiboonwong et. al., 2011)
Canadá.	Diclofenaco	0.17; (0.05 – 2.45)	0.11; (0.07 – 0.25)	(Lee et al., 2012)
	Ibuprofeno	6.77; (4.10- 10.21)	0.31; (0.11 -2.77)	
Brasil.	Diclofenaco	0.785	0.20	(Stumpf et. al., 1999)
	Ibuprofeno	0.337	0.084	
España.	Diclofenaco	1.50; (0.20 – 3.60)	0.90; (0.14 – 2.20)	(Gómez et. al., 2007)
	Ibuprofeno	84; (34 - 168)	7.1; (0.24 - 28)	
Uruguay.	Diclofenaco	1.25	3.56; (NR – 12.50)	(Rayme-Chalco, M., & Tenorio-Bautista, S. M. 2020)
	Ibuprofeno	2.5; (NR -5)	7.14; (NR – 14.28)	

Abreviaturas: LD: Límite de detección; NR: no reporta

Basado en la postulación del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (*Congreso IMTA 2014*), el alto coste en los tratamientos avanzados los hace poca viables para la mayoría de las empresas, la aplicación de tecnologías sostenibles es necesaria para una buena gestión de los recursos hídricos cuya calidad se demerita por la presión urbana y agrícola. Una de estas

alternativas es la adsorción, ya que en los métodos de obtención de bioadsorbentes (obtenidos de materia orgánica) se utilizan los remanentes, subproductos o desechos de diversos procesos industriales y agrícolas. Con estos métodos no solo se abaten los residuos, sino que se le da un valor agregado a la materia orgánica considerada como un desecho.

Como se ha mencionado anteriormente, la legislación vigente en México data desde 1996; sin embargo, la demanda de agua se ha duplicado desde esa fecha. Se fijaron estas normas con la finalidad de reducir gradualmente la contaminación de los cuerpos de agua y establecer los límites máximos permitidos, así como su disposición final; no obstante, diversos grupos de contaminantes (entre ellos los contaminantes emergentes) no han sido contemplados dentro de los parámetros y métodos de tratamiento establecidos. La poca efectividad de estos tratamientos, específicamente con este grupo contaminante, reta no solo a los diversos órganos de gobierno sino también al sector privado al uso de nuevas tecnologías.

El uso de bioadsorbentes es una de las tecnologías más explotadas y con buenos resultados con diversos contaminantes, incluyendo los metales pesados y algunos medicamentos, esto debido a la porosidad y gran área superficial que presentan la mayoría de estos materiales.

3. HIPOTESIS

Las semillas de guayaba (*Psidium guajava*) presentan un buen comportamiento como adsorbente de Analgésicos Antiinflamatorios no Esteroides (AINEs) en soluciones acuosas, ya que poseen una gran superficie de contacto y buena estabilidad estructural, que favorece la adsorción de diversos contaminantes. La modificación de las semillas con el surfactante Bromuro de hexadeciltrimetilamonio, aumentará la eficiencia de remoción, reduciendo los tiempos de operación e incrementando la capacidad de adsorción, ya que aumentan la cantidad de carbono orgánico en la superficie del material lo que provoca una mayor cantidad de sitios activos que facilitan la remoción.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Evaluar la eficiencia de adsorción del diclofenaco en disoluciones acuosas con semillas de guayaba (*Psidium guajava*) natural y modificadas con Bromuro de hexadeciltrimetilamonio.

4.2 Objetivos particulares

- Obtener y caracterizar el material adsorbente.
- Determinar la cinética de bioadsorción del diclofenaco
- Establecer las relaciones de equilibrio, así como evaluar la influencia del pH y la temperatura en el proceso de remoción del diclofenaco
- Determinar los parámetros termodinámicos y los mecanismos de remoción del diclofenaco para el adsorbente bajo estudio.

5. MARCO TEÓRICO

5.1 Contaminación del agua

Las propiedades físico-químicas y microbiologías determinan la calidad del agua en México, los ríos y arroyos de nuestro país forman una red hidrológica de poco más de 633 mil kilómetros, entre los cuales el 87% del flujo total del territorio recorre en alrededor de 50 principales cuencas hidrológicas (CONAGUA., 2012), la calidad del agua se mide utilizando un método que considera la materia orgánica biodegradable a cinco días o demanda bioquímica de oxígeno a cinco días (DBO₅), la materia orgánica químicamente oxidable o demanda química de oxígeno (DQO) y los sólidos suspendidos totales (SST) como lo muestra la Tabla 2 clasificación de la calidad de agua (Cisneros, 2007).

El crecimiento demográfico es una de las principales causas de contaminación, entre más grande sea la población, mayor grado de residuos y descargas se generan. Esta proyección ocurre también a nivel industrial: mientras más grande sea la mancha industrial, mayores descargas contaminantes de vierten a los diversos efluentes como al alcantarillado.

Tabla 2 Clasificación de la calidad del agua

Criterio (mg/L)	Clasificación
Demanda bioquímica de oxígeno	
$DBO_5 \leq 3$	Excelente
$3 < DBO_5 \leq 6$	Buena calidad
$6 < DBO_5 \leq 30$	Aceptable
$30 < DBO_5 \leq 120$	Contaminada
$DBO_5 > 120$	Fuertemente contaminada
Demanda química de oxígeno	
$DBO \leq 10$	Excelente
$10 < DBO \leq 20$	Buena calidad
$20 < DBO \leq 40$	Aceptable
$40 < DBO \leq 200$	Contaminada
$DBO > 200$	Fuertemente contaminada
Sólidos suspendidos totales	
$SST \leq 25$	Excelente
$25 < SST \leq 75$	Buena calidad
$75 < SST \leq 150$	Aceptable
$150 < SST \leq 400$	Contaminada
$SST > 400$	Fuertemente contaminada

Fuente: CONAGUA (2015).

México cuenta con una red hidrográfica de 633 mil kilómetros de longitud como se representa en la Figura 2, donde destacan 51 ríos principales por los que fluye el 87% del escurrimiento superficial y cuyas cuencas cubren el 65% de la superficie nacional. A fines del año 2010, mas del 70% de los cuerpos de agua del país presentaban algún indicio de

contaminación, y en estudios realizados el 31 de diciembre de 2015 se reportan 105 acuíferos sobreexplotados, 32 con presencia de suelos salinos y 18 con intrusión salina.

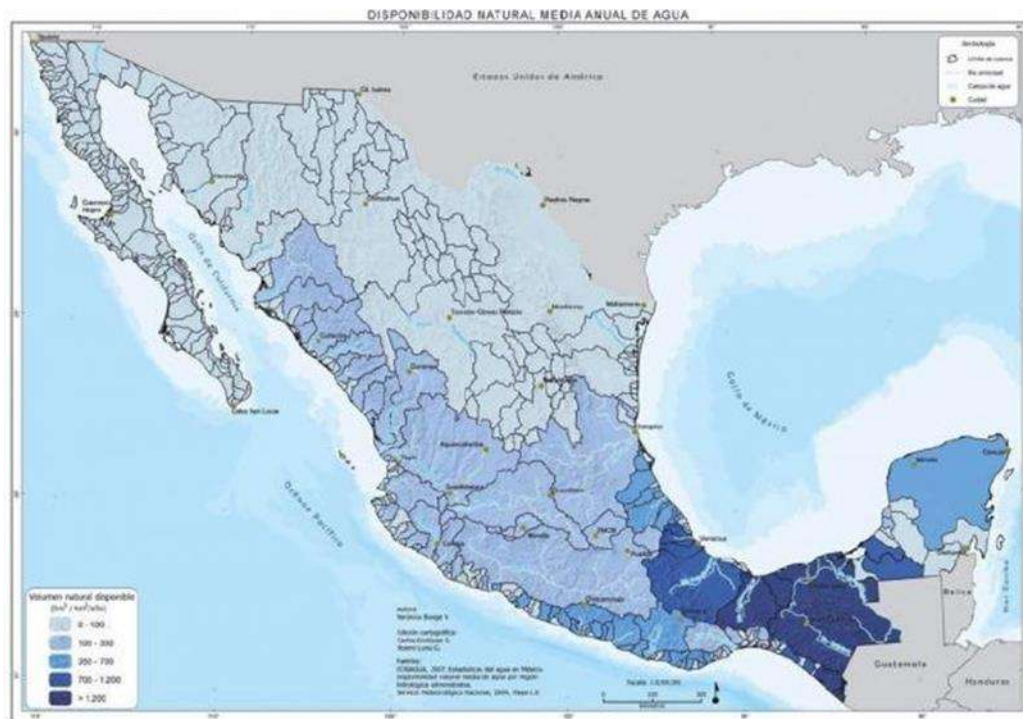


Figura 2 Mapa hidrografico Nacional. *Fuente (CONAGUA, 2015)*

Los principales contaminantes encontrados en los cuerpos de agua en México son metales pesados, pesticidas, colorantes, tintes aceites, compuestos fenólicos, diésel, y detergentes, compuestos fenólicos entre otros. Las plantas de tratamiento de agua en el país presentan un alto grado de déficit en la remoción de contaminantes emergentes, ya que los tratamientos convencionales reducen una mínima parte de su concentración.

5.2 Contaminantes emergentes

Se le otorga esta denominación a todo a aquel contaminante no regulado que, basados en sus efectos potenciales sobre la salud, sea candidato a futuras regulaciones. la Tabla 3 muestra la clasificación de contaminantes emergentes, la mayoría de ellos son altamente tóxicos y producidos en grandes cantidades en cortos periodos de tiempo; sin embargo, la poca investigación sobre ellos dificulta su tratamiento y remoción. La elevada producción y su posterior introducción en el medio ambiente acuático no necesitan ser persistentes para ocasionar daño, cabe destacar que sus concentraciones varían debido a sus propiedades físico-químicas y reacciones en el ambiente como lo son la hidrólisis y la fotocatálisis.

Tabla 3. Clasificación de contaminantes emergentes.

Clases de compuestos	Ejemplos
1. Productos farmacéuticos	
Antibióticos	Trimetoprim, eritromicina, amoxicilina, ofloxacina, ciprofloxacina, lincomicina, sulfametoxazol, azitromicina, tilosin A, tilmicosin y cloranfenicol.
Analgésicos y antiinflamatorios	Ketoprofeno, naproxeno, ibuprofeno, indometacina, diclofenaco, ácido mefenámico, acetaminofén, ácido salicílico y propifenazona.
2.Drogas psiquiátricas	Diazepam, doxepin, Lorazepam, sertralina, alprazolam, citalopram, venlafaxina, carbamazepina.
Reguladores de lípidos	Bezafibrato, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico, gemfibrozil y atorvastatin.
Beta-bloqueadores	Atenolol, metoprol, nadolol, pindolol, propanolol, sotalol, betaxolol y carazolol.

3. Esteroides y Hormonas	Estriol, testosterona, estrona y 17-β-estradiol.
4. Productos de cuidado personal	
Perfumes	Fragancias, policíclicos y macrocíclicos
Agentes de protección solar	Benzofenona, metilbencilideno alcanfor
Repelentes de insectos	N,N-dietiltoluamida.
5. Antisépticos	Triclosán, clorofeno.
6. Retardantes de flama	Difenil éteres polibrominados (PBDEs), Tetrabromo bisfenol A, Tris(2-cloroetil) fosfato.
7. Aditivos y agentes industriales	Agentes quelantes (EDTA), sulfonatos aromáticos.
8. Aditivos de la gasolina	Dialquil éteres, metil-t-butil éter (MTBE).
9. Subproductos de desinfección	Yodo-trihalometanos, bromoácidos, bromoacetnitrilos, bromoaldehídos, cianoformaldehído, bromato.

Para fines de esta investigación nos centraremos en los fármacos su complejidad radica en sus diversas formas activas y metabolitos En la Figura 3 se muestran las principales vías de liberación de los contaminantes emergentes al medio ambiente.

En el cuerpo humano, al ser ingerido el diclofenaco se absorbe en forma rápida y completa por el tracto gastrointestinal; si se administra junto con los alimentos altera su absorción, pero no modifica su efectividad, los metabolitos se excretan en orina, 65% y por bilis, 35%.

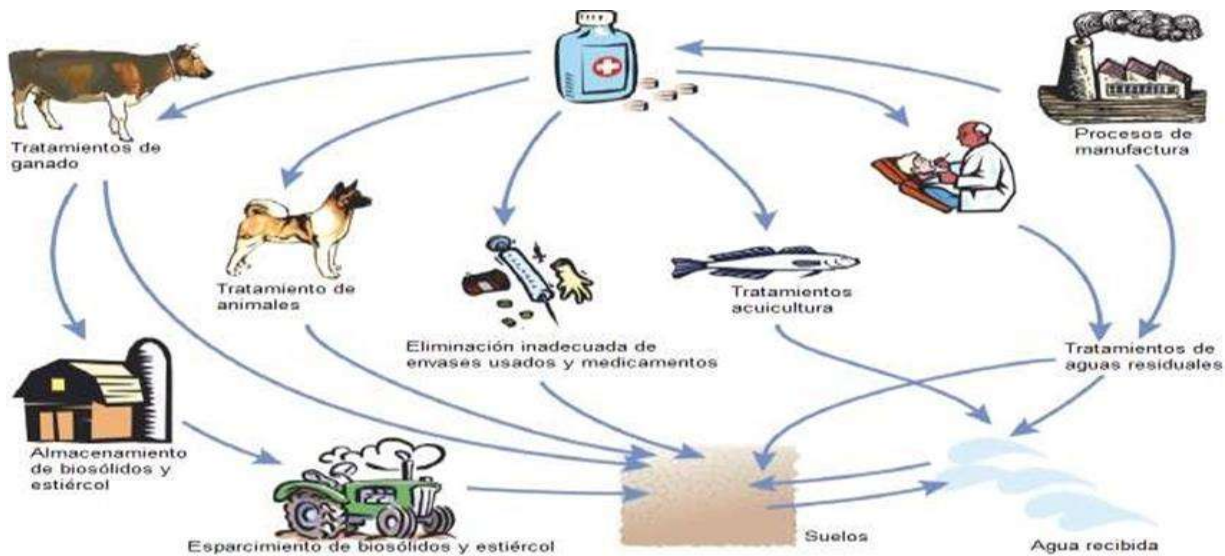


Figura 3. Principales vías de liberación de (CE) en el medio ambiente.

5.3 Contaminación industrial

Las fuentes fijas de contaminación entran dentro de este rubro. La Figura 4 muestra las principales fuentes de contaminación directas como indirectas, las distintas industrias en México emiten diferentes tipos de contaminación en diversas concentraciones ya se ha la industria textil al norte del país, la industria automotriz en la zona centro, así como los puertos y astilleros en el suroeste del país, las diversas proyecciones de la CONAGUA muestran un preocupante aumento de la contaminación en las regiones del país en el que el desarrollo de la industria se encuentra en auge, esto puede deberse a que las manchas industriales se componen de diversas fuentes puntuales en una misma zona cuto efecto acumulativo se va difuminando de forma homogénea en un área específica entre ellos están los derivados de petróleo, fertilizantes, pesticidas, aceites grasas y materia orgánica.

Estos contaminantes pueden infiltrarse a través del suelo y contaminar las fuentes de agua subterránea y precipitar en forma de lluvia acida a través del ciclo del agua, la contaminación antropogénica de las aguas no solo incluye elementos biológicos, sino también otros provenientes de fuentes diversas, como la energética, la térmica y la radioactiva, que podrían tener un impacto ecológico importante.

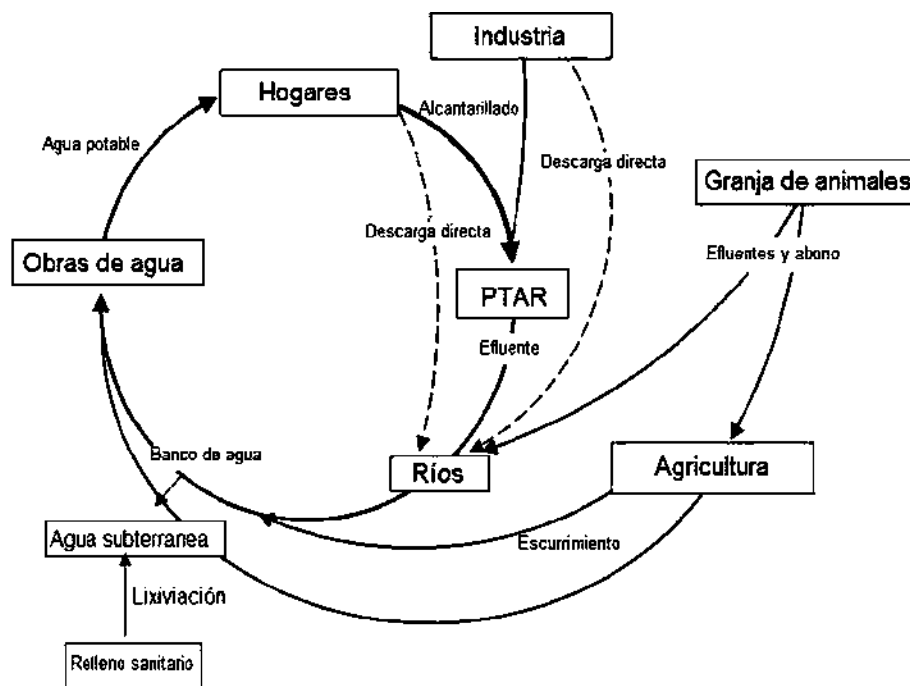


Figura 4. Fuentes directas e indirectas de entrada al ciclo del agua de los contaminantes emergentes.

5.4 Contaminación farmacéutica

La industria farmacéutica mexicana se encuentra entre las más importantes a nivel mundial (ANAFAM): sin embargo, existen pocos programas de seguimiento sistemático y estudios completos sobre la exposición humana a estos productos presentes en el agua potable. La mayor parte de estos metabolitos y subproductos, así como los medicamentos caducos se concentran en los acuíferos, la ley general de salud también contempla la destrucción de medicamentos caducos en la norma oficial mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005. En la Tabla 4 se muestran las características del efluente generado por la industria farmacéutica. En recientes fechas, la biodiversidad de los ríos ha disminuido debido a las actividades antropogénicas que se realizan en sus cuencas (Poff, 2014), La construcción de presas y los cambios en el uso del suelo son las mayores presiones antropogénicas a las que se ven sometidos los ecosistemas acuáticos (Maavara et al., 2015).

Tabla 4. Característica del efluente residual generado en los procesos de la industria farmacéutica

Proceso	Entradas	Aguas Residuales	Residuos
Reacción	Solventes, catalizadores, reactivos, p. ej. Benceno, cloroformo, cloruro de metileno, tolueno, metanol, etilenglicol, xilenos y ácido clorhídrico	Proceso de aguas residuales con disolventes agotados, catalizadores, reactantes. Altos niveles de DBO, DQO y SST, un pH de entre 1-11	Residuos de reacción y residuos del fondo del reactor
Separación	Separación y extracción de solventes, p. ej. Metanol, tolueno, acetona y hexanos	Derrames, fugas, separación de disolventes usados	Separación de residuos
Purificación	Purificación y extracción de solventes, p. ej. Metanol, tolueno, acetona y hexanos	Derrames, fugas, separación de disolventes usados	Purificación de residuos
Secado	Medicamento activo terminado e intermedios	Derrames, fugas, separación de disolventes usados	
Extracción de producto natural	Raíces de plantas, tejido animal, disolventes de extracción p. ej. Amoniaco, cloroformo y fenol	Limpieza de equipos, derrames, fugas, solventes usados. Bajos niveles de DBO, DQO. SST con un pH entre 6-8	Materias primas gastadas (plantas, raíces, etc.)

Fermentación	Inóculo, azúcar, almidones, nutrientes, fosfatos, disolventes de fermentación p. ej. Etanol, alcohol, amílico, metanol, acetona y MiBK, etc.	Caldo de fermentación usada, aguas residuales que contienen azúcar, nutrientes, etc. Altos valores de DBO, DQO, SST con un pH 4-8	Pasta de filtración de residuos, residuos de fermentación
Formulación	Medicamentos activos, aglutinantes, jarabes de azúcar, etc.	Limpieza de equipos, derrames, fugas, solventes usados. Bajos niveles de DBO, DQO. SST con un pH entre 6-8	Partículas, embalaje de residuos, comprimidos rechazados, cápsulas, etc.
Directrices y estándares de limitaciones de efluentes para la categoría de fuentes puntuales de fabricación farmacéutica, US EPA, Washington DC, Feb 1995			

Aun cuando somos un país en vías de desarrollo, México cuenta en su territorio con varias de las empresas farmacéuticas más importantes a nivel internacional, como Merck, Boehringer In-Gelheim, Schering Plough, Bayer, AstraZeneca, Pfizer, GlaxoSmithKline, Baxter, Eli Lilly, entre otras. La mayoría de ellas se localizan en la ciudad de México, Jalisco, Estado de México, Puebla y Michoacán. (*Secretaría de Economía.*)

La Organización Mundial de la Salud (OMS), no establece valores para los productos farmacéuticos debido a las bajas concentraciones en las que se encuentran. Aunado a este hecho, se carecen de programas de seguimiento y protocolos estandarizados de muestreo y análisis y basa sus objetivos en los riesgos microbianos y químicos como el arsénico y los fluoruros (*Organización Mundial de la Salud*).

5.5 Descargas hospitalarias

La normativa es escasa debido al desconocimiento de los efectos a largo plazo, muchos de los contaminantes emergentes son encontrados con frecuencia en aguas subterráneas y las plantas de tratamiento urbanas.

Los diversos residuos farmacéuticos pueden repercutir en los ecosistemas acuáticos cambiando el comportamiento de los peces teniendo afectaciones importantes en las poblaciones cercanas e integridad de los ecosistemas (Brodin et al., 2013).

Existen diversos métodos de tratamiento para estas descargas entre ellas los procesos térmicos como la incineración la cual puede generar dioxinas y furanos y la esterilización que no llega a tratar la mayoría de las sustancias tóxicas y peligrosas que manejan temperaturas entre 850 y 1100 °C (incineración), y 50 a 250 °C (esterilización), procesos químicos y físico-mecánicos que requieren operaciones unitarias como la centrifugación, la sedimentación, evaporación, filtración, entre otros.

5.6 Contaminación del agua por AINES

Los analgésicos son sustancias farmacológicas preinscritas para la mitigación del dolor, químicamente es un grupo heterogéneo de composición variable comúnmente derivados de ácidos orgánicos, que están formados por moléculas grandes que varían en estructura, forma, función, que pueden persistir en el ambiente por un lapso de mayor a un año y tienen la capacidad de volverse químicamente activas por medio de la bioacumulación, dentro de este grupo de fármacos se encuentran los antiinflamatorios no esteroideos (AINE) que constituyen uno de los grupos de farmacéuticos de mayor consumo en todo el mundo (*Revista Colombiana de Ortopedia y Traumatología - Journal - Elsevier*, s. f.), esto en gran medida se debe a su fácil obtención ya que en la mayoría de los casos no requiere receta médica. Los analgésicos se pueden clasificar en tres grupos:

1. Analgésicos primarios: son de amplio espectro cuya finalidad es la mitigación del dolor, en este grupo se pueden encontrar los analgésicos antitérmicos como el paracetamol, los analgésicos antiinflamatorios como el ácido acetil salicílico (AAS), e ibuprofeno, cuya finalidad es bloquear la enzima ciclooxigenasa (COX), y los opiáceos como la morfina, metadona y fentanilo, cuya venta es altamente restringida.

2. Analgésicos secundarios: este grupo son de menor espectro e indicados únicamente para dolores localizados, se pueden encontrar los antidepresivos, antiepilépticos, corticoides, vasodilatadores y vasoconstrictores.
3. Coadyuvantes: que suelen ser administrados a la par de ambos grupos con la finalidad de disminuir los efectos secundarios que pueden provocar.

La contaminación de analgésicos en disoluciones acuosas depende en gran medida de la frecuencia y cantidad en la dosificación, si se encuentran en forma activa o metabolitos y las diferentes matrices ambientales en las que se pueden encontrar, una de ellas son los sedimentos ya que su superficie presenta una alta actividad electrostática y fuerzas moleculares, estas ,matrices ambientales aportan nutrientes al ecosistema pero también pueden liberar los contaminantes que adsorban en mediano o largo plazo, la Tabla 5 muestra la clasificación de compuestos químicos encontrados en el medio acuático.

En nuestro país no existe listas oficiales de estos compuestos con riesgo a la salud humana y ambiental, aun cuando existe un cuadro básico de medicamentos y un listado de sustancias peligrosas emitido por la Comisión Federal para la Prevención de Riesgos Sanitarios (COFEPRIS), aun así, no hay información lo suficientemente detallada sobre los riesgos de exposición a su toxicidad, esto aunado a lo laxas y flexibles que son las normas mexicanas en materia de saneamiento de agua residual farmacéutica.

Tabla 5. Clasificación de algunos compuestos químicos o fármacos detectados en el medio acuático.

Fármacos	Compuesto Detectado	Uso
Analgésicos y Antiinflamatorios	Acetaminofeno (analgésico), diclofenaco, ibuprofeno, cetoprofeno, naproxeno, fenazona, indometacina	Estos compuestos son los más usados en el mundo debido a su fácil acceso.
Antibióticos	Sulfonamidas, fluoroquinolonas, trimetoprim, clortetraciclina, eritromicina, lincomicina, oxitetraciclina, tetraciclina, roxitromicina, tilosina	Los antibióticos / antimicrobianos son medicamentos vitales para el tratamiento de infecciones bacterianas tanto en humanos como en animales
Antiepilépticos	Carbamazepina	Los antiepilépticos se usan comúnmente en la medicina para detener, prevenir, o convulsiones de control (convulsiones, convulsiones parciales, convulsiones tónico-clónicas, etc.)
Beta Bloqueadores	Benzofenona, metilbencilideno alcanfor, octilmetoxicinamato	Los agentes de protección solar proporcionan la protección contra los efectos nocivos de la radiación ultravioleta procedente del sol
Anticonceptivos	7α-etinilestradiol	Los anticonceptivos orales son sustancias químicas tomadas por vía oral para inhibir la fertilidad normal actuando sobre el sistema hormonal

5.7 Normativa mexicana

En cuanto a la legislación en México se pueden definir en dos grandes rubros para los contaminantes emergentes las normas para el sector farmacéutico y normas para saneamiento de agua como se muestra en la Tabla 6, diferentes proyectos e instituciones de diversos

organismos e institutos como el Instituto Mexicano de Tecnología de Agua (IMTA), han centrado sus objetivos para establecer planes de contingencia, métodos de análisis y legislaciones aplicadas a este problema de contaminación.

Las normas del sector farmacéutico centran sus objetivos en los procesos de manufactura, etiquetado, síntesis y producción de estos productos, en recientes fechas la COFEPRIS de la mano del sector industrial farmacéutico a procurado acuerdos para mitigar estos problemas centro sus objetivos a corto plazo en la recolección y disposición final de los medicamentos caducos.

Tabla 6. Principales Normas Mexicanas para el sector farmacéutico

Norma	Descripción
NOM-059-SSA1-2006	Buenas prácticas de fabricación para establecimientos de la industria químico farmacéutica dedicados a la fabricación de medicamentos.
NOM-072-SSA1-1993	Etiquetado de medicamentos.
NOM-073-SSA1-2005	Estabilidad química de fármacos y medicamentos.
NOM-176-SSA1-1998	Requisitos sanitarios que deben cumplir los fabricantes, distribuidores y proveedores de medicamentos de uso humano.
NOM-248-SSA1-2011	Buenas prácticas de fabricación para establecimientos dedica- dos a la producción de remedios herbolarios.
NOM-EM-001-SSA1- 2012	Establece las características técnicas y científicas que deben cumplir los medicamentos biotecnológicos y sus biofármacos para demostrar su seguridad, eficacia y calidad. Asimismo, establece los requisitos para realizar los estudios de biocompatibilidad.
NOM-177-SSA1-1998	Instaura las pruebas y procedimientos para demostrar que un medicamento es intercambiable, así como los requisitos a los que deben sujetarse los terceros autorizados que realicen las pruebas.

NOM-220-SSA1-2002	Instalación y operación de la farmacovigilancia
--------------------------	--

Los países desarrollados han logrado mejorar la calidad de agua estableciendo programas adecuados y metas medibles y aplicables, pero estos programas funcionan se requiere tiempo e inversión, la construcción de nuevas plantas de tratamiento de agua no garantizan la mitigación de estos problemas ambientales ya que no se garantiza su operación y su funcionamiento no siempre cumplen la legislación vigente (en la Tabla 7 se enlistan las principales normas mexicanas de saneamiento de agua y en ninguna de ellas se menciona los contaminantes emergentes), para esto se requiere un reestructuración de estas normas tomando en cuenta las nuevas tecnologías y contaminantes no convencionales.

Tabla 7. Normas oficiales mexicanas de saneamiento en materia de agua

Norma	Descripción
NOM-001-Semarnat-1996	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas o bienes nacionales
NOM-002-Semarnat-1996	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en la descarga de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal
NOM-003-Semarnat-1997	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en la descarga de aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios públicos
NOM-004-Semarnat-1997	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en lodos y biosólidos para su aprovechamiento y disposición final

5.8 Diclofenaco.

Este fármacos tienen un gran auge a nivel mundial por su acción rápida contra el dolor, es uno de los AINES más comercializado en 120 países y cuya historia medica data desde hace 80 años, es una sal ácida en forma de cristales color blanco, que es fotosensible y soluble en agua, cuya formula molecular es $C_{14}H_{10}Cl_2NO_2$ (Figura 5), con un punto de fusión de 283 – 285°C y un peso molecular de 295.14 g/mol y un pKa de 3.99 se elimina rápidamente del organismo ya que posee una vida media de aproximadamente 2 horas, en la cual se elimina por medio de la orina el 65% de la dosis oral y se descompone principalmente en 4 metabolitos, su uso es procesos de traumatismos y procesos osteoarticulares. Los fármacos antiinflamatorios actúan inhibiendo las isoformas de la enzima ciclooxigenasa (COX-1 y COX-2) causan sensación de dolor al irritar las terminaciones nerviosas.

Es un derivado de ácido fenilacético que posee una efectividad analgésica 5 - 15 veces mayor al ácido acetil salicílico; este fármaco es uno de los claros ejemplos de la ineficiencia de los tratamientos de agua convencionales que poco efecto tienen en la remoción de este contaminante que puede encontrarse en aguas superficiales, subterráneas y se han dado casos de su presencia en el agua potable, este problema no solo radica en México y a que en la unión europea se han encontrada en diversas concentraciones en distintos cuerpos de agua, es un producto altamente resistente a la biodegradación y su uso es tan frecuentemente que suele detectarse en aguas subterráneas, ríos y lagos en todo el mundo con concentraciones de 4,4 mg/L (García-Montoya et al., 2015).

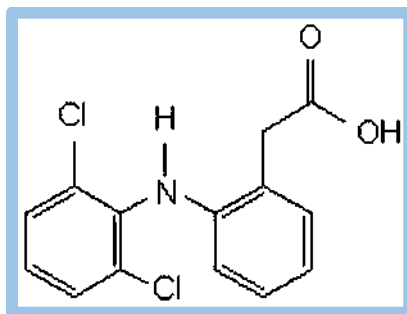


Figura 5 Estructura química del diclofenaco.

El diclofenaco se fija en 99.7% a las proteínas séricas, en concreto a la albumina (99.4%), la vida media aparente de eliminación desde el líquido sinovial es de 3 a 6 horas, mientras que la biodisponibilidad del compuesto varía dependiendo de la vía de administración por ejemplo de forma oral y rectal es del 50- 60%, los comprimidos alcanzan un 82% y la administración intramuscular la absorción es inmediata. (Santibanez Villegas, et al.,2014). Su biotransformación es en su mayor parte por procesos de hidroxilación y metilación dando origen a 3'-hidroxi-, 4'-hidroxi-, 5'-hidroxi-, 4',5- dihidroxi- y 3-hidroxi-4'-metoxi-diclofenaco, de carácter fenólico que son activos en el ambiente.

5.9 Toxicidad del diclofenaco

El diclofenaco y su metabolito 4-hidroxi-diclofenaco causan daño oxidativo en hígado y branquias de la carpa común (Islas-Flores et al., 2013), otros efectos oxidativos se han observado en el ADN en la especie acuática indicadora *Daphnia magna* causado con diclofenaco, ibuprofeno y naproxeno (Gómez-Oliván et al., 2014). Estudios a nivel mundial han catalogado a este fármaco como uno de los factores responsables de la extinción de los buitres Gyps en el Asia meridional y del sudoeste asiático (Cuthbert et al., 2011).

La toxicidad de este fármaco en las aves repercutió en el uso y consumo sobre todo en la India, cuyo país prohibió su uso, este fármaco ha sido encontrado en diferentes especies de peces endémicas de los ríos y lagos de Irlanda, Reino Unido, centro y norte de Europa y Rusia, en las que se encontraron concentraciones de entre 6 a 95 ng/ml de diclofenaco, estas especies son carpas de agua dulce de nombre científico *Abramis brama* y *Rutilus rutilus*, que son fácilmente encontradas de forma silvestre en aguas de curso lento (Brozinski et al., 2013), dentro de este grupo de peces afectados también se encuentra el pez cebra que es originario del sudeste asiático, en las que se han encontrado alteraciones de los embriones expuestos a determinadas concentraciones de diclofenaco (De Felice et al., 2012).

En México el diclofenaco ha sido encontrado en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales en concentraciones que van de 0.3 hasta 2400 ng/L; así como en la

especie *Oncorhynchus mykiss*, con una toxicidad crónica a una concentración de 1 µg/L, 28 días (Santos et al., 2010).

Las personas que toman medicamentos antiinflamatorios no esteroides (AINE) sufren un mayor riesgo de ataques cardíacos o accidentes cerebrovasculares. A pesar de no existir regulaciones oficiales para dichos fármacos la Food Drugs and Administration (FDA), diversos estudios toxicológicos realizados han demostrado afectaciones a las diferentes especies por estrés oxidativo en la carpa común (*Cyprinus carpio*) en las que el órgano más afectado es el hígado el órgano debido a las concentraciones en las enzimas antioxidantes superóxido dismutasa (SOD), catalasa (CAT) y glutatión peroxidasa (GPx), (Islas-Flores et al., 2013).

Estos estudios ecotoxicológicos, demostraron que la reproducción determinados invertebrados acuáticos, algas, peces, gusanos, plantas y microorganismos, se han visto afectados por las concentraciones de estos medicamentos en diversos cuerpos de agua (Newman, 2015).

En los últimos años este grupo de fármacos se ha empezado a estudiar en nuestro país debido en gran medida al alto consumo y comercialización. Estas investigaciones advierten en la importancia de monitorear la ecotoxicidad por medio de especies centinelas el riesgo ambiental y tomar medidas de precaución pertinentes.

5.10 Sistemas de tratamiento de agua residual

Actualmente existen diversos sistemas para el tratamiento de estas descargas, sin embargo, los altos costo de mantenimiento los hacen poco sustentables en países en vías de desarrollo como México, y los existentes presenta poco o nula capacidad contra la remoción de estos contaminantes.

5.10.1 Filtración por membranas

Basados en los estudios de (Rubio et al., 2015a) es una técnica eficiente de fácil manejo y requerimientos mínimos de espacio que tiene como inconveniente su poca selectividad y la

gran cantidad de contaminantes retenidos, basados en los principios de este método se derivan la osmosis inversa y la electrodiálisis.

5.10.2 Precipitación química

Utilizada principalmente para tratamiento de aguas industriales debido a su alta selectividad y fácil manejo, pero poco costeable debido a la gran cantidad de lodos que genera, los agentes precipitantes generalmente son hidróxidos de sodio y agentes quelantes (Rubio et al., 2015b)

5.10.3 Coagulación – floculación

Poco utilizado debido a las complicaciones de su uso ya que requiere de dosis exactas de agentes químicos floculantes (sulfato ferroso o cal) y tiempos exactos de reacción para lograr desestabilizar el coloide para su posterior aglomeración y floculación.

5.10.4 Tratamientos biológicos

En este apartado entran la fitorremediación, biopolímeros y los humedales, que son consideradas tecnologías sustentables, amigables con el medio ambiente de bajo costo y con diversas aplicaciones. Esto debido a que no presentan transferencia de contaminantes de una etapa a otra, no son invasivos y se llegan a mineralizar los compuestos orgánicos (Muñoz Andrés et al., 2016). Sin embargo, una de sus grandes desventajas son que no se pueden aplicar en el tratamiento de contaminantes emergentes ya que es poca o nula su efectividad.

5.10.5 Fotocatálisis

En este método se utiliza la energía del agua para la degradación de los contaminantes en la mayoría de los casos se utiliza el TiO_2 como catalizador debido a su actividad fotocatalítica y alta duración (Li et al., 2017).

5.10.6 Nanotecnología

Es altamente utilizada debido a la capacidad de funcionalizar diversos materiales de escala atómica o nanométrica, dando como resultados materiales con una superficie mayor de contacto que sus homólogos a una escala normal ya que presentan mayor resistencia, rigidez y estabilidad a medios agresivos y altas temperaturas, con resultados prometedores en la remoción de diversos contaminantes.

Esto ha forzado a los investigadores a buscar nuevas tecnologías de bajo costo y alta capacidad que se han sustentables.

5.10.7 Carbón activado

Son adsorbentes que poseen gran área superficial y sitios activos disponibles; su eficacia depende de sus propiedades físicas, de su proceso de activación, materia prima y rugosidad de su superficie de contacto (Jiménez et al., 2017).

5.11 Adsorción.

Los procesos de adsorción son ampliamente utilizados en la industria para eliminar los contaminantes orgánicos, se basa en la tendencia de las moléculas a adherirse a una superficie sólida. El campo de fuerza crea una región cerca de la superficie sólida, cuyo potencial de energía es bajo, lo que aumenta la densidad molecular cerca de la superficie. El fenómeno implica el transporte de solutos la eficiencia de adsorción se relaciona con lo adsorbentes adecuados, área superficial, porosidad y el diámetro de los poros, es importante notar que el proceso eficaz depende no sólo de los compuestos traza de interés. Otra característica importante son los sitios activos que presenta la superficie de contacto del material ya que aportan energía que facilita la interacción del soluto en sus fases acuosa. Un efecto importante de la materia orgánica es su competencia directa por la disponibilidad de sitios de adsorción superficiales (García Albortante et al., 2019).

La cinética de adsorción se puede definir en 4 etapas que ocurren de forma secuencial a diferentes tipos y diferente duración (Ghaedi, 2021):

- I. Transferencia del adsorbato de la fase líquida hacia la película líquida del adsorbente.
- II. Paso del adsorbato a través de la película hacia la superficie del adsorbente.
- III. Difusión del adsorbato en el adsorbente, que depende directamente del gradiente de concentración.
- IV. Adsorción por diversos mecanismos como: Quimisorción, fisorción, sorción electrostática, etc., esta etapa depende en gran medida de la estructura del adsorbente, que partiendo de su complejidad se pueden presentar diversos mecanismos en el mismo sistema.

5.12 Bioadsorción

Es una tecnología eficiente y de bajo costo que permite la reutilización de residuos procedentes de procesos industriales o agrícolas, entre estos el conjunto de materia vegetal compuesta de lignina en un 25%, hemicelulosa en un 25%, celulosa en un 35%” (Cuervo et al., 2021).

Básicamente se pretende otorgar a la biomasa la funcionalidad de un agente quelante para atraer a las moléculas de estos contaminantes y adherirlas a su superficie, cabe recordar que entre mayor sea la superficie de contacto y mayor rugosidad tenga dicha superficie, mejor será la capacidad de adsorción que esta biomasa presenta.

5.13 Factores que afectan la adsorción

Las cinéticas de adsorción son curvas de concentración vs tiempo, estos procesos de físicos son afectados beneficiados por diversos factores los cuales incluyen la concentración, fuerzas iónicas, área superficial del adsorbente, pH de la solución, temperatura, velocidad de agitación y dosis del adsorbente, tamaño de poro, naturaleza del contaminante. A continuación, se describirán brevemente los factores que pueden ser controlados en investigaciones *in vitro*:

- pH: los adsorbentes pueden tener cargas positivas, neutras o negativas, las cargas en la superficie son estrechamente relacionadas con el pH, esto debido a la competencia

con los iones de la solución contaminante, esto se reduce a la modificación de la carga superficial del adsorbente y de los solutos.

- Temperatura: Dependiendo de la composición del material adsorbente la temperatura puede potenciar la adsorción de los contaminantes o degradar el adsorbente, estudios han demostrado una buena eficiencia en rangos de temperatura que van desde 20° a 35° (Cortés-Martínez, 2020), el aumento de temperatura induce un aumento en la energía cinética de las partículas del soluto lo cual puede beneficiar o afectar la capacidad de adsorción
- Área superficial: Entre mayor se ha el área, la superficie de contacto es mayor lo cual aumenta la adsorción, factores como la rugosidad, tamaño de poro influyen en este parámetro, para aumentar la porosidad del material suelen utilizarse surfactantes.
- Dosis del adsorbente: entre mayor se ha su concentración menor es la cantidad del sorbato, con esta relación se incrementa la remoción de los contaminantes por unidad del peso del adsorbente. A mayor concentración la cantidad de moléculas compitiendo por ser adsorbida es mayor.
- Velocidad de agitación: Este parámetro puede influir en la adsorción ya que ayuda a reducir la capa de resistencia periférica del adsorbente, a mayor agitación mayor es la interacción entre el soluto y el adsorbente.

5.14 Modelos de adsorción

Las proyecciones matemáticas o modelos empíricos son utilizados en los isotermas de adsorción para cuantificar la capacidad de adsorción del material y representar el punto donde el sistema se encuentra en equilibrio, en esta fase el material adsorbente y el contaminante se encuentran acoplados y se le conoce como adsorbato, los modelos más utilizados basados en el estudio de (Babaeiveli & Khodadoust, 2013) son el de Emmett, Teller, Freundlich, Brauner y Langmuir.

5.14.1 Isoterma Langmuir

Su aplicación es en la mayoría de los procesos de adsorción en medios acuosos, en la cual se forma una capa en la superficie del adsorbente. Es recomendado sobre todo en aquellos sistemas en los que se emplean diversos tipos de contaminantes (Menoscal Chichanda & Rodríguez Mendoza, 2017).

La ecuación lineal es la siguiente:

$$\frac{C_e}{C_c} = \frac{1}{Q \cdot b} + \frac{1}{Q} * C_e \dots\dots\dots \text{Ec. 01}$$

Donde:

- C_c representa la cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de material adsorbente (μg),
- C_e corresponde a la concentración en el equilibrio de la solución analizada (μg)
- Q indica la cantidad necesaria del soluto para formar una monocapa por peso unitario de adsorbente (μg)
- b es la constante empírica de la ecuación de Langmuir (μg)

5.14.2 Isoterma de Freundlich

Para este modelo se considera que los sitios activos son ocupados por enlaces fuertes, los cuales van disminuyendo mientras van siendo ocupados, este análisis es utilizado para adsorciones heterogéneas de multicapas (Cortés-Martínez, 2020).

Ecuación lineal.

$$\log q_e = \frac{1}{n} * \log C_e + \log K_f \dots\dots\dots \text{Ec. 2}$$

Donde:

- q_e representa la cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de material adsorbente (μg),
- C_e corresponde a la concentración en el equilibrio de la solución analizada (μg)
- K_f es la constante de la ecuación de Freundlich (μg)
- n es el coeficiente de la ecuación de Freundlich

5.14.3 Modelo de pseudo-primer orden

La ecuación de Lagergren es un modelo matemático que se basa en el supuesto de que a cada adsorbato se le designa un sitio específico del adsorbente, se considera una cinética reversible.

Ecuación lineal:

$$q_t = q_e (1 - e^{-KLt}) \dots\dots\dots \text{Ec.03}$$

Donde:

- KL es la constante de velocidad de Lagergren (h^{-1}) expresada en g/mg minutos.
- q_t es la cantidad de ion metálico adsorbido en cualquier tiempo dado t (μg), y
- q_e es la cantidad de ion metálico adsorbido en equilibrio (μg).

5.14.4 Modelo de pseudo-segundo orden

Es este modelo creado por (Ho, 2006) se basa en la premisa de que el adsorbato se adhiere a dos diferentes sitios activos, actualmente este modelo se ha mejorado con coeficientes de relación superiores a los experimentales.

Ecuación lineal:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots \text{Ec. 04}$$

Cuando el adsorbente y el adsorbato interactúan llegan a un punto de equilibrio en donde el sistema alcanza un punto equitativo entre ambas fases (sólida y líquida), este parámetro es determinante para los posteriores criterios de operación. Este parámetro se representa como la fracción de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente (q_E), en función de la concentración de soluto remanente en la solución al tiempo de equilibrio (C_E).

Estos parámetros dan origen a curvas de diversas formas conocidas comúnmente como isothermas de adsorción (Figura 6), que de acuerdo con (Landeta Tapia, 2020) tienen 6 formas características:

- I. Isotherma de Langmuir, característico de adsorción en monocapa con solo un proceso de quimisorción que depende directamente del tamaño de poro (materiales microporosos).
- II. Adsorciones físicas en mono y multicapas de materiales no porosos o macroporosos.
- III. Materiales macroporosos, cuando hay afinidad entre las dos fases.
- IV. Materiales mesoporosos con adsorción en multicapas.
- V. Materiales mesoporosos con afinidad entre ambas fases (no es muy frecuente).
- VI. Adsorción escalonada en materiales no porosos.

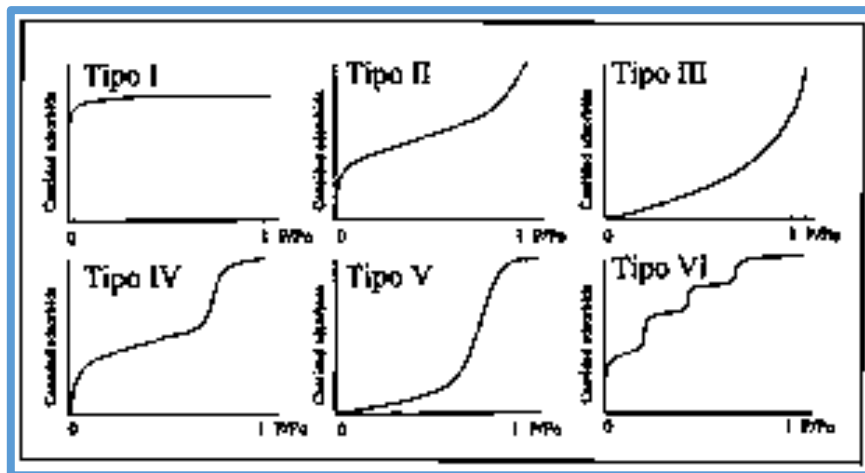


Figura 6 Isothermas de adsorción

5.15 Procesos Termodinámicos en la Adsorción

Tomando como base los fundamentos de la termodinámica se puede determinar que en un sistema aislado no puede ganarse o perderse energía, y el cambio de la entropía es la única

fuerza motriz. Con esta afirmación es posible determinar la espontaneidad de un proceso con el cálculo de la entalpía y la entropía (Mejía et al., 2018).

Se puede describir a la energía libre de Gibbs o como la energía que se necesita para llevar a cabo la reacción. Los valores de esta energía determinan si el proceso es espontáneo o no; es decir, los valores negativos de ΔG° indican un proceso termodinámicamente factible y espontáneo, por lo contrario, los valores positivos significan que el sistema requiere energía para llevar a cabo la reacción ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo (Soto, 2016).

Este parámetro se puede calcular a partir de la ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T * \Delta S^\circ$$

Para este cálculo también puede utilizarse la ecuación de Van't Hoff que permite obtener de manera gráfica estos valores.

$$\Delta G^\circ = -R * T * \ln KC$$

Esta ecuación se origina de la ecuación de la energía libre de Gibbs de la siguiente

Donde: R = constante universal de los gases (8.314 J/mol·K.)

T = temperatura (K)

KC = constante de equilibrio.

La constante de equilibrio (Kc) fue calculada para cada temperatura, basado en la siguiente relación:

$$Kc = \frac{CAe}{CSe}$$

Donde:

CAe = concentración en el equilibrio en el adsorbente

CSe = concentración en solución en el equilibrio

Mientras que para el cálculo de la entalpía de adsorción (ΔH°), se determinan directamente de la ecuación de la recta obtenida al graficar el $\ln K_c$ vs $1/T$, donde el intercepto es igual a $\Delta S^\circ/R$ y la pendiente sería igual a $\Delta H^\circ/R$.

Con el cálculo de la entalpía de adsorción podemos obtener información con referencia al carácter exotérmico o endotérmico del proceso, y que se estima la energía de activación y nos permite diferenciar si se trata de un proceso de adsorción física (valores bajos) o adsorción química (valores altos). El valor positivo de ΔH o refleja que la interacción entre adsorbato-adsorbente es endotérmico.

Por su parte la entropía de adsorción (ΔS), nos permite medir los cambios sobre la superficie del adsorbente, si los cambios son muy profundos, se afecta la reversibilidad con lo que se obtendría un valor negativo de la entropía, en caso contrario indica una alta posibilidad de reversibilidad. El valor ΔS° , indica que hay un incremento de la aleatoriedad en la interfase sólido-líquido:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

5.16 Celulosa

La celulosa es el polímero que más se produce de forma natural con cerca de 250×10^9 toneladas/año, constituye el principal soporte de la pared celular vegetal, y proporciona resistencia su alta disponibilidad y carácter renovable, es un tema de gran interés científico para el desarrollo de nanomateriales o biocompuestos la Figura 7 muestra su estructura química la cual da lugar a su gran resistencia, ligereza y flexibilidad la convierten en un agente de refuerzo idóneo en la formulación de biomateriales compuestos. La funcionalización de la nanocelulosa con moléculas activas de origen natural (tales como furanos, polifenoles, ácidos grasos...) podría permitir el desarrollo de materiales activos y biocompatibles de origen renovables, debido a sus potenciales propiedades antioxidantes, barrera y su biodegradabilidad.

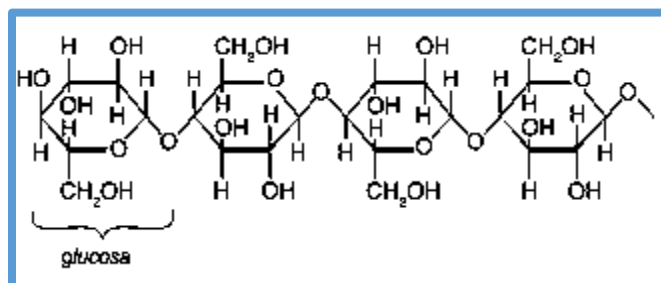


Figura 7 estructura de la celulosa.

Entre sus componentes se encuentran la lignina de entre un 5 % y de hemicelulosa de 5 a 20%, la hemicelulosa es un polisacárido amorfo de naturaleza hidrofílica y fácilmente hidrolizada en ácidos, que a su vez la lignina es una red polimérica tridimensional que actúa como aglutinante en la pared celular de la celulosa (Álvarez et al., 2012), la Figura 8 muestra las diferencias estructurales en la composición química entre cada una.

La Hemicelulosa es un grupo de polisacáridos están compuestos por esqueletos glucanos unidos por enlaces β -1,4 que poseen diferentes sustituyentes glicosilados, posee estructuras amorfas que son solubles en soluciones acuosas. Se dividen actualmente en cuatro clases de moléculas estructuralmente diferentes: xilanos, D-mano glucanos, β -glucanos y xiloglucanos.

La lignina es un polímero tridimensional, amorfo y complejo, químicamente posee una amplia variedad de centro activos dentro de estos se encuentran los hidroxilos fenólicos, alifáticos, metoxilos, entre otros, la estructura de la molécula no ha sido dilucidada con certeza, su extracción es compleja debido a su entrelazamiento con otros componentes de la pared y a su heterogeneidad.

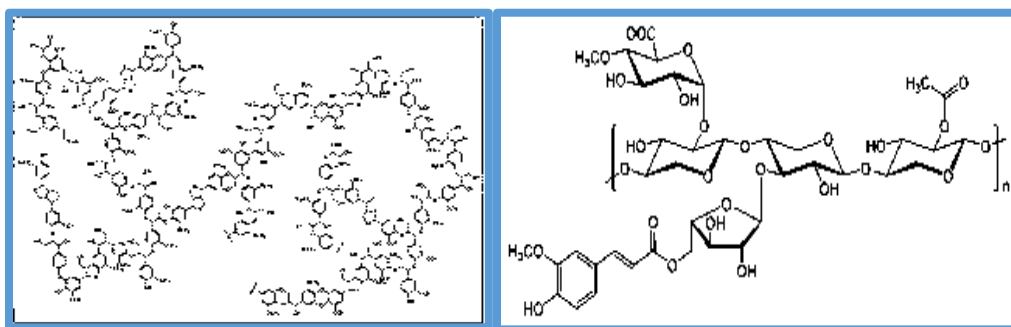


Figura 8 Estructura de la lignina y hemicelulosa

5.17 Bioadsorbente

Al ser el polímero más abundante en el planeta la celulosa tiene diversas formas en la que puede ser producida ya se ha por microorganismos ya se ha por bacterias, algas o madera dura o madera suave. Para esta investigación se utiliza la semilla de guayaba (*Psidium guajava*) cuya imagen se encuentra plasmada en la Figura 9, es uno de los cultivos frutales más importante de México, a guayaba es una popular fruta salvaje originaria de Centroamérica, crece del árbol del guayabo, caracterizado por su sabor entre pera, fresa, y membrillo.



Figura 9 Semillas de guayaba (*Psidium guajava*)

El árbol llega a medir de entre 3 a 6 metros de altura con un tallo grueso ligeramente inclinado y que puede presentar varias ramificaciones, el fruto es de forma ovoide de entre 4-8 cm de diámetro con sobar ligeramente agridulce, con hojas simples y en su interior se encuentran diminutas semillas ligeramente amarillentas con una longitud máxima de 5mm.

Michoacán se ubica como el primer lugar en producción de Guayaba la cual representa el 47.7 por ciento de la lograda a nivel Nacional. Los principales países productores de guayaba en el mundo son: Pakistán 34%, Brasil 21%, Egipto 16%, México 16%, Colombia 10%, Estados Unidos 2%, Bangladesh 1%.

Algunos investigadores aseguran que este árbol tropical fue domesticado en nuestro país por comunidades indígenas en 1529, esta afirmación se fundamenta en los estudios del historiador español Gonzalo Fernández de Oviedo y Valdez. (Edith & Moran Oñate, 2015).

Al considerarse un producto de desecho que no tiene valor económico, con este proyecto se plantea la posibilidad de agregar un valor como materia prima, debido a su alta disponibilidad al ser un producto renovable, que consta de alrededor del 40% de lignina, 14% hemicelulosa y 31% de celulosa, entre otros compuestos que se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8 Composición química de la semilla de guayaba.

Componentes	% de contenido
Fibra dietética total	95.38
Fibra Insoluble	93.9458
Lignina	69.7863
Celulosa	11.04
Hemicelulosa	12.96
Fibra soluble	1.4342
Pectina	1.4342
Extracto libre de Nitrógeno	0.4327
Proteína	0.0192
Cenizas	0.3907

Obtenida de (Vasco et al., 2014)

5.18 Surfactantes

Un agente activo de superficie o comúnmente denominado surfactante es toda aquella sustancia que tiene actividad superficial o tensión, esto debido a que en su estructura posee partes hidrofílicas e hidrofóbicas, que presentan una estructura polar/no polar (anfifílica) (Usiña Estrada, 2017).

La mayoría de los detergentes y productos contienen surfactantes de síntesis derivados del petróleo, estos agentes se pueden clasificar en:

No Iónicos: los cuales no forman iones y no poseen carga, generalmente formados por un grupo polihidroxi sacárido en la cabeza hidrófila enlazada a una cadena de hidrocarburo lipofílico de un lípido, un éster, éter, amida, u otro grupo funcional (Pérez et al., 2021), que se usan para la desinfección, ablandamiento textil y varios fines cosméticos.

Aniónicos: por lo general se descomponen en un anión anfífilo y un catión, generando un metal alcalino o un amonio cuaternario. La producción de los surfactantes aniónicos representa alrededor del 55% de los surfactantes producidos anualmente en el mundo (Salager, 2002).

Catiónicos: Se disocian en un catión anfífilo y un anión generalmente de tipo halogenado, son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario, que es utilizada por sus propiedades bactericidas y su adsorción de sustratos biológicos o inertes que poseen una carga negativa (Salager, 2002).

Anfóteros: La molécula presentan un grupo iónico positivo y un negativo, teniendo una carga neta que puede ser cambiada por la variación de pH en el sistema (Pérez et al., 2021).

5.19 Bromuro de hexadecil-trimetilamonio (CTAB)

Es una sal de amonio cuaternario, cuyos grupos alquilo son de gran longitud (Figura 10), categorizado como surfactante catiónico (Chacón et al., 2008). Con propiedades antisépticas efectivas contra bacterias y hongos. Que tiene la propiedad de precipitar ácidos nucleicos y polisacáridos ácidos en soluciones de baja concentración iónica, Como cualquier otro surfactante forma micelas en solución acuosa a una temperatura de 30 °C.

Es un polvo cristalino color blanco con una masa molecular de 364.46 g/mol y un pH de 7, su punto de fusión es de entre 237 - 243 °C, moderadamente soluble en agua, químicamente esta constituido por un ion amonio tetrasustituido con nitrógeno pentavalente y una larga cadena alquílica lo cual le otorga un alto grado de hidrofobicidad.

Estas sales cuaternarias de amonio se caracterizan por intercambiar cuantitativamente los cationes inorgánicos en las superficies externas de los materiales, debido a su tamaño no pueden entrar en la estructura interna del material. Esta característica aumenta la

disponibilidad de sitios activos para los cationes inorgánicos puedan adherirse a la superficie del material.

Estos surfactantes tienen la capacidad de aumentar el carbono orgánico en la superficie de los materiales añadiendo carga positiva al material lo cual permite el intercambio aniónico y la afinidad por compuestos no polares. (Ferreira, 2015)

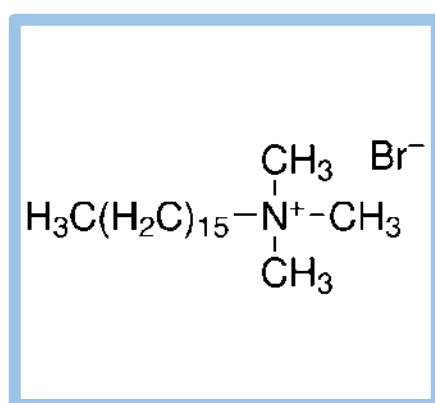


Figura 10 Estructura química del Bromuro de hexadecil-trimetilamonio (CTAB).

5.20 Concentración Micelar Crítica.

La mayoría de los surfactantes puede llegar a presentar una situación de sobresaturación en la cual las altas concentraciones llegan a formar micelas. La concentración micelar crítica es definida como la zona en el sistema que se caracteriza por presentar la aparición de aglomeraciones y formación de pequeñas micelas, cabe recordar que la CMC (Concentración Micelar Crítica) no representa un valor exacto si no un rango de saturación o la concentración de tensoactivos en las que hay formación de micelas, lo cual depende de cada uno de los surfactantes y las condiciones experimentales en las cuales se encuentran como se muestra en la Figura 11 (B. Pacheco & Mónica, 2005).

Cabe recordar que los compuestos tensoactivos presentan una naturaleza anfifílica tanto propiedades hidrofóbicas como hidrofílicas), estas características en su estructura dan lugar a la interacción de fuerzas de repulsión y atracción formando micelas estables.

Algunas metodologías que permiten determinar la CMC son el pH, la conductividad eléctrica, tamaño de partícula y tensión superficial (Hernández-Escalona et al., 2020), las metodologías comúnmente utilizadas son la tensión superficial y la conductividad ya que al momento de formación de las micelas. Estas características fisicoquímicas presentan cambios bruscos en el sistema, las micelas tienen la capacidad de aumentar la solubilidad de los contaminantes ya que disminuye la tensión superficial e interfacial entre el contaminante y la solución (González-Moscoso et al., 2018).

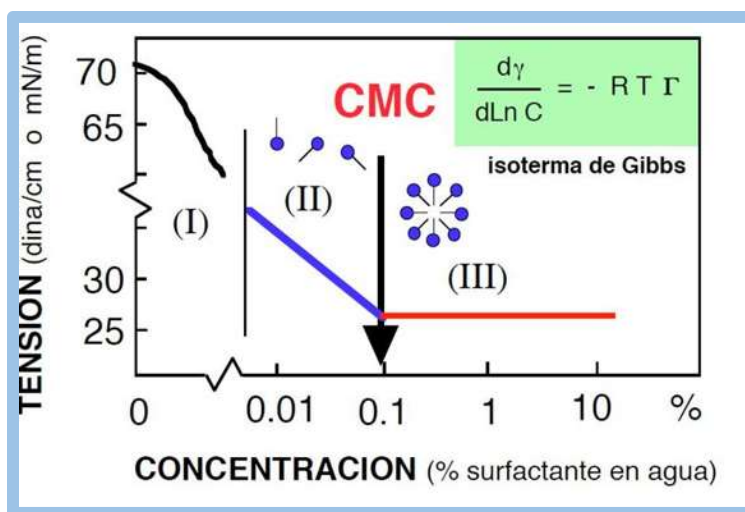


Figura 11 CMC (Concentración Micelar Crítica)

6. ANTECEDENTES

El Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) ha declarado que para el 2025 reducirá la disponibilidad del agua en regiones áridas y semiáridas en un 30 %, esta proyección maneja como principal riesgo a la seguridad alimentaria. La investigación de celulosa en aplicaciones de valor añadido ha generado nuevos productos que se pueden obtener a partir de este biomaterial.

El uso de biomateriales ha permitido el uso de diferentes biomoléculas formadas por los organismos vivos, que son el resultado de millones de años de evolución (Plascencia-Villa et al., 2011)

Como lo pueden constatar los trabajos de remoción de diclofenaco de (Texeira & Carolina, 2020) en los que utilizó como material adsorbente los residuos de la corteza de la cáscara de naranja en los que obtiene buenos resultados en la remoción de este contaminante a pH ácidos.

El uso de biomateriales no solo se extiende a residuos agroindustriales como en los casos anteriores, el trabajo de (Aquino & Elunei, 2021) se basa en el uso de minerales arcillosos para la remoción de contaminantes emergentes en los que se obtuvo buenos resultados debido a la alta afinidad entre los grupos funcionales del diclofenaco y el material arcilloso.

Por su parte (Silva et al., 2018) propuso el mejoramiento de las propiedades de adsorción de biomateriales mediante modificaciones químicas en la eliminación de antibióticos, en el cual se llevaron a cabo modificaciones de sulfonación.

(Morillo Semanate et al., 2019) removieron tensoactivos y coliformes en aguas residuales domésticas mediante procesos fenton.

La remoción del diclofenaco ha sido objeto del estudio de (Peña-Guzmán et al., 2019), quien removió diclofenaco de soluciones acuosas mediante el uso de carbón activado, sintetizado de la cáscara de nuez, en el cual se llevó a cabo los experimentos de adsorción con pH de entre 7 y 10.

La contaminación de estos compuestos se comprueba en el trabajo de (Robledo Zacarías et al., 2017) quien realizó un estudio hidroquímico de contaminantes emergentes en aguas residuales urbanas en la ciudad de Morelia, Michoacán, México

7.METODOLOGÍA

En la Figura 12 se muestran los pasos a seguir para la obtención, modificación y caracterización de los materiales adsorbentes, al igual que los experimentos de adsorción de estos materiales.

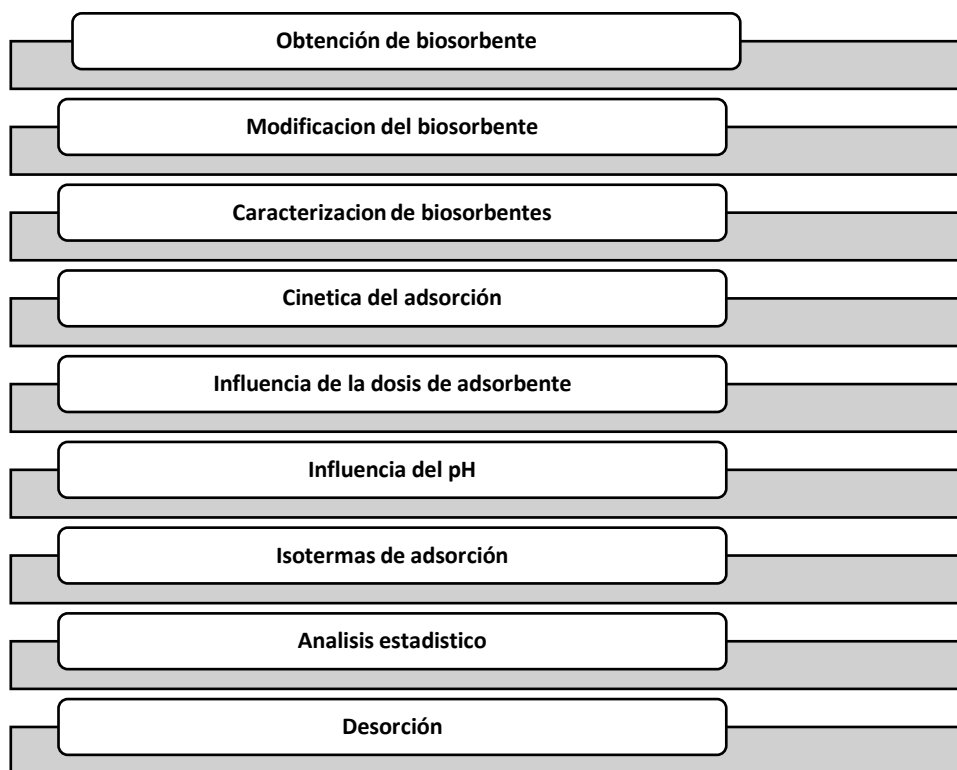


Figura 12 Diseño experimental.

7.1 Obtención del bioadsorbente

En este paso se incluye la recolección de la semilla, que fue obtenida como producto de desecho de una fábrica dedicada a la fabricación de dulces tradicionales.

Las cuales fueron sometidas a un proceso de lavado en el que se desprendió la pulpa residual, posteriormente se llevó a la estufa a 60 °C por 24 h. Para finalizar el proceso se sometió a un proceso de molienda para su posterior tamizado para la selección de las partículas (2mm).

7.2 Preparación del bioadsorbente.

7.2.1 Modificación del bioadsorbente con CTAB

Con la finalidad de aumentar el contenido de carbono en la superficie de contacto, las semillas de guayaba se sometieron a una modificación con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB-Br) a concentraciones de 10 y 2 mmol, llevándose a cabo a temperatura de 30°C y 100 rpm.

pm durante 48 horas, con un posterior lavado con agua desionizada para eliminar el exceso de surfactante (Dávila-Estrada et al., 2016).

7.3 Caracterización del bioadsorbente

7.3.1 Espectroscopia Infrarrojo (FT-IR)

Este análisis se realizó para localizar grupos funcionales en el material adsorbente, y así determinar la posible interacción con el material a remover. Para esto se prepararon pastillas de 0.02 g de GS, MGS-10 y MGS-2. Las muestras se analizaron en un espectrofotómetro FTIR marca Bruker® Modelo Tensor 27. El rango de longitud de onda empleado fue el comprendido entre 200 y 4000 cm^{-1} .

7.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía de barrido (MEB) se realizó para determinar la topografía del material adsorbente, incluyendo los posibles sitios de unión y los elementos presentes en la estructura. El análisis se realizó al vacío y en ausencia de líquidos, fue necesario utilizar el sputerin para recubrir la muestra con una capa conductora. Mientras que el EDS (Espectroscopia de Energía Dispersiva) brindó información de los elementos elementales presentes en los tres materiales adsorbentes. Para esta caracterización la muestra cumplió con los requisitos indispensables de ser un sólido de preferencia un polvo con ausencia total de líquidos y ser conductora de electricidad.

7.3.3 Potencial Z (δ)

Esta caracterización se realizó en un Zeta-Meter System 3+, donde se prepararon diferentes soluciones de los biosorbentes a varios valores de pH, que van de 2 a 10, ajustando el pH con soluciones de HCl 0.01 M y KOH 0.01 M a 25 °C, este análisis se realizó para obtener el potencial necesario para traspasar la capa iónica que se encuentra alrededor de la partícula con la finalidad de desestabilizarla y conocer la carga del material. La medición del potencial zeta o atracción/repulsión electrostática es importante ya que es utilizado como un indicador de estabilidad en una dispersión un alto potencial zeta predice una dispersión más estable.

7.3.4 Análisis Termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico proporciona la temperatura a la cual la adsorción es óptima, así como la temperatura a la cual el material no pierde sus propiedades, esta prueba es útil para realizar la fisisorción de nitrógeno para cuantificar el área superficial y la distribución de tamaño de poros en el material. Una curva TGA típica muestra la pérdida de masa relacionada con la pérdida de componentes volátiles (humedad, solventes, monómeros), descomposición del polímero, combustión de negro de carbón y residuos finales (ceniza, cargas). Para este análisis se utilizó una balanza termogravimétrica TGA 2050 de la marca TA Instruments, que tiene una exactitud de $\pm 0,1\%$ peso.(Panti & Isabel, 2021)

7.4 Experimentos de cinética de adsorción

Se llevaron a cabo experimentos de adsorción tipo lote poniendo en contacto 0.05g de GS. MGS-10 y MGS-2 con 10 ml de solución acuosa de diclofenaco con una concentración de 50 mg/L, con intervalos definidos de tiempo que van de entre 5 minutos a 1 hora en una cinética con una duración de 8 horas, después del tiempo requerido para que ocurra el equilibrio, se recupera el sobrenadante para su análisis de la cual se tomó una alícuota de 10 ml para llevarlo a un espectrofotómetro UV-vis a una longitud de onda de 245nm; esta longitud de onda es característica de los anillos aromáticos presentes en la estructura del diclofenaco.

7.5 Dosis del bioadsorbente

Para determinar la cantidad de material adsorbente en el cual se obtiene una mayor eficacia de remoción del contaminante se realizaron experimentos de contacto a diferentes cantidades de GS, MGS-10 y MGS-2, las cuales fueron desde 0.010g hasta 1g ,con una solución de 50 mg/L de diclofenaco al tiempo de equilibrio de la cinética. Posteriormente, se tomó una alícuota de 10 ml del sobrenadante y se determino el diclofenaco por el método UV-vis.

7.6 Influencia del pH

Se realizó la cinética de adsorción con una solución de diclofenaco a diferentes valores de pH ajustando con soluciones de NaOH y HCl, con el objetivo de saber a qué valor de pH se tiene mayor remoción y determinar la influencia de este parámetro sobre el material bioadsorbente. El experimento se llevó a cabo pesando la dosis optima de cada uno de los adsorbentes que son: 0.100g, 0.090g y 0.080g de GS, MGS-10 y MGS-2, respectivamente, a las cuales se les agrego 10ml de una solución de 50mg/L de diclofenaco y se ajustó el pH a un rango de 3.5 a 9, llevándolos al tiempo de equilibrio para su posterior filtración y lectura Por el método UV-vis.

7.7 Isotermas de bioadsorción

Se llevaron a cabo la isotermas a diferentes temperaturas, que van entre 25°C, 35°C y 45°C, ajustando al pH óptimo hasta que el sistema llegue al equilibrio, se llevó a cabo en tubos falcón que posteriormente se colocaran en un termo baño con agitación para la posterior lectura de las muestras en el espectrofotómetro Uv/vis.

7.8 Desorción

La regeneración tiene como objetivo devolver la capacidad de adsorción inicial a los materiales utilizados , el NaOH se utiliza para regenerar resinas aniónicas de bases fuertes, lo cual lo convierte en regenerante ideal para el diclofenaco de naturaleza aniónica, ya que al

ser una base fuerte se une a los sitios activos de los adsorbentes desplazando al diclofenaco fuera de su estructura (Medina Aguirre, 2021).

La importancia del proceso de desorción radica en la capacidad que presentan algunos adsorbentes para ser reutilizados como adsorbentes mediante la recuperación del contaminante, hay una gran cantidad de agentes regenerantes que pueden emplearse en este proceso y su utilización depende en gran medida del tipo de contaminante que se desea extraer, básicamente es el proceso contrario a la adsorción en la cual la sustancia contaminante es lanzada a través de la superficie del material adsorbente. Las isothermas de adsorción/desorción son la representación gráfica del equilibrio entre la concentración del soluto en fase líquida y la cantidad adsorbida por el sólido a una temperatura determinada, este proceso es de suma importancia ya que en las plantas de tratamiento de agua residuales es una parte importante del proceso (Paltán & Estefanía, 2018).

Para medir esta capacidad se llevaron a cabo experimentos de desorción utilizando una dosis de adsorbente de 1 g/L y una concentración inicial 300 mg/L de diclofenaco, a una temperatura de 25°C y la velocidad de agitación a 100 rpm, con tiempos de equilibrio de 300 min para la GS y 240 min para la MGS-2 Seguida de la separación de la biomasa y posterior lectura de la solución a 275nm, con la finalidad de observar la adsorción del contaminante dentro de la estructura de los adsorbentes.

Las muestras de GS y MGS-10 fueron lavadas con agua destilada y secadas en la estufa a 60°C durante 15 min. Posteriormente, las pruebas de desorción fueron realizadas agregando 10 ml de NaOH 0.01N a 1g de cada una de las muestras en frascos de plástico que fueron llevadas al termobañó a 25°, 100 rpm al tiempo de equilibrio de 300 min para la GS y 240 min para la MGS-2. Transcurrido ese tiempo se tomó lectura de la solución contenida en los frascos para medir la cantidad de diclofenaco desorbido por el material los adsorbentes. Este procedimiento se realizó durante 4 ciclos consecutivos.

7.9 Análisis estadístico.

El análisis de varianza nos indica si se puede rechazar o no la hipótesis de medias de tratamientos iguales, mientras que los análisis más profundos determinan si hay diferencias entre los dos grupos mediante comparaciones múltiples de las medias de los tratamientos, con lo cual se comprueban cada una de las condiciones para determinar si producen el mismo efecto sobre la variable independiente. Una de las pruebas que nos permiten evaluar esta diferencia es la prueba de Tukey, ya que determina la diferencia de los valores de las medias de dos grupos en términos de la varianza intragrupal (Sol Benítez, 2013).

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

8.1 Obtención del bioadsorbente.

8.1.2 Obtención de la materia prima.

Al concluir los procedimientos de despulpeo descritos en la metodología y su posterior tamizado se obtuvo la materia prima libre de contaminantes y se aseguró el tamaño de partícula deseado para los posteriores procesos.

8.2 Modificación del bioadsorbente con CTAB

Se obtuvieron semillas de guayaba modificadas a 10 mmol y 2 mmol con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB-Br) a un tamaño de partícula de 2mm, para su posterior proceso experimental.

8.3 Espectroscopia Infrarrojo (FT-IR)

Mediante el uso de un Mid-FTIR, Bruker con resolución de 4 cm^{-1} en el intervalo espectral de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, se llevó a cabo la identificación de los grupos funcionales presentes en la estructura de la GS (Semilla de guayaba natural), MGS-10 (semilla de guayaba modificada

con HDTMA-Br al 10 mmol) y MGS-2 (semilla de guayaba modificada con CTAB al 2 mmol) antes y después del proceso de adsorción, con la finalidad de determinar los posibles enlaces y la interacción entre el contaminante y el material adsorbente, los resultados de la GS se encuentran plasmados en la Tabla 9, la cual muestra en su mayor parte grupos funcionales a base de carbono provenientes de celulosa, lignina, hemicelulosa, lípidos y grupos amino que son los componentes macroestructurales de este biomaterial (Rodríguez et al., 2018).

Tabla 9 Grupos Funcionales presentes en la GS.

Numero de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Enlace
3416.92	Alcohol	O-H
3301.06	Alcohol	O-H
2914.35	Alcanos	C-H
2849.65	Ácidos carboxílicos	C=O
1740.68	Anhídridos	C=O
1637.61	Aminas	N-H
1554.10	Aminas	N-H
1463.82	Alcanos	CH ₂
1380.31	Grupos nitro	NO ₂
1244.89	Éteres	C-O-C
1109.46	Éteres	C-O-C
1031.97	Éteres	C-O-C
670.84	Haluros de alquilo	C-Cl
600.12	Alquinos	C-H

La identificación de estos compuestos se llevó a cabo mediante la identificación de los picos o bandas presentes en el espectrograma mediante la comparación de la frecuencia o número de onda en los que se presentan estos picos con los rangos registrados en la bibliografía, como se muestra en la Figura 13.

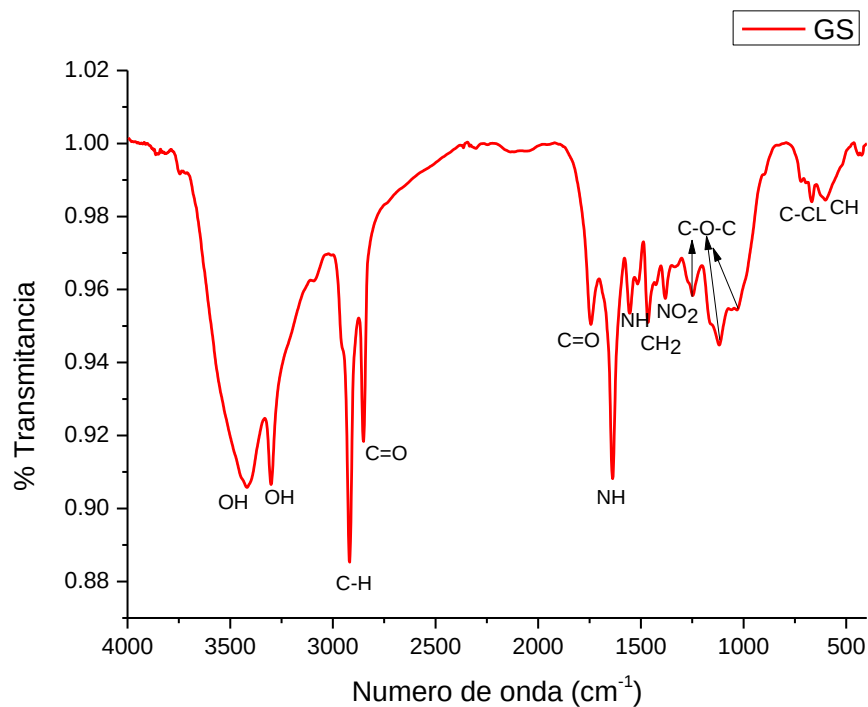


Figura 13 Espectro infrarrojo de la GS

Mientras que en la MGS-10 se encontraron picos de transmitancia en los números de onda 3429.71cm^{-1} y 3301.06cm^{-1} característicos de los grupos funcionales hidroxilo (OH), 2920.37 presentes en los grupos alquenos (C-H), 1747.46 frecuencia en la que se presentan los grupos carboxílicos (C=O), mientras que los grupos aminos fueron identificados en las frecuencias 1637.61cm^{-1} y 1554.10cm^{-1} , la frecuencia 1463.82cm^{-1} es característica de los grupos alcanos (CH₂) y los grupos nitro (NO₂) fueron encontrados en la frecuencia 1380.31cm^{-1} , si bien a pesar de contar con un proceso de modificación, en su mayor parte su composición es idéntica a la GS, presenta algunas ligeras modificaciones que se encontraron presentes ya que este material presenta 4 frecuencias características de grupos esteres (C-O-C) que se encuentran en el número de onda 1250.90cm^{-1} , 1167.39cm^{-1} , 1109.46cm^{-1} y 1031.97cm^{-1} , también se encuentro la presencia de haluros alquilo (C-CL) presentes en las frecuencias 728.77cm^{-1} , 664.82cm^{-1} y 574.54cm^{-1} como se muestra en la Figura 14, la

presencia de este compuesto puede deberse a residuos del proceso de despulpada que se realizó a las semillas de guayaba, la ausencia de cambios drásticos en la composición de los adsorbentes indican que este grupo funcional continua presente en cada una de las modificaciones.

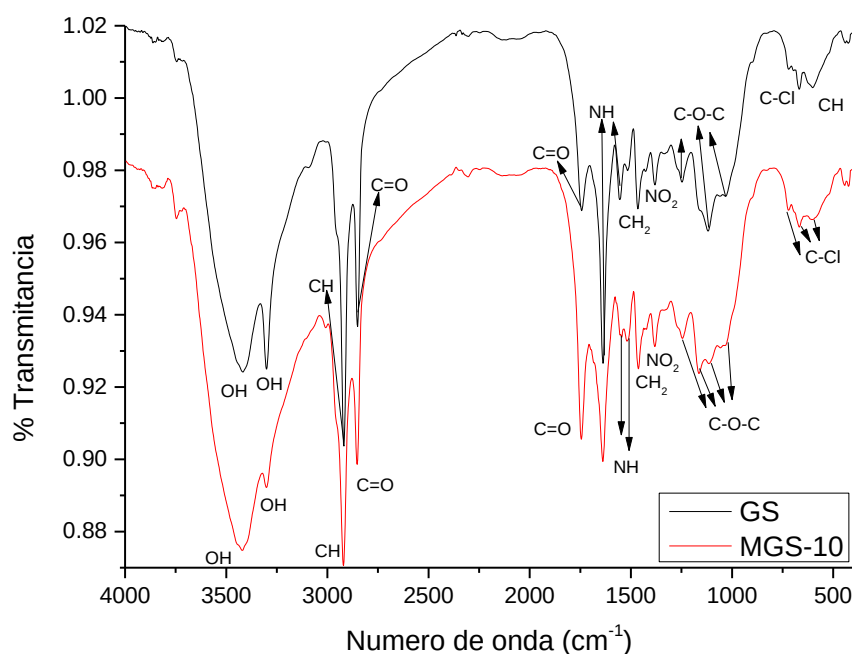


Figura 14 Espectro infrarrojo de GS vs MGS-10

La presencia de más grupos esterés y haluros de alquilo en la MGS-10 mostrados en la Tabla 10 puede atribuirse a la modificación con Bromuro de hexadecil-trimetilamonio (a pesar de que la cantidad utilizada para esta modificación fue muy pequeña 10mmol) ya que una de las funciones principales de este surfactante es la de aumentar los grupos carbonilo en el material adsorbente, al comparar ambos espectrogramas nos da una evidencia clara del acoplamiento del surfactante a la superficie del adsorbente que se encuentra marcado en la diferencia en la transmitancia de los grupos hidroxilo (3500-3250 número de onda cm⁻¹), carbonilo (3000-2250 numero de onda cm⁻¹) y amino (2250-1500 número de onda cm⁻¹).

Dentro de la naturaleza del mismo surfactante se encuentra el hecho de que es una amina cuaternaria de amonio lo que otorga al material adsorbente no solo el aumento de grupos carbonilo si no también el de los grupos amino en ambas modificaciones, al aumentar estos grupos funcionales en la estructura de los adsorbentes (MGS-10 y MGS-2) aumenta los sitios de unión en los que el diclofenaco puede enlazarse con el adsorbente y así ser retirados del medio acuoso, como se muestran en los siguientes resultados.

Tabla 10 Grupos Funcionales presentes en la MGS-10

Numero de onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	Enlace
3429.71	Alcohol	O-H
3301.06	Alcohol	O-H
2920.37	Alcanos	C-H
2849.65	Ác. carboxílicos	C=O
1747.46	Anhídridos	C=O
1637.61	Aminas	N-H
1554.10	Aminas	N-H
1463.82	Alcanos	CH ₂
1380.31	Grupos nitro	NO ₂
1250.90	Éteres	C-O-C
1167.39	Éteres	C-O-C
1109.46	Éteres	C-O-C
1031.97	Éteres	C-O-C
728.77	Haluros de alquilo	C-Cl
664.82	Haluros de alquilo	C-Cl
574.54	Haluros de alquilo	C-Cl

Los compuestos presentes en la MGS-2 que tiene una modificación con una cantidad menor de surfactante (2 mmol), se presentaron algunas diferencias en comparación con los materiales anteriormente descritos, una de ellas es la presencia de una mayor cantidad de grupos amino (NH) que en GS y MGS-10, fueron identificados en los números de onda

1637.61 cm^{-1} , 1541.31 cm^{-1} y 1508.96 cm^{-1} , también se identificó la presencia de 4 grupos ésteres (C-O-C) en las frecuencias 1250.90 cm^{-1} , 1167.39 cm^{-1} , 1109.46 cm^{-1} y 1038.74 cm^{-1} que son muy similares a los encontrados en la MGS-10 pero que aumenta en cantidad en la GS, por otra parte también se presenta una disminución de grupos haluro de alquilo (C-Cl) en comparación con la MGS-10, pero indica un aumento respecto a la GS mostrado en los picos 664.82 cm^{-1} y 580.56 cm^{-1} como se muestra en la Tabla 11 y la Figura 15, en comparación con la GS muestra un aumento en la cantidad de carbono disponible en la estructura de material producto de su modificación y comportamiento similar a la modificación a 10 mmol, este resultado se confirma por medio de la Microscopia Electrónica de Barrido y mapeos elementales.

Tabla 11 Grupos Funcionales presentes en la MGS-2

Numero de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Enlace
3422.94	Alcohol	O-H
3307.08	Alcohol	O-H
2920.37	Alcanos	C-H
2849.65	Ác. carboxílicos	C=O
1740.68	Anhídridos	C=O
1637.61	Aminas	N-H
1541.31	Aminas	N-H
1508.96	Aminas	N-H
1457.05	Alcanos	CH ₂
1380.31	Grupos nitro	NO ₂
1250.90	Éteres	C-O-C
1167.39	Éteres	C-O-C
1109.46	Éteres	C-O-C
1038.74	Éteres	C-O-C
664.82	Haluros de alquilo	C-Cl
580.56	Haluros de alquilo	C-Cl

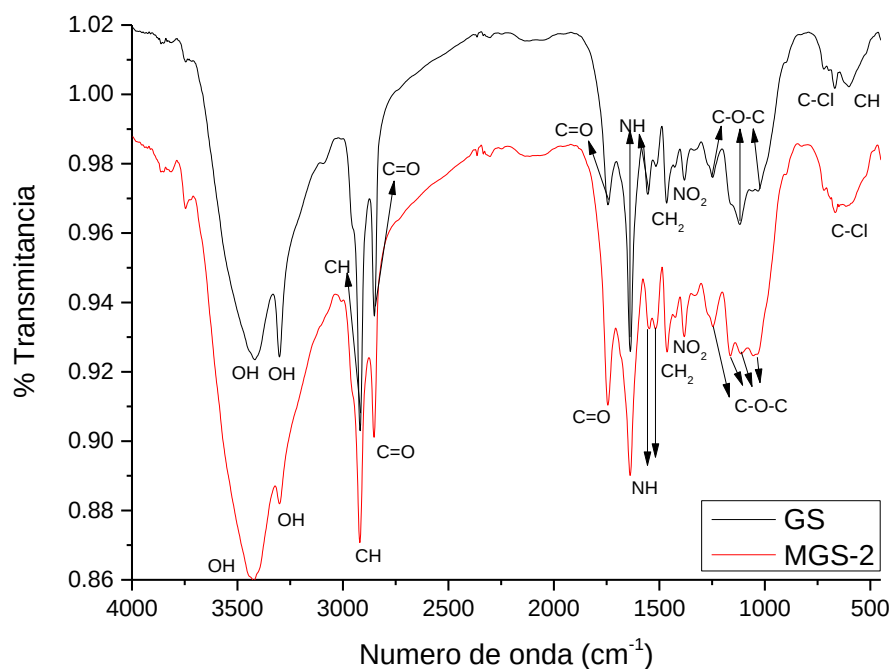


Figura 15 Espectro infrarrojo de GS vs MGS-2

Al analizar los espectros infrarrojos de los tres diferentes materiales previo al contacto con el contaminante y una vez transcurrido la adsorción se observan cambios en los espectros que demuestran la unión del diclofenaco con los tres adsorbentes.

La diferencia en la transmitancia con los adsorbentes cargados de diclofenaco indican la participación de tres principales grupos funcionales que participan en el proceso de adsorción los cuales son los hidróxido, carboxilo y amina.

La GS presenta dos picos vibracionales de grupos hidroxilo en las frecuencias 3416.92cm^{-1} y 3301.06cm^{-1} , en las mismas frecuencias en el espectro infrarrojo de GSC (carga con el diclofenaco) presenta un pico en el número de onda 3429.71cm^{-1} con una mayor intensidad que en el espectro anterior y el desplazamiento de uno de estos grupos hidróxido, recordando que cuanto más fuertes son los enlaces mayores son las frecuencias que pueden observarse (Hernández et al., 2021), en la región 2849.65cm^{-1} de la GS se presenta un grupo carbonilo

(C=O) que es sustituido por un grupo (C-H) en el material cargado con diclofenaco, los enlaces (C=O) están cargados positivamente y la molécula del diclofenaco es una molécula aniónica (carga eléctrica negativa) este es uno de los puntos en el que las fuerzas de Van der Waals actuaron adhirieron el diclofenaco a la estructura del material adsorbente.(Dávila & Lorena, 2015)

Otro de los cambios es la presencia de un grupo imina ($RR'C=NR''$) que son el resultado de la condensación del amoníaco o una amina primaria con una cetona o un aldehído en el espectro infrarrojo de GSC como resulta de la interacción con el diclofenaco, como se muestra en la Figura 16.

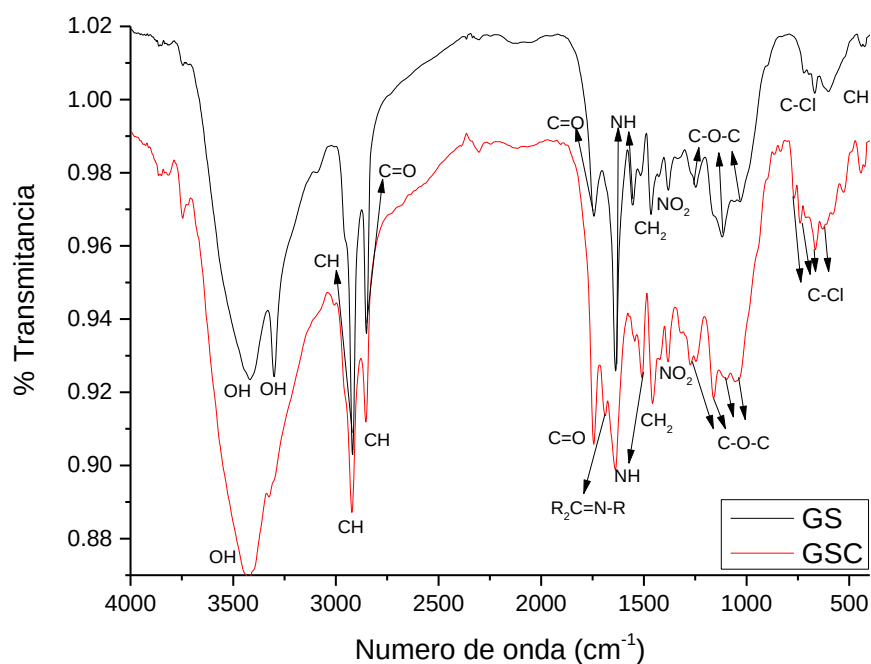


Figura 16 Espectro infrarrojo de GS vs GSC

La comparación entre la MGS-10 vs MGSC-10 (saturada con diclofenaco), se observa existe interacciones similares con los espectros anteriores ya que se presenta el mismo desplazamiento del grupo hidróxido en la región 3301.06cm^{-1} y una sustitución de un grupo

carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) 2849.65cm^{-1} por un grupo alcano (CH) 2920.37cm^{-1} , en los que también se presentó una disminución en la intensidad de los picos amina (NH) lo cual indica mecanismos similares de remoción que se basan en puentes de hidrogeno y fuerzas de Van der Waals como se muestra en la Figura 17.

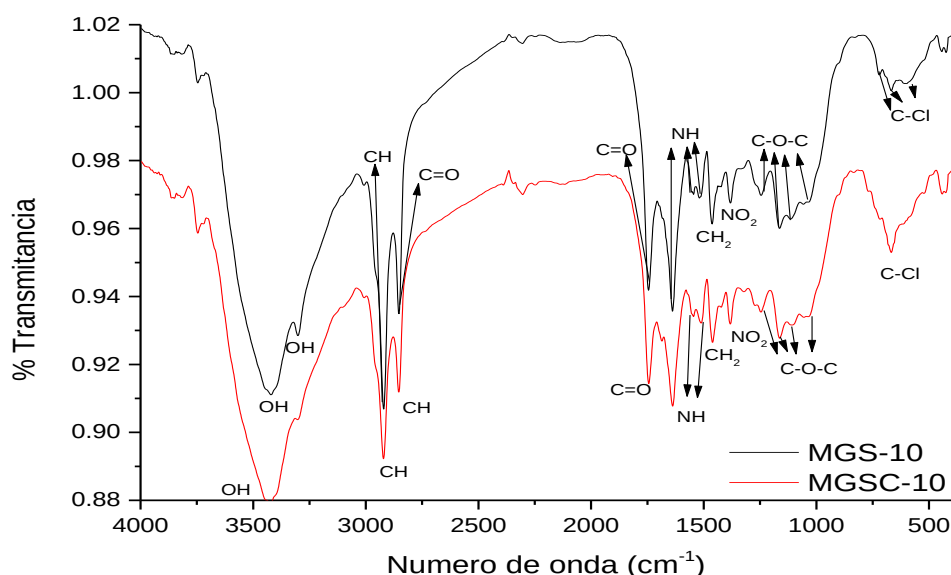


Figura 17 Espectro infrarrojo de MGS-10 vs MGSC-10

Los mismos procesos se presentan en la comparación entre los espectros de MGS-2 vs MGSC-2 (cargada con diclofenaco) hay un desplazamiento del grupo hidróxido (OH) 3307.08cm^{-1} y una sustitución del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) 2849.65cm^{-1} por un alcano (CH) 2849.65cm^{-1} , en los que también se presenta la disminución de la intensidad de los grupos amina (NH) como resultado del intercambio iónico, como se muestra en la Figura 18.

La diferencia con los espectros anteriores son la aparición de un grupo éter ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 1250.90cm^{-1} en la MGSC-2 (cargada con diclofenaco) que resulta como producto de la agrupación de dos grupos hidróxido (OH) que se encuentran presentes en la estructura del diclofenaco.

Como se puede observar la remoción del diclofenaco por medio del uso de este biomaterial y sus respectivas modificaciones esta mediados en su mayoría por fenómenos de superficie

o adsorción física con interacciones como fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrogeno e intercambio iónico (Aquino & Elune, 2021).

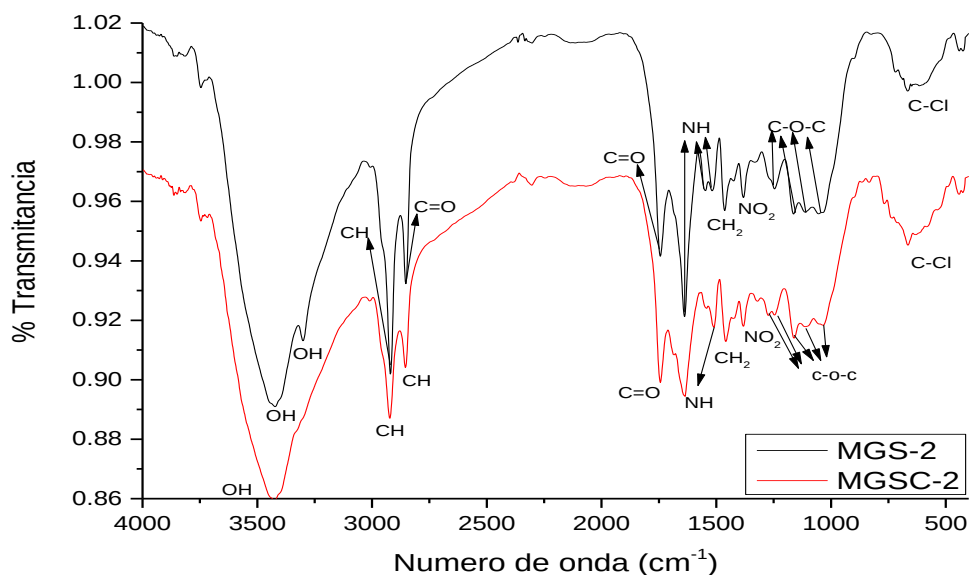


Figura 18 Espectro infrarrojo de MGS-2 vs MGSC-2

8.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las muestras de los materiales absorbentes fueron analizadas con y sin contaminante, ya que uno de los objetivos de esta investigación es determinar y comparar el efecto que tiene las dos diferentes modificaciones en la estructura del material adsorbente y las repercusiones de estos cambios en la remoción del diclofenaco.

En la Figura 19 se muestra la estructura de la GS observada a 500x en el inciso A) en las que se pueden detallar relieves irregulares en la superficie del material así como la porosidad del material en la parte central de la imagen, la misma zona observada a 1500x en el inciso B) detallan más las porosidad que posee el material, los poros se observan de medidas y formas irregulares en distintas zonas, la misma imagen observada a 3000x en el inciso C) se observa el tamaño de poro del material que va desde 1.98 μm , 2.33 μm , 3.29 μm y 3.47 μm , considerando que el tamaño de la molécula del diclofenaco es de 275 nm (mil veces más

pequeño que el promedio de la porosidad de la GS), ayudó a comprender por qué sin tener modificaciones la GS tiene un elevado grado de remoción del diclofenaco.

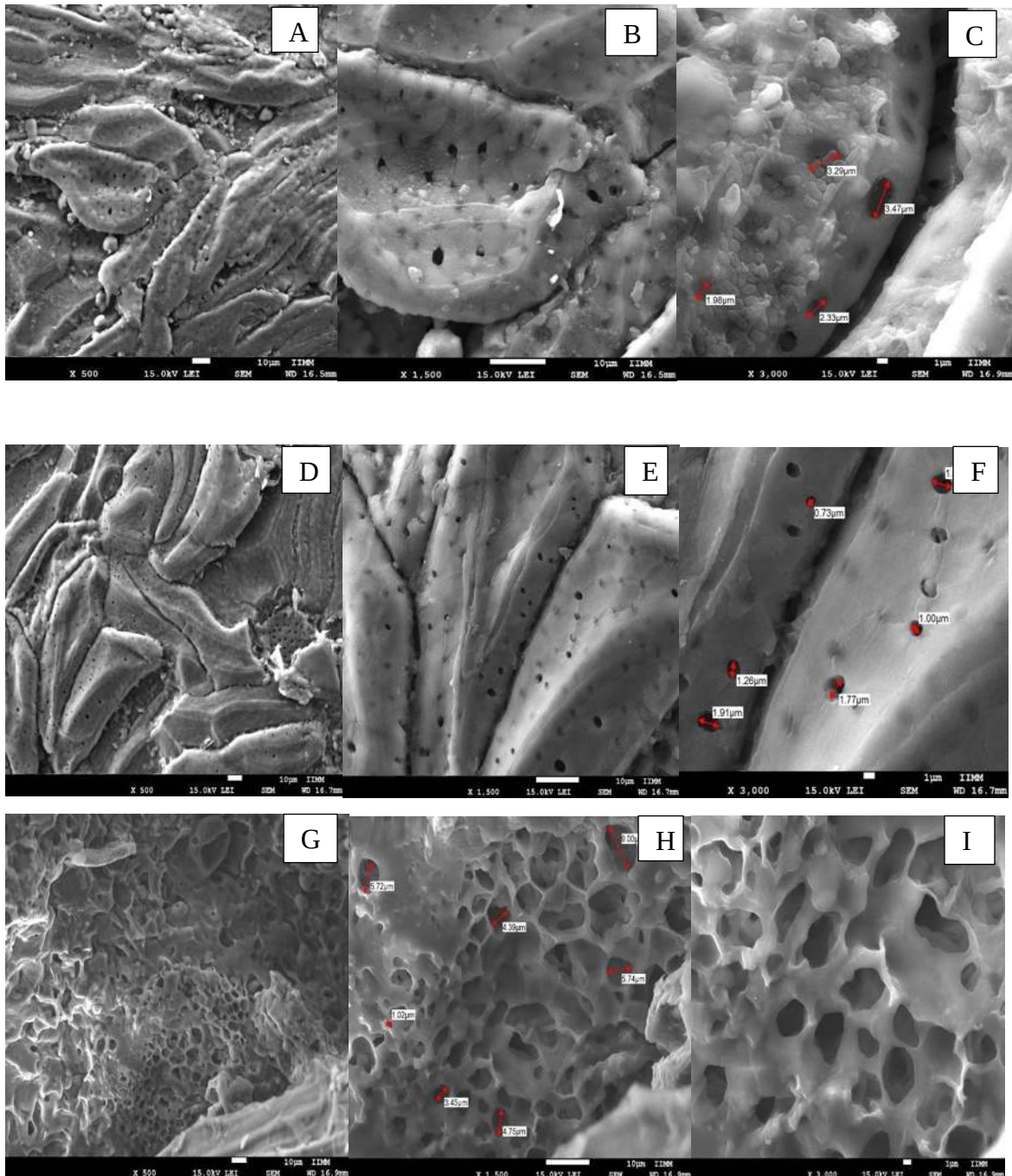


Figura 19 A) morfología de la GS a 500x, B) morfología de la GS a 1500x, C) tamaño de poros de GS a 3000x, d) morfología de MGS-10 a 500x, E) morfología de MGS-10 a 1500x, F) tamaño de poros de MGS-10 a 3000x, G) morfología de MGS-2 a 500x, H) tamaño de poros de MGS-2 a 1500x, I) morfología de MGS-2 a 3000x.

En la Figura 19 inciso D) se muestra la morfología de la MGS-10 a 500x en la cual se pueden detallar los cambios estructurales que la modificación con el CTAB -Br provoco en la superficie del material en la cual en este campo se observa una mayor cantidad de poros en la superficie del material en comparación con la GS, recordando que este es una de las cualidades de este surfactante al aumentar la cantidad de carbono orgánico en la superficie del material y por ende la porosidad del material.

En la Figura 19 inciso E) se muestra una distribución más uniforme en la porosidad en la superficie del material, que poseen formas similares en comparación al material anterior, si bien el promedio en el tamaño de poro es menor que en la GS ya que a dimensiones que van desde 0.73 μm , 1.00 μm , 1.26 μm , 1.77 μm , 1.89 μm y 1.91 μm (Figura 19 inciso F), el aumento en la cantidad de ellos se ve reflejado en un mayor porcentaje de remoción del diclofenaco en un periodo de tiempo menor que la GS.

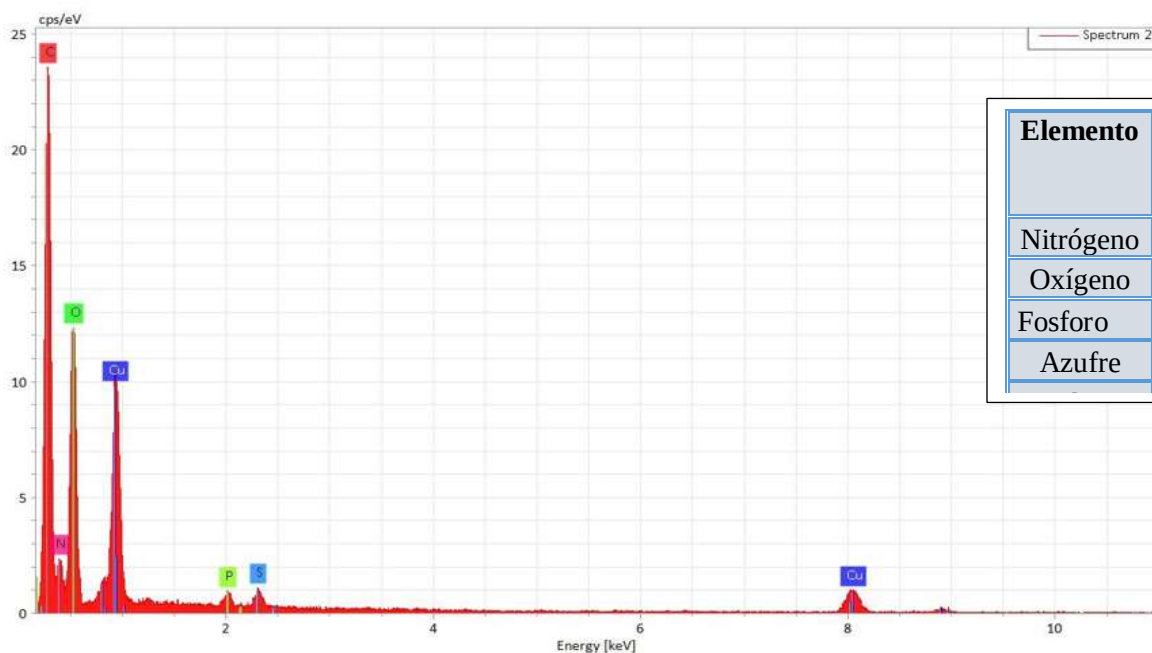
Por su parte la imagen del inciso G) muestra la morfología de la MGS-2 a 500x en el que se muestra una textura llena de crestas y depresiones dispersas en toda la superficie del material, así como una porosidad mayor en comparación con los dos materiales analizados, la concentración de 2 mmol que su utilizo para la modificación de este material fue elegida por ser el doble de la cantidad promedio de la CMC (Concentración Micelar Critica) del CTAB -Br, esto nos indica que a una menor concentración de surfactante se genera una mayor cantidad de porosidad en la estructura del material la figura 19 inciso I) observada a 3000x nos hace pensar que a una mayor concentración de surfactante, la aglomeración y formación de micelas pueden quedar en matrices separadas al sistema (en la solución modificadora) sin poder entrar dentro de la estructura del material o a la formación de una bicapa alrededor del

material adsorbente que genera fuerzas de repulsión con el contaminante lo que repercute directamente en la disminución de la capacidad de adsorción.

La figura 19 inciso H) muestra un aumento en el tamaño de poro con dimensiones que van desde los 1.02 μm , 3.45 μm , 4.39 μm , 4.75 μm , 5.72 μm , 5.74 μm y 9.00 μm que pueden observarse desde una microscopia de 1500x a otra de 3000x se puede realizar la medición de este parámetro como consecuencia de la modificación.

En los tres materiales estudiados se muestran superficies con crestas, rugosidades y deformaciones que favorecen la adsorción del diclofenaco, cabe recordar que la topografía del material puede variar a lo largo de la superficie del material, sin embargo los resultados de los experimentos de contacto realizados en el laboratorio no muestra variaciones significativas en la capacidad de adsorción de los tres materiales, con lo cual se puede concluir que los materiales presentan topografías heterogéneas en toda la extensión de su superficie.

La Figura 20 muestra el porcentaje en peso de los elementos que componen la superficie del material obtenidos a partir de EDS (Espectroscopia de Energía Dispersiva) puntual realizado a la muestra GS.



Elemento	Masa [%]
Nitrógeno	11.3733246
Oxígeno	36.967387
Fosforo	1.09483593
Azufre	1.51660915

Figura 20 Microanálisis elemental (EDS) de la GS.

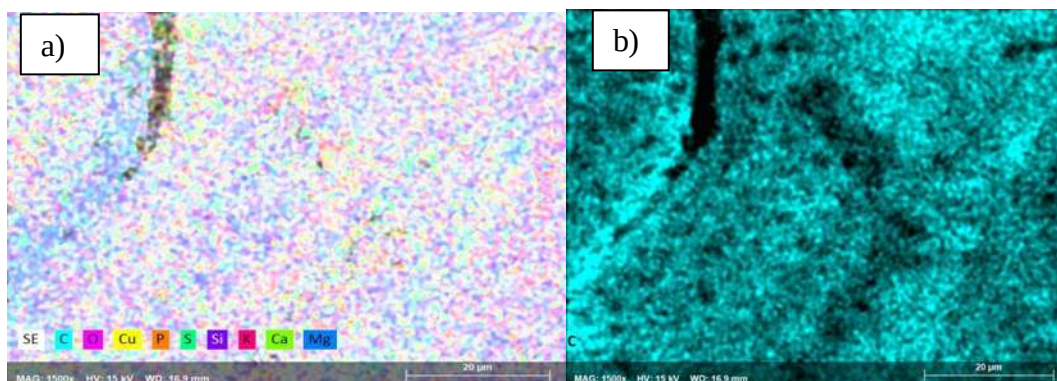


Figura 21 a) Mapeo elemental de la GS, b) Mapeo de carbono de la GS.

En su mayor parte los elementos mayoritarios presentes en la muestra de GS (indicados en la figura 21 inciso a y b), en el que encontramos que el porcentaje de carbono presente es de 49.04%, por otro lado, se encuentran los elementos que conforman la fibra, proteínas, carbohidratos y minerales presentes en la semilla de guayaba, mientras que el cobre (Cu) que se encuentra presente en el mapeo elemental es resultado del proceso de tratamiento de muestra .

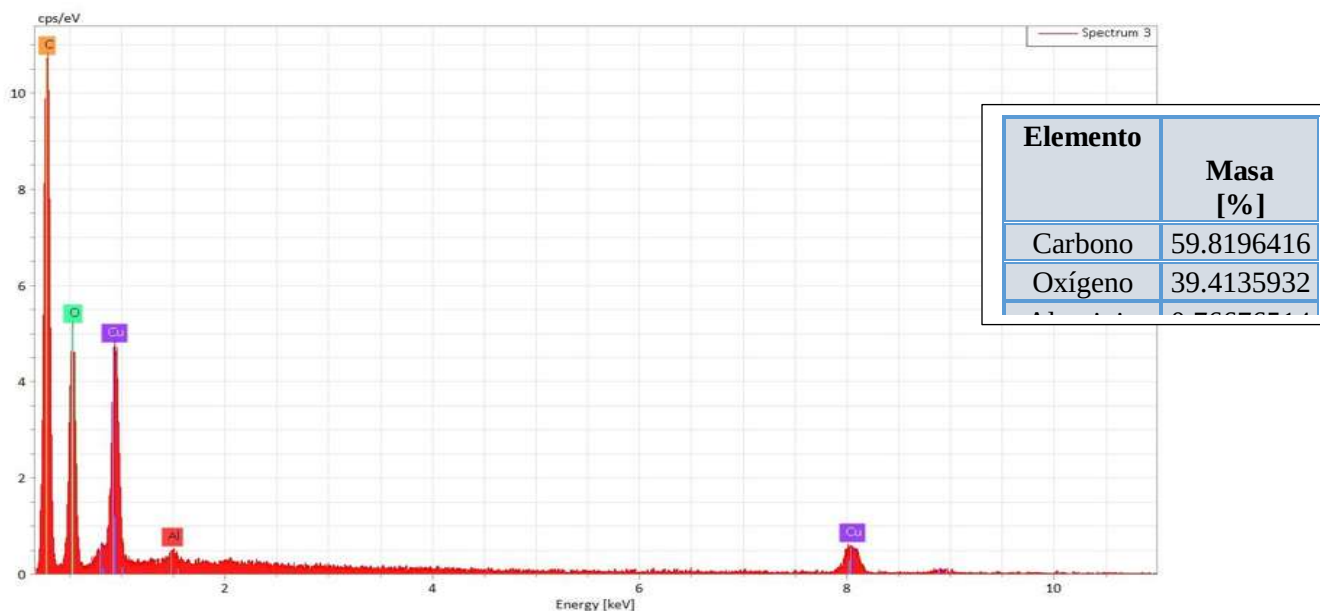


Figura 22 Microanálisis elemental EDS de MGS-10.

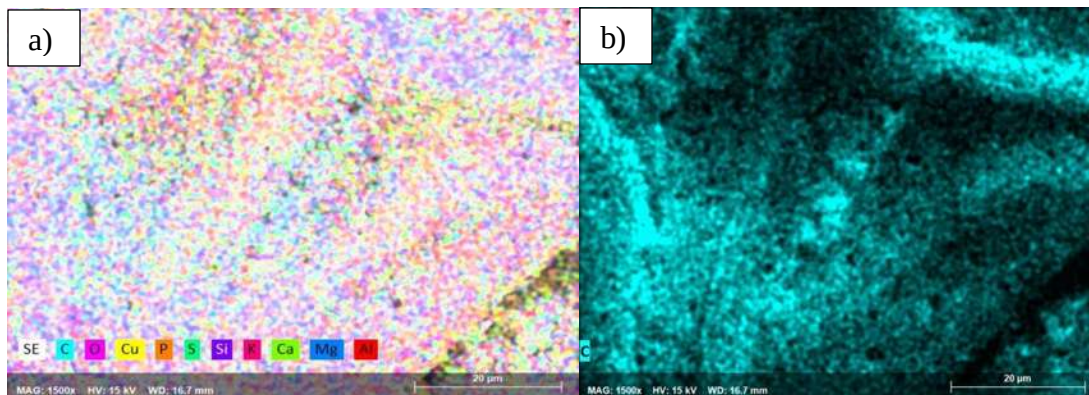


Figura 23 a) Mapeo elemental de la MGS-10, b) Mapeo de carbono de la MGS-10.

Analizando la Figura 22 muestra un incremento en el porcentaje de carbono 59.81% que es un 10% mayor a la muestra de la GS como resultado de la modificación con CTAB-Br, lo cual explica en el porcentaje de remoción al aumentar los sitios activos disponibles. Por su parte en la Figura 23 el mapeo elemental de la MGS-10 muestra una pequeña concentración de aluminio que es producto del porta muestra utilizado durante el proceso de secado que se realizó a este material.

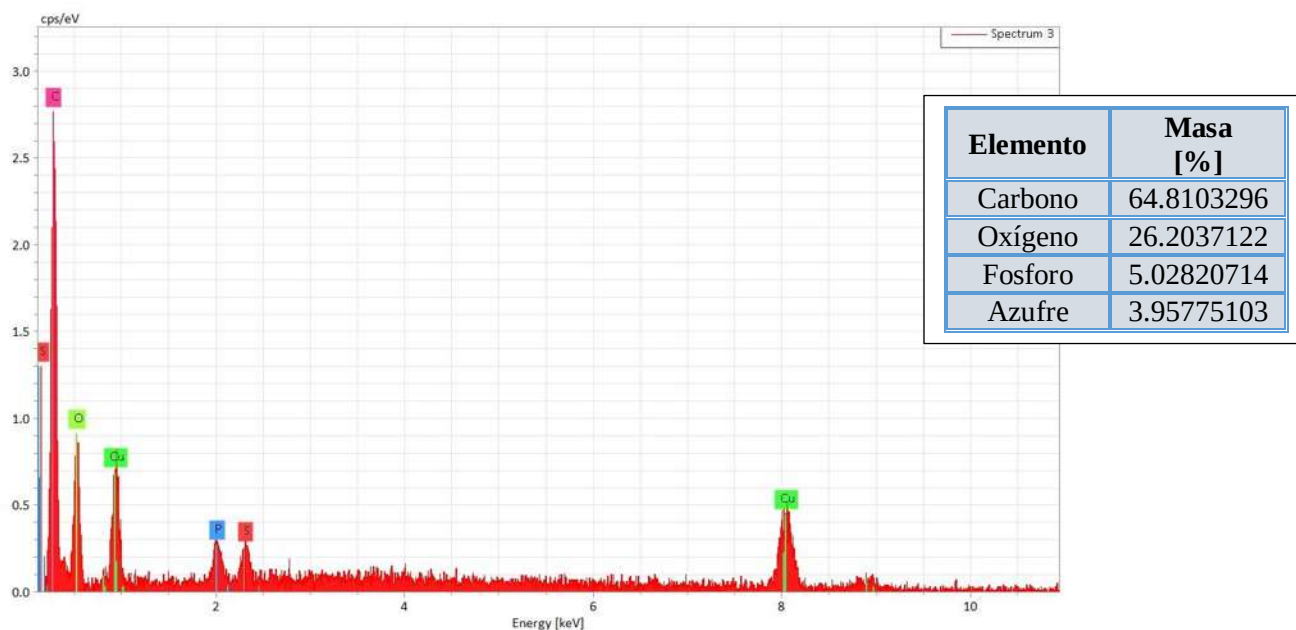


Figura 24 Microanálisis elemental EDS de la MGS-2

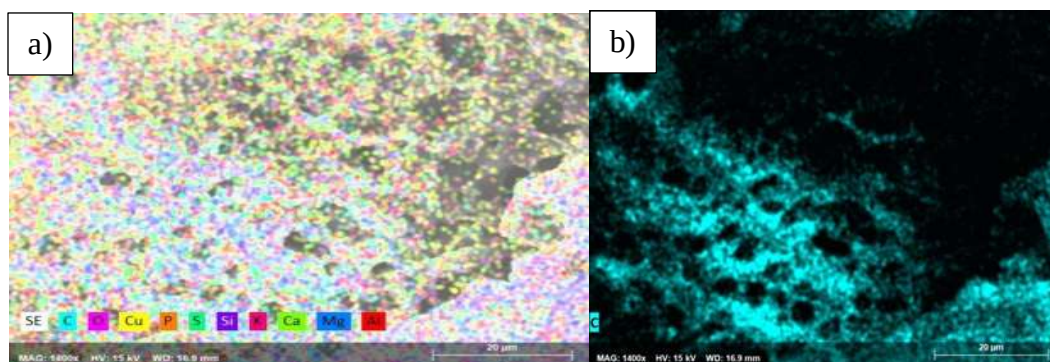


Figura 25 a) Mapeo elemental de la MGS-2, b) Mapeo de Carbono de la MGS-2.

El porcentaje de carbono presentes en la muestra MGS-2 en la Figura 24 y 25 aumenta un 10 y 12 % con respecto a las muestras de GS y MGS-10 respectivamente, si bien el aumento en la cantidad de sitios activos podría significar una mejora en la capacidad de remoción del diclofenaco, el aumento de los iones de carga negativa (fosforo y azufre), puede generar

interferencia en las cargas de repulsión y atracción entre el material adsorbente y el contaminante.

Al analizar la Figura 26 de GSC (Semilla natural saturada con diclofenaco) se muestra una disminución en el tamaño de poro con respecto a las dimensiones encontradas en la GS, como resultado de la adsorción del diclofenaco, en la imagen también se puede observar la formación de pequeñas matrices en la superficie del material adsorbente.

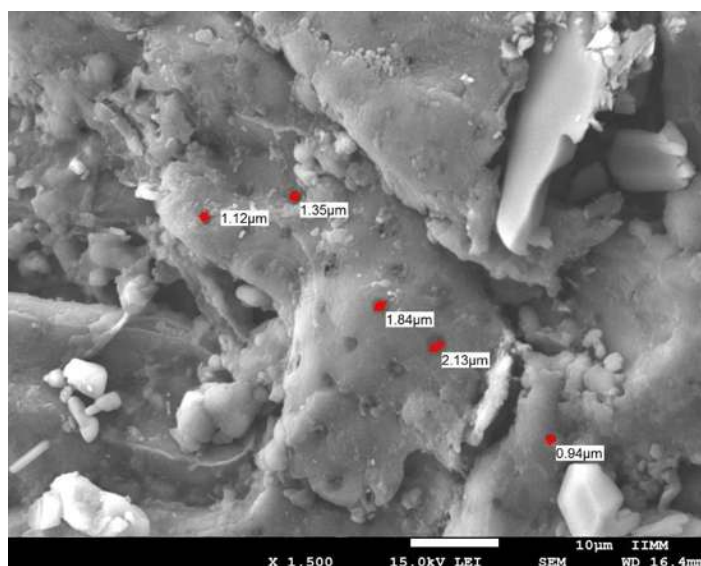


Figura 26 Micrografía de GSC a 1500x (Semilla natural contaminada con diclofenaco)

Los resultados observados en el EDS y mapeo elemental de este material se muestran en la Figura 27 se muestra una disminución en el porcentaje de carbono presente en la muestra que ha sido remplazado por el cloro que se encuentra presente en la molécula del diclofenaco lo cual nos da la certeza de que se llevó a cabo la unión del contaminante a la pared de los poros del material.

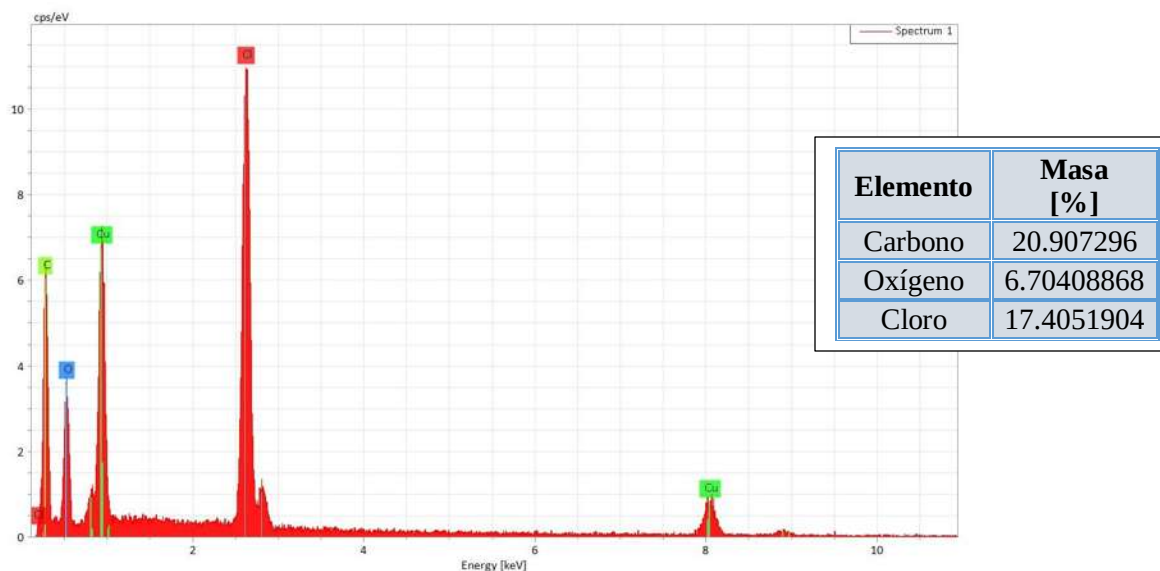


Figura 27 Microanálisis elemental EDS de la GSC

En la Figura 28 se muestra la morfología de la MGSC-10 (contaminada con diclofenaco), en la que si bien no se puede observar cambios significativos en la porosidad del material si se observa la formación de matrices en forma de cristales blancos que pueden ser producto de la interacción con el contaminante, mientras que el EDS Figura 29 muestra un aumento en la concentración del cloro, lo cual es indicio de la adsorción del diclofenaco.

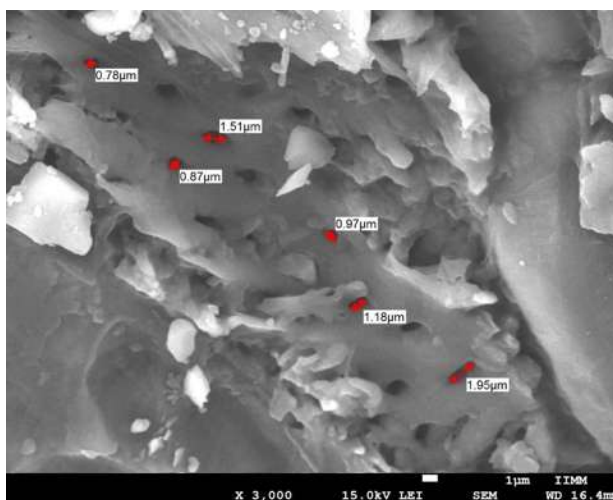


Figura 28 Morfología de la MGSC-10

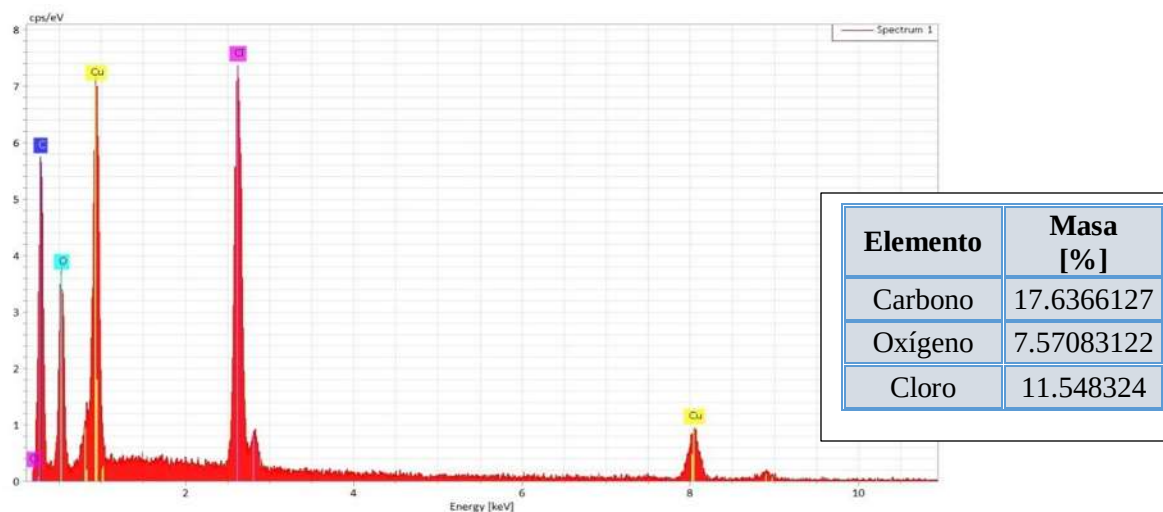


Figura 29 Microanálisis elemental EDS de la MGSC-10

Por otra parte, las muestras de MGSC-2 muestran una clara disminución en la morfología del material como se puede observar en la Figura 30 en las que se ve la gran mayoría de los poros cubiertos y una clara disminución en su diámetro con respecto a la muestra de la MGS-2.

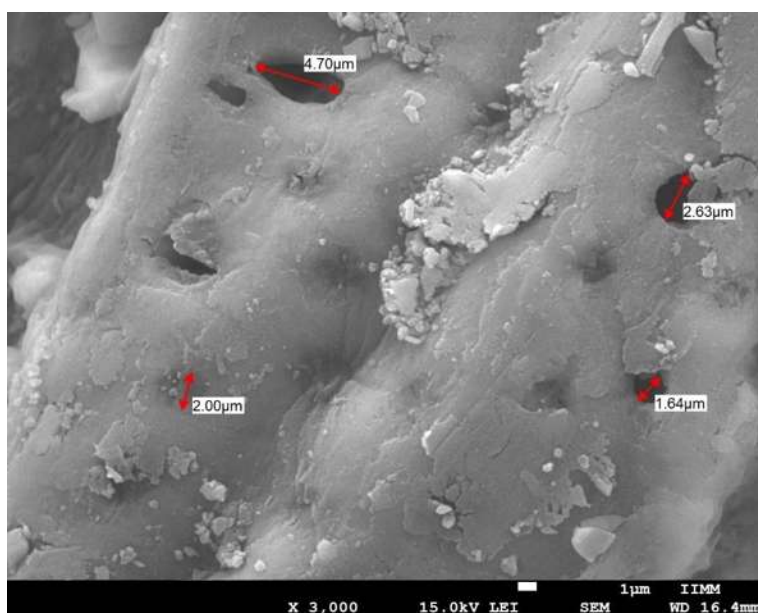


Figura 30 Morfología de la MGSC-2

El análisis EDS puntual detecto la presencia de cloro producto de la adsorción del diclofenaco, así como una disminución en la presencia de carbono que son los puntos de unión con el diclofenaco a las semillas de guayaba como se muestra en la Figura 31, como se puede de notar en los resultados obtenidos de esta caracterización en la que se presentan morfologías heterogéneas llenas de capas y relieves a lo largo de toda la superficie de los materiales, así como el aumento en el contenido de carbono producto de la modificación y su interacción con el contaminante en las que hay aumentos de adsorción en algunas muestras (MGSC-10).

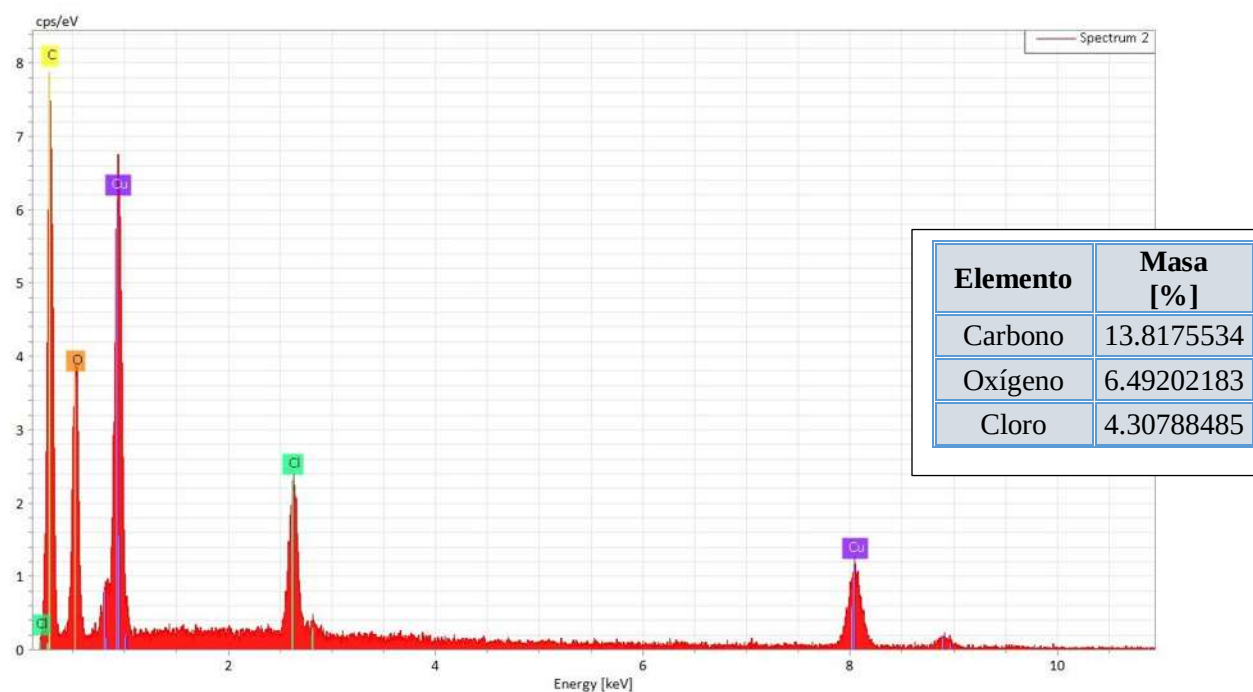


Figura 31 Microanálisis elemental EDS de la MGSC-2

8.5 Potencial Z

Uno de los parámetros con más influencia en el proceso de adsorción es el pH ya que puede aumentar o disminuir dependiendo de la naturaleza del material adsorbente y del contaminante en cuestión, esta caracterización da información con respecto a la estabilidad del material adsorbente y el potencial que requiere el diclofenaco para disociar la capa de iones alrededor de la semilla de guayaba el rango en el que de pH en el que se llevó a cabo esta caracterización va de 2 a 10 lo cual arrojaran los siguientes resultado.

En la Figura 32 se muestran los resultados obtenidos de la GS, en las que el punto isoeléctrico es decir, el punto en el que se presenta una disociación igual ya se ha cargas positivas o negativas, se encontró en 3.80, la alta concentración de iones H^+ y los diversos grupos funcionales presentes en la semilla de guayaba como los grupos amino otorgan al sistema una carga positiva que reduce la carga negativa después del punto de carga eléctrico 0 (punto isoeléctrico), esta característica del material explica los altos niveles de remoción del diclofenaco (anión) ya que favorecen las fuerzas de repulsión atracción en el sistema (fuerzas de Van der Waals), esto ocurren en un amplio rango de pH, exceptuando los niveles muy básicos en los que se pierde la estabilidad del sistema y reduce sus niveles de adsorción (Yoval et al., 2000).

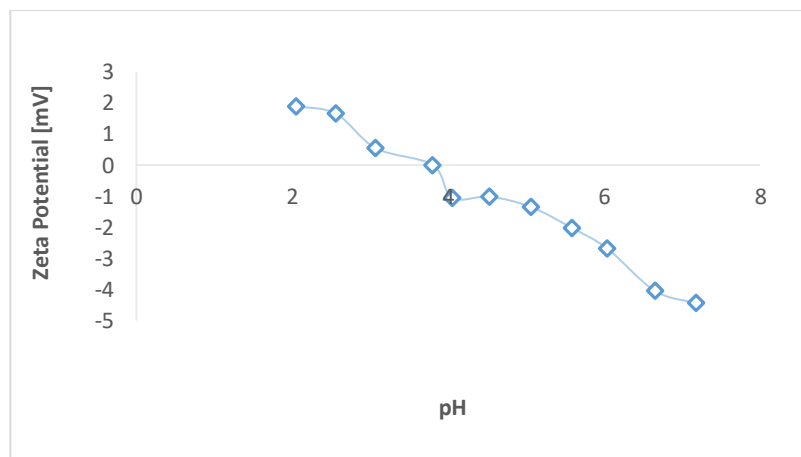


Figura 32 Potencial Z de la GS

Mientras que los resultados de la MGS-10 mostrados en la Figura 33 nos presentan un escenario diferente ya que da como resultado un punto de carga 0 de 5.4 además de presentar una carga negativa, esto se debe a la presencia de grupos carboxilo contenidos en la semilla, sin embargo después del punto de carga cero hay un incremento a la carga positiva lo cual puede ser consecuencia de la presencia del CTAB-Br con el que fue modificada, la alta capacidad de remoción que presenta este material en particular es resultado de la neutralización de las cargas en la superficie del material producto de esta modificación, ya que al ser un surfactante de naturaleza catiónica actúa neutralizando y cargando de manera positiva la superficie del material facilitando los fenómenos de superficie entre el material adsorbente y el diclofenaco (Ferreira, 2015), la proximidad entre la superficie del material y el contaminante da como resultado la disminución del potencial de la capa iónica presente alrededor del adsorbente facilitando la fisisorción del contaminante.

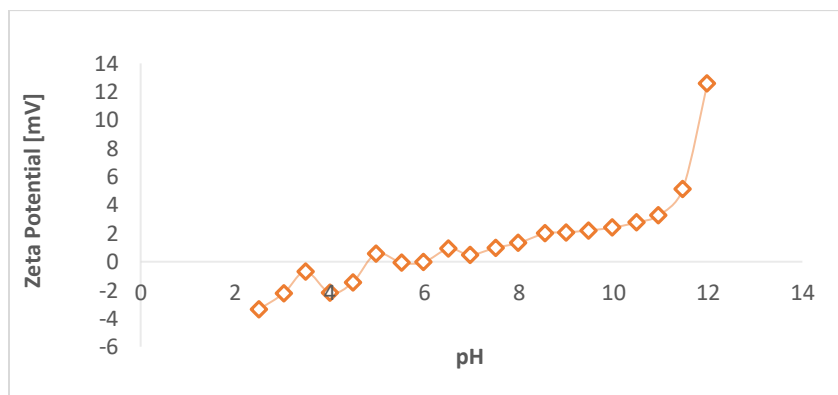


Figura 33 Potencial Z de la MGS-10

Hay un cambio significativo entre los resultados obtenidos de la GS (tendencia positiva hacia lo negativo) y la MGS-10 (tendencia negativa hacia lo positivo), con respecto a la MGS-2 presentados en la Figura 34, ya que este material no alcanza un punto de carga cero, sino que se mantiene en la misma tendencia positiva a lo largo de los rangos de pH en los que se llevó

a cabo esta prueba, a pesar de no llegar a cargas negativas si se presentan variaciones en los rangos de pH más ácidos favorecen la adsorción y se disminuye al pasar a pH más neutros. Este comportamiento puede deberse a la cantidad de surfactante que se utilizó en esta particular modificación con el CTAB-Br que fue de 2 mmol, lo cual en base con los resultados es suficiente para brindar la naturaleza catiónica a la superficie del material, esto basados en la teoría de que a altas concentraciones del surfactante se produce una alta concentración de micelas de gran tamaño que no pueden entrar en la superficie del material (Hernández-Escalona et al., 2020), en cuanto a una menor concentración de surfactante resulta más efectiva la formación de una bicapa alrededor del material adsorbente, con lo cual se generan fuerzas de repulsión en la superficie del material adsorbente lo que reduce la capacidad de adsorción de este material en particular, como se puede mostrar en base a los resultados obtenidos en esta prueba como en el SEM.

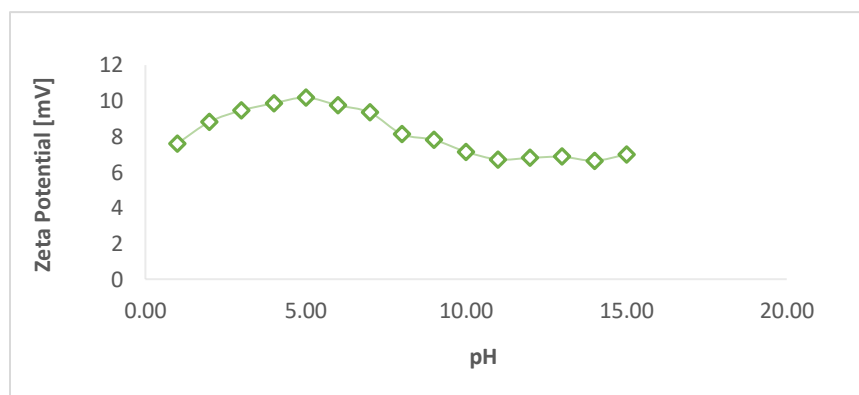


Figura 34 Potencial Z de la MGS-2

8.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La temperatura es uno de los factores más importantes en la adsorción, una mayor temperatura puede acelerar las reacciones, sin embargo, al hablar de un biomaterial la temperatura en la que se lleva a cabo la experimentación es de suma importancia ya que a altas temperaturas puede presentarse la degradación del material que repercute directamente

en la capacidad de remoción del contaminante en cuestión. Esta cinética de descomposición térmica nos ayudó a calcular el tiempo de vida del material adsorbente (tiempo en el que es efectivo como adsorbente)

Este análisis se llevó a cabo de una temperatura de 25° a 800°, con aumentos de 10°C y un flujo de Nitrógeno constante de 30 ml/min para las tres muestras sin contaminante en las que dio como resultado los siguientes resultados.

Los resultados termogravimétricos de la GS se muestran en la Figura 35 dan una curva de descomposición que presente tres mesetas o etapas de descomposición principales, cada una de ellas se debe a compuestos diferentes, la primera etapa se encuentra entre los 80° y 300° C en los que se pierde un porcentaje de peso del 3.3 % aproximadamente, en su mayor parte a temperaturas menores a los 100° C ocurre la eliminación del agua enlazada , mientras que en la temperaturas de entre 100° C a 385° (etapa 2) hay una reducción de peso de cerca del 35.5 % aproximadamente es característica de la descomposición de la hemicelulosa aunado a la descomposición de la celulosa lo cual ocurre entre los rangos de 240°C y 385°C, la última etapa de descomposición ocurrida entre los 400° C y 800°C se debe a la eliminación de la lignina presente en el material, lo que en base a la bibliografía ocurre a los 600°C (Gómez et al., 2011).

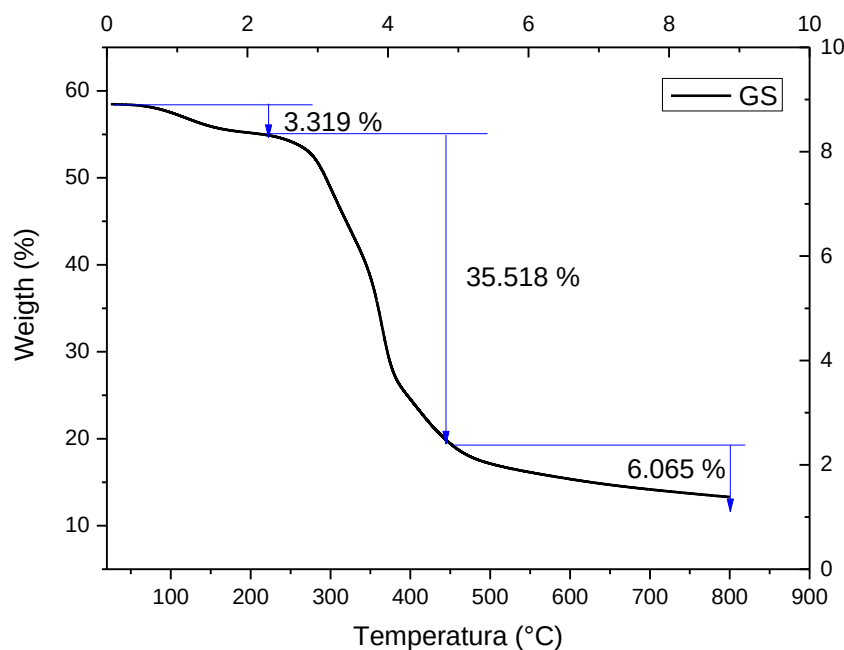


Figura 35 Análisis Termogravimétrico de la GS

Las misma tres etapas de descomposición se presentan en los resultados de los análisis realizados a las muestras de MGS-10 (Figura 36) y MGS-2 (Figura 37), que fueron realizados bajo los mismas condiciones experimentales que la muestra GS , sin embargo se presentan algunas variables en cuanto a los porcentajes de pérdida obtenidos, en la primera etapa de descomposición en la muestra GS hay un 3.3 % de pérdida mientras que se presentan pérdidas de 3.8 % y 2.02 % en la MGS-10 y MGS-2 respectivamente, en la etapa dos la primera muestra presenta una pérdida del 35.5 %, la segunda del 43.4 % y la tercera del 31.41 %, mientras que en la tercera etapa presentan pérdidas del 6.06 %, 6.05 %, y el 16.5 %, estos cambios en el porcentaje de pérdida se debe a la descomposición no solo del material lignocelulósico presente en la semilla de guayaba sino además a la descomposición del surfactante.

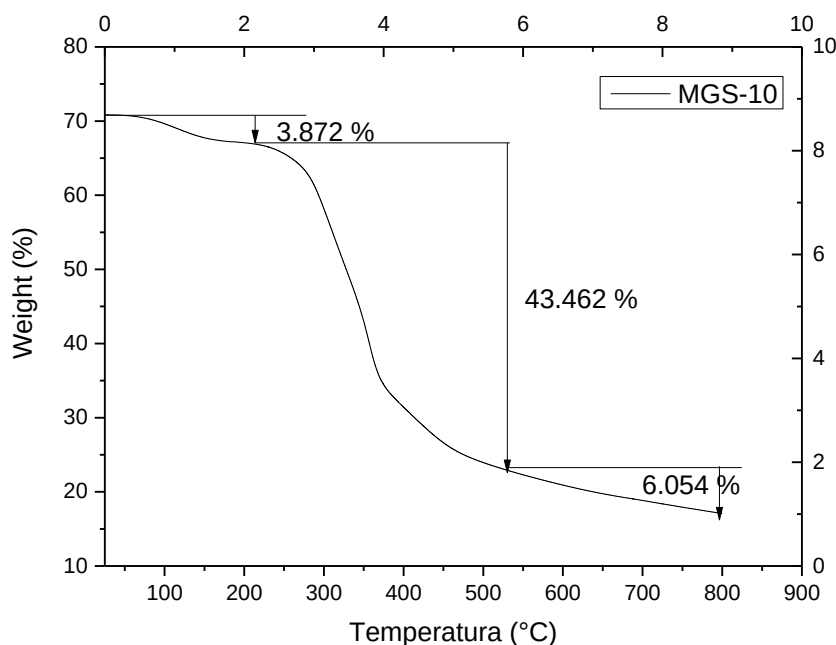


Figura 36 Análisis Termogravimétrico de la MGS-10

Los resultados obtenidos de la MGS-2 muestra un porcentaje de pérdida menor en las primeras dos etapas en relación a los dos materiales anteriores como se describe en la figura 37, esto puede tener origen a que el contenido de hemicelulosa, celulosa, lignina y CTAB-Br puede llegar a variar dentro del mismo sistema por factores como molienda del material y tiempos de contacto con la solución modificadora, la finalidad de estos 3 materiales es utilizarlos en los procesos de adsorción que rara vez presentan temperaturas superiores a los 50°C, conocer estos parámetros de descomposición con respecto a la temperatura resultan de mucha utilidad si se pretende utilizar estos materiales con otro fin industrial o en el proceso de generar biocarbones los datos agrupados se encuentran en la Tabla 12.

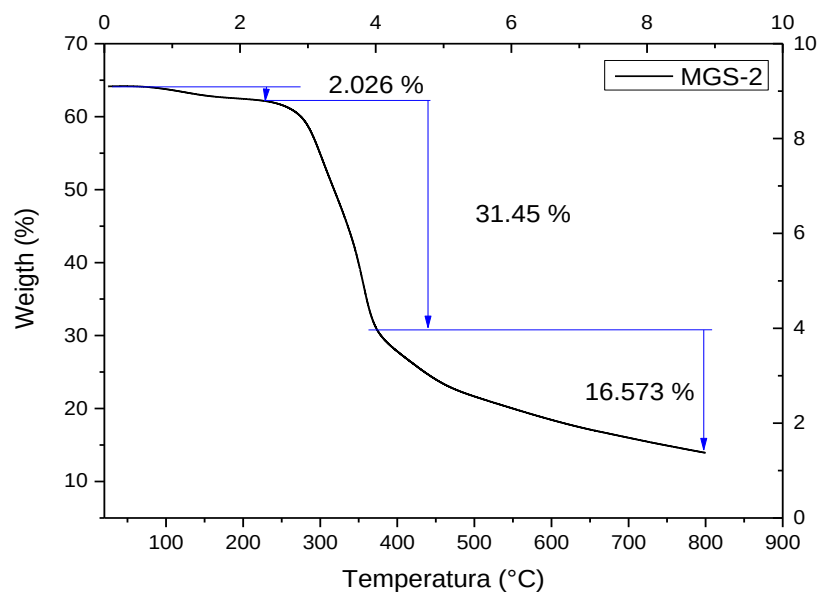


Figura 37 Análisis Termogravimétrico de la MGS-2

Tabla 12 Descomposicion térmica de los materiales adsorbentes

Análisis Termogravimétrico		
Adsorbente	T(°C)	% Descomposición Térmica
GS	0-230	3.31
	230-450	35.51
	450-800	6.06
MGS-10	0-230	3.87
	230-450	43.46
	450-800	6.054
MGS-2	0-230	2.026
	230-450	31.45
	450-800	16.57

8.7 Cinética de bioadsorción del diclofenaco

Se realizaron experimentos tipo Bach para determinar el tiempo donde se alcanza el máximo porcentaje de adsorción del diclofenaco, partiendo de una solución patrón de 300mg/L de diclofenaco se obtuvo una solución de 50mg/L con la siguiente formula:

$$C_1V_1= C_2V_2$$

$$300\text{mg/L} * V_1= 50\text{mg/L} * 1000 \text{ ml}$$

$$V_1 = \frac{50 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 1000 \text{ ml}}{300 \text{ mg/L}}$$

$$V_1=166.66 \text{ ml}$$

Se pesaron muestras por triplicado de 0.100g de GS, 0.090g de MGS-10 y 0.080g de MGS-2, para una cinética inicial de 8 horas tomando diferentes tiempos de contacto que van desde: 0, 5, 10, 30 ,60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 450 y 480 minutos, cada una se puso en contacto con 10 ml de la solución 50mg/L de diclofenaco, en un termo baño a temperatura ambiente y a 100 rpm.

Posteriormente se leyó la absorbancia de las muestras en un espectrofotómetro UV-vis a una longitud de onda de 275nm, en las que se obtuvieron los resultados que están plasmados en la Figura 38 , en las que se muestra que en la GS se alcanzó un máximo de remoción de 84.8% con un tiempo de contacto de 2 horas, mientras que en las muestras de MGS-10 se alcanza un máximo de adsorción del 90.1% con un tiempo de contacto de a las 4 horas y la MGS-2 alcanzo una remoción de 55.7% en 4 horas, comparando estos resultados se muestra un aumento de adsorción muy marcado de un poco más del 10% de remoción en las semillas modificadas con el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB-Br) al 10 mmol.

Mientras que el porcentaje de remoción se reduce en la MGS-2 presenta una menor adsorción a los dos materiales descritos, uno de los factores que a los que pude atribuírsele este resultado es a que se necesita una concentración mayor de diclofenaco para que el gradiente de concentración ayude al proceso de adsorción, otro de los factores que contribuyen a estos resultados, puede ser el contenido de macroelementos presentes en la semilla de guayaba

(carbohidratos, proteínas, minerales, fibra, etc), ya que la composición elemental de los adsorbentes pueden variar en el contenido de sus compuestos repercutiendo directamente en la capacidad de adsorción del material.

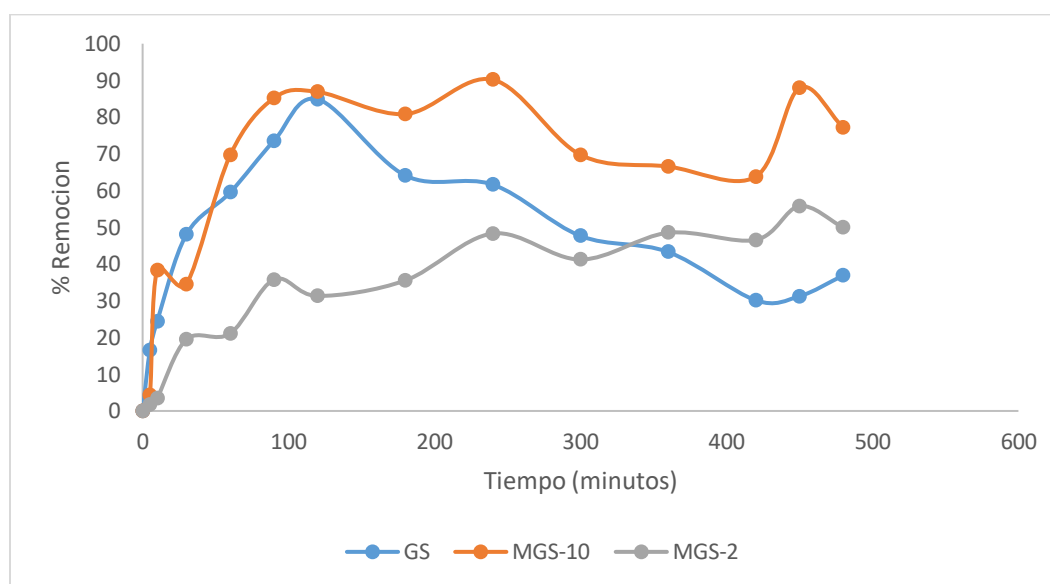


Figura 38 Cinética de adsorción del diclofenaco.

8.7.1 Modelos de adsorción.

Conocer la velocidad de reacción en la que el diclofenaco es removido del medio acuoso es de suma importancia para conocer e interpretar el mecanismo de adsorción, así como los parámetros de operación para diseñar plantas de tratamiento de agua (Ho, 2006), los datos obtenidos experimentalmente se procesaron por medio del software Statistica 7.0, con la finalidad de determinar el modelo matemático que más se ajuste al proceso de adsorción.

Para estos ajustes se probaron tres modelos específicos: Elovich que describe un adsorción en multicapa que se basa en la creencia de que los puntos activos aumentaron junto con la adsorción Pseudo primer orden o de Lagergren en el que se describe la adsorción de contaminantes en fase líquida el modelo de Pseudo segundo orden en el que se asume que la

ocupación de sitios activos por el contaminante es el cuadrado de la cantidad de sitios en el material (Ghaedi, 2021).

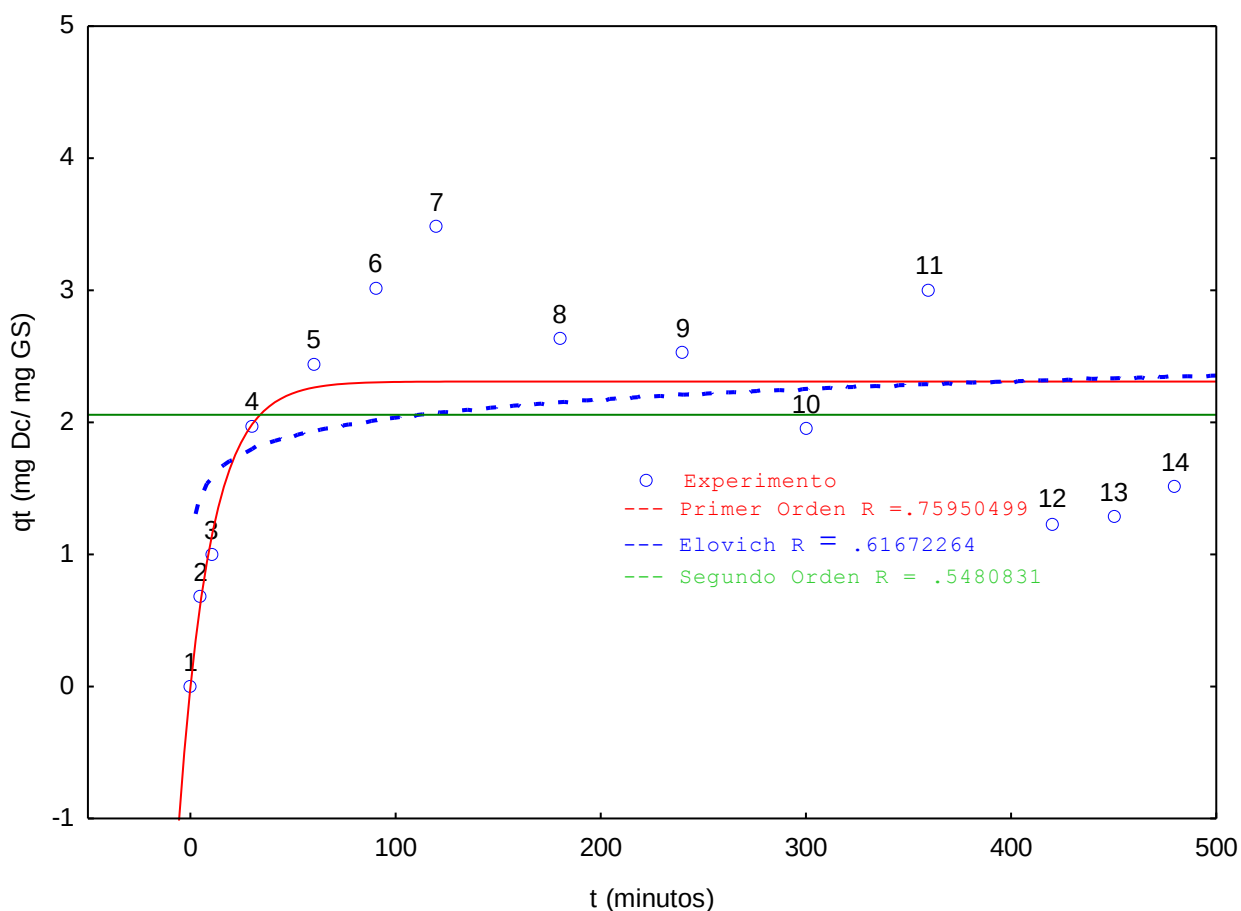


Figura 39 Modelos Cinéticos de la GS

Para la GS el modelo matemático que más se ajusta es el de Pseudo primer orden de acuerdo con la figura 39, ya que tiene un coeficiente de correlación de $R=0.7595$, este modelo se basa en la teoría de que el proceso de adsorción ocurre en lugares específicos dentro de la molécula, que generalmente se basa en interacciones entre los sitios activos y la molécula de contaminante, en el que el calor adsorbido por el sistema es independiente del contaminante.

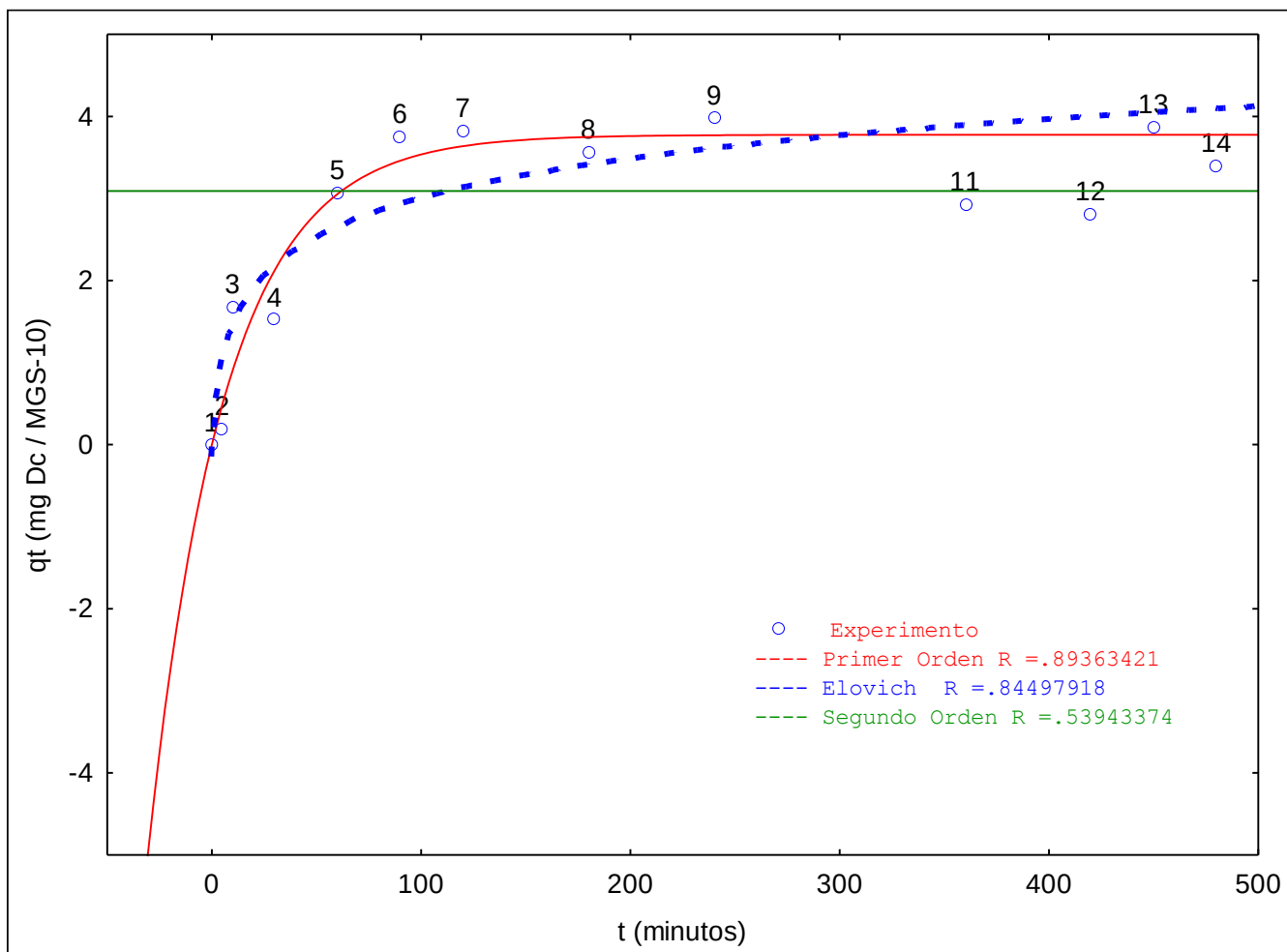


Figura 40 Modelos Cinéticos de la MGS-10

Por su parte los modelos cinéticos de la MGS-10 descritos en la Figura 40 al igual que la GS muestra un mejor ajuste con el modelo de Pseudo primer orden con un coeficiente de correlación de $R=0.8936$, mientras que el modelo que menos se ajusta es el de Pseudo segundo orden que describe la adsorción química, en el que la adsorción es directamente proporcional a los sitios activos que están ocupados por el contaminante, en este modelo

también se establece la adsorción como un parámetro independiente de la concentración del contaminante (Ho, 2006).

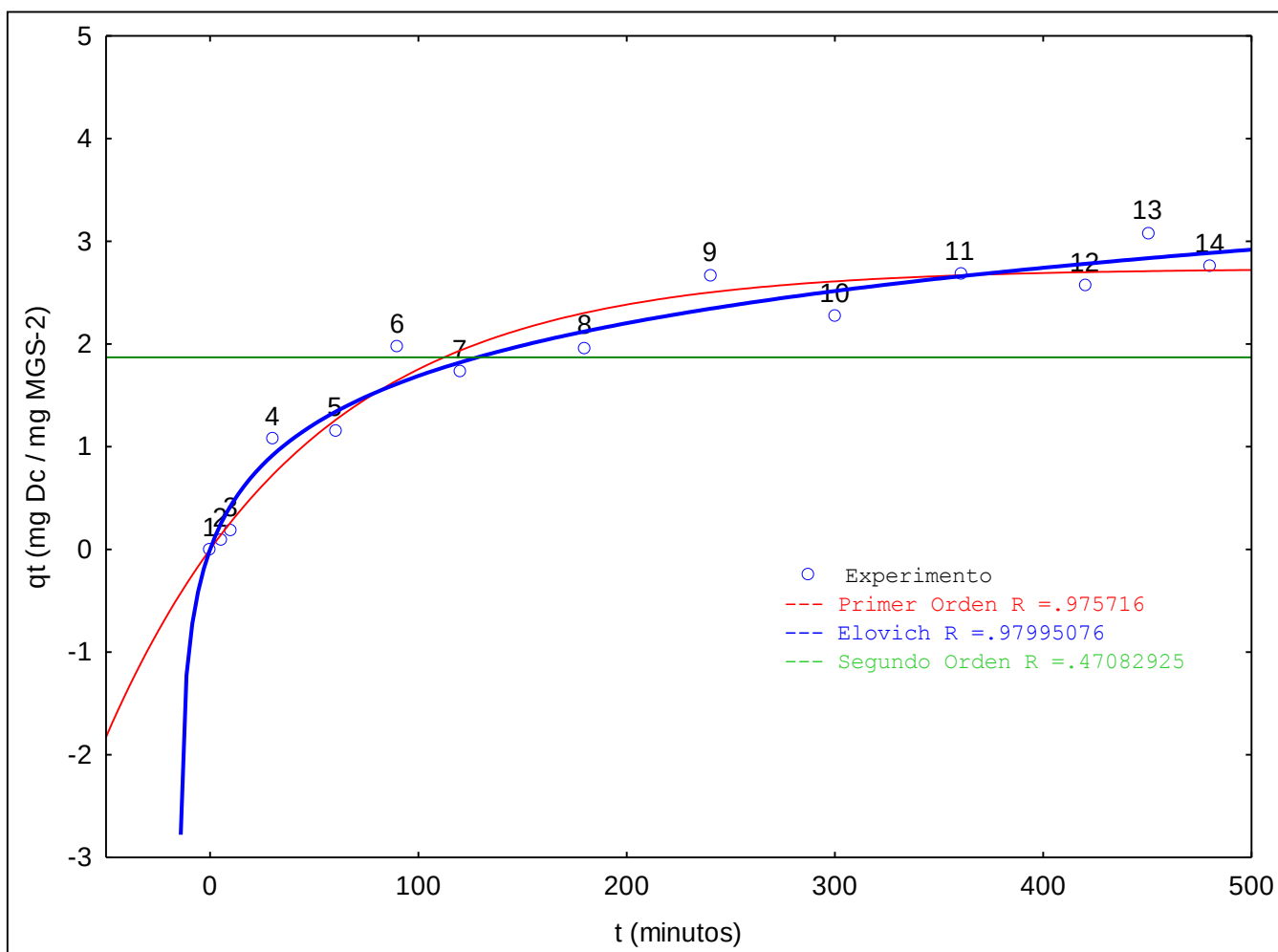


Figura 41 Modelos Cinéticos de la MGS-2

Para la cinética de la MGS-2 presentada en la Figura 41 el modelo que menos se ajusta es el de Elovich ya que en él se describe procesos de quimisorción heterogéneo en los que no están contemplados procesos de desorción, este modelo es usado en procesos continuos en los que no se alcance el equilibrio de reacción, también se considera que los sitios activos del material adsorbente son heterogéneos lo que brinda diferentes mecanismos de adsorción (Tan & Hameed, 2017).

En los tres modelos probados en el estudio de estas cinéticas el modelo que más se ajusta basado en su coeficiente de correlación es el modelo de Pseudo primer orden ya que se obtuvieron valores de $R=0.790$ en la GS, de $R=0.894$ para la MGS-10 y finalmente un valor de $R=0.980$ como se muestra en la Tabla 13 y las Figuras 42, 43 y 44.

Basados en los coeficientes de correlación obtenidos para la adsorción de diclofenaco los modelos de Elovich y Pseudo segundo orden no pueden describir la bioadsorción de este contaminante, Mientras que el modelo Psuedo primer orden presenta valores de $KL=0.065$ g/mg.min para la GS, $KL=0.027$ para la MGS-10 y $KL=0.010$ para la MGS-2 que representan la velocidad de bioadsorción.

En este ajuste matemático se asume que la velocidad a la que ocurre la adsorción es directamente proporcional a la presión parcial del sorbato y la tasa de desorción es proporcional al número de sitios ocupados, es decir cuando la distancia entre el contaminante y el adsorbente aumenta las fuerzas de Van der Waals o fuerzas electrostáticas disminuyen reduciendo la adsorción.

Si se comparan los tres materiales se puede observar que los mejores resultados en las cinéticas se observan es en la MGS-2 ya que tiene un mayor coeficiente de correlación que los otros dos materiales analizados, estos modelos respaldan los obtenidos en la parte experimental en los que tiene una mayor capacidad de adsorción.

Tabla 13 Modelos Matemáticos Cinéticas

Modelos Matemáticos									
Bioadsorbente	Elovich			Pseudo Primer Orden			Pseudo Segundo Orden		
	a (min ⁻¹)	b (mg/g)	R	KL (g/mg*min)	qe (mg/g)	R	KL (g/mg*min)	qe (mg/g)	R
GS	57.730	5.049	0.617	0.065	2.309	0.760	7377.890	4.115	0.548
MGS-10	0.517	1.435	0.845	0.027	3.776	0.894	10843.9	6.182	0.539
MGS-2	0.056	1.221	0.980	0.010	2.736	0.98	3105.960	3.740	0.471

8.8 Dosis del bioadsorbente.

La cinética se llevó a cabo pesando por triplicado en las dosis anteriormente descritas de material adsorbente (0.010g, 0.020g, 0.030g, 0.040g, 0.050g, 0.060g, 0.070g, 0.080g, 0.090g, 0.0100g y 1g) y una solución de diclofenaco de concentración de 50mg/L al tiempo de equilibrio respectivamente (2 GS, 4 horas para MGS-10 y MGS-2) y su posterior lectura en espectrofotómetro UV- vis.

Este parámetro es de gran relevancia ya que es directamente proporcional a la capacidad de remoción del sistema, el porcentaje de remoción del diclofenaco aumenta cuando la dosis se va incrementado, debido a la gran cantidad de sitios activos generados por una mayor cantidad de dosis de bioadsorbente que es de 0.100g del bioadsorbente (GS) con una remoción del 80.9 %, A una dosis mayor la remoción de diclofenaco tiene un drástico descenso lo que puede interpretarse a la saturación de los sitios activos disponibles para el contaminante tanto en la superficie como en los poros del material, como se muestra en la siguiente Figura 42.

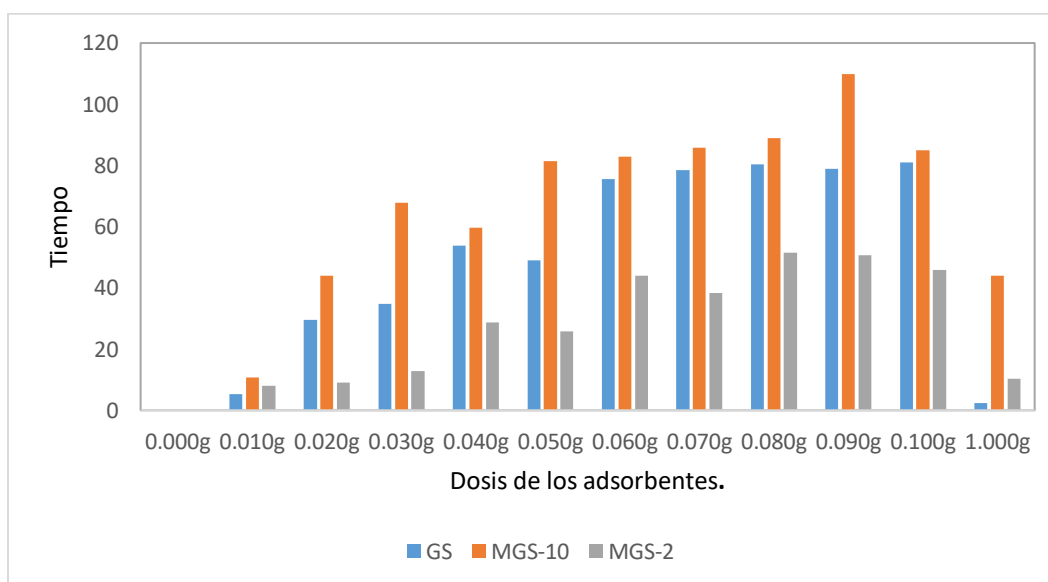


Figura 42 Efecto de la dosis del bioadsorbente en la remoción del Diclofenaco.

La cinética de MGS-10 muestra un comportamiento similar ya que la capacidad de remoción del material aumenta conforme se incrementa la dosis del bioadsorbente alcanzando el equilibrio a los 0.090g (una dosis menor a la GS), con una capacidad de remoción del 100%, a partir de este punto comienza una rápida disminución de la capacidad de remoción del adsorbente lo cual indica que se llegó a la saturación del sistema y se ha dado paso a la desorción del contaminante, lo cual está plasmado en la siguiente Figura 44.

Por su parte la remoción del diclofenaco con la MGS-2 alcanzó su punto más alto con una dosis de 0.080g removiendo el 51.5% del diclofenaco, que, si es un porcentaje menor de remoción, requiere un menor tiempo que la GS y una menor dosis que ambos materiales, considerando que las concentraciones de diclofenaco reportados en los diversos análisis ecotoxicológicos en varios países, son en microgramos (μg) y las concentraciones utilizadas en estos experimentos son en miligramos (mg), la efectividad de los tres materiales probados tiene resultados positivos, con base a estos resultados, las dosis utilizadas en los siguientes isotermas son de: 0.100g para la GS, 0.090g para la MGS-10 y 0.080g para la MGS-2.

8.9 Efecto del pH

Aun los cambios pequeños del pH de la solución llegan a modificar la carga superficial del material adsorbente afectando la ionización y especiación química del adsorbato, el pH es un parámetro importante en este tipo de procesos. Para determinar el grado de influencia que tiene en este proceso se utilizaron varios valores de pH que van desde: 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, el pKa del diclofenaco es aproximadamente de 4.15 así que teóricamente se puede establecer que a pH mayor al pKa la solubilidad del compuesto será mayor debido al aumento en el grado de ionización y al contrario a pH menor al pKa la baja solubilidad del diclofenaco en medio ácido es dominante (Liu et al., 2021).

La cinética de adsorción de la GS muestra un porcentaje de remoción similar en todo el rango de pH en el que fue probado ya que todos mantienen una remoción superior al 78% esto puede deberse a la protonación de los grupos carboxilo que promueve las interacciones

intra e intermoleculares que da paso a la formación de una estructura más condensada que proporciona sitios de adsorción para compuestos hidrofóbicos (Kumar et al., 2020).

Por su parte en la cinética de MGS-10 tienen un ligero aumento en el porcentaje de remoción que va disminuyendo, conforme aumenta el pH, al llegar a pH de 7.5 hay una gran disminución de la remoción del diclofenaco que resulta evidente a pH alcalino (7.5 a 9.0). En un medio neutro o alcalino, el diclofenaco es muy soluble (Gallego-Ríos & Peñuela, 2021) pH alcalinos la eliminación disminuye producto de la disminución de sitios para la adsorción electrostática o por la competencia entre iones por los sitios activos cargados positivamente en la superficie del material. La disminución en la capacidad de adsorción en pH básico se puede deber a la desprotonación en el sistema que genera la repulsión entre la superficie y los iones diclofenaco (Ghavi et al., 2020).

Al igual que los dos materiales antes descritos la MGS-2 tiene un comportamiento muy similar, ya que los tres materiales alcanzan su punto más alto de estabilidad y remoción en medios ácidos (pH de 3.5), sin embargo, este material en particular presenta una menor estabilidad ya que a pH más básicos hay una mayor desprotonación reduciendo su capacidad de remoción.

Cabe recordar que el CTAB tiene la capacidad de aumentar el carbono orgánico en la superficie de los materiales añadiendo carga positiva al material lo cual permite el intercambio aniónico y la afinidad por compuestos no polares (Pérez et al., 2021). El grupo carboxilo presente en la superficie del material adsorbente (semillas de guayaba modificadas con CTAB), los protones que se generan en la solución de diclofenaco permiten adherirse a los sitios activos, mejorando la capacidad de eliminación del contaminante, sin embargo, al aumentar el pH la concentración y la capacidad competitiva de los protones disminuye y aumenta la disociación en más grupos funcionales carboxílicos. Con esto se puede concluir que la adsorción de diclofenaco es mejor en soluciones ácidas y neutras, mientras que disminuye en soluciones alcalinas ($\text{pH} > 7.5$). (Hu & Cheng, 2015), como se muestra en la Figura 43.

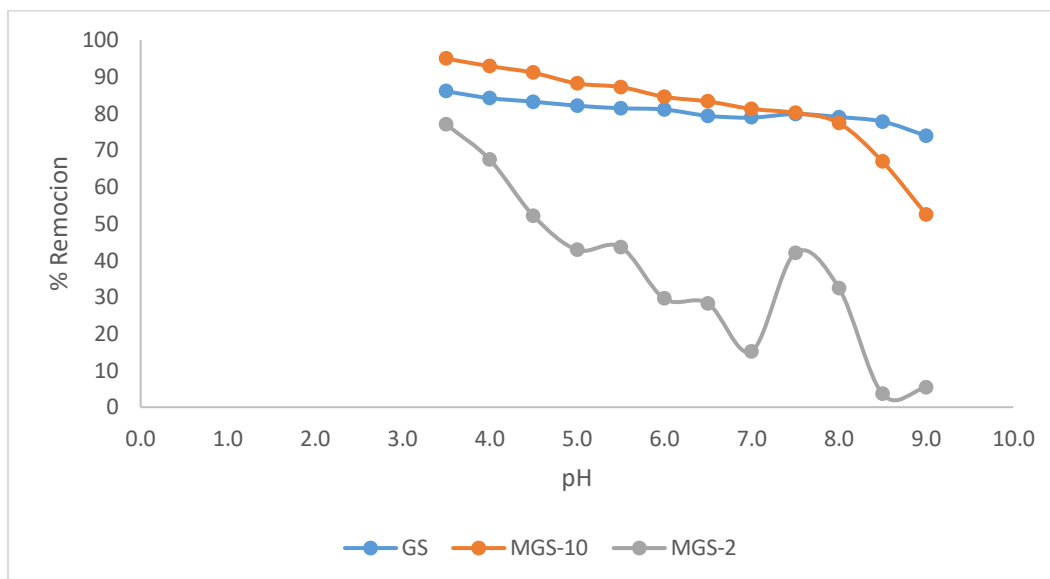


Figura 43 Efecto del pH de la solución en la remoción de Diclofenaco (Dc)

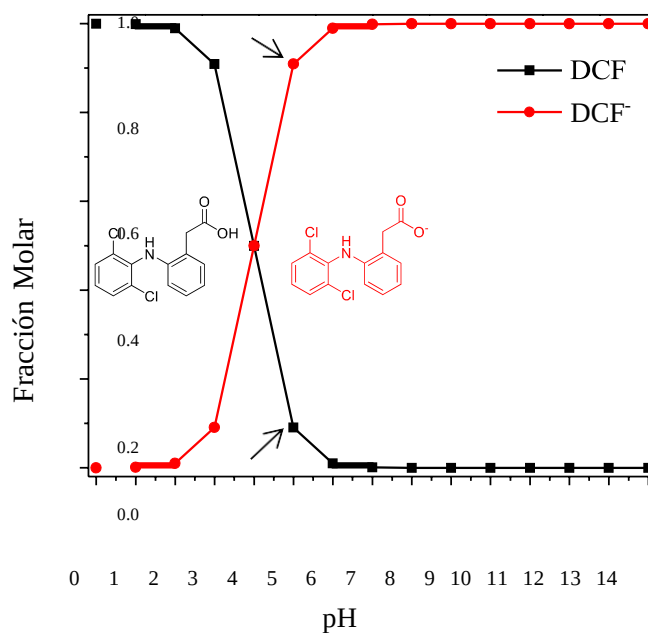


Figura 44 Diagrama de distribución de especies del diclofenaco

Basados en el diagrama de especiación del diclofenaco mostrado en la figura 44 en el que se muestran las diferentes especies que pueden encontrarse en una disolución de este contaminante dependiendo del pH, las especies predominantes a un $\text{pH} < 8$ son cargas negativas (especies aniónicas) mientras que $\text{pH} > 8$ son esencialmente cargas positivas (especies catiónicas) (Rueda Sayala, 2017), al comparar con los resultados obtenidos en el laboratorio queda demostrado que ocurre una mayor adsorción en $\text{pH} > 8$ esto debido a las especies dominantes del diclofenaco en pH ácidos el diclofenaco se encuentra una parte en forma protonada y la otra en forma negativa facilitando su degradación.

8.10 Isotermas de Bioadsorción

Se llevaron a cabo experimentos tipo batch para medir el efecto de la temperatura sobre los tres materiales estudiados en los cuales se utilizó la dosis optima, pH, dosis y tiempo de equilibrio de cada material, a diferentes concentraciones de contaminante que fueron de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 140, 150, 290, 300 mg, donde q_e = es la cantidad de diclofenaco adherido al bioadsorbente (mg/g) y C_e = es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L). En la Figura 45, 46 y 47 se muestra los resultados obtenidos de los Isotermas a las tres temperaturas analizadas (25° , 35° y 45°) de la GS, MGS-10 y MGS-2 en las que se observa un aumento en la capacidad de adsorción a medida que aumenta la concentración de contaminante, con isotermas que presentan un comportamiento tipo II característicos de adsorciones físicas en mono y multicapas de materiales no porosos o macroporosos, en los que al aumentar la temperatura aumentan la difusión de las partículas de contaminante en las capas internas del material adsorbente, este comportamiento con respecto a la temperatura y concentración de contaminante se repite en los tres materiales., en las que las temperaturas de 35° y 45° tienen un comportamiento similar de adsorción.

La GS presenta una q_e max de 29.82 mg/g a una temperatura de 45° , la diferencia en cuanto a la cantidad de soluto adsorbido es solo de 2 unidades con respecto a la GS de 25° y de una unidad con la GS de 35° , sin embargo, este material (a 35°) requiere una menor cantidad de

soluto para llegar al equilibrio, lo que sugiere que en ambas temperaturas de 35° y 45° presentan ventaja en el proceso de remoción del diclofenaco con respecto a la GS de 25°.

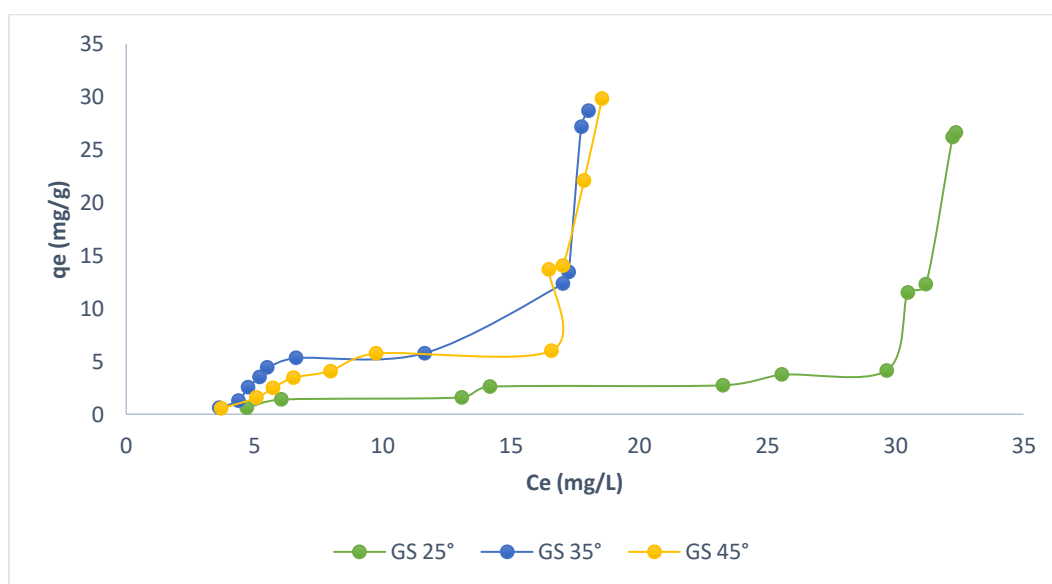


Figura 45 Isotermas de adsorción de Diclofenaco (Dc) utilizando GS como bioadsorbente.

A diferencia de GS la MGS-10 presenta un cambio más notorio en la adsorción con respecto a la temperatura, ya que la adsorción de diclofenaco es significativamente más efectiva a una temperatura de 45°C al alcanzado una q_e max de 32.64 mg/g y una concentración de diclofenaco de 17.22 mg/g para llegar al equilibrio (C_e), a pesar de este cambio sigue manteniendo un comportamiento de isotermas tipo II descrito anteriormente.

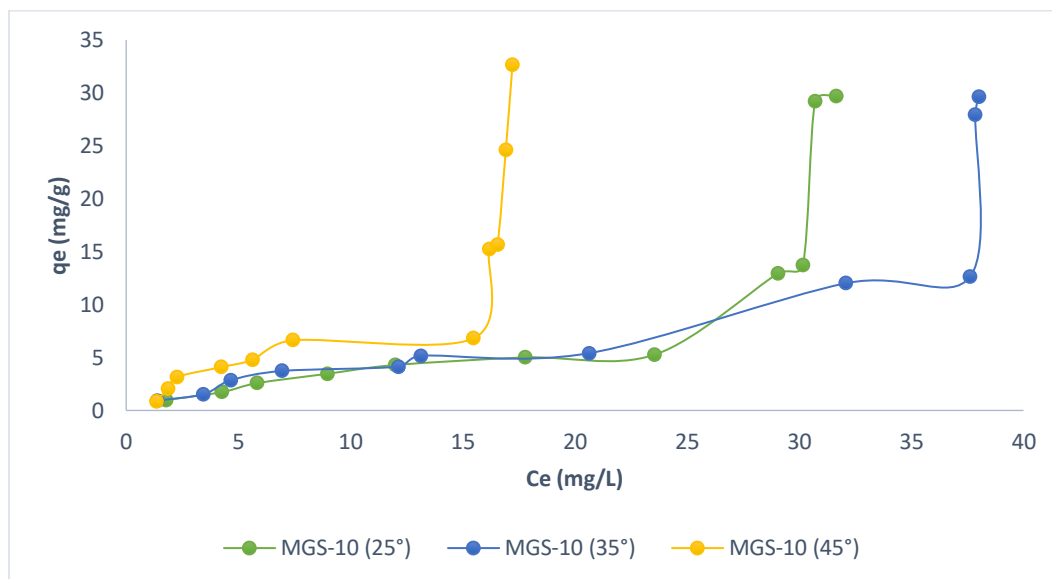


Figura 46 Isotermas de adsorción de Diclofenaco (Dc) utilizando MGS-10 como adsorbente.

Para la MGS-2 la temperatura de remoción más efectiva es la de 45° con una q_e Max de 37.91 mg/g y C_e de 7.71 mg/g, que es un valor menor no solo en comparación a las dos temperaturas en las que se probó este material, ya que presenta mejores resultados a los otros dos materiales, sin embargo, el comportamiento de las isotermas presentes en este material con respecto a los dos materiales anteriores tiene isotermas con un comportamiento similar al tipo IV que es característico de materiales mesoporosos con adsorción en multicapas.

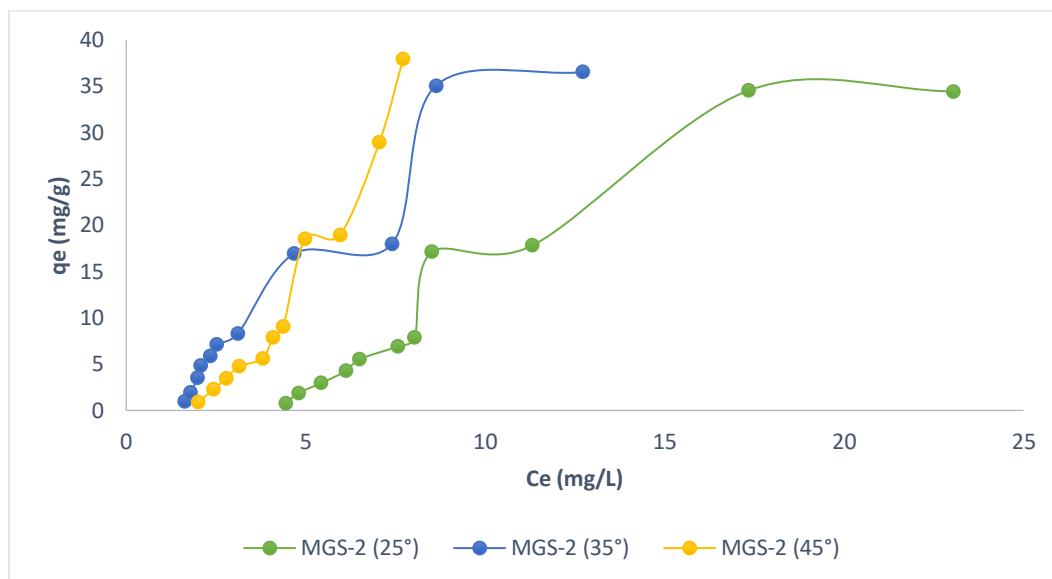


Figura 47 Isotermas de adsorción de Diclofenaco (Dc) utilizando MGS-2 como adsorbente.

8.10.1 Modelos de Isotermas de adsorción

Los modelos matemáticos que fueron utilizados son: Freundlich que se basa en la afirmación de que el material adsorbente tiene sitios activos de carácter heterogéneo con adsorciones en monocapa, SIPS este modelo se asemeja a el modelo de Langmuir que se basa en contexto de que todos los sitios activos son equivalentes y la adsorción depende de los sitios activos disponibles, Redilich-Peterson que se basa en reacciones tanto de adsorción como de desorción tanto en altas como en bajas concentraciones de contaminantes y el modelo de Koble- carrigan que es el resultado de la unión de los isotermas de Langmuir y Freundlich que tiene como desventaja que no puede describir el proceso de desorción (Castellón, 2017).

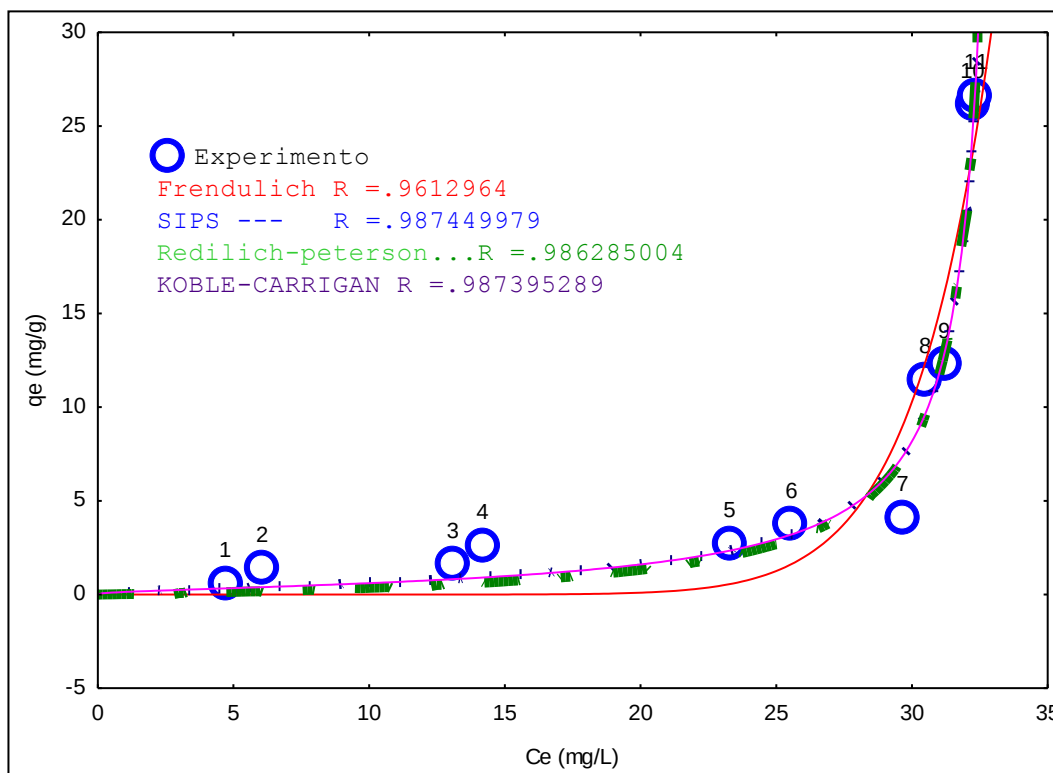


Figura 48 Isotermas de adsorción de GS a 25°C

En las Figuras 48, 49 y 50 se muestra las representaciones gráficas de los modelos antes descritos para las isotermas de la GS a 25°, 35° y 45° en las que se obtuvo un mejor coeficiente de correlación con el modelo SIPS que describe a la adsorción ocurre mediante sitios activos equivalentes, en el que la adsorción depende los sitios activos disponibles alcanzando valores de q_e max de 26.6 mg/g, 28.6 mg/g y 29.8 mg/g respectivamente

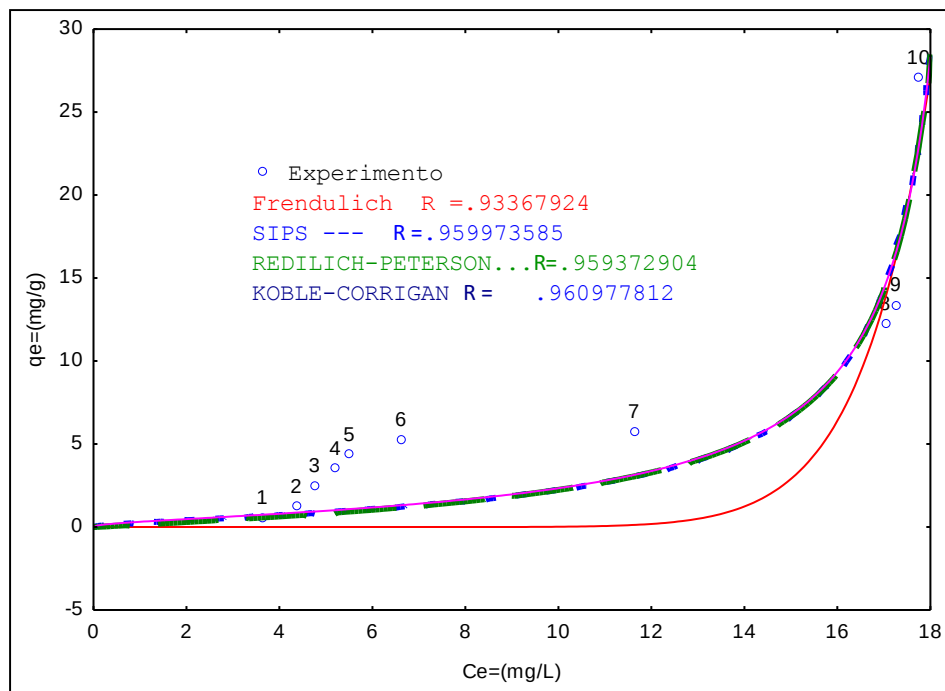


Figura 49 Isotermas de adsorción de GS a 35°C

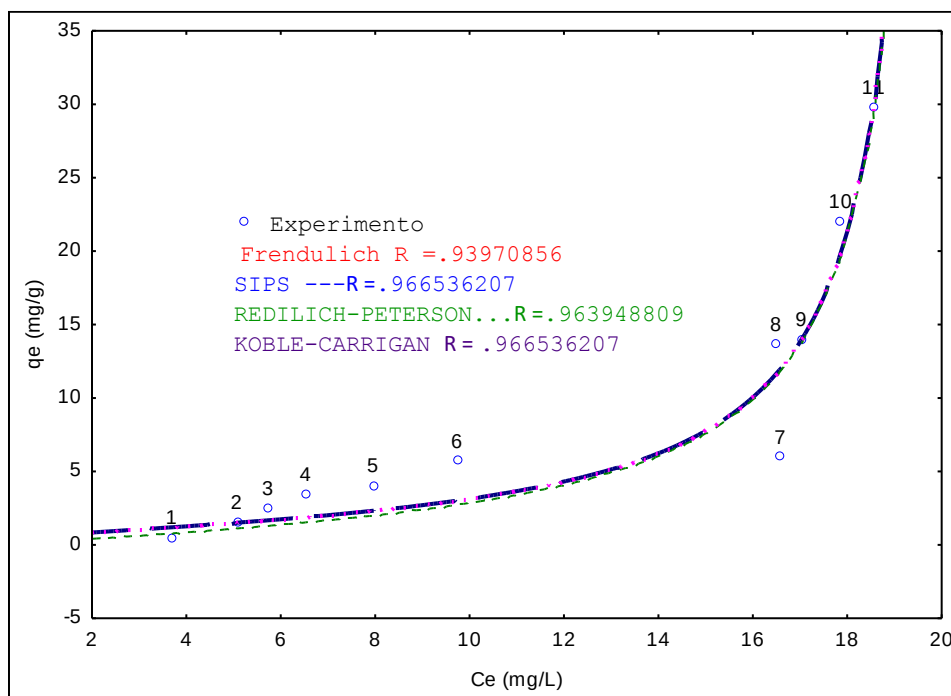


Figura 50 Isotermas de adsorción de GS a 45°C

En la Tabla 14 se muestran los datos condensados de los tres materiales probados a las tres temperaturas diferentes y el ajuste que se obtuvo en los 4 diferentes proyecciones matemáticas, en los que se pueden observar que los coeficientes de correlación en todos los modelos probados son muy similares ya que todos se encontraron por encima del 0.90 de correlación, lo que indica que la heterogeneidad del material adsorbente brinda diferentes mecanismos de adsorción.

Tabla 14 Modelos Matemáticos de Isotermas GS

Modelos Matematicos	Variantes	GS		
		25°C	35°C	45°C
Frendulich	K	9.47E-17	1.021	6E-11
	n	0.087	0.081	0.109
	R	0.961	0.934	0.940
SIPS	K	0.094	0.195	0.213
	b	0.283	0.503	0.143
	a	-0.370	-0.227	-0.652
	R	0.987	0.960	0.967
Redilich- Peterson	K	0.021	0.149	0.200
	a	-0.072	-0.007	-0.005
	b	0.751	1.701	1.738
	R	0.986	0.959	0.964
Koble-Carrigan	a	0.093	0.213	0.213
	n	0.329	0.383	0.143
	b	-0.315	-0.323	-0.652
	R	0.987	0.961	0.967

Mientras que en las Figuras 51 y 52 muestran los ajustes de los modelos matemáticos para la MGS-10, en los que, para las temperaturas de 25° y 35°C, el mayor coeficiente de correlación lo otorgan los modelos de SIPS y Koble-Carrigan lo cual es un resultado predecible ya que ambos modelos parten del modelo de Langmuir en el que la adsorción se basa en la competencia por los sitios activos disponibles, mientras que los valores de q_{max} obtenidos son de 29.659 mg/g y 29.651 mg/g respectivamente sin embargo, se requiere una

menor cantidad de concentración de contaminante para llegar al equilibrio (C_e) en una temperatura de 35°.

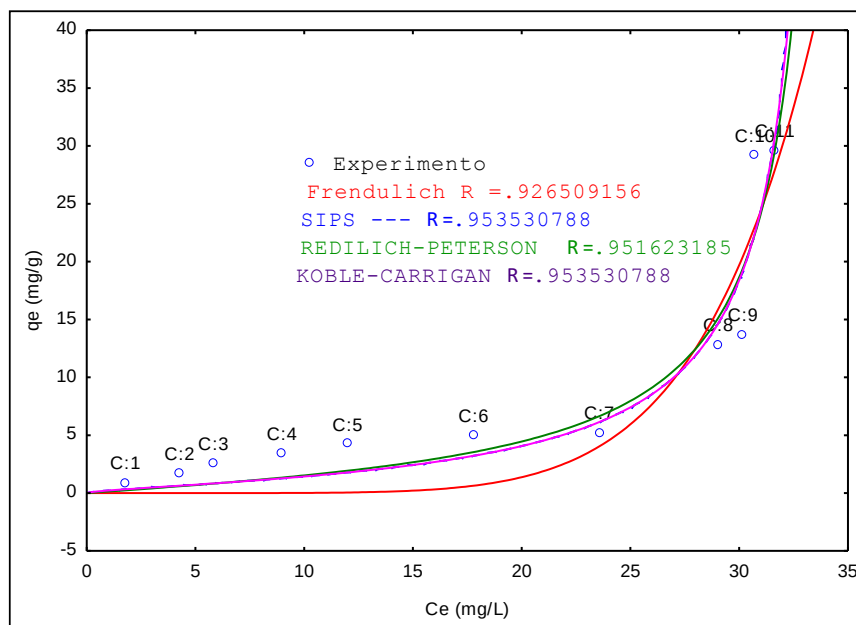


Figura 51 Isotermas de adsorción de MGS-10 a 25°C

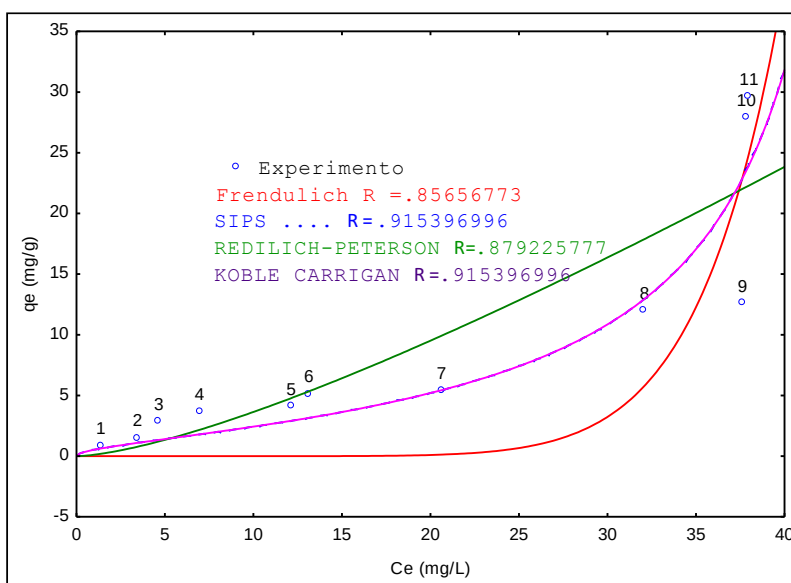


Figura 52 Isotherma de adsorción de MGS-10 a 35°C

A diferencia de los modelos de la MGS-10 a 45°C el mejor coeficiente de correlación lo otorga el modelo de Koble-Carrigan a esta temperatura se registraron los mejores resultados para este material en particular, con una q_e max de 32.6 mg/g y un C_e de 17.22 mg/g.

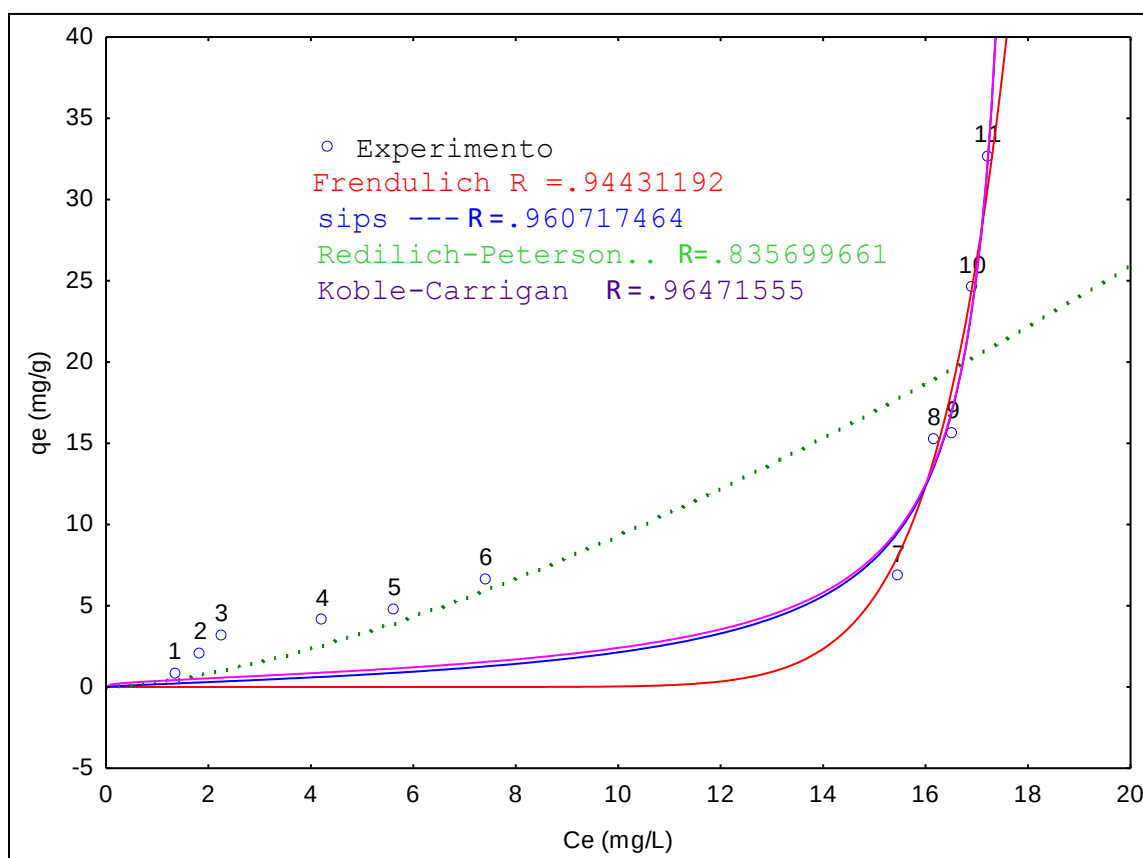


Figura 53 Isotherma de adsorción de MGS-10 a 45°C

En la Tabla 15 se muestran los resultados condensados de los modelos matemáticos aplicados a este material a diferentes temperaturas, en los que a comparación de las GS, la MGS-10 tiene un poco más de variación en cuanto a los coeficientes de correlación, sin embargo tiene una eficiencia de remoción mayor que la GS.

Tabla 15 Modelos Matemáticos de Isotermas MGS-10

Modelos Matematicos	Variantes	MGS-10		
		25°C	35°C	45°C
Frendulich	K	3.81E-09	5.3E-13	1.282
	n	0.152	0.116	0.080
	R	0.927	0.857	0.944
SIPS	K	0.192	0.434	0.147
	b	0.582	0.448	0.681
	a	-0.128	-0.178	-0.139
	R	0.954	0.915	0.961
Redilich- Peterson	K	0.133	1.166	9.248
	a	-0.003	8.780	31.024
	b	1.643	-0.601	-0.541
	R	0.952	0.879	0.836
Koble-Carrigan	a	0.192	0.434	0.176
	n	0.582	0.448	0.220
	b	-0.128	-0.178	-0.529
	R	0.954	0.915	0.965

Un comportamiento similar a la MGS-10 está presente en los modelos de la MGS-2 presentados en las Figuras 54, 55 y 56.

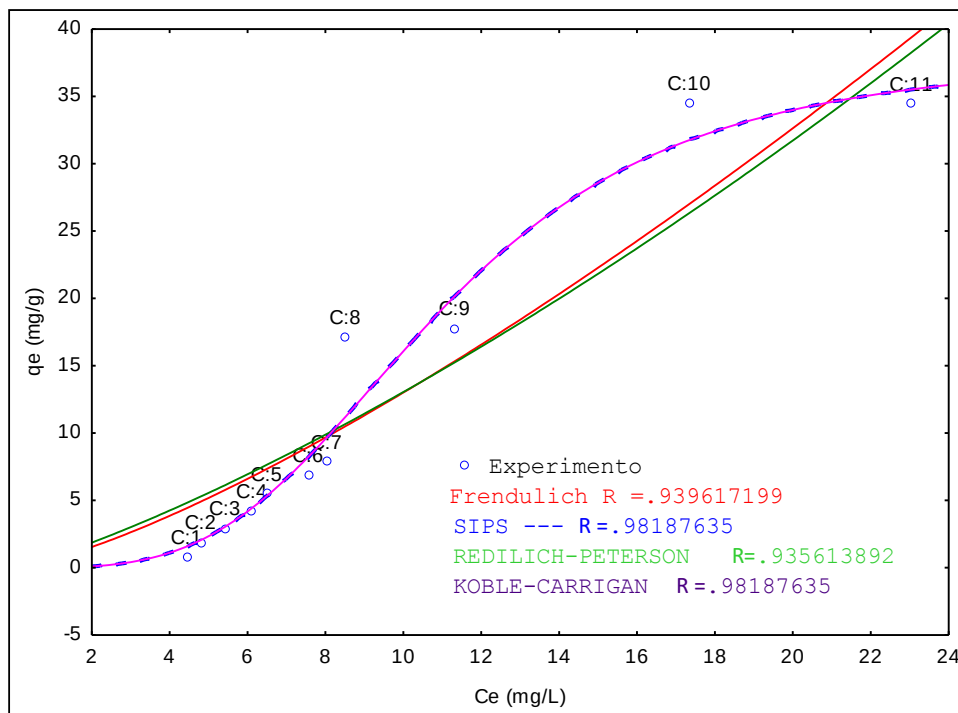


Figura 54 Isotermas de adsorción de MGS-2 a 25°C

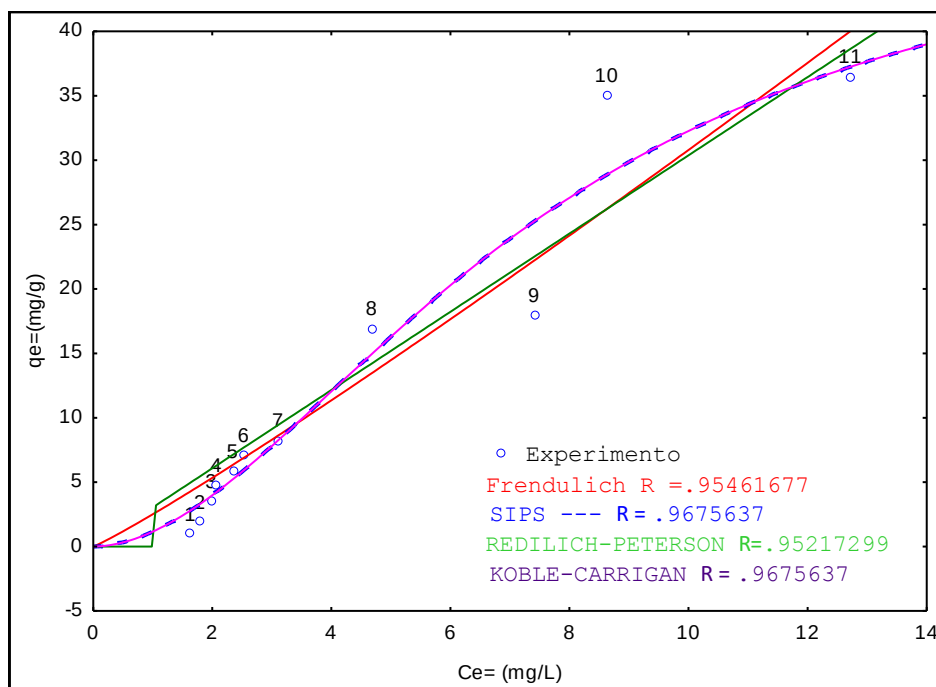


Figura 55 Isotherma de adsorción de MGS-2 a 35°C

Las temperaturas de 25° y 35° de este material arrojaron coeficientes de correlación similares de SIPS y Koble-Carrigan y q_e max de 34.4 mg/g y 36.5 mg/g respectivamente, en los que la adsorción tiene un rápido acenso inicial, lo que significa que al aumentar la concentración de diclofenaco aumenta el número de capas presentes en el material, esto depende en gran medida de los sitios activos disponibles en el material adsorbente.

Mientras que a una temperatura de 45°C el modelo que mejor describe la isoterma es el de Freundlich que es el resultado de los diferentes tamaños de poro (Histéresis), con una q max de 36.51 mg/g, lo que indica una adsorción heterogénea, al igual que en el material anterior esta es la temperatura en la que se obtuvieron mejores resultados en cuanto a la remoción.

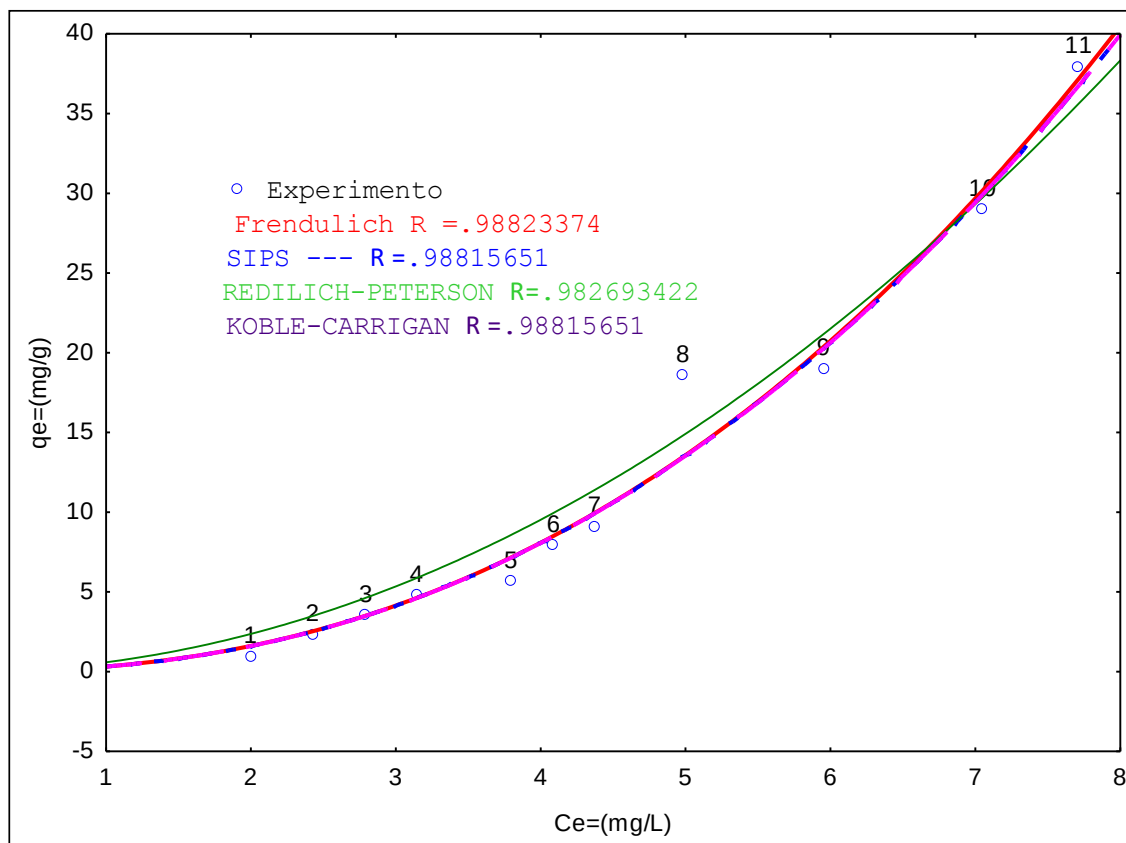


Figura 56 Isotherma de adsorción de MGS-2 a 45°C

En la Tabla 16 se puede observar la comparación de los coeficientes de correlación de los modelos utilizados para describir los isotermas de la MGS-2, que al igual que la GS se encuentran por encima del 0.90.

Tabla 16 Modelos Matemáticos de Isotermas MGS-2

Modelos Matematicos	Variantes	MGS-2		
		25°C	35°C	45°C
Frendulich	K	6.12E-01	2.506	0.323
	n	0.753	0.918	0.430
	R	0.940	0.955	0.988
SIPS	K	0.009	1.182	0.320
	b	3.477	1.868	2.331
	a	0.0002	0.023	0.0002
	R	0.982	0.968	0.988
Redilich- Peterson	K	0.140	3.038	1136804
	a	-0.832	-21.407	1932321
	b	0.031	-234.178	-1.009
	R	0.936	0.952	0.983
Koble-Carrigan	a	0.009	1.182	0.320
	n	3.477	1.868	2.331
	b	0.0002	0.023	0.0002
	R	0.982	0.968	0.988

Los tres materiales presentan buenos resultados de remoción de diclofenaco en las tres temperaturas en las que se corrieron las isotermas, a pesar de existir una amplia investigación en la remoción de este medicamento utilizan como base diferentes tipos de adsorbentes orgánicos y otros métodos de modificación con los que se logran buenos resultados, la ventaja que nos brindan las semillas de guayaba es la de tener una capacidad de adsorción amplia con un mínimo de procesamiento, lo que lo convierte en una buena opción para su desarrollo a escala industrial, a diferencia de los resultados que se obtuvieron en las cinéticas en donde

la eficiencia de remoción de la MGS-2 fue menor a la de la MGS-10 y la GS, en los isotermas fue el material que mejor resultados obtuvo en las tres temperaturas utilizadas para esta parte experimental, en gran medida puede deberse a los gradientes de concentración ya que los iones de hidrógeno se mueven naturalmente de menor a mayor gradiente de concentración, esto aunado a la morfología del material que se identificó en el SEM donde se observaron una gran cantidad de poros de gran tamaño en toda la superficie del material, a medida que la concentración de diclofenaco aumento, el incremento de la adsorción es directamente proporcional, cabe recordar que los datos de este contaminante registrados en la literatura son concentraciones en μg (nanogramos) y todos los experimentos realizados en este trabajo son en mg (miligramos), lo cual convierte a estos materiales en excelentes adsorbentes de este contaminante.

8.11 Desorción

En la Figura 57 se muestran los resultados de los 4 ciclos de desorción dela GS después de ser tratada con 10ml de NaOH, basados en los resultados de las cinéticas en la que a esas concentraciones de diclofenaco el material adsorbe cerca de 270 mg de diclofenaco a 25°C , el primer ciclo de desorción muestra una concentración de 46 mg de diclofenaco en la solución lo cual indica una desorción del 17% de efectividad en el primer ciclo, esta capacidad de desorción disminuye considerablemente a medida que transcurren los tres ciclos siguientes, lo cual puede sugerir que la capacidad de regeneración de la GS está limitada a un ciclo de desorción.

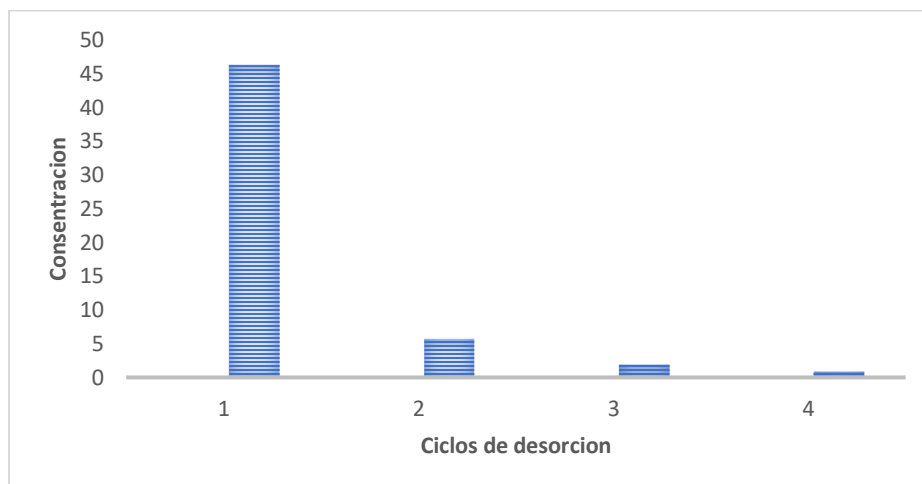


Figura 57 Ciclos de desorcion de la GS con NaOH.

Condiciones similares se presentan en la MGS-10, en los que en base a los resultados obtenidos en la Figura 58 aunado a los resultados obtenidos en la isoterma de 25°C a esta concentración de diclofenaco (300mg), en los cuales este material adsorbe una concentración de 277 mg de diclofenaco presenta una desorción del 12% una concentración menor que la de la GS, esto puede deberse a la modificación que presenta que puede generar interferencias en el desplazamiento del diclofenaco fuera de la estructura del adsorbente, al igual que en el material anterior la capacidad de desorción disminuye con forme avanzan los ciclos, siendo efectivo el primer ciclo de tratamiento.

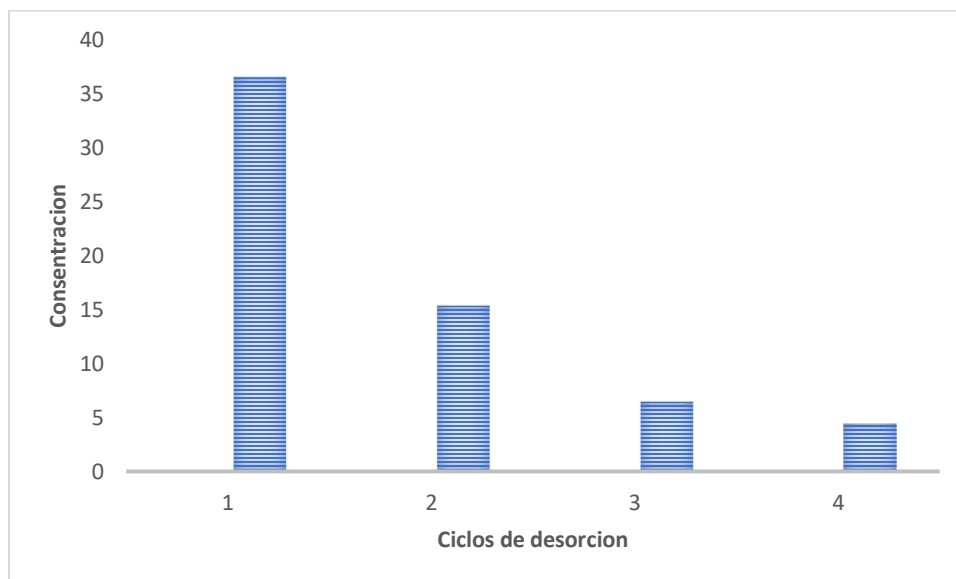


Figura 58 Ciclos de desorción de la MGS-10 con NaOH.

Con base a los resultados obtenidos en estos tratamientos pueden deducirse dos conjeturas, la primera se basa en el agente regenerante que puede no tener la suficiente capacidad de desplazar al diclofenaco de la estructura del adsorbente y se necesite otro agente regenerante más alcalino que pueda llevar a cabo la remoción.

La segunda conjetura está basada en la capacidad de reutilización de los materiales adsorbentes, tomando en cuenta estos resultados puede atribuirse que después del primer ciclo de desorción la capacidad de adsorción de las semillas disminuye significativamente lo cual repercute directamente en la cantidad de diclofenaco presente después de los ciclos de desorción.

8.12 Análisis estadístico.

El análisis estadístico se realizó en base a los resultados de cada uno de los materiales adsorbentes en las tres isotermas realizadas en las que se postularon las siguientes hipótesis en cada una de ellas:

- I. H_o : Las isothermas a 25°, 35° y 45°C no presenta diferencias en la adsorción de diclofenaco con los adsorbentes sintetizados; $\alpha_1=\alpha_2=\alpha_3=\alpha_4=0$.
- II. H_1 : Al menos uno de las isothermas (α_i 's) no es 0; es diferente.
- III. H_o : Las diferentes concentraciones de Diclofenaco no presentan diferencias significativas o afectan la adsorción con los adsorbentes sintetizados; $\beta_1=\beta_2=\beta_3=\beta_4=0$.
- IV. H_1 : Al menos una de las concentraciones (β_i 's) no es 0; es diferente.
- V. H_o : El tipo de isoterma a temperatura 25°, 35° y 45°C y las diferentes concentraciones no presentan interacción en la adsorción de DICLOFENACO en los adsorbentes; $(\alpha\beta)_{11}=(\alpha\beta)_{12}=(\alpha\beta)_{33}\dots=0$.
- VI. H_1 : Al menos uno de los $(\alpha\beta)_{ij}$'s no es 0; es decir, alguna interacción es diferente.

Con los cuales se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 17 Análisis estadístico de los tres adsorbentes a 25°C.

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	F calculada
SS_A	508.05183	a-1 2	254.0259161	3309.6593
SS_B	-1754.57	b-1 4	-438.642595	-5714.998
SS_{AB}	-149.0905	(a-1)(b-1) 8	-18.6363064	-242.8092
SS_E	2.3025867	ab(n-1) 30	0.076752889	
SS_T	-1393.306	abn-1 44		

F cal	< o >	F tabla	conclusion
3309.7	>	3.32	Se rechaza Ho.
-5715	<	2.69	Se acepta Ho.
-242.8	<	2.27	Se acepta Ho.

Tabla 18 Análisis estadístico de los tres adsorbentes a 35°C.

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	F calculada
SS_A	452.10048	a-1 2	226.050238	2782.153
SS_B	-2587.81	b-1 4	-646.952477	-7962.481
SS_{AB}	-99.6843	(a-1)(b-1) 8	-12.4605369	-153.3602
SS_E	2.4375033	ab(n-1) 30	0.081250111	
SS_T	-2232.956	abn-1 44		

F cal	< o >	F tabla	conclusion
2782.2	>	3.32	Se rechaza Ho.
-7962	<	2.69	Se acepta Ho.
-153.4	<	2.27	Se acepta Ho.

Tabla 19 Análisis estadístico de los tres adsorbentes a 45°C

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	F calculada
SS_A	365.65832	a-1 2	182.8291619	678.70674
SS_B	-3947.047	b-1 4	-986.761726	-3663.102
SS_{AB}	-83.40617	(a-1)(b-1) 8	-10.4257709	-38.70302
SS_E	8.081362	ab(n-1) 30	0.269378733	
SS_T	-3656.713	abn-1 44		

F cal	< o >	F tabla	conclusion
678.71	>	3.32	Se rechaza Ho.
-3663	<	2.69	Se acepta Ho.
-38.7	<	2.27	Se acepta Ho.

En los tres análisis realizados arrojan resultados similares en los que se demuestra que hay una diferencia significativa en cada uno de los materiales sintetizados debido a la modificación realizada; y que las concentraciones utilizadas en el sistema no son significativas en la adsorción de Diclofenaco, en cada una de las isotermas realizadas.

8.13 Parámetros Termodinámicos en la Adsorción de Diclofenaco (Dc)

Con base a los resultados obtenidos de los experimentos termodinámicos realizados a partir de la pendiente e intercepto de la gráfica lineal de $\ln K_d$ con respecto a $1/T$ observados en la Figura 59 que muestra los resultados de la GS, basados en ellos se han podido calcular los valores de ΔH , ΔS y ΔG para este sistema en particular.

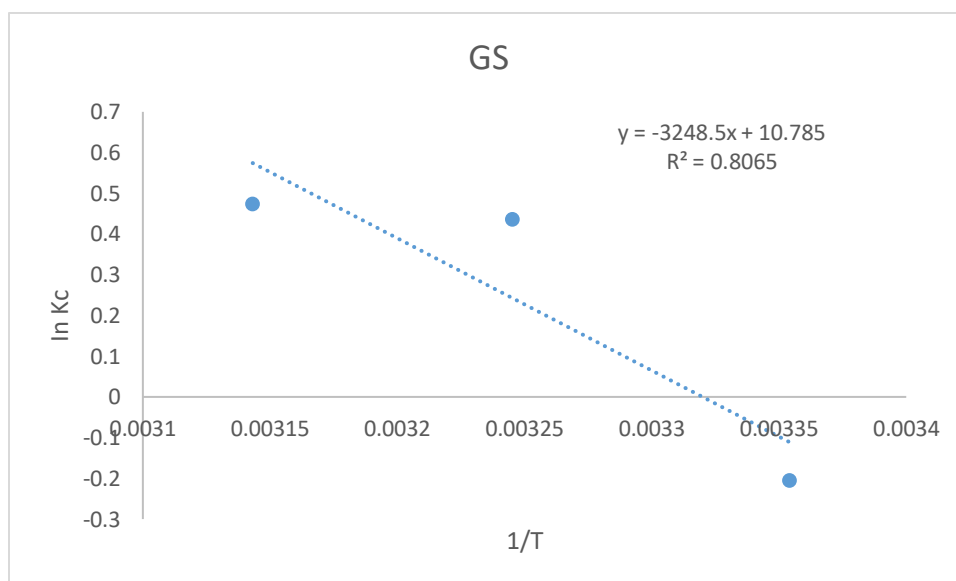


Figura 59 Grafica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la adsorción de Diclofenaco en GS.

Estos valores se muestran en la Tabla 17, dando como resultado un valor positivo del cambio de entalpía (ΔH) para GS que demuestra que este proceso de adsorción efectivamente es endotérmico, mientras que el valor positivo del cambio de entropía (ΔS) refleja un aumento en la aleatoriedad en la interfase adsorbente/solución durante el proceso, lo cual indica una alta reversibilidad en el sistema (Soto-Córdoba, 2016).

Este mismo sistema refleja valores positivos en ΔG lo que significa que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo, al aumentar la

temperatura los valores de ΔG , que indica que el proceso de adsorción es espontáneo cuando se aumenta la temperatura.

Tabla 20 Procesos Termodinámicos de la GS

Procesos Termodinámicos				
GS	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)	
	26680.07816	88.6980192	26381.9	25°C
			26371.9	35°C
			26361.9	45°C

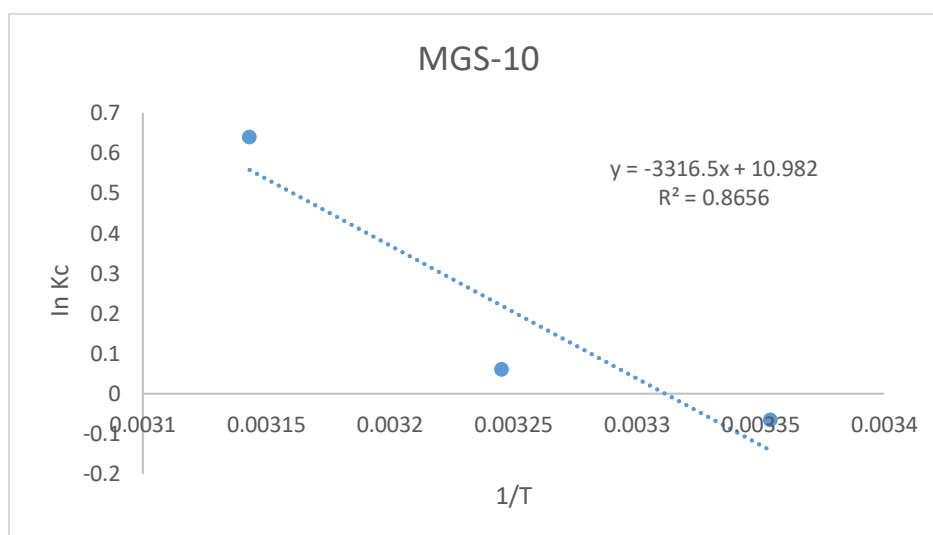


Figura 60 Grafica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la adsorción de Diclofenaco en MGS-10

El mismo procedimiento del cálculo de los parámetros termodinámicos a partir de la curva de $\ln K_c$ vs $1/T$ realizados en la GS, se realizó para la muestra de la MGS-10 cuyos resultados se reflejan en la Figura 60.

Los resultados obtenidos en la Tabla 18, muestran un comportamiento similar al material anterior ya que el valor positivo de ΔH es característico de procesos endotérmicos, al igual que una buena reversibilidad que se observa al obtener valores positivos de ΔS , mientras que la ΔG muestra que para llevar a cabo la reacción se necesita aportar energía al sistema, la

disminución de este parámetro al aumentar la temperatura muestra que entre mayor se ha la temperatura menor será la cantidad de energía necesaria para llevar a cabo la reacción.

Tabla 21 Procesos Termodinámicos de la MGS-10

Procesos Termodinámicos				
MGS-10	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)	
	27311.97256	89.5959744	27013.8	25°C
			27003.8	35°C
			26993.8	45°C

Sin embargo, al observar detenidamente estos resultados podemos constatar que, si bien el material presenta una tendencia similar a la GS, hay un aumento en los valores de cada uno de los parámetros obtenidos, lo que nos indica que, si bien la reacción sigue presentando grandes niveles de reversibilidad, el sistema necesita un mayor aporte de energía en comparación a la GS.

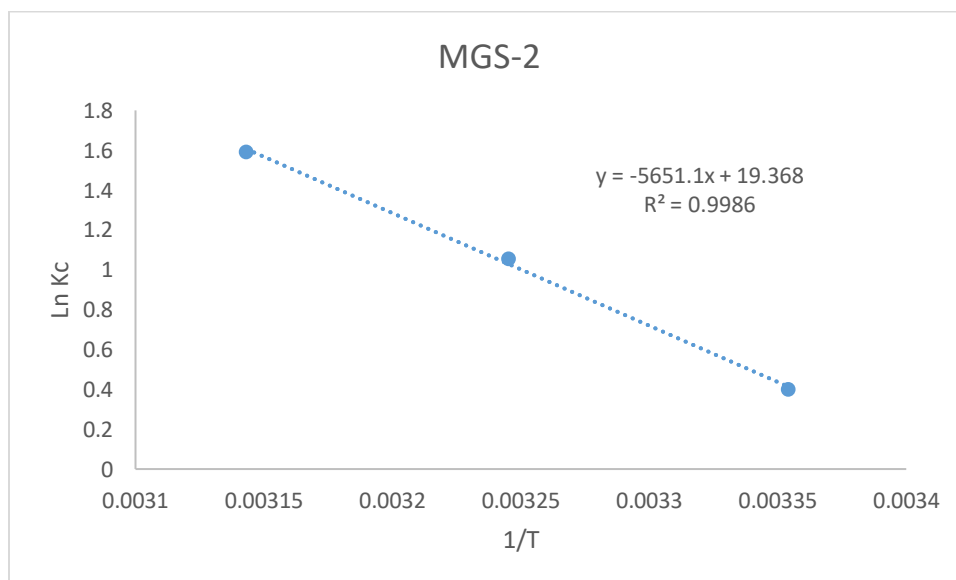


Figura 61 Grafica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la adsorción de Diclofenaco en la MGS-2

A diferencia de las tendencias observadas en los dos materiales adsorbentes anteriores que muestra un comportamiento un tanto errático en la gráfica de $\ln K_c$ vs $1/T$, la MGS-2 muestra una pendiente casi perfecta, como se muestra en la Figura 61.

Los valores termodinámicos obtenidos de estos experimentos en este material observados en la Tabla 19 siguen indicando una alta reversibilidad mayor que los materiales anteriores, requiere más energía para llevarse a cabo en comparación a los otros dos sistemas (MGS-10 y GS), mientras que la viabilidad de llevarse a cabo la adsorción es mayor conforme se lleva a cabo el aumento de la temperatura.

Tabla 22 Procesos Termodinámicos de la MGS-2

Procesos Termodinámicos				
MGS-2	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)	
	46985.50584	161.0332992	46687.4	25°C
			46677.4	35°C
			46667.4	45°C

Al igual que en el material anterior los valores obtenidos aumentan significativamente en este material, dando como resultado un sistema que requiere un mayor aporte de energía para llevarse a cabo la reacción, aunque sigue manteniendo un alto grado de reversibilidad.

Por otro los valores de ΔH nos proporciona información sobre el tipo de adsorción que se lleva a cabo ya sea física o química, los valores de ΔH bajos indican que tiene lugar una adsorción física, mientras valores altos muestran una adsorción química (Smith, 1981).

Con base a estos resultados se puede concluir que si bien las caracterizaciones anteriores muestran un mecanismo de adsorción mediado en su mayoría por fenómenos físicos también presenta mecanismo de quimisorción lo cual puede ser indicación de los bajos valores de desorción que presentan estos materiales.

9. Conclusiones

Basados en los resultados obtenidos se concluyó positivamente la hipótesis planteada en este trabajo ya que las semillas de guayaba tienen una gran capacidad de adsorción de diclofenaco, los parámetros a los que fueron realizados estos experimentos de contacto tienen efectos significativos en el aumento de la remoción del diclofenaco, la modificación a 10 mmol tiene mejores resultados con respecto a los otros dos materiales a temperatura ambiente y una dosis menor (0.08g) que la GS en un menor tiempo de operación y en un amplio rango de pH obteniendo buenos resultados tanto en medios ácidos como medios alcalinos, la modificación a 2 mmol obtuvo mejores resultados a concentraciones relativamente altas de diclofenaco en un menor tiempo de operación y una menor dosis de material adsorbente que la GS la semilla, sin embargo su baja efectividad de remoción en medios neutros y alcalinos limitan su operación a caudales ácidos donde obtiene su mayor relevancia, por su parte la GS sin requerir tratamiento mayor que el lavado del material tiene una gran capacidad de adsorción a un amplio rango de pH y con una dosis relativamente baja y puede mantener esta capacidad a diferentes temperaturas como lo demuestran los resultados de los isothermas y análisis TGA, lo que cumple con uno de los objetivos de este trabajo de investigación que es utilizar un método eficiente de bajo costo, considerando que las concentraciones de diclofenaco encontradas en diferentes vertientes es reportada en μg (nanogramos) y los experimentos fueron realizados en mg los tres materiales son aptos para la remoción del diclofenaco, el criterio de selección del material dependerá en su mayor parte de los otros parámetros relacionados en el caudal (pH, concentración del diclofenaco, competencia iónica, etc.). las caracterizaciones realizadas demostraron la presencia de grupos carboxilo, grupos hidroxilos y grupos amino son una consecuencia de la micelización del CTAB que forman una bicapa en la superficie del bioadsorbente es la fuerza impulsora de la adsorción.

En su mayor parte el mecanismo de adsorción del diclofenaco con las semillas de guayaba en su forma natural y sus modificaciones se encuentra dominado por fenómenos de superficie como lo es el intercambio iónico y las fuerzas de van der Waals, sin embargo, los resultados

termodinámicos obtenidos indican que están involucrados enlaces químicos en la remoción de este contaminante, con lo que se concluye que presenta ambos mecanismos de adsorción de fisisorción como de quimisorción, mientras que el comportamiento de las isothermas y los modelos matemáticos a los que se ajustan que son el SIPS, Koble-Carrigan y Freundlich, indican que la adsorción se desarrolla de forma heterogénea y en multi capas, donde la adsorción es directamente proporcional al número de sitios activos presentes en el material. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir que las semillas de guayaba son un buen adsorbente para la eliminación de moléculas de diclofenaco, con la que puede considerarse un potencial adsorbente para el tratamiento de aguas residuales que contenga este tipo de contaminantes.

Las modificaciones realizadas con distintas concentraciones de CTAB, cumplen con lo postulado en la hipótesis de esta investigación ya que al aumentar los sitios de unión a la superficie del material por medio del carbono orgánico que aporta al sistema hay un mayor aumento en la remoción del diclofenaco, la carga catiónica que le brinda al material aumenta el intercambio iónico contribuyendo a una mayor adsorción, basados en estas características se reduce el tiempo de operación y aumenta la remoción, con lo cual se cumple el objetivo de esta investigación.

10. REFERENCIAS

- 130820_DS_Farmaceutica_ESP.pdf. (s. f.). Recuperado 14 de marzo de 2021, de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/62881/130820_DS_Farmaceutica_ESP.pdf
- 55519602.pdf. (s. f.). Recuperado 1 de septiembre de 2021, de <https://core.ac.uk/download/pdf/55519602.pdf>
- Alvarez, A., Salgado, R., García, E., Domínguez, M., Granandos, J., Aguirre, A., Carmona, R., Morales-Cepeda, A., Herrera, P., Licea, A., & Mendoza, A. (2012). *APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE LOS MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS*. 1313, 140-150.
- Aquino, B., & Elunei, C. (2021). *Nuevas aplicaciones para residuos industriales de arcillas*. <http://rdi.uncoma.edu.ar/handle/123456789/16299>
- Babaeiveli, K., & Khodadoust, A. P. (2013). Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 394, 419-427. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.063>
- Barceló, L. D. (s. f.). *Contaminación y calidad química del agua: El problema de los contaminantes emergentes*. 27.
- Brodin, T., Fick, J., Jonsson, M., & Klaminder, J. (2013). Dilute Concentrations of a Psychiatric Drug Alter Behavior of Fish from Natural Populations. *Science*. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1226850>
- Brozinski, J.-M., Lahti, M., Meierjohann, A., Oikari, A., & Kronberg, L. (2013). The Anti-Inflammatory Drugs Diclofenac, Naproxen and Ibuprofen are found in the Bile of Wild Fish Caught Downstream of a Wastewater Treatment Plant. *Environmental Science & Technology*, 47(1), 342-348. <https://doi.org/10.1021/es303013j>
- Chacón, Z., Laverde, D., & Pedraza, J. (s. f.). *INTERACCIÓN DE BROMURO CETILTRIMETILAMONIO CON LOS SITIOS SUPERFICIALES ACTIVOS DE LA CAOLINITA DURANTE LA FLOTACIÓN*. 9.
- Cisneros, B. E. J. (2007). *Información y calidad del agua en México*. 13.
- COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA SEMILLA DE GUAYABA. (s. f.). Recuperado 1 de noviembre de 2021, de http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:pTx7sszcrc8J:congresos.cio.mx/2_enc_mujer/Extenso/Posters/S1-QUI07.doc+&cd=14&hl=es-419&ct=clnk&gl=mx
- Conceptos Teóricos_Energía Libre de Gibbs.pdf. (s. f.). Recuperado 23 de julio de 2021, de https://repositoriotec.tec.ac.cr/bitstream/handle/2238/10122/Conceptos%20Te%C3%B3ricos_Energ%C3%ADa%20Libre%20de%20Gibbs.pdf?sequence=1
- Congreso IMTA 2014. (s. f.). Recuperado 14 de marzo de 2021, de .../index.html
- Cortés-Martínez, R. (2020). Reduction and Biosorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Acid-Modified Guava Seeds: Kinetic and Equilibrium Studies. *Polish Journal of Chemical Technology*, 22(4), 36-47. <https://doi.org/10.2478/pjct-2020-0037>
- Cortez González, V. H. (2018). *Eliminación de contaminantes emergentes de aguas residuales hospitalarias mediante procesos de oxidación avanzada*. <https://repositorio.uea.edu.ec/handle/123456789/465>

- Cuervo, L., Folch-Mallol, J., & Quiroz Castañeda, R. (2021). *Lignocelulosa Como Fuente de Azúcares Para la Producción de Etanol*.
- Cuthbert, R. J., Dave, R., Chakraborty, S. S., Kumar, S., Prakash, S., Ranade, S. P., & Prakash, V. (2011). Assessing the ongoing threat from veterinary non-steroidal anti-inflammatory drugs to Critically Endangered Gyps vultures in India. *Oryx*, 45(3), 420-426. <https://doi.org/10.1017/S0030605311000135>
- Dávila, A., & Lorena, A. (2015). *Estudio de la fotocatálisis heterogénea solar para tratar un efluente contaminado con productos farmacéuticos: Ibuprofeno, diclofenaco y sulfametoxazol*. <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/10366>
- Dávila-Estrada, M., Ramírez-García, J. J., Díaz-Nava, M. C., & Solache-Ríos, M. (2016). Sorption of 17 α -Ethinylestradiol by Surfactant-Modified Zeolite-Rich Tuff from Aqueous Solutions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(5), 157. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2850-y>
- De Felice, B., Copia, L., & Guida, M. (2012). Gene expression profiling in zebrafish embryos exposed to diclofenac, an environmental toxicant. *Molecular Biology Reports*, 39(3), 2119-2128. <https://doi.org/10.1007/s11033-011-0959-z>
- Dewil, R., Mantzavinos, D., Poulios, I., & Rodrigo, M. A. (2017). New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*, 195(Pt 2), 93-99. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>
- Edith, R. M. M., & Moran Oñate, M. R. A. (2015). *ANALISIS DEL ESLABON PRIMARIO DE LA CADENA PRODUCTIVA DE LA GUAYABA EN EL Mpio. DE CALVILLO, AGUASCALIENTES. (1992-2003).*. <http://repositorio.uaaan.mx:8080/xmlui/handle/123456789/4916>
- Estudio piloto de seguimiento de productos farmacéuticos y compuestos relacionados en una planta de tratamiento de aguas residuales ubicada en la costa mediterránea— ScienceDirect*. (s. f.). Recuperado 29 de octubre de 2021, de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653506009908>
- Ferreira, P. C. (2015). REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTE TEXTIL POR ZEÓLITA DE CINZAS DE CARVÃO MODIFICADA POR SURFACTANTE E AVALIAÇÃO DOS EFEITOS TÓXICOS. *undefined*. /paper/Sorption-of-ionizable-organic-solutes-by-zeolite.-Li-Burt/a76187e673db0e1468fc173cad52355f89ef29f1
- Gallego-Ríos, S. E., & Peñuela, G. A. (2021). Evaluation of ibuprofen and diclofenac in the main rivers of Colombia and striped catfish *Pseudoplatystoma magdaleniatum*. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(4), 210. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-08922-5>
- García Albortante, J., Mijangos Ramírez, M. B., Barceló Quintal, I. D., Solís Correa, H. E., & Osornio Berthet, L. J. (2019). Influencia de la dosificación de dos adsorbentes en la remoción de Cd (II) en solución acuosa. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química. Año 5, número 5 (enero-diciembre de 2019)*. ISSN: 2448-6663. <http://zaloamati.azc.uam.mx/handle/11191/7814>
- García-Montoya, M. F., Gutiérrez-Granados, S., Alatorre-Ordaz, A., Galindo, R., Ornelas, R., & Peralta-Hernández, J. M. (2015). Application of electrochemical/BDD process for the treatment wastewater effluents containing pharmaceutical compounds. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 238-243. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.06.030>

- Ghaedi, M. (2021). *Adsorption: Fundamental Processes and Applications*. Academic Press.
- Ghavi, F. P., Raouf, F., & Koochi, A. D. (2020). The effect of alkaline pretreatment on surfactant-modified clinoptilolite for diclofenac adsorption: Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. *Journal of Water and Health*, 19(1), 47-66. <https://doi.org/10.2166/wh.2020.057>
- Gómez, P. P., Hincapié, C. M. B., & Rivera, A. R. (2011). Estimación de los parámetros cinéticos y tiempo de vida de la cáscara de arroz y arcilla mediante la técnica de análisis termogravimétrico (tga). *DYNA: revista de la Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín*, 78(165), 207-214.
- Gómez-Oliván, L. M., Galar-Martínez, M., García-Medina, S., Valdés-Alanís, A., Islas-Flores, H., & Neri-Cruz, N. (2014). Genotoxic response and oxidative stress induced by diclofenac, ibuprofen and naproxen in *Daphnia magna*. *Drug and Chemical Toxicology*, 37(4), 391-399. <https://doi.org/10.3109/01480545.2013.870191>
- González-Moscoso, M., Rivera-Cruz, M., & González, H. (2018). Los surfactantes: Una alternativa para la descontaminación de suelos con hidrocarburos. Una revisión. *Investigación y Posgrado*, 6, 23-32.
- Hernández, E. A., Castañeda, M., Linares, I., Almazán, P. T., Vázquez, G., & Martínez, V. (2021). Tratamiento del diclofenaco en solución acuosa mediante electro-oxidación utilizando electrodos de DDB. *Tecnología y ciencias del agua*, 12(4), 335-383. <https://doi.org/10.24850/j-tyca-2021-04-08>
- Hernández-Escalona, M., Gómez-Hernández, Y., Peñate-Valldeperas, P., Hernández-Escalona, M., Gómez-Hernández, Y., & Peñate-Valldeperas, P. (2020). Procesos de agregación en disoluciones acuosas de Triton x100 y CTAB con alginatos de sodio. *Revista Cubana de Química*, 32(1), 88-103.
- Ho, Y.-S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681-689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>
- Hu, X., & Cheng, Z. (2015). Removal of diclofenac from aqueous solution with multi-walled carbon nanotubes modified by nitric acid. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(9), 1551-1556. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.06.010>
- Islas-Flores, H., Gómez-Oliván, L. M., Galar-Martínez, M., Colín-Cruz, A., Neri-Cruz, N., & García-Medina, S. (2013). Diclofenac-induced oxidative stress in brain, liver, gill and blood of common carp (*Cyprinus carpio*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 92, 32-38. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.01.025>
- Jiménez, V., Sánchez, P., & Romero, A. (2017). 2—Materials for activated carbon fiber synthesis. En J. Y. Chen (Ed.), *Activated Carbon Fiber and Textiles* (pp. 21-38). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100660-3.00002-X>
- Kumar, A., Omar, R. A., & Verma, N. (2020). Efficient electro-oxidation of diclofenac persistent organic pollutant in wastewater using carbon film-supported Cu-rGO electrode. *Chemosphere*, 248, 126030. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126030>
- Landeta Tapia, J. J. (2020). *Análisis bibliográfico de tipos de isothermas de adsorción Freundlich, Langmuir y Brunauer, Emmett, Teller en zeolita para la recuperación de suelos agrícolas de la provincia de Cotopaxi en el periodo 2020*. <http://repositorio.utc.edu.ec/handle/27000/7110>

- Lee, H.-J., Lee, E., Yoon, S.-H., Chang, H.-R., Kim, K., & Kwon, J.-H. (2012). Enzymatic and microbial transformation assays for the evaluation of the environmental fate of diclofenac and its metabolites. *Chemosphere*, 87(8), 969-974.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.018>
- Li, J., Xu, X., Liu, X., Qin, W., Wang, M., & Pan, L. (2017). Metal-organic frameworks derived cake-like anatase/rutile mixed phase TiO₂ for highly efficient photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, C(690), 640-646. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.176>
- Liu, Y.-J., Hu, C.-Y., & Lo, S.-L. (2021). Comparison of the degradation of multiple amine-containing pharmaceuticals during electroindirect oxidation and electrochlorination processes in continuous system. *Water Research*, 203, 117517.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117517>
- Maavara, T., Parsons, C., Ridenour, C., Stojanovic, S., Dürr, H., Powley, H., & Van Cappellen, P. (2015). Global phosphorus retention by river damming. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112, 201511797. <https://doi.org/10.1073/pnas.1511797112>
- Medina Aguirre, K. Y. (2021). *Propuesta para el desarrollo de un carbón activado magnético partiendo del elote de maíz (tusa)*.
<https://repository.uamerica.edu.co/handle/20.500.11839/8307>
- Mejía, G. H., Cuervo, S. C., & Ríos, L. A. (2018). Estudio termodinámico de la adsorción de un colorante azóico por medio de un residuo lignocelulósico en medio acuoso. *Ingeniería y Desarrollo*, 36(1), 97-118.
- Menoscal Chichanda, R. E., & Rodríguez Mendoza, E. D. (2017). *Elaboración de láminas biodegradables a partir de los residuos del almidón de yuca (Manihot esculenta)*.
<http://repositorio.espm.edu.ec/handle/42000/623>
- Morillo Semanate, L. D., Naranjo Tovar, D. A., Pérez, J., Villacis Oñate, W. E., Vargas Jentzsch, P., Muñoz Bisesti, F., Morillo Semanate, L. D., Naranjo Tovar, D. A., Pérez, J., Villacis Oñate, W. E., Vargas Jentzsch, P., & Muñoz Bisesti, F. (2019). REMOCIÓN DE TENSOACTIVOS Y COLIFORMES EN AGUAS RESIDUALES DOMÉSTICAS MEDIANTE PROCESOS FENTON. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 35(4), 931-943. <https://doi.org/10.20937/rica.2019.35.04.12>
- Mortalidad en estadios juveniles del sapo espinoso andino Rhinella spinulosa (Wiegman 1843): Indicador de aguas contaminadas por antiinflamatorios*. (s. f.). Recuperado 29 de octubre de 2021, de http://www.scielo.org.bo/scielo.php?pid=S2072-92942020000200007&script=sci_arttext&tlng=en
- Muñoz Andrés, V., Álvarez Rodríguez, J., & Asedegbega Nieto, E. (2016). *Gestión y conservación de aguas y suelos*. UNED.
- Näslund, J., Hedman, J. E., & Agestrand, C. (2008). Effects of the antibiotic ciprofloxacin on the bacterial community structure and degradation of pyrene in marine sediment. *Aquatic Toxicology*, 90(3), 223-227. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2008.09.002>
- Newman, M. C. (s. f.). *Fundamentos de Ecotoxicología: La ciencia de la contaminación*.
<https://doi.org/10.1201/9781351133999>

- Occurrence of PPCPs at a Wastewater Treatment Plant and in Soil and Groundwater at a Land Application Site* | SpringerLink. (s. f.). Recuperado 29 de octubre de 2021, de <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-010-0532-8>
- OMS | *Informe 2015 del PCM sobre el acceso a agua potable y saneamiento: Datos esenciales*. (s. f.). WHO; World Health Organization. Recuperado 14 de marzo de 2021, de http://www.who.int/water_sanitation_health/monitoring/jmp-2015-key-facts/es/
- Pacheco, B., & Mónica, N. (2005). Caracterización físico química de micelas de monoésteres de sacarosa. *undefined*. <https://www.semanticscholar.org/paper/Caracterizaci%C3%B3n-f%C3%ADsico-qu%C3%ADmica-de-micelas-de-de-Pacheco-M%C3%B3nica/63b5b4982ab023a04716df63d6c98164194d90a9>
- Pacheco, C. V. G. (2011). *Eliminación de tetraciclinas de las aguas mediante procesos avanzados de oxidación, carbones activados y adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora* [Http://purl.org/dc/dcmitype/Text, Universidad de Granada]. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=62992>
- Paltán, P., & Estefanía, K. (2018). *Comparación de la biosorción y desorción de metales pesados mediante el uso de marlo de maíz (Zea mays) en aguas contaminadas*. <http://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/16226>
- Panti, R., & Isabel, R. (2021). Preparacion de composito basado en oxido de grafeno y zeolita aplicado como material adsorbente en colorantes textiles. *Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión*. <http://repositorio.unjfsc.edu.pe/handle/UNJFSC/4425>
- Peña-Guzmán, C., Ulloa-Sánchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J., & Rodriguez-Pinzón, M. (2019). Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of Environmental Management*, 237, 408-423. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>
- Pérez, Z. M. R., Torres-Perez, J., & López, S. Y. R. (2021). Remoción de cefalosporinas con aluminosilicatos. *CULCyT: Cultura Científica y Tecnológica*, 18(1), 1-16.
- Pino Sandoval, D. A. (2018). *Determinación de fármacos en agua residual hospitalaria y aplicación del proceso de fotocátalisis heterogénea solar para su degradación*. [Masters, Universidad Autónoma de Nuevo León]. <http://eprints.uanl.mx/17074/>
- Plascencia-Villa, G., Mena, J. A., Castro-Acosta, R. M., Fabián, J. C., Ramírez, O. T., & Palomares, L. A. (2011). Strategies for the purification and characterization of protein scaffolds for the production of hybrid nanobiomaterials. *Journal of Chromatography B*, 879(15), 1105-1111. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2011.03.027>
- Poff, N. L. (2014). Rivers of the Anthropocene? *Frontiers in Ecology and the Environment*, 12(8), 427-427. <https://doi.org/10.1890/1540-9295-12.8.427>
- Residuos de fármacos polares en aguas residuales y aguas naturales en el estado de Río de Janeiro, Brasil—ScienceDirect*. (s. f.). Recuperado 29 de octubre de 2021, de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969798003398>
- Revista Colombiana de Ortopedia y Traumatología—Journal—Elsevier*. (s. f.). Recuperado 1 de septiembre de 2021, de <https://www.journals.elsevier.com/journals.elsevier.com/revista-colombiana-de-ortopedia-y-traumatologia>

- Robledo Zacarías, V. H., Velázquez Machuca, M. A., Montañez Soto, J. L., Pimentel Equihua, J. L., Vallejo Cardona, A. A., López Calvillo, M. D., Venegas González, J., Robledo Zacarías, V. H., Velázquez Machuca, M. A., Montañez Soto, J. L., Pimentel Equihua, J. L., Vallejo Cardona, A. A., López Calvillo, M. D., & Venegas González, J. (2017). HIDROQUÍMICA Y CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES URBANO INDUSTRIALES DE MORELIA, MICHOACÁN, MÉXICO. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 33(2), 221-235. <https://doi.org/10.20937/rica.2017.33.02.04>
- Rodríguez, J. F. O., Román, L. M., Valencia, O. G., Zuluaga, E. D. J. H., Bello, E. B., & Argumedo, C. J. (2018). Caracterización bromatológica de harina de semillas de guayaba obtenida a partir del proceso industrial de despulpado y su potencial para la elaboración de una bebida tipo colada. *Encuentro Sennova del Oriente Antioqueño*, 4(1), 12-22.
- Rubio, D. I. C., Calderón, R. A. M., Gualtero, A. P., Acosta, D. R., & Sandoval, J. (2015a). Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión. *Ingeniería y Región*, 13, 73-90.
- Rubio, D. I. C., Calderón, R. A. M., Gualtero, A. P., Acosta, D. R., & Sandoval, J. (2015b). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Ingeniería y Región*, 13, 73-90.
- Rueda Sayala, L. (2017). *Degradación fotocatalítica solar de diclofenaco mediante óxido de zinc modificado con fluoruro*. [Masters, Universidad Autónoma de Nuevo León]. <http://eprints.uanl.mx/14443/S300A.pdf>. (s. f.). Recuperado 4 de septiembre de 2021, de <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S300A.pdf>
- Santos, L. H. M. L. M., Araújo, A. N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., & Montenegro, M. C. B. S. M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 45-95. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.100>
- SGP-36-12.pdf. (s. f.). Recuperado 14 de marzo de 2021, de <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGP-36-12.pdf>
- Silva, J. C., Morante, L., Moreno, C. J., Cuizano, N. A., Navarro, A. E., & Llanos, B. P. (2018). Mejora de las propiedades adsorptivas de biomateriales mediante modificaciones químicas en la eliminación de antibióticos. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 84(2), 183-196.
- Sol Benítez, A. (2013). *Evaluación de la calidad del agua potable en Acámbaro y Jerécuaro, Guanajuato*. http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/xmlui/handle/DGB_UMICH/4683
- Soto-Córdoba, S. (2016). *Energía Libre de Gibbs: Conceptos teóricos*. <https://repositoriotec.tec.ac.cr/handle/2238/10122>
- Spongberg, A. L., & Witter, J. D. (2008). Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio. *Science of The Total Environment*, 397(1), 148-157. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.042>
- Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>

- Ternes, T. A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers1Dedicated to Professor Dr. Klaus Haberer on the occasion of his 70th birthday.1. *Water Research*, 32(11), 3245-3260. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00099-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00099-2)
- Texeira, D. S., & Carolina, G. (2020). *Valorización de residuos de corteza de naranja para emplear como bioadsorbente de diclofenaco en efluentes acusosos*. <https://repositorio.upct.es/handle/10317/9075>
- Usiña Estrada, K. M. (2017). *Análisis de las propiedades surfactantes de saponinas obtenidas de los frutos de Sapindus Saponaria L.* <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/13116>
- Yoval, L. S., Palacios, L. M., & Guzmán, S. (s. f.). *POTENCIAL ZETA COMO UNA HERRAMIENTA PARA DETERMINAR LA AGLOMERACIÓN DE LAS PARTÍCULAS EN LA REDUCCIÓN DEL VOLUMEN DEL LODO A DISPONER*. 15.

11. ANEXOS

11.1 Curva de calibración del diclofenaco

Antes del análisis cinético se generó la curva de calibración del diclofenaco, basados en la bibliografía se la longitud de onda correspondiente al espectro del diclofenaco a 275 nm, se hicieron diluciones a partir de la solución patrón de 50mg/L a diferentes concentraciones que van de 10 mg/L, 20mg/L, 30mg/L, 40mg/L y 50mg/L, estas soluciones se leyeron el espectrofotómetro uv-vis por triplicado en los que se obtuvieron los valores de Tabla 20 , y cuyo cálculo matemático arrojó la curva de calibración presentada en el Figura 62.

Curva de calibración del diclofenaco		
Longitud de onda	Concentración	Absorbancia
275	10	0.477
275	20	0.877
275	30	1.229
275	40	1.634
275	50	1.988

Tabla 23 Curva de calibración del diclofenaco

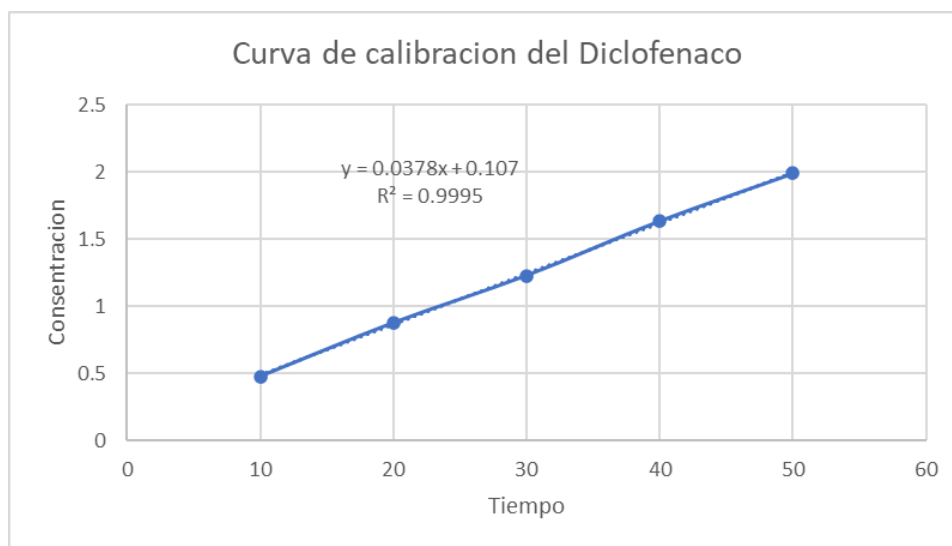


Figura 62 Curva de calibración del diclofenaco.