



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



**ADSORCIÓN DE DICLOFENACO SÓDICO EN MEDIO ACUOSO MEDIANTE
QUITOSANO RETICULADO CON ÁCIDO CÍTRICO**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO EN

LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA

LARISSA IRAIS ROMERO MARTÍNEZ

DIRECTOR DE TESIS

Dr. José Alberto Galicia Aguilar

CO-DIRECTORA DE TESIS

Dra. Maribel López Badillo

Puebla, Puebla

Octubre, 2024

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, por ser mi casa de estudios, brindarme las herramientas necesarias para desarrollarme profesionalmente y por los preciados momentos vividos en sus instalaciones.

Al Dr. José Alberto Galicia Aguilar, director de este trabajo por su apoyo invaluable en la realización de este, sus grandes aportes y crítica constructiva, por compartir su conocimiento conmigo, permitirme aprender de su experiencia, así como motivarme y guiarme en mi formación académica con sus múltiples consejos.

A la Dra. Maribel López Badillo, co-directora de este trabajo, por sus grandes aportes en este, por ser fuente de inspiración para alcanzar mis metas, compartir su conocimiento conmigo, brindarme su apoyo y acompañamiento durante la realización de este trabajo, por su dedicación, disponibilidad, apoyo moral y personal.

Al Dr. Miguel Ángel García Castro, por formar parte del comité revisor de este trabajo, por sus valiosos aportes y conocimientos, por su gran calidad humana, amabilidad, acompañamiento y ser fuente de inspiración en el campo de la investigación.

Al Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis, por formar parte del comité revisor de este trabajo, por sus conocimientos y valiosos aportes para la realización de este, por su disponibilidad y apoyo para la realización de las pruebas de caracterización de las muestras, por su generosidad y amabilidad.

DEDICATORIAS

Dedico este trabajo a mis padres Maricela y Pedro, por ser mis principales fuentes de inspiración, motivación y apoyo, por brindarme su amor incondicional y cuidado en cada etapa de mi vida, por motivarme a alcanzar mis metas, alimentar mis sueños y brindarme las oportunidades para alcanzarlos, por su confianza, paciencia y creer siempre en mi potencial, este logro es tan mío como suyo.

A mis hermanos Leslie, Adahir Francisco, Fanny Aleyda y Pedro Iván, por ser mis compañeros de vida, de aventuras, por crecer a su lado y compartir mis triunfos como suyos, por siempre brindarme su apoyo y confianza, y por los innumerables momentos felices a su lado.

A mi abuela Camila, por su gran amor y cuidado a lo largo de mi vida, por enseñarme a ser valiente en los momentos difíciles. Aunque ya no estes presente físicamente, tu amor continúa guiando mi camino.

A mi abuelo Leopoldo por brindarme sus consejos, palabras alentadoras, su cariño, apoyo y cuidado siempre.

A mis abuelos Severo y Francisca, su recuerdo, amor y consejos siguen presentes en mi vida y continúan guiando mis metas.

A mis tíos, Edgar, Ana Elvia, Leopoldo, Edith y Eva por su cuidado, cariño y consejos, por brindarme su apoyo para alcanzar mis metas, gracias por llenar mi vida de recuerdos maravillosos y momentos felices, por estar presentes en cada momento.

A mis tíos, Isabel, Fortunata, teresa y Marciano por los agradables momentos compartidos, por su cariño y consejos, por acompañarme y por brindarme su apoyo.

A mis primos Lizbeth, Patricia, Cesar, Diana, Aleydis, Frida, Santiago, Raúl y Melisa, por los múltiples momentos felices, por compartir y celebrar nuestros triunfos juntos.

A mis amigos Gemma, Karla, Jennifer, Kathia, Iván, Anahí y Celeste, por siempre brindarme un espacio seguro para ser y estar, por las risas y momentos compartidos, por alentarme a seguir mis sueños, y darle significado a la palabra amistad.

A todos los que estuvieron presentes en este camino, y me acompañaron durante este proceso.

INDICE

RESUMEN	I
INTRODUCCIÓN	III
JUSTIFICACIÓN	V
OBJETIVO.....	VI
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	VI
HIPÓTESIS	VII
1 Contaminación del agua.....	1
1.1 Contaminantes emergentes en el agua.....	1
1.2 Clasificación de los contaminantes emergentes.....	1
1.3 Tipos de sistemas de tratamiento para contaminantes emergentes.....	6
1.4 Adsorción	7
1.5 Adsorbentes a base de quitosano	8
1.6 Plastificantes	12
1.7 Caracterización de adsorbentes de quitosano	12
1.8 Viscosidad Intrínseca y peso molecular viscoso.....	12
1.9 Espectroscopia de absorción infrarroja	14
1.10 Caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	14
1.11 Análisis termogravimétrico (TGA).....	15
1.12 Isotermas de adsorción	16
1.13 Isoterma de Redlich–Peterson	18
1.14 Cinética de adsorción	19
1.15 ANTECEDENTES	20
2 MATERIALES Y MÉTODOS	23

2.1	Reactivos y disolventes	23
2.2	Preparación de adsorbentes a base de quitosano	23
2.3	Viscosidad Intrínseca y peso molecular viscoso de soluciones de quitosano.....	23
2.4	Peso molecular viscoso.....	24
2.5	Formación de adsorbentes de quitosano	24
2.6	Caracterización de los adsorbentes	25
2.7	Isotermas de adsorción	26
2.8	Cinética de adsorción de diclofenaco.....	26
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
3.1	Viscosidad intrínseca y peso molecular viscoso.....	29
3.2	Formación de adsorbentes.....	30
3.3	Caracterización de los adsorbentes	31
3.4	Análisis térmico	35
3.5	Equilibrio de adsorción	42
	Conclusiones.....	52
	BIBLIOGRAFÍA	53

RESUMEN

La presencia de contaminantes emergentes en el ambiente ha recibido mucha atención en los recientes años debido a los efectos toxicológicos que producen aún en bajas concentraciones. Dentro de esta clasificación se encuentran los productos farmacéuticos como el diclofenaco sódico un medicamento de gran consumo a nivel mundial y de fácil adquisición. Remover estos contaminantes del agua requiere de tratamientos específicos siendo la adsorción uno de los métodos mayormente usados para remover este tipo de solutos.

En este trabajo se sintetizaron adsorbentes de quitosano adicionados con glicerol como plastificante y reticulados con diferentes concentraciones de ácido cítrico 2%, 4% y 6% (w/v). Las películas de quitosano formadas se fraccionaron en segmentos de aproximadamente 5 mm por lado, los adsorbentes H1-2R, H2-4R y H3-6R son resistentes al tacto, altamente flexibles e insolubles en agua en contraste con los adsorbentes sin reticular H0-BQ que son flexibles, pero no resisten la manipulación y se disuelven al estar en contacto con soluciones acuosas. Las muestras fueron caracterizadas mediante espectroscopia infrarrojo (FTIR-ATR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría, los resultados FTIR mostraron la capacidad del ácido cítrico para reticular quitosano mediante la identificación de picos de absorción en 1000 a 1300 cm^{-1} asociados a la formación de enlaces éster entre estos dos compuestos. Mediante calorimetría diferencial de barridos se determinó la temperatura de transición vítrea (**T_g**) para el quitosano precursor en 214.73 °C. Sin embargo, tanto para la muestra no reticulada H0-BQ, y las reticuladas H1-2R, H2-4R Y H3-6R no se identificó **T_g** en el intervalo de temperaturas de 30 a 350°C. Los resultados de los análisis termogravimétricos de las muestras de estudio presentaron 3 etapas características de la degradación del quitosano.

Se evaluó la capacidad de adsorción de las muestras sintetizadas en sistemas por lotes a temperatura constante. La concentración del adsorbato en solución se determinó mediante espectroscopia UV VIS. Los datos cinéticos se correlacionaron con los modelos de pseudo primer y segundo orden, ajustándose al modelo de

pseudo segundo orden. Asimismo, se determinaron las isothermas de adsorción, en un rango de concentraciones de 50 a 500 ppm de diclofenaco, los resultados se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich Peterson, obteniendo factores de correlación mayores para Langmuir y Redlich Peterson, indicando que en el intervalo de concentraciones estudiado la adsorción se lleva a cabo mediante el llenado de la monocapa de los adsorbentes.

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural esencial para el desarrollo de la vida, por lo que preservar el agua de la contaminación es un tema de alta importancia. Proveer de agua segura a la población es una necesidad que involucra garantizar la eficiencia de la remoción de compuestos ajenos a ésta. Diversos factores intervienen en la cada vez mayor contaminación del agua, como el acelerado desarrollo industrial, el crecimiento económico y el crecimiento poblacional, por mencionar algunos.

En la actualidad gracias a técnicas analíticas más rigurosas se han identificado un nuevo grupo de moléculas en el ambiente denominadas contaminantes emergentes, dentro de ellos se encuentran los productos farmacéuticos y de cuidado personal, pesticidas, aditivos plásticos y alimenticios, entre otros. Numerosos estudios científicos han mostrado que aún a bajos niveles de concentración en cuerpos de agua, generan alteraciones en los ecosistemas debido a su alta persistencia en el ambiente.

Los agentes antiinflamatorios no esteroideos (AINE) son los productos farmacéuticos más usados a nivel mundial y forman parte de catálogo de contaminantes emergentes [1]. Los AINE disponibles en el mercado son el diclofenaco, el ácido salicílico, el naproxeno, el ketoprofeno, principalmente. Diferentes concentraciones de AINE han sido halladas en cuerpos de aguas subterráneas, agua potable y aguas residuales en un rango de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ [2].

El diclofenaco sódico es uno de los analgésicos comúnmente usados a nivel mundial, se estima un consumo de 940 toneladas al año en base a los datos de salud obtenidos de Intercontinental Market Devices (IMD) [3]. Sin embargo, los tratamientos comunes que se dan al agua no necesariamente logran remover esta molécula en su totalidad. En el Valle de Tula en México, se han detectado concentraciones de ibuprofeno ($742\text{--}1406 \text{ ng L}^{-1}$), naproxeno ($7267\text{--}13589 \text{ ng L}^{-1}$) y diclofenaco ($2052\text{--}4824 \text{ ng L}^{-1}$) en efluentes de aguas residuales [4].

Debido a ello, surge el interés en desarrollar tecnologías que faciliten retirar eficientemente este tipo de moléculas del agua.

Existen diversos métodos para eliminar los contaminantes emergentes de aguas residuales, algunos métodos incluyen la coagulación y la floculación, la cloración, la

adsorción, la nanofiltración, la oxidación con ozono, los procesos biológicos, entre otros.

Se ha estudiado la remoción de productos farmacéuticos mediante tratamientos fisicoquímicos con coagulantes como sulfato de aluminio y cloruro de hierro. Sin embargo, los porcentajes de remoción son bajos (>20%). Por otra parte, mediante el uso de adsorbentes como el carbón activado, la remoción de productos farmacéuticos se reporta superior al 90% [5].

Procesos de oxidación con ozono y cloro han demostrado tener una alta capacidad de remoción de productos farmacéuticos, una desventaja de estos procesos es la tendencia a reaccionar con otros compuestos y formar subproductos cuyos efectos son desconocidos [6].

La adsorción es una alternativa de solución para eliminar distintos tipos de contaminantes en soluciones acuosas mediante procesos por lotes, o en columna. Es un método rápido, eficiente y económico, que puede adaptarse las tecnologías ya instaladas como complemento del tratamiento en donde para el correcto funcionamiento, el material adsorbente es fundamental en la remoción de solutos específicos.

Los adsorbentes a base de quitosano pueden usarse en la remoción de solutos específicos debido a sus grupos funcionales, además, el quitosano es un compuesto abundante y de bajo costo, al ser un biopolímero, su impacto al ambiente es bajo. Sin embargo, para lograr su uso en procesos de separación es necesario incrementar su resistencia mecánica, esto es posible mediante reticulación química de las cadenas poliméricas, donde el grado de reticulación define la magnitud del cambio que experimenta el material.

JUSTIFICACIÓN

Debido a la reciente detección de diclofenaco sódico en cuerpos de agua, y a sus consecuentes efectos tóxicos es necesario realizar acciones para su remoción. Existen numerosos trabajos de investigación que ilustran el uso de adsorbentes a base de quitosano para la remoción de colorantes, metales pesados, productos farmacéuticos y de cuidado personal.

Con objeto de proponer una alternativa para la remoción de productos farmacéuticos en el agua, particularmente el diclofenaco sódico, se propone el uso de adsorbentes poliméricos a base de quitosano modificados mediante reticulación con ácido cítrico. Para evaluar la viabilidad de su uso, es necesario determinar las condiciones de operación de la adsorción, y particularmente, de las constantes cinéticas de adsorción que permiten realizar el proceso a cualquier escala.

OBJETIVO

Estudiar la adsorción de diclofenaco sódico en medio acuoso mediante quitosano reticulado con ácido cítrico y determinar los parámetros que caracterizan la interacción entre el adsorbente y el adsorbato.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer las condiciones experimentales para la formación de adsorbentes de quitosano.
- Caracterizar los adsorbentes mediante técnicas espectroscópicas.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas como densidad, y factor de hinchamiento en agua de los adsorbentes.
- Determinar la isoterma de adsorción de diclofenaco sódico de los adsorbentes con distintos grados de reticulación a 20°C.
- Determinar la capacidad de adsorción de diclofenaco sódico en sistemas por lotes. Correlacionar los datos experimentales de equilibrio a modelos que describan el comportamiento del sistema.

HIPÓTESIS

Los adsorbentes a base de quitosano reticulados con ácido cítrico son capaces de remover diclofenaco sódico en agua.

CAPITULO I

MARCO TEÓRICO

1 Contaminación del agua

1.1 Contaminantes emergentes en el agua

Los contaminantes emergentes (CE) se refieren a las moléculas ajenas a un medio, que aún no están regulados y representan peligros ambientales actuales o futuros, que resultan en el deterioro del medio ambiente aun cuando se encuentren presentes en pequeñas cantidades provocando afectaciones a la salud. Se consideran emergentes porque han sido recientemente detectados gracias al uso de técnicas analíticas rigurosas [7, 8].

Con el aumento de la actividad industrial a nivel mundial y la creación de nuevos productos químicos, crece la cantidad de desechos al ambiente provocando que la concentración de CE permanezca en constante aumento. Por ello, es difícil tener un registro específico de CE presentes en el ambiente, ya que a su vez estos pueden transformarse y dar origen a productos que pueden ser aún más dañinos que las sustancias de origen.

1.2 Clasificación de los contaminantes emergentes

Los principales agentes de contaminación del agua pueden clasificarse en contaminantes orgánicos e inorgánicos, sin embargo, la clasificación de los CE es más amplia. De acuerdo con comisión europea se han identificado más de 1000 CE y sus transformaciones mediante el proyecto NORMAN. La mayoría de estos contaminantes son de origen orgánico, sin embargo, algunos autores consideran dentro de los CE a algunas micropartículas inorgánicas. Algunos de los CE se pueden agrupar en productos farmacéuticos y de cuidado personal, contaminantes orgánicos persistentes (COP), sustancias químicas disruptoras endocrinas, pesticidas, nanopartículas, aditivos plásticos, aditivos alimenticios, principalmente.

1.2.1 Productos farmacéuticos y de cuidado personal

Este grupo de productos posee carácter bioactivo, además de ser altamente solubles en agua, no se evaporan a temperatura y presión normal lo que les permite permear al suelo e ingresar a los mantos de agua. De esta manera, pueden causar efectos nocivos tanto en humanos como animales [9, 10]. En el caso de los productos de cuidado personal, pueden transformarse al entrar en contacto con otras moléculas, las cuales pueden llegar a ser más tóxicas [5]. Ejemplos de estos son las fragancias, los cosméticos, los repelentes, los suplementos alimenticios, la gran variedad de productos farmacéuticos y metabolitos, los bloqueadores solares y los productos de higiene personal.

1.2.1.1 Productos farmacéuticos

Este tipo de contaminantes son introducidos a cuerpos de agua por diversas fuentes, como la eliminación de productos no utilizados o de desecho, actividades agrícolas, o por flujos de agua provenientes de plantas de tratamiento que contienen compuestos farmacéuticos que son excretados por humanos y/o animales [5].

A este grupo pertenecen los medicamentos prescritos y no prescritos para consumo humano y animal, drogas ilícitas como la cocaína y metanfetaminas, también incluye a los antisépticos, hormonas, antibióticos, reguladores de lípidos, esteroides, medicamentos antiinflamatorios, diuréticos, medicamentos estimulantes no esteroides, bloqueadores beta, entre otros.

Aunque el objetivo principal de los productos farmacéuticos es aminorar los problemas de salud, estos pueden ocasionar efectos adversos sobre el medio ambiente debido a la mala disposición de los residuos, la falta de legislación aunado a la escasez de sistemas de tratamiento de aguas residuales que agrava el problema. El desarrollo de nuevas tecnologías con mayor sensibilidad capaces de identificar y cuantificar estas sustancias ha permitido registrar las principales clases terapéuticas en el ambiente mostradas en la **Figura 1** expresadas en porcentaje relativo, siendo los agentes antiinflamatorios no esteroideos los de mayor presencia en el ambiente representando el 16% relativo de las diferentes clases identificadas [11].

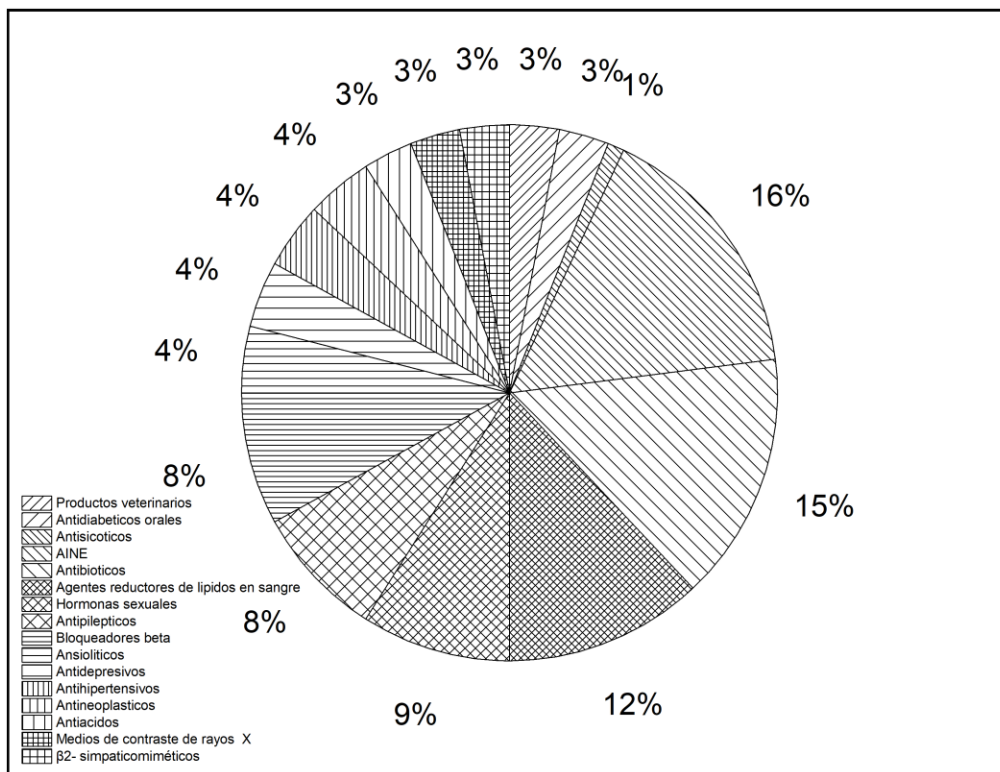


Figura 1. Clases terapéuticas detectadas en el ambiente, adaptado de [11].

Los productos farmacéuticos son liberados al ambiente durante el proceso de fabricación, durante los procesos de eliminación de residuos, por excreciones humanas o animales posterior a la ingesta de los medicamentos tras ser absorbidos y metabolizados por los organismos como se representa en la **Figura 2** que ilustra las vías y el destino final de los productos farmacéuticos posteriores a la ingesta de estos.

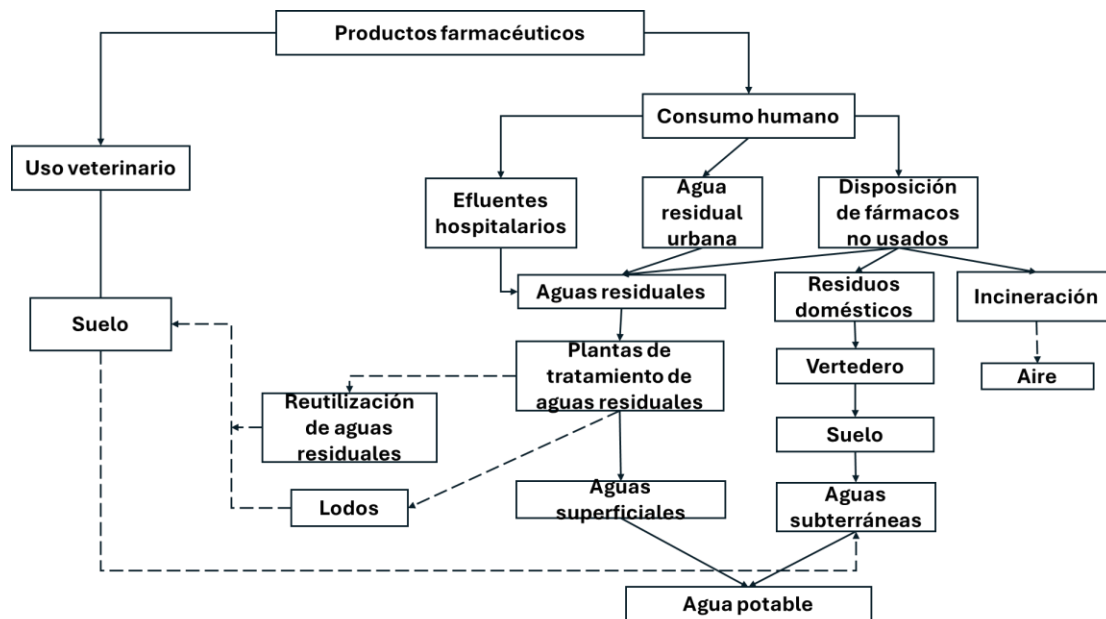


Figura 2. Vías representativas y destino de los productos farmacéuticos en el medio ambiente. Adaptado de la referencia [11].

Los productos farmacéuticos son biológicamente activos y altamente persistentes en el ambiente. Más de 80 medicamentos han sido hallados en muestras de agua, que en su mayoría pertenecen al grupo de agentes antiinflamatorios no esteroides (AINE). Los antiinflamatorios comúnmente encontrados son el ácido mefenámico, diclofenaco, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno y, en menor concentración el ácido acetilsalicílico, ácido salicílico y paracetamol [12].

En un estudio de 2010 realizado por Gibson [4] reportó haber encontrado concentraciones de diversos AINE en efluentes de aguas residuales de la ciudad de México, las concentraciones de ibuprofeno ($742\text{--}1406\text{ ngL}^{-1}$), naproxeno ($7267\text{--}13589\text{ ngL}^{-1}$) y diclofenaco ($2052\text{--}4824\text{ ngL}^{-1}$) estuvieron constantemente presentes en las muestras de agua, mientras que el ácido clofíbrico, gemfibrozil y ketoprofeno estuvieron por debajo de los límites de detección [4].

1.2.2 Agentes antiinflamatorios no esteroides (AINE)

Este grupo de medicamentos es uno de los más consumidos a nivel mundial, produciéndose toneladas de estos medicamentos al año, muchos de ellos pueden ser adquiridos sin necesidad de prescripción médica y en muchos casos se abusa

de estos siendo innecesario su uso. Son un conjunto heterogéneo de compuestos químicos que comparten características terapéuticas para el control del dolor en diversos grados, así como la inflamación y la fiebre [13].

Existen un gran número de medicamentos pertenecientes a este grupo, tales como: ácido acetil salicílico, paracetamol, aceclofenaco, ketoprofeno, naproxeno, ibuprofeno y diclofenaco, estos considerados de consumo frecuente a nivel mundial. Aunque existe una gran variedad de estos medicamentos, el ibuprofeno y diclofenaco son los de mayor consumo y habitual prescripción. En Inglaterra, en el periodo correspondiente de abril a junio del 2007 el diclofenaco fue el AINE con mayor prescripción con el 45.9% del total de los AINE prescritos seguido por el ibuprofeno con un 24.6% [13].

1.2.3 Diclofenaco sódico

El diclofenaco (DCF) es un agente antiinflamatorio no esteroide (AINE) derivado del ácido fenilacético. Es usado para aliviar el dolor en diversos grados ya que bloquea las sustancias que causan la inflamación. Este medicamento se adsorbe en el tracto intestinal, tiene una vida media de eliminación plasmática considerada corta, de 1.5 horas. El DCF se metaboliza en el hígado y se elimina del cuerpo por excreción biliar y urinaria [10].

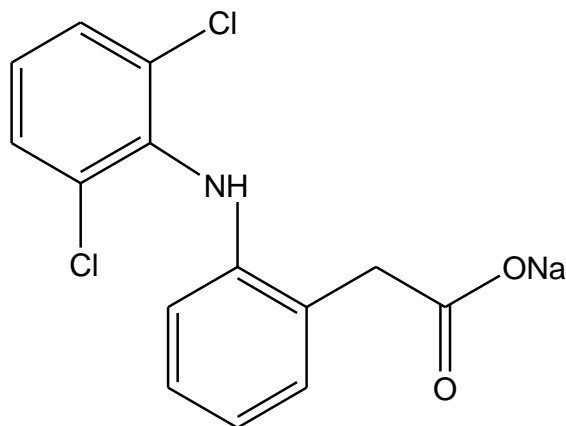


Figura 3. Estructura química del diclofenaco sódico

Este medicamento es uno de las más populares a nivel mundial, lo que dificulta tener un registro específico de su consumo, debido a la versatilidad de nombres con el que se le conoce, así como su venta libre en la mayoría de los países. En un

reporte de 2008, basándose en los datos de salud obtenidos de Intercontinental Market Devices se estimó que se consumen al año aproximadamente 940 toneladas de este medicamento en el mundo [11].

Aunque las cifras de consumo de DCF no están disponibles para muchos países, gracias a distintos modelos de estimación se han podido tener registros aproximados. En Europa, Alemania es el país con un mayor consumo de DCF con 86 toneladas en el año 2001, para Inglaterra se estimó un consumo de 26.13 toneladas, Austria con 6.14 toneladas al año y Francia con 16 toneladas al año. El consumo total estimado de diclofenaco en el continente europeo es de 179.18 toneladas al año [12].

1.2.3.1 Efectos ambientales del diclofenaco

Se ha reconocido que la presencia de DCF en el medio ambiente representa riesgos para la salud de los distintos organismos. Investigaciones han confirmado que este fármaco es tóxico para los buitres y ha amenazado su población, aunque estos lo consumen de manera indirecta al alimentarse de ganado que ha sido tratado con este fármaco [13].

El diclofenaco posee grupos activos como amino, carbonilo, hidroxilo y carboxilo en su estructura, que pueden reaccionar con otros grupos presentes en matrices de aguas residuales y formar contaminantes más complejos con efectos toxicológicos más agudos.

Este fármaco se caracteriza por poseer un alto grado de toxicidad y baja degradación debido a la presencia de un anillo aromático y un átomo de cloro en su estructura, por lo que remover este producto de los efluentes de agua requiere particular atención [14].

1.3 Tipos de sistemas de tratamiento para contaminantes emergentes

Los sistemas comunes en plantas de tratamiento de aguas residuales no están diseñados para eliminar la gran variedad de contaminantes emergentes existentes en sus influentes, los tratamientos tradicionales son capaces de degradar solo entre el 18% y 30% de los productos farmacéuticos que contengan [1] por lo que es

necesario desarrollar tratamientos más avanzados que puedan remover mayor porcentaje de estos.

1.3.1 Procesos fisicoquímicos

Este tipo de procesos son los más comunes y utilizados en plantas de tratamiento de agua, generalmente usados como tratamientos terciarios para eliminar los contaminantes remanentes y disminuir la carga contaminante de los efluentes, incluye una gran variedad de tratamientos como coagulación-floculación, ozonización, cloración, nanofiltración, adsorción, irradiación ultravioleta, principalmente [6].

1.4 Adsorción

La adsorción es un proceso de transferencia de masa entre una fase líquida y un sólido adsorbente. Es un fenómeno de superficie que se produce por fuerzas físicas o químicas, en el que las moléculas de un fluido denominado adsorbato se adhieren a la superficie del sólido el adsorbente.

La adsorción física se origina por polaridad, interacción estérica, interacción π - π , fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno e interacciones dipolo inducidas por dipolo. La adsorción química o quimisorción implica el intercambio de electrones entre adsorbente y adsorbato [15].

La adsorción es un proceso de separación ampliamente utilizado para remover contaminantes de soluciones acuosas debido a su fácil aplicación, diseño simple, bajo costo, además de existir una vasta gama de adsorbentes disponibles en el mercado.

1.4.1 Sólidos adsorbentes

Los adsorbentes deben poseer características como alta área específica, cargas de superficie, contar con grupos polares o no-polares en su estructura, para que puedan llevar a cabo la retención de un soluto. Además, deben contar con estabilidad mecánica, ser resistentes a la abrasión y tener alta resistencia térmica. Existen materiales adsorbentes inorgánicos como zeolitas, geles de sílice, alúminas activadas; materiales adsorbentes carbonosos como carbón activado, grafito,

nanotubos de carbono; materiales adsorbentes naturales como lignocelulósicos, biomasa vegetal, caparazones de animales, biomasa fúngica, fibras naturales entre otros.

1.5 Adsorbentes a base de quitosano

El interés en desarrollar adsorbentes a base de quitosano ha incrementado en los recientes años, debido a la alta disponibilidad de este biopolímero al igual que sus propiedades químicas y la abundancia de grupos amino e hidroxilo que posee. Este tipo de adsorbentes han sido estudiados para la remoción de distintos contaminantes como colorantes orgánicos aniónicos, los cuales abarcan el mayor enfoque de investigación, se ha demostrado que son eficientemente removidos mediante quimisorción como principal mecanismo de adsorción debido a que el quitosano al protonarse en un medio ácido adsorbe los tintes con carga negativa mediante atracción electrostática [16]. Distintos autores han informado sobre la efectividad de adsorbentes a base de quitosano para eliminar contaminantes emergentes de soluciones acuosas, la tasa de eliminación de fármacos aniónicos es alta, lo que indica el uso favorable de este polímero.

1.5.1 Quitosano

El quitosano es un biopolímero usado para diversas aplicaciones entre las que destacan la farmacéutica, biotecnología, agricultura, cosmética [18]. El término quitosano se refiere a una familia de polímeros obtenidos mediante la desacetilación de la quitina que es considerada como el segundo recurso natural más abundante en la tierra, esta se transforma en quitosano mediante desacetilación parcial en condiciones alcalinas. En este proceso se sustituyen los grupos acetamido de la quitina por grupos amino, estos grupos le permiten ser soluble en medios ácidos. El quitosano es insoluble en agua, así como en disolventes orgánicos, sin embargo, es soluble en ácidos inorgánicos como el ácido nítrico y clorhídrico, también es soluble en ácidos orgánicos, como ácido acético, fórmico, acrílico etc., aminoácidos ácidos y oxácidos. El quitosano es un polisacárido compuesto de unidades de 2-acetilamida-2-desoxi- β -D-glucopiranosas, presenta 3 principales grupos reactivos a

partir de los cuales el quitosano puede ser modificado químicamente los cuales son C₂-NH₂, C₃-OH, y C₆-OH [17], [18], [19], [20].

El quitosano puede adaptarse para hacer materiales de distintas formas geométricas mediante diferentes técnicas por las que se pueden preparar geles de quitosano, como partículas, perlas, hojuelas y membranas.

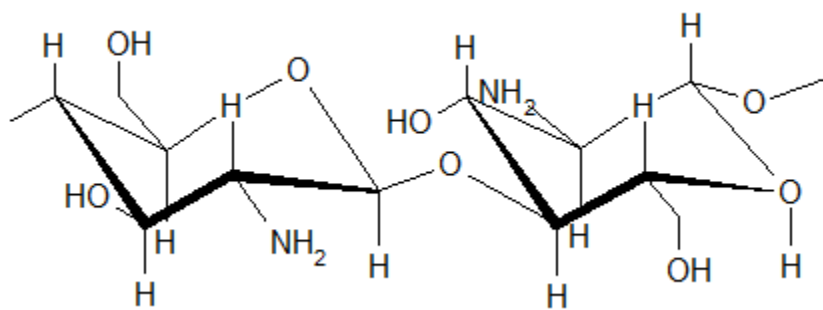


Figura 4. Estructura química del quitosano

1.5.2 Desacetilación del quitosano

Las propiedades fisicoquímicas de quitosano son atribuidas al grupo amino, que en condiciones de pH menores a 6.4 se encuentra protonado y es altamente reactivo. De igual manera, el grado de desacetilación modifica la solubilidad del quitosano en medios ácidos y su capacidad de formar estructuras supramoleculares a través de puentes de hidrogeno [17, 18].

La desacetilación de la quitina se realiza en condiciones alcalinas. También puede realizarse mediante hidrólisis enzimática en presencia de la enzima quitina desacetilasa. Mediante este proceso se eliminan parcialmente los grupos acetilos de la cadena de quitina para formar grupos amino (NH₂). Las variables involucradas en la reacción de desacetilación de la quitina son la concentración del álcali, la temperatura, el tiempo de reacción y la relación solvente/sólido. Aunque el quitosano se encuentra en una mezcla quitina-quitosano se denomina quitosano cuando prevalecen las unidades desacetiladas [18].

Se han desarrollado numerosos métodos para determinar el grado de desacetilación del quitosano, algunas de las más usadas son la espectroscopia

infrarroja, espectroscopia RMN de protón, potenciometría, conductimetría y espectroscopia UV primera derivada [18].

1.5.2.1 Modificación química del quitosano

Debido a la abundancia de los grupos amino e hidroxilo, el quitosano puede modificarse químicamente para ser dotado de mejores propiedades como fuerza física, mayor capacidad de adsorción, principalmente, mediante reacciones como eterificación, acilación, oxidación, alquilación, reacción de base Schiff y esterificación. Por otra parte, mediante reticulación de las cadenas poliméricas se logra modificar la resistencia mecánica y estabilidad química del quitosano [15].

1.5.3 Reticulación

La reticulación química es una reacción en la que se unen las cadenas de un polímero mediante enlaces covalentes debido a la presencia de una molécula, capaz de unir dos o más cadenas poliméricas. Con la reticulación, se forman redes tridimensionales aleatorias de cadenas interconectadas dando como resultado un polímero con un punto de fusión más alto que el original. Además, el polímero reticulado presenta características como mayor rigidez y dureza [20].

1.5.3.1 Agentes reticulantes para el quitosano

El reticulante es un agente químico que une las cadenas de un polímero, reacciona con los grupos funcionales, formando puentes para unir las cadenas poliméricas. Los agentes reportados para reticular el quitosano son: glutaraldehído (GLA), epíclorhidrina (ECH), éter diglicídico de etilenglicol (EGDE), ácido cítrico, ácido sulfúrico, principalmente [20].

1.5.3.2 Reticulación de quitosano con ácido cítrico

El ácido cítrico ha sido usado para reticular quitosano por la facilidad de realizar reacciones de amidación o esterificación [21]. La esterificación se lleva a cabo mediante los grupos carboxílicos del ácido cítrico formando enlaces tipo éster [22],

[23]. En la **Figura 5** se muestra la reacción de entrecruzamiento del quitosano con ácido cítrico propuesta por Priyadarshi (2018) [22].

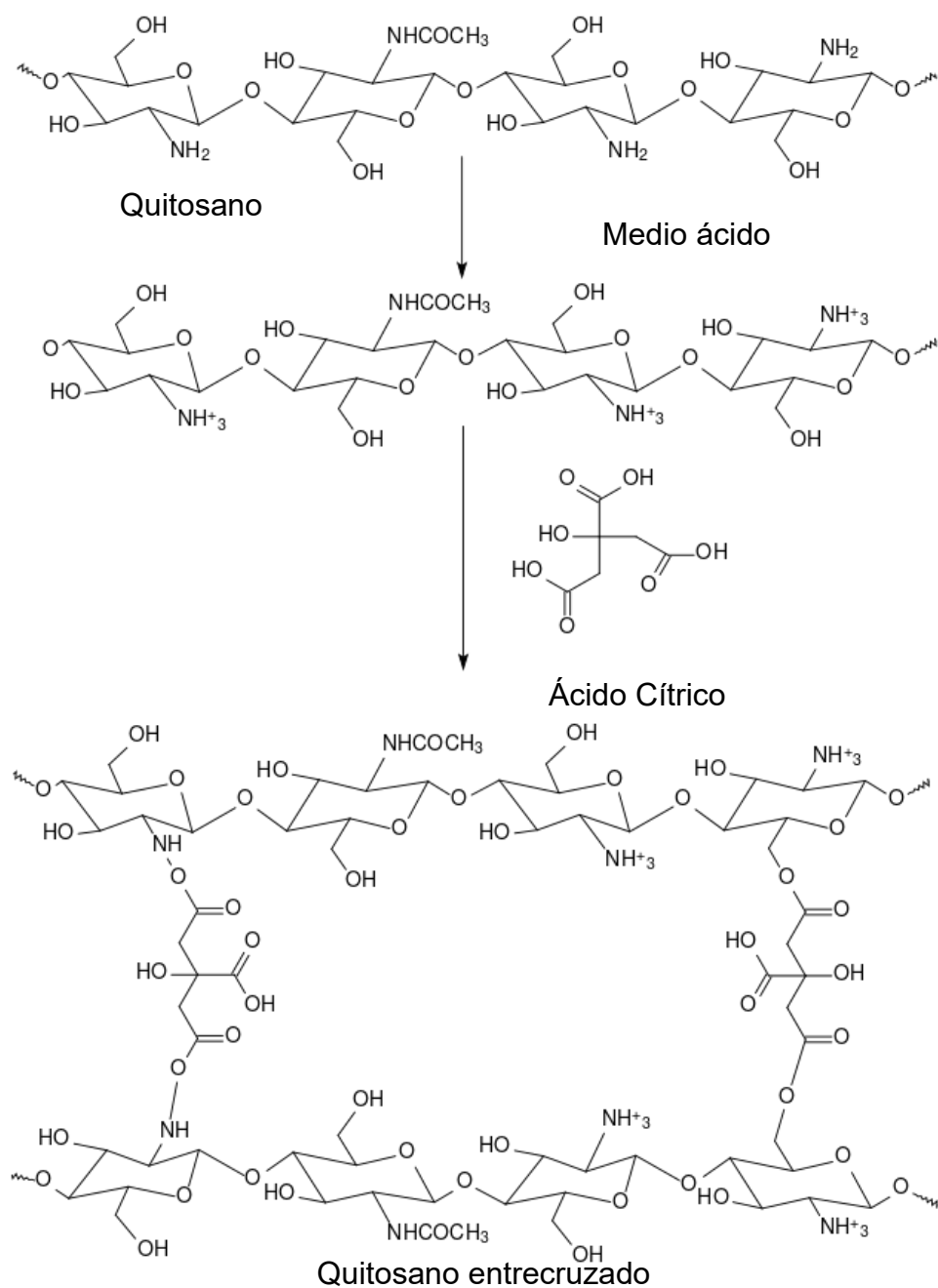


Figura 5. Reacción de entrecruzamiento propuesta para la formación de enlaces éster.

1.6 Plastificantes

La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) define a los plastificantes como las sustancias y/o aditivos que se agregan a distintos materiales plásticos para aumentar y facilitar su flexibilidad y transformación. Para mejorar las propiedades mecánicas de las diferentes formas en que el quitosano puede aplicarse se han recomendado adicionar plastificantes que reduzcan las fuerzas intermoleculares para facilitar el movimiento de las cadenas poliméricas [24].

Diversos autores han reportado el uso eficiente de plastificantes como sorbitol, glicerol, polietilenglicol, principalmente. En la formación de películas de quitosano el plastificante se usa para aumentar la flexibilidad. Se ha demostrado que el glicerol es uno de los plastificantes más eficientes para el quitosano comparado con otros plastificantes como el sorbitol o el polietilenglicol. El glicerol obstaculiza la formación de una red cristalina del quitosano, permitiendo formar películas flexibles mediante la ruptura de enlaces de hidrogeno intermoleculares del quitosano, además que permite modificar las propiedades macroscópicas del biopolímero, de igual forma aumenta el volumen libre, la elasticidad de las películas, incrementa la permeabilidad de vapor de agua y ocasiona la disminución de la temperatura de transición vítrea (**T_g**) [24, 25].

1.7 Caracterización de adsorbentes de quitosano

Conocer las diversas propiedades físicas y químicas de los adsorbentes formados permite establecer las posibles aplicaciones y condiciones de operación de estas. A continuación, se presentan las principales técnicas de caracterización que permiten conocer la estructura química de los adsorbentes, así como sus propiedades.

1.8 Viscosidad Intrínseca y peso molecular viscoso

El peso molecular y grado de desacetilación son los principales parámetros que describen las propiedades físicas y químicas del quitosano [26]. La viscosidad de una solución polimérica se puede determinar en un viscosímetro de Hubbelhode, y se expresa en términos de:

Viscosidad relativa

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad \text{Ecuación 1}$$

Viscosidad específica

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde t_0 es el tiempo de caída del disolvente y t el tiempo de caída de la solución de concentración conocida C , en el viscosímetro. Con estos valores se puede calcular la viscosidad inherente y la viscosidad reducida;

Viscosidad inherente

$$\eta_{in} = \frac{\ln(\eta_{rel})}{C} \quad \text{Ecuación 3}$$

Viscosidad reducida

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad \text{Ecuación 4}$$

La viscosidad intrínseca destaca un papel importante ya que está relacionada al peso molecular del polímero siendo reportada como un parámetro indicativo. La viscosidad intrínseca es un valor del volumen hidrodinámico que las moléculas en solución pueden ocupar y por lo tanto está relacionado con su tamaño, puede ser obtenida mediante extrapolación en un gráfico mediante aproximaciones como Huggings, Kraemer, Martin, Schulz-Blashke o mediante la medición de un solo punto usando la ecuación de Solomon-Ciuta mostrada a continuación [26, 27, 28]:

$$[\eta] = \frac{(2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}))^{0.5}}{C} \quad \text{Ecuación 5}$$

Peso molecular viscoso

El peso molecular viscoso puede ser calculado mediante la ecuación de Mark-Houwink (**Ecuación 6**) que proporciona una aproximación del peso molecular del polímero [26].

$$[\eta] = K(M_v)^a \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde M_v es el peso molecular viscoso, a y K son valores empíricos válidos para un sistema solvente-polímero a una temperatura específica [26]. El exponente “ a ” permite estimar la flexibilidad de una macromolécula y su conformación en la solución polimérica [26, 27, 28]. Para el quitosano se pueden usar los siguientes valores para las constantes, $K=0.074$ y $a=0.76$ [29].

1.9 Espectroscopia de absorción infrarroja

Esta técnica es ampliamente usada para obtener información estructural de la materia, ya que permite analizar distintas muestras independientemente de su estado: líquidos, sólidos, películas, polvos, pastas y más. Su nombre se debe a la región del espectro magnético en la que se aplica, en donde se hace incidir un haz de luz sobre la muestra a analizar produciendo vibraciones a las moléculas de la materia que dan origen a un espectro infrarrojo (IR) que es una propiedad característica de una molécula.

En materia de polímeros poder identificar estos materiales y clasificarlos es fundamental para establecer posibles aplicaciones, esta técnica permite analizar de manera rápida y certera las diversas clases de polímeros haciendo uso de tablas disponibles en la literatura en las que se relacionan los grupos funcionales de las muestras con los tipos de bandas de adsorción y la región del espectro infrarrojo en las que ocurren, comúnmente el rango de longitud usado es de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ [12, 30].

1.10 Caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los diferentes métodos de caracterización permiten conocer las características de los materiales y evaluar la viabilidad de estos para posibles aplicaciones y procesos así garantizar correcto desempeño del material. La caracterización térmica consiste

en diversas técnicas las cuales analizan el cambio del comportamiento de la muestra cuando es sometida a procesos controlados de cambios de temperatura ya sean de calentamiento, enfriamiento o isotérmicos en atmósferas controladas, estableciendo relaciones entre la temperatura y las propiedades físicas del material [31].

Dentro de estos métodos la caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una de las comúnmente usadas para caracterizar los materiales poliméricos, esta técnica analiza el cambio de la capacidad calorífica de un material (C_p) con la temperatura. Experimentalmente se someten a calentamiento dos capsulas porta muestras, una que contiene la muestra a analizar y otra solo con aire, un sistema de control comprueba las posibles diferencias de temperatura entre las dos capsulas muestra y referencia, estos cambios se representan como flujos de calor y los datos se obtienen como entradas diferenciales del calor en función de la temperatura. La mayoría de los materiales pueden ser analizados mediante esta técnica, lo que convierte a la calorimetría diferencial de barrido como una de las más comunes y puede emplearse para el control de procesos, garantía de calidad de los materiales y en laboratorios de investigación y desarrollo para determinar medidas de capacidad calorífica, temperaturas de transformación o transición, estabilidad térmica de materiales, reacciones bioquímicas, relajación de tensiones mecánicas, principalmente [31, 32].

1.11 Análisis termogravimétrico (TGA)

Esta técnica consiste en medir la masa de un material en función de la temperatura o tiempo mientras es sometida a procesos de temperatura en un ambiente con atmósfera controlada para evaluar los cambios físicos como evaporación, sublimación, vaporización, desorción y químicos como combustión, descomposición, reducción de óxidos metálicos producidos en el material. Durante este proceso un flujo de gas de purga es administrado para crear una atmósfera inerte u oxidativa [33].

Por lo general los polímeros pueden presentar una pérdida de masa debido a diferentes características del polímero, algunas de ellas son atribuidas a la pérdida de componentes volátiles como la pérdida de humedad absorbida, disolventes residuales, o aditivos de baja masa molecular, entre otros, estos procesos de pérdida de masa pueden caracterizarse para proporcionar información como la composición y la estabilidad térmica. En ocasiones se puede observar una ganancia de masa de los polímeros debido a una atmosfera oxidante [34]

De estos análisis se obtienen termogramas que representan gráficamente la variación de la masa del material en función de la temperatura.

1.12 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción muestran la relación entre la concentración de la sustancia adsorbida y la concentración de la fase fluida en un sistema a temperatura constante. Los datos experimentales se pueden ajustar a modelos de isotermas con los cuales se calculan las constantes que describen el proceso de adsorción. El estudio de estas isotermas proporciona resultados sobre el grado de separación que puede ser logrado mediante el sistema soluto-adsorbente y la sensibilidad del proceso en base a la concentración el soluto.

1.12.1 Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es uno de los modelos más descriptivos para el proceso de adsorción, es usada para sistemas sólido-líquido, sólido-vapor, sólido-gas, líquido-vapor y líquido-líquido, este modelo propone que la adsorción se produce sobre una superficie homogénea es decir una monocapa con un numero finito de sitios de adsorción los cuales son idénticos, en los que solo se puede alojar una molécula de adsorbato y todos poseen la misma capacidad de ser ocupados [35], [36], [37].

Existen tres postulados establecidos por Langmuir para describir el proceso de adsorción:

- I. Formación de una monocapa de moléculas adsorbidas.

- II. Todos los sitios de la superficie tienen la misma probabilidad de ser ocupados.
- III. No hay interacción entre moléculas adsorbidas.

La adsorción no se manifiesta de forma aislada, ya que de forma simultánea ocurre el proceso inverso, en que el adsorbato retorna hacia la fase volumétrica [37].

La ecuación empleada para describir el modelo es la siguiente

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida al equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_m es la capacidad máxima de adsorción o cobertura de monocapa ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_L es la constante de Langmuir y C_e es la concentración de adsorbato en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). De manera lineal la ecuación se representa de la siguiente forma:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L \cdot C_e} \quad \text{Ecuación 8}$$

1.12.2 Isotherma de Freundlich

Contrario a Langmuir este modelo empírico plantea la adsorción de manera no ideal en el que la adsorción es reversible y se origina sin limitarse a una monocapa. Este modelo no asume homogeneidad en los sitios activos del adsorbato pues considera a la superficie de este energicamente heterogénea, en él se involucran constantes que relacionan la capacidad de adsorción en multicapas y la intensidad de la adsorción [35, 38]. El modelo se expresa en la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde K_F y n son constantes empíricas en las que el parámetro n indica la naturaleza del proceso de adsorción, si el valor de n se encuentra entre 0 y 1 indica

una adsorción favorable, si $n > 1$ representa una adsorción desfavorable, y si $n = 1$ el proceso de adsorción se comporta de manera lineal [39].

La ecuación puede ajustarse a su expresión logarítmica mostrada en la ecuación 4, que es la ecuación de una recta ordenada al origen, esta recta representa el valor de $\ln(K_F)$, esta constante es un indicador aproximado de la capacidad de adsorción, la pendiente $1/n$ es una medida de la intensidad de adsorción relacionada con la eficiencia de adsorción, también denominado factor de heterogeneidad [35].

Expresión linealizada de isoterma de Freundlich

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$$

Ecuación
10

1.13 Isoterma de Redlich–Peterson

Este modelo de isoterma combina los modelos de Langmuir y Freundlich, esta expresión puede ser aplicada para describir el comportamiento tanto para sistemas de adsorción homogénea como heterogénea, el modelo se expresa mediante la siguiente ecuación.

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + A_{RP} C_e^\beta}$$

Ecuación
11

La expresión matemática contiene tres coeficientes empíricos los cuales son K_{RP} ($L \cdot g^{-1}$), A_{RP} ($L \cdot mg^{-1}$) $^\beta$ y β con valores entre 0 y 1 que se derivan del comportamiento limitante de la ecuación [40].

A bajas concentraciones del adsorbato de estudio este modelo sigue el comportamiento de Freundlich, mediante este modelo de isotermas se puede conocer la capacidad de adsorción en la monocapa como el modelo de Langmuir [41].

1.14 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción describe la variación de la concentración del adsorbato en función del tiempo, mediante el análisis de parámetros cinéticos como la cantidad de adsorbato retenido en la superficie del adsorbente en unidades de mg/g de adsorbente. Los datos experimentales pueden ser ajustados a modelos que permitan describir estos procesos.

1.14.1 Modelo de pseudo primer orden

Este modelo propuesto por Lagergren representa una ecuación de velocidad para la adsorción en un sistema líquido mediante el uso de adsorbentes sólidos. Se escribe como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio, q_t es la cantidad adsorbida en un instante t y k_1 es la constante de velocidad de adsorción de Lagergren (min^{-1}) [30]. Los valores numéricos de k_1 y q_e son obtenidos de la pendiente e intersección de la forma lineal de la ecuación:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad \text{Ecuación 13}$$

1.14.2 Modelo de pseudo segundo orden

Este modelo fue planteado por Ho y Mckay también conocido como modelo de cinética de quimisorción, se escribe:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde k_2 es la constante de pseudo segundo orden [42]. La ecuación en su forma lineal se escribe:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ecuación 15}$$

1.15 ANTECEDENTES

El uso de adsorbentes a base de quitosano para aplicaciones en tratamientos de agua ha incrementado, debido a las características de este biopolímero como su capacidad para modificarse física o químicamente y de esta forma mejorar la capacidad de adsorción y sus propiedades, diferentes estudios han permitido conocer el efecto de la modificación del quitosano mediante reticulación, así como la combinación de este con algunos materiales y plastificantes para mejorar su resistencia mecánica, además de las condiciones de los procesos de adsorción tales como pH, concentraciones iniciales de los adsorbatos, tiempo de contacto, área superficial, tamaño de poro principalmente.

En un estudio realizado por Ma y colaboradores [24], se evaluó la influencia de distintos polioles como glicerol, xilitol y maltitol en la estructura cristalina del quitosano, así como sus propiedades térmicas en películas de quitosano mediante diversas técnicas como difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (**TGA**), los resultados FTIR mostraron que la adición de estos polioles debilitan los enlaces hidrogeno de las moléculas de quitosano, sin embargo las interacciones electrostáticas permanecieron sin notables cambios, los resultados DSC indicaron que la temperatura de transición vítrea (**Tg**) y temperatura de fusión (**Tm**) son menores en las películas de glicerol y quitosano, el contenido de humedad es mayor en las películas plastificadas con glicerol indicando una mejora en las propiedades mecánicas de las películas de quitosano.

Chen y colaboradores [25], registraron resultados similares en una investigación realizada para observar la influencia de los enlaces de hidrogeno del quitosano en su flexibilidad mediante la adición de plastificantes como glicerol y líquidos iónicos, el glicerol demostró ser un plastificante eficiente, mediante cálculos de química cuántica se mostró que el glicerol rompe los enlaces de hidrogeno del quitosano dejando grupos funcionales C-H hidrófobos que limitan la formación de enlaces hidrogeno intermoleculares.

Al igual que el uso de plastificantes para mejorar las propiedades mecánicas del quitosano se han realizado modificaciones mediante reticulación, Jiang y colaboradores [23], desarrollaron películas compuestas de quitosano y alcohol polivinílico reticuladas con ácido cítrico en las que se estudiaron las relaciones de masa de sus componentes y sus propiedades, las películas mostraron buenas propiedades mecánicas y resistencia, el entrecruzamiento del quitosano con el ácido cítrico se originó mediante interacciones electrostáticas entre $-\text{COO}^-$ y $-\text{NH}_3^+$, al igual que la adición de glicerol el ácido cítrico provoca la disminución de la **Tg**, hallándose en $-22.5\text{ }^\circ\text{C}$ para las películas reticuladas, las cuales tienen apariencia flexible y suave.

Priyadarshi y colaboradores [22], sintetizaron películas de quitosano reticuladas con ácido cítrico y adicionadas con glicerol como plastificante, consistente a investigaciones anteriores el glicerol actúa como un plastificante eficiente, el ácido cítrico reticula las cadenas de quitosano esto es observado mediante análisis FTIR donde se notan picos característicos de enlaces éster entre los grupos del quitosano y el agente reticulante, lo que resulta en películas altamente resistentes al agua y con transparencia, aumentando en 12 veces el porcentaje de elongación.

Zhang y colaboradores [43], analizaron la influencia del pH y las presencia de sales coexistentes en el rendimiento de adsorción y capacidad de adsorción en soluciones de soluto único y binario de compuestos farmacéuticos en agua como diclofenaco sódico (DCF) e hidroclicloruro de tetraciclina (TC), mediante adsorbentes compuestos magnéticos a base de quitosano con topología de núcleo cepillo a través de la copolimerización de injerto en la superficie de partículas compuestas de quitosano/ Fe_3O_4 , sus estudios demostraron que el pH óptimo para la adsorción de DCF es de 6, mientras que para TC es de $\text{pH}=10$ para los adsorbentes sintetizados, han observado que si el pH supera los valores óptimos la capacidad de adsorción disminuye debido a que los aniones hidroxilo presentes en el agua compiten con los aniones farmacéuticos por la ocupación de los sitios activos, los adsorbentes sintetizados mostraron tener una mejor capacidad de adsorción para DCF que para TC en soluciones de soluto único y binarias, la presencia de sales produce efectos

de competencia entre adsorbato DCF, para TC los efectos no son tan notables, para ambos adsorbentes las isothermas de adsorción se ajustan a Langmuir lo que indica el llenado de la monocapa de los productos farmacéuticos a los cepillos de los adsorbentes, la cinética de adsorción se ajusta al modelo de pseudo segundo orden que revela la quimisorción entre adsorbentes y adsorbatos debido a la atracción de carga entre los aniones contaminantes y el amonio cuaternario de los adsorbentes.

CAPITULO II
METODOLOGÍA
EXPERIMENTAL

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos y disolventes

Quitosano (85%) Alzor Biotechnologies, diclofenaco sódico Sigma-Aldrich (98%), ácido acético glacial (98%), glicerol (99.5%), ácido cítrico anhidro (99.5%) Meyer.

2.2 Preparación de adsorbentes a base de quitosano

Para formar los adsorbentes, se preparó una solución de ácido acético (2% v/v) y se disolvió el quitosano (2% w/v). La mezcla se sometió a agitación magnética a temperatura ambiente durante una hora. Una vez transcurrido este tiempo, se agregó el plastificante (glicerol) (2% v/v), y se mantuvo la mezcla en agitación magnética durante 20 minutos.

Para obtener la solución de quitosano a partir de la cual se formaron películas reticuladas se agregó ácido cítrico en diferentes porcentajes en peso (%w/w) 2%, 4% y 6% para obtener diferentes grados de reticulación. Finalmente, la disolución de quitosano reticulada se sometió a un baño ultrasónico por 15 minutos para su completa homogeneización. En la **Tabla 1** se muestran las formulaciones para las muestras con diferente grado de reticulación en estudio.

Tabla 1. Claves y formulaciones de muestras de estudio.

Clave	Grado de reticulación	Concentración de quitosano % (w/v)	Concentración de glicerol %(v/v)
H0-BQ	0%	2%	2%
H1-2R	2%	2%	2%
H2-4R	4%	2%	2%
H3-6R	6%	2%	2%

2.3 Viscosidad Intrínseca y peso molecular viscoso de soluciones de quitosano

La viscosidad intrínseca de la disolución de quitosano se determinó usando un viscosímetro Ubbelohde de la marca CANNON modelo 1C-D534, para cada

disolución con distinto grado de reticulación. El viscosímetro se introdujo en un baño de agua a temperatura controlada de 25°C en posición vertical. Se determinó el tiempo de caída de las disoluciones para calcular la viscosidad de las muestras de diferente composición. Cada medición se realizó por triplicado.

A partir de los resultados de las mediciones obtenidas, se calcularon los valores de viscosidad relativa y viscosidad específica mediante las Ecuaciones 1 y 2, respectivamente, donde t_0 es el tiempo de caída del disolvente y t el tiempo de caída de la solución con concentración conocida C .

Mediante el cálculo de la viscosidad relativa y específica se obtuvieron los valores de la viscosidad inherente y viscosidad reducida haciendo uso de las Ecuaciones 3 y 4. Mediante la **Ecuación 5** se determinó la viscosidad intrínseca para cada formulación de quitosano.

2.4 Peso molecular viscoso

Para determinar el peso molecular viscoso se realizaron mediciones experimentales de la viscosidad a 25°C por triplicado de las 3 formulaciones de solución de quitosano y del disolvente ácido acético 2% (v/v) en un viscosímetro Ubbelohde tipo capilar, el peso molecular viscoso para cada formulación se determinó haciendo uso de la **Ecuación 6**.

2.5 Formación de adsorbentes de quitosano

Una vez obtenida la disolución de quitosano ya reticulado se vertió en cajas de Petri de 10 cm, previamente engrasadas con aceite vegetal para facilitar la remoción de la película. Para evaporar el solvente se colocaron las cajas Petri con la solución de quitosano en un horno a 35°C, hasta obtener un peso constante. Se retiró la película formada de la superficie de la caja de Petri y se fraccionó en porciones de menor tamaño para obtener adsorbentes de quitosano reticulados, los adsorbentes formados se almacenaron en recipientes cerrados.

2.5.1 Determinación del factor de hinchamiento

El factor de hinchamiento se calculó a partir del peso húmedo y el peso seco del polímero. Se colocó una masa conocida de los adsorbentes secos en un volumen de agua desionizada, durante 24 horas. Una vez que el peso húmedo fue constante, se retiraron del agua y se secaron hasta obtener peso constante. El factor de hinchamiento se calculó con la ecuación:

$$H, \% = \frac{w_h - w_s}{w_s} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde w_h y w_s son el peso de los adsorbentes húmedos y secos, respectivamente.

2.5.2 Determinación de la densidad de los adsorbentes de quitosano

La densidad de los adsorbentes se determinó mediante el uso de en una balanza analítica de la marca Mettler Toledo, modelo XS105 dual Range. Cada una de las muestras fueron colocadas en un soporte y sumergidas en un medio de referencia, en este caso etanol. Las mediciones fueron realizadas por triplicado para cada muestra.

2.6 Caracterización de los adsorbentes

Se identificaron los grupos funcionales presentes en las muestras secas con distintos porcentajes de reticulación, para evitar interferencias por la presencia de agua en las muestras, para ello se obtuvieron los espectros de FTIR para cada una de las muestras, en un equipo ATR de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum One, con lecturas en la región de infrarrojo medio (4000-500 cm^{-1}).

El análisis térmico se realizó por calorimetría diferencial de barrido en un equipo DSC marca Mettler Toledo, modelo DSC1. El equipo se operó con flujo contante de nitrógeno de 60 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ en crisoles de aluminio 40 μl , y se utilizaron de 10 a 13 mg de muestra.

Se realizó un primer calentamiento para borrar el historial térmico en el intervalo de 30 a 110°C, con paso isotérmico a 110°C por 10 minutos para eliminar el agua

contenida. Posteriormente se realizaron dos calentamientos a distintas velocidades 10 y 20°C min⁻¹ en un rango de temperaturas de 30°C a 125°C para identificar una posible temperatura de transición vítrea (**T_g**). Un último calentamiento se realizó para observar posibles transiciones térmicas en un rango de 30°C a 350°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Los análisis termogravimétricos (TGA) para cada muestra se realizaron en un instrumento NETZSCH STA 449 F3 hasta temperatura de 800°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo una atmosfera controlada de nitrógeno con un flujo de 20 mL/min, para cada experimento se colocaron de 9 a 12 mg de muestra.

2.7 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se construyeron a distintas concentraciones iniciales de diclofenaco, de 50, 150, 275, 375 y 500 ppm, a temperatura constante de 20°C, en sistemas por lotes bajo agitación continua, manteniendo constante el volumen del adsorbato y la cantidad del adsorbente por 5 horas, posteriormente las soluciones fueron filtradas y se determinó la concentración final. La cuantificación de la concentración de diclofenaco sódico se realizó mediante espectrofotometría de UV/vis. Los datos se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich Peterson para analizar la naturaleza de la adsorción.

2.8 Cinética de adsorción de diclofenaco

La cinética de adsorción se determinó en sistemas por lotes a temperatura constante de 20 °C y agitación magnética En cada lote se colocó un volumen inicial de 30 ml con concentración inicial de 50 o 100 ppm de DCF y una relación de masa del adsorbente/volumen de solución de 0.0033 (M_a/V_s) Se recolectaron muestras a diferentes tiempos de contacto en un intervalo de 5 a 120 minutos, cada alícuota fue analizada por UV-Vis para determinar la concentración de DCF. Cada muestra fue etiquetada con el tiempo correspondiente y almacenada bajo condiciones controladas hasta su análisis.

Se determinó la concentración del adsorbato en las soluciones mediante el uso de un equipo de espectroscopia UV-Vis Lambda 25 1.27 Perkin-Elmer de 1×10^{-4} de precisión. Se determinó la longitud de onda de absorción del adsorbato diclofenaco mediante un barrido en el espectro UV/VIS desde 200 a 400 nm. La cuantificación de la concentración de las muestras tomadas a diferentes tiempos de contacto se realizó mediante una curva de calibración con concentraciones en el intervalo de 1 a 50 ppm de DCF.

Tanto los experimentos cinéticos como las isotermas se realizaron por duplicado para obtener resultados más confiables y representativos. Para cuantificar la precisión y la consistencia de los datos experimentales se calculó la desviación estándar entre experimentos.



Figura 6. Sistema de reactores por lotes.

CAPITULO III
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Viscosidad intrínseca y peso molecular viscoso

Los polisacáridos como el quitosano, en solución presentan comportamientos fuertemente relacionados al tamaño de sus moléculas y número de cargas. El quitosano disuelto en medio acuoso ácido se comporta como un polielectrolito catiónico debido a la protonación de los grupos amino que contiene y sigue un comportamiento de fluido newtoniano.

Se determinó la viscosidad de 3 soluciones de quitosano conteniendo el agente reticulante. Se calcularon los valores de viscosidad relativa, viscosidad específica, reducida y finalmente la viscosidad inherente, esta última relacionada con el volumen hidrodinámico de las moléculas y su tamaño. Los valores se muestran en la **Tabla 2**, para cada caso se observa una disminución de los valores de las distintas viscosidades conforme aumenta la concentración de ácido cítrico añadido. Podemos notar en la **Figura 7** que la viscosidad inherente disminuye en 0.092 si la concentración de ácido cítrico de la solución aumenta de 2% a 6%, debido a que el ácido cítrico aporta iones a la solución de quitosano produciendo el apantallamiento del grupo amino del quitosano lo que les brinda una mayor flexibilidad a las cadenas del polímero [26, 44].

Tabla 2. Viscosidades soluciones de quitosano reticuladas

Muestra	Tiempo, s	Viscosidad relativa, dL/g	Viscosidad específica, dL/g	Viscosidad reducida, dL/g	Viscosidad inherente, dL/g	Viscosidad Intrínseca, dL/g
2%	137.06	25.0	24.0	12.0	1.610	3.227
4%	117.9	21.5	20.5	10.3	1.535	2.956
6%	113.8	20.8	19.8	9.9	1.518	2.895

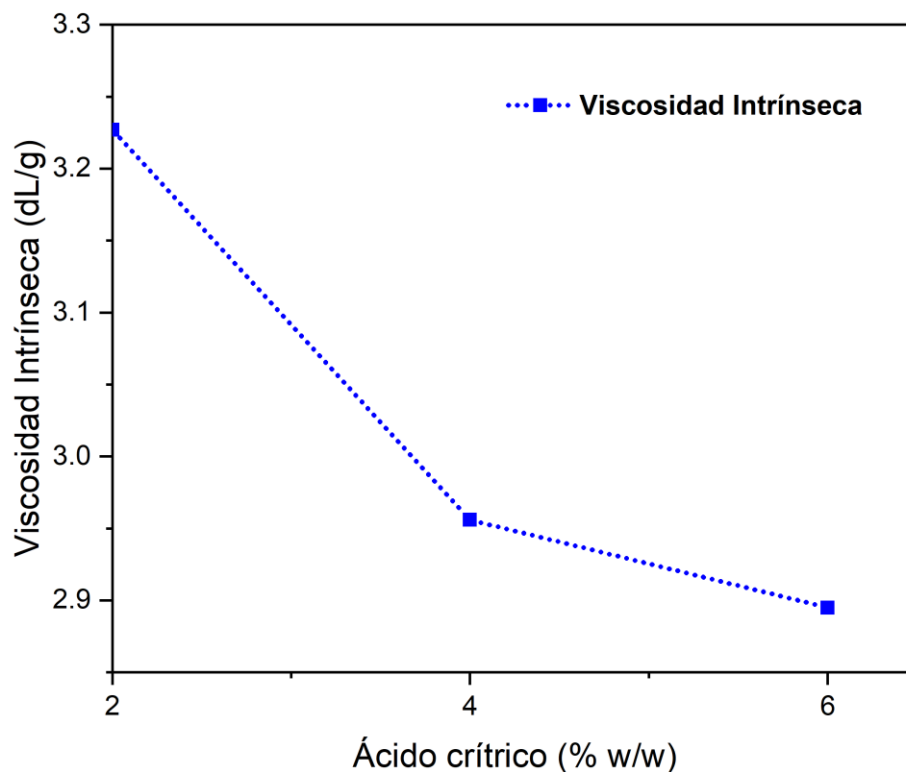


Figura 7. Efecto del grado de reticulación en la viscosidad intrínseca

La viscosidad de la solución disminuye a medida que aumenta el contenido del agente reticulante, dado que introduce moléculas de menor tamaño en la mezcla del polímero. Es importante mencionar que no es posible relacionar los datos de viscosidad con el peso molecular de los adsorbentes, dado que, mediante la reticulación, el producto es insoluble impidiendo la medición de la viscosidad [44].

3.2 Formación de adsorbentes

Los adsorbentes se formaron siguiendo la metodología descrita en el capítulo 2. Las películas obtenidas se fraccionaron en diferentes segmentos, aproximadamente de 0.5 cm por lado, los adsorbentes formados se muestran en la **Figura 8**. Los adsorbentes se identificaron con las claves H1-2R, H2-4R, H3-6R y sus características se indican en la **Tabla 1**. Los adsorbentes poseen alta flexibilidad, son resistentes al tacto y a la manipulación en comparación con las muestras sin

reticular H0-BQ, la cual es flexible, pero no resiste la manipulación y se disuelve al estar en contacto con soluciones acuosas. La alta flexibilidad de estas es atribuida a la adición del plastificante (glicerol). El glicerol no permite formar una estructura cristalina rompiendo los enlaces intermoleculares de hidrogeno dejando grupos terminales CH hidrófobos. Los adsorbentes reticulados demostraron ser insolubles en agua y resistentes a la manipulación en medios acuosos [25].



Figura 8. Adsorbentes de quitosano reticuladas con ácido cítrico.

3.3 Caracterización de los adsorbentes

Los adsorbentes se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja para corroborar la presencia de los grupos funcionales del polímero. En la **Figura 9** se muestra el espectro FTIR-ATR del quitosano utilizado como precursor. Las vibraciones entre 3353 cm^{-1} y 3250 cm^{-1} están relacionadas al estiramiento del grupo O-H, perteneciente a los ácidos carboxílicos así mismo al estiramiento N-H de una amina secundaria [22]. La vibración en 2890 cm^{-1} corresponde al estiramiento de C-H del grupo $-\text{CH}_2-$. A 1635 cm^{-1} se identifica la vibración asociada al doblamiento de N-H de amina primaria. La banda en la región de 1422 cm^{-1} es producida por el doblamiento de C-H perteneciente al grupo $-\text{CH}_2-$. En 1022 cm^{-1} se identifica una fuerte absorción asociada al estiramiento del enlace C-O indicando la presencia de ácidos carboxílicos [22].

El espectro FTIR-ATR de las muestras reticuladas H1-2R, H2-4R, H3-6R y de la muestra blanco de quitosano H0-BQ se presenta en la **Figura 10**. Las vibraciones

en la región de 3250 cm^{-1} corresponden al estiramiento de -N-H y -O-H , las cuales son notablemente más intensas que en el quitosano, esto puede atribuirse al aumento del número de enlaces por la adición del plastificante que incorpora grupos OH. Sin embargo, se puede observar que estas bandas disminuyen en intensidad si se añaden concentraciones mayores de reticulante a 2%. En regiones cercanas a 2928 cm^{-1} se observan bandas producidas por el estiramiento asimétrico de C-H, en 1571 cm^{-1} se aprecia una banda de intensidad media por el doblar de N-H correspondiente al grupo amino.

En 1300 cm^{-1} a 1207 cm^{-1} se observan bandas de intensidad media asociadas al estiramiento del enlace C-O del grupo éster. Este enlace se produce por el entrecruzamiento de las moléculas de los grupos hidroxilo del quitosano y los grupos carboxílicos del ácido cítrico demostrando la modificación química del quitosano. A 1720 cm^{-1} se identifica la absorción asociada a la formación de enlaces éster producidos por el entrecruzamiento del quitosano con el ácido cítrico. Una fuerte vibración se identifica en 1026 cm^{-1} y se asocia al estiramiento de C-O indicando la presencia de ácidos carboxílicos.

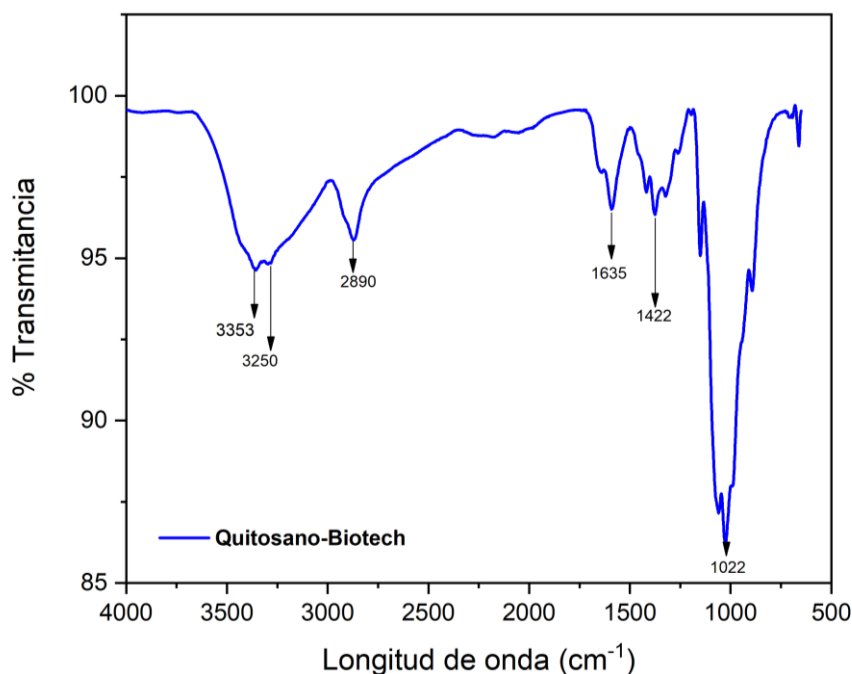


Figura 9. Espectro FTIR-ATR del quitosano.

Tabla 3. Vibraciones identificadas en el espectro de FTIR del quitosano.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Grupo funcional
3353	N-H	Amina secundaria
3250	N-H	Amina secundaria
3353	O-H	Hidroxilo
2890	C-H	Alcano
1635	N-H	Amina primaria
1422	C-H	Alcano
1022	C-O	Ácido carboxílico

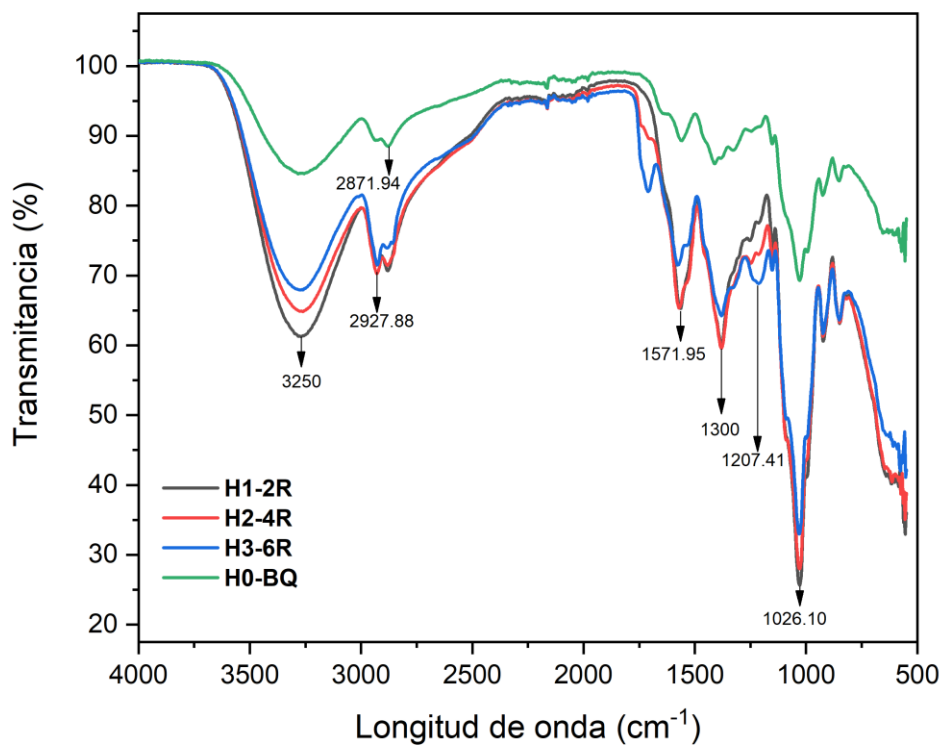


Figura 10. Espectro FTIR-ATR de las muestras reticuladas.

Tabla 4. Vibraciones identificadas en el espectro de FTIR de las muestras reticuladas

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Grupo funcional
3250	O-H	Hidroxilo
2927.88	H-C-H	Alcanos
2871.94	C-H	Alcanos
1571.95	N-H	Amina primaria
1300	C-O	Éster
1207.41	C-O	Éster
1026.1	C-O	Ácido carboxílico

Se determinó el factor de hinchamiento (*H*) para las muestras reticuladas H1-2R, H2-4R y H3-6R, los valores obtenidos se muestran en la tabla 6. Cuando el grado de reticulación aumenta, el factor de hinchamiento disminuye. La capacidad hidrófila del quitosano es debida a los grupos libres hidroxilos y amino que este polímero posee, sin embargo, gran parte de estos grupos son consumidos durante el entrecruzamiento de los grupos carboxílicos del ácido cítrico y los grupos OH del quitosano formando enlaces covalentes lo que disminuye las interacciones con las moléculas de agua [22].

Tabla 5. Factor de Hinchamiento

Muestra	Reticulación	H
H1-2R	2%	3.4
H2-4R	4%	3.3
H3-6R	6%	2.3

Se determinó la densidad de los adsorbentes reticulados usando etanol como disolvente de referencia. Los resultados muestran que la densidad de los adsorbentes reticulados no varía de manera significativa acorde al grado de reticulación.

Muestra	Densidad (g/mL)
H1-2R	1.0325
H2-4R	1.0398
H3-6R	1.0422

3.4 Análisis térmico

Se realizó un análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) para identificar posibles transiciones térmicas en las estructuras en estudio. Los resultados de DSC se presentan en diferentes termogramas, estos gráficos muestran la variación del flujo de calor (milivatios, mW) en función de la temperatura (°C). Un primer calentamiento se llevó a cabo de manera dinámica, incrementando la temperatura de 30 a 110 °C a 10 °/min, seguido de un tratamiento isotérmico durante 10 minutos a 110 °C. Este primer calentamiento se realizó para asegurar un estado térmico limpio y reproducible, además de eliminar agua ocluida en la estructura. Esto permitió que las posteriores mediciones identifiquen claramente las transiciones térmicas sin interferencias, incluidas posibles transiciones vítreas, las cuales pueden estar fuertemente influenciadas por la absorción de humedad [45]. El segundo y tercer calentamientos se realizaron desde 30 hasta 125 °C a velocidades de 10 °/min y 20 °/min respectivamente, para identificar la zona asociada a la **T_g**. Los termogramas se muestran en la **Figura 11** y la **Figura 12**, donde todas las curvas muestran un pico inicial exotérmico, lo que sugiere un proceso de relajación. La intensidad del pico inicial varía entre las diferentes formulaciones, lo que sugiere que la cantidad de energía involucrada en el proceso de relajación es diferente para cada una. Posteriormente no se visualiza ninguna transición térmica. Los resultados del cuarto calentamiento desde 30 a 350 °C a 10 °/min para el quitosano precursor

QS, la muestra no reticulada H0-BQ y las muestras reticuladas H1-2R, H2-4R, H3-6R se muestran en la **Figura 13**. El quitosano precursor reportó una T_g en 214.73 °C. Un acercamiento para el quitosano precursor se observa en la

Figura 14. La T_g del quitosano seco se reporta a aproximadamente 203 °C [45]. También se han registrado valores de T_g de 120 °C mediante análisis mecánico dinámico (DMA) bajo condiciones de humedad controlada [46]. Estas diferencias entre el quitosano precursor utilizado y lo reportado en la literatura puede atribuirse a diferencias en el peso molecular o el grado de desacetilación. Para las muestras de quitosano no reticulado y reticulado, no se observó ningún cambio de pendiente asociado con la T_g a las condiciones del análisis térmico. Esto puede estar relacionado con la modificación estructural del quitosano debido a la reticulación y a la presencia del plastificante. Algunas investigaciones reportan la T_g de películas de quitosano en presencia de ácido cítrico a -22.5°C [47]. Además, se ha reportado que la plastificación con glicerol tiende a disminuir la T_g de películas de quitosano [24]. Finalmente, cabe resaltar que las películas con T_g alta son frágiles y quebradizas contrario a las películas de T_g baja, que tienden a ser suaves y flexibles [23].

Tanto en la muestra no reticulada y como en las reticuladas se identificó una zona de absorción de calor entre 180 y 275 °C, relacionada con la degradación de las fuerzas de interacción entre el quitosano y el plastificante. Se observa una diferencia en la intensidad de los picos, lo que podría indicar una mayor estabilidad térmica debido a la mayor cantidad de enlaces susceptibles de descomponerse. Se observa también un pico exotérmico con un máximo aproximadamente en 300 °C para todas las muestras, relacionado con la descomposición del grupo amino [22].

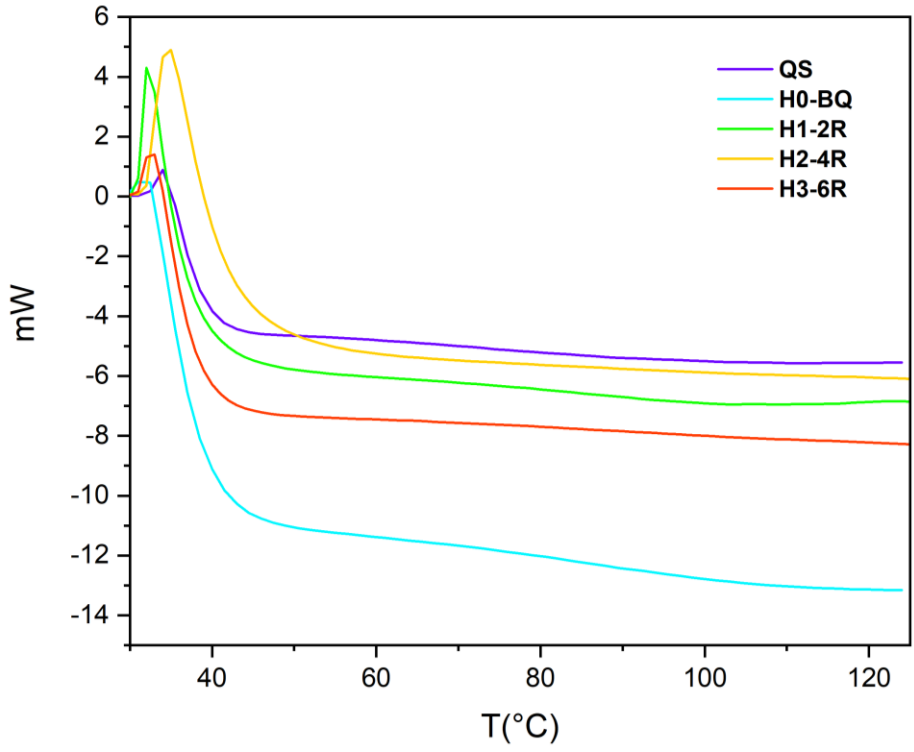


Figura 11. Segundo calentamiento DSC de muestras en estudio.

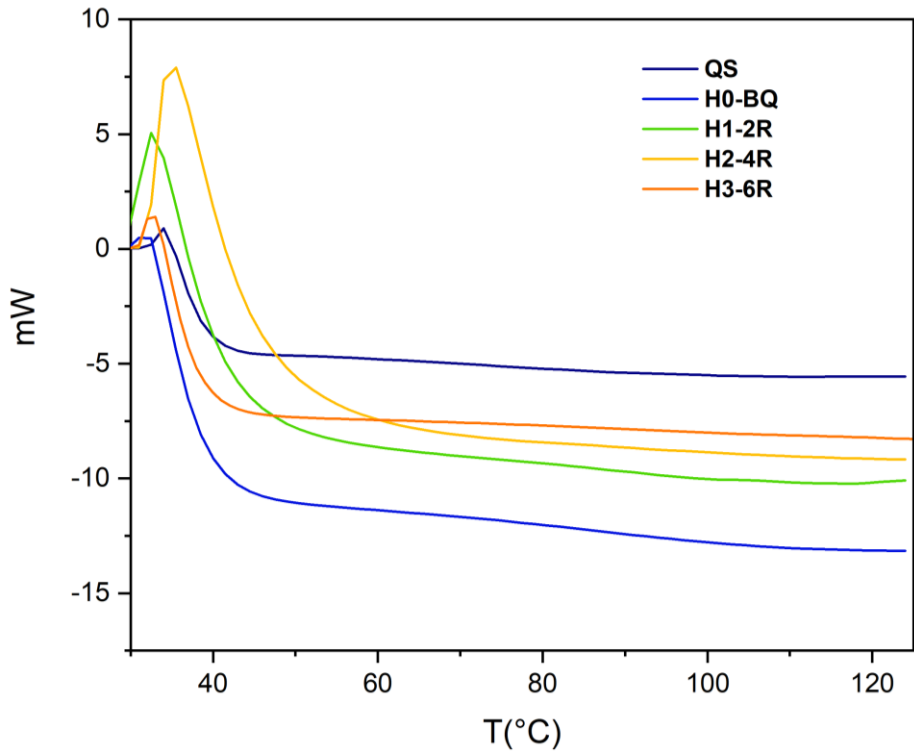


Figura 12. Tercer calentamiento DSC de muestras en estudio.

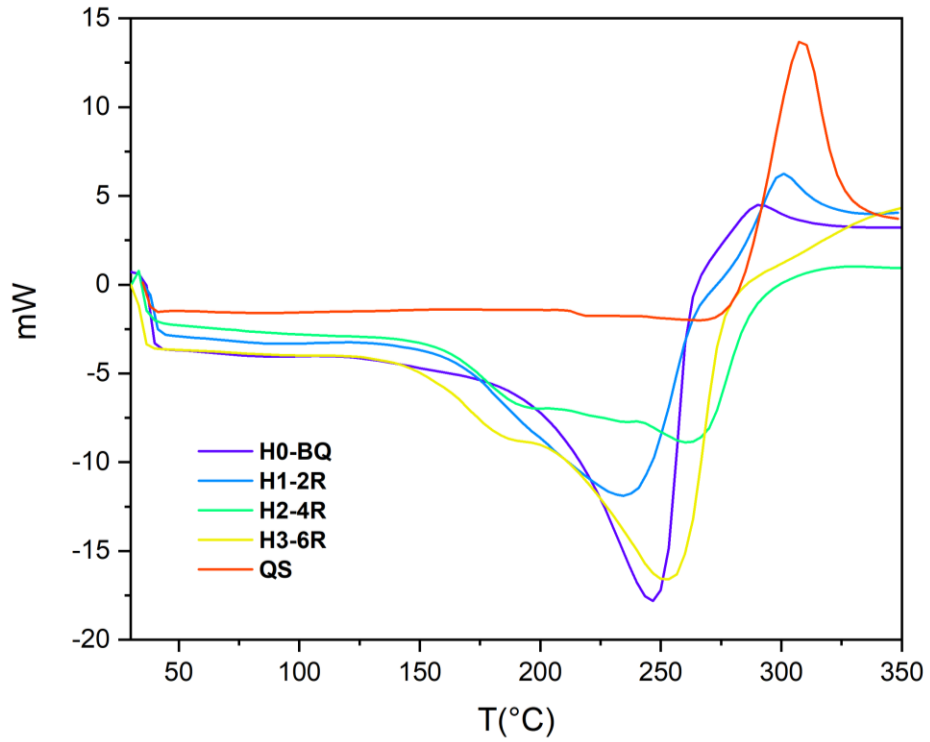


Figura 13. Cuarto calentamiento DSC de muestras en estudio.

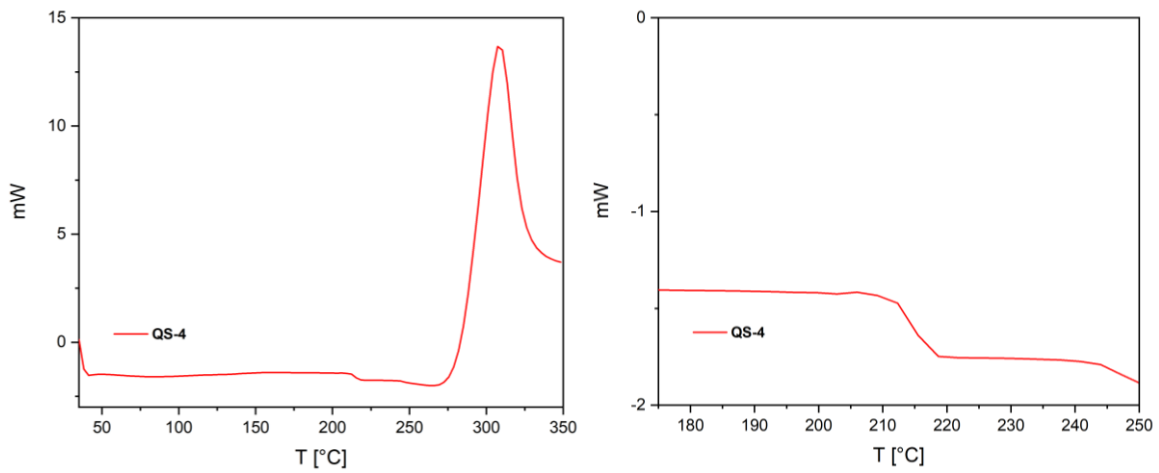


Figura 14. Cuarto calentamiento DSC quitosano.

La estabilidad térmica de los adsorbentes sintetizados fue evaluada mediante análisis termogravimétrico, que se muestra en la **Figura 15**, y la primera derivada de la función en la **Figura 16**. Las muestras presentan tres etapas de degradación.

La pérdida de masa inicial de temperatura ambiente a 125°C está asociada a la evaporación de agua, donde la pérdida de peso oscila entre 5 y 17 %. La segunda pérdida de peso ocurre en un rango de temperaturas de 170 a 250°C, donde la pérdida de peso varía entre 32 y 50%. Esta zona se asocia a la degradación del plastificante (glicerol) y las unidades acetiladas del quitosano [48, 49]. A temperaturas mayores a 300 °C la pérdida de peso se relaciona a la descomposición de los grupos amino y la ruptura de los enlaces quitosano-ácido cítrico [22, 50]. La posición de los picos de esta última etapa se desplazó de 300°C para la muestra no-reticulada y a 350°C para las muestras reticuladas (H3-6R). Este resultado se asocia al incremento de la estabilidad térmica del quitosano por efecto de la reticulación.

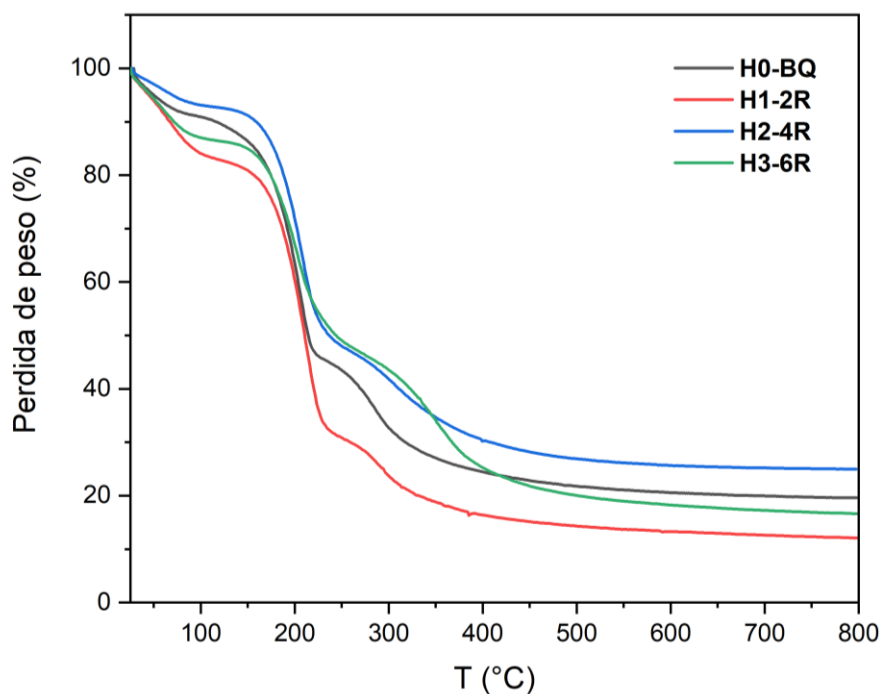


Figura 15. Termogravimétrico de las muestras de estudio.

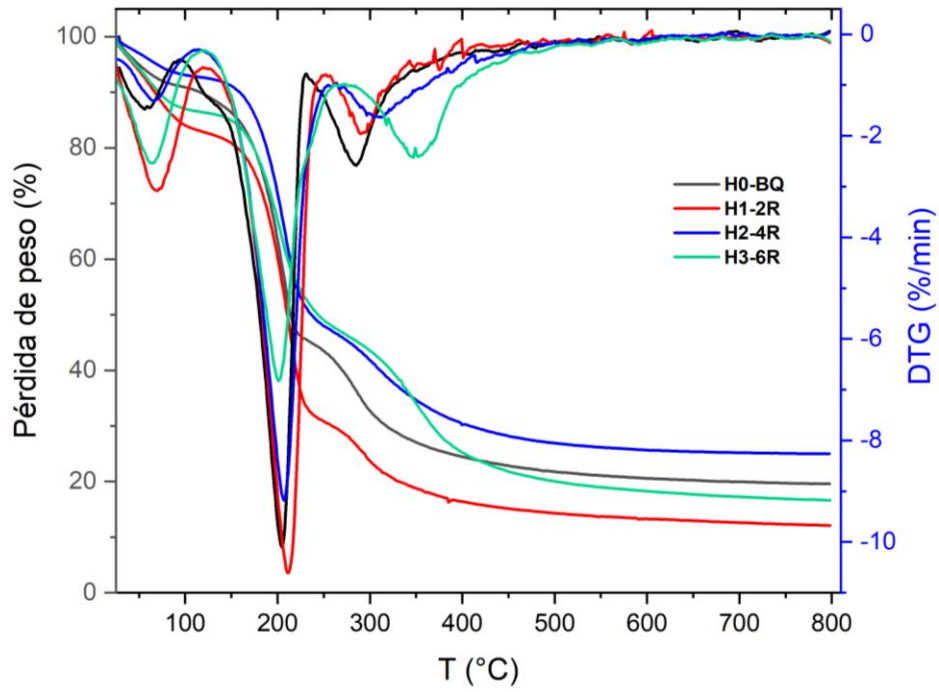


Figura 16. Curva TGA y DTGA para las muestras sintetizadas.

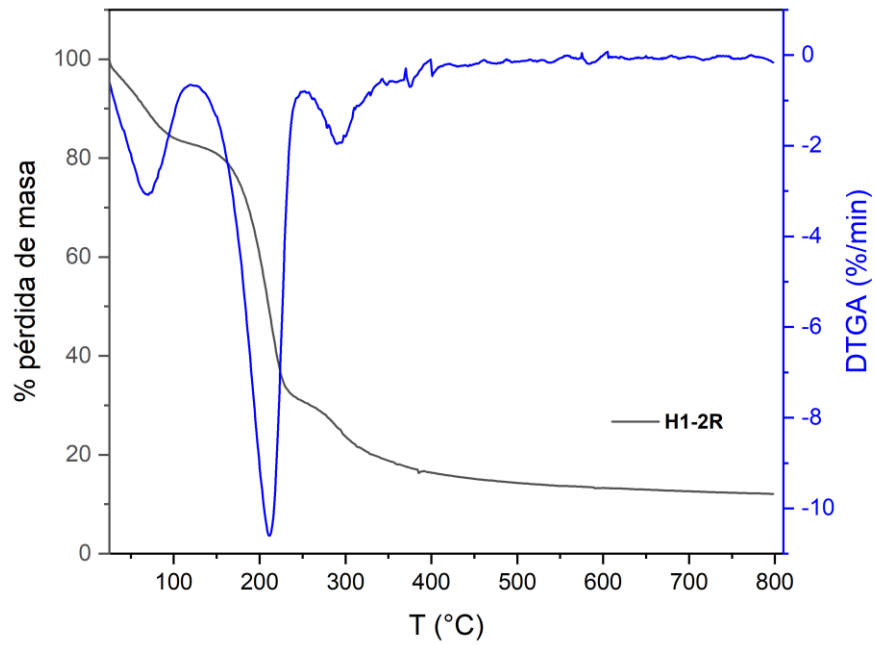


Figura 17. Curvas TGA y DTGA para H1-2R

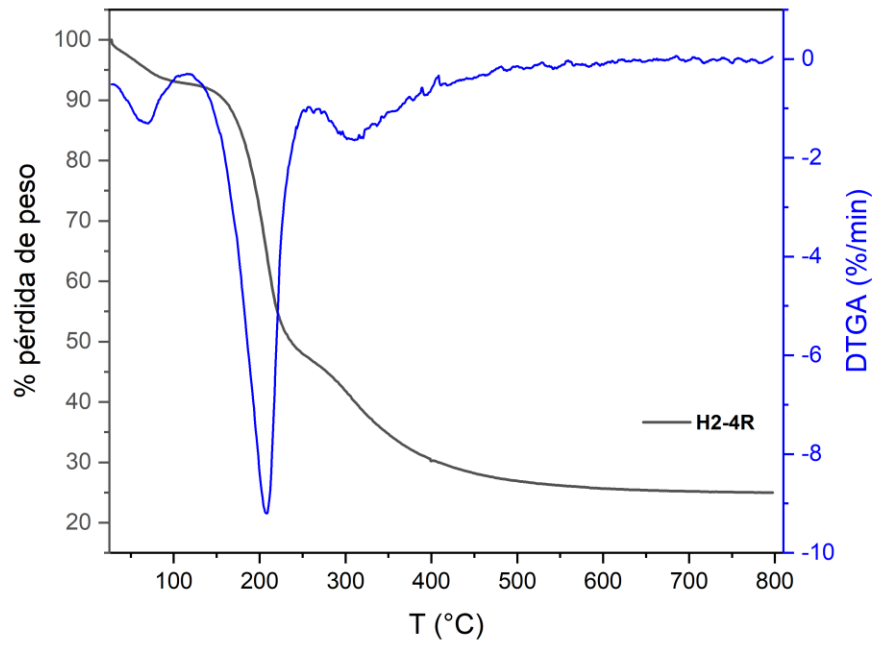


Figura 18. Curvas TGA y DTGA para H2-4R

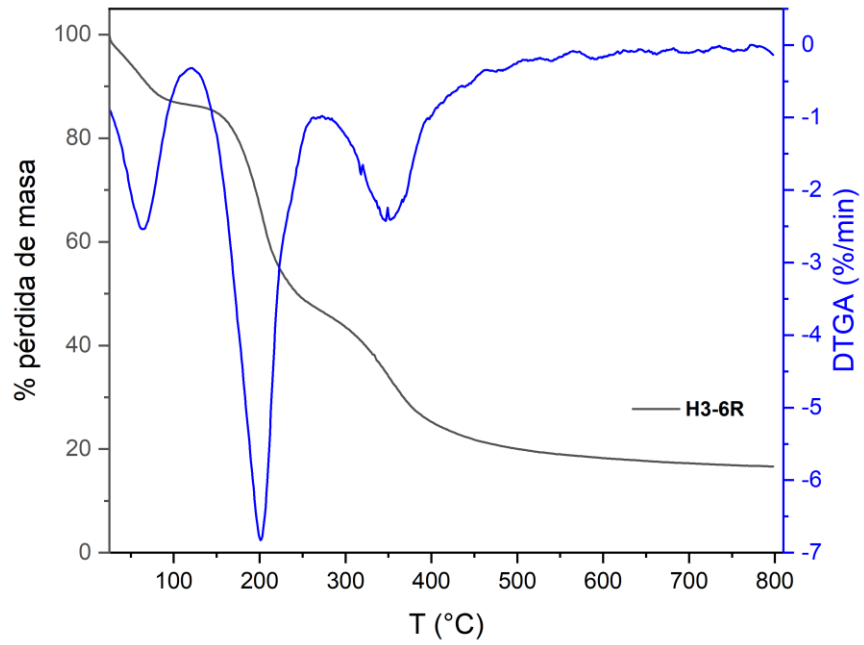


Figura 19. Curvas TGA y DTGA para H3-6R

3.5 Equilibrio de adsorción

En la **Figura 20** se muestra la variación de la concentración al equilibrio en función de la concentración inicial para cada muestra en estudio. La concentración al equilibrio para el adsorbente H3-6R es mayor que para los adsorbentes H1-2R, H2-4R. Esto indica que H3-6R tiene una menor capacidad de remoción para el adsorbato diclofenaco, y puede ser atribuido al menor número de grupos funcionales amino e hidroxilo [16], debido a que estos fueron ocupados para la reticulación con ácido cítrico [22].

La tendencia de remoción de diclofenaco sódico que presentan los adsorbentes reticulados con ácido cítrico es la siguiente: H1-2R > H2-4R > H3-6R como se observa en la **Figura 21**.

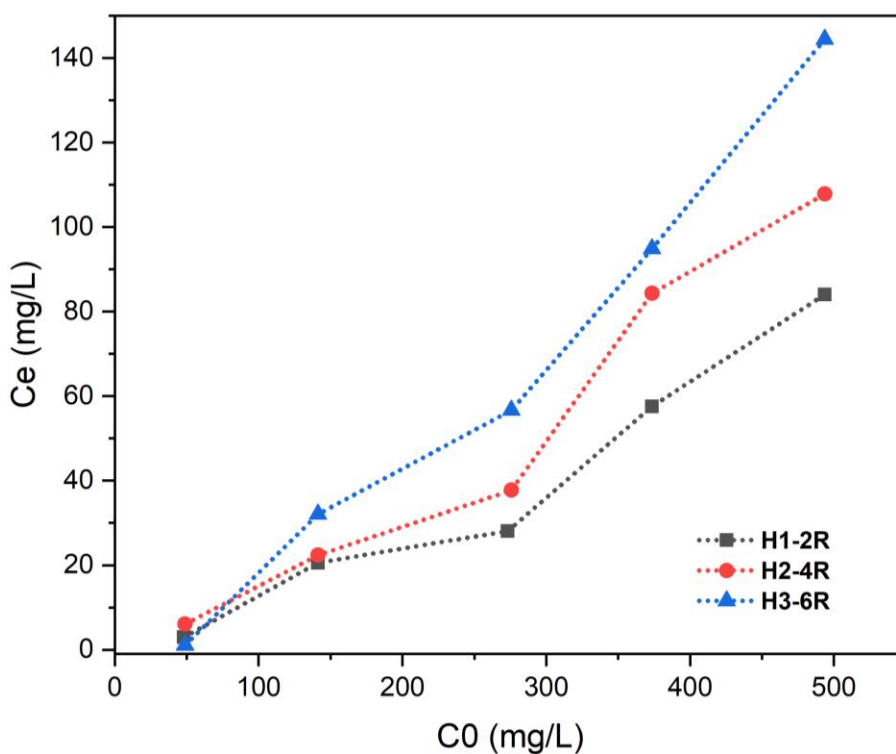


Figura 20. Isothermas de adsorción de diclofenaco sódico a 293.15 K.

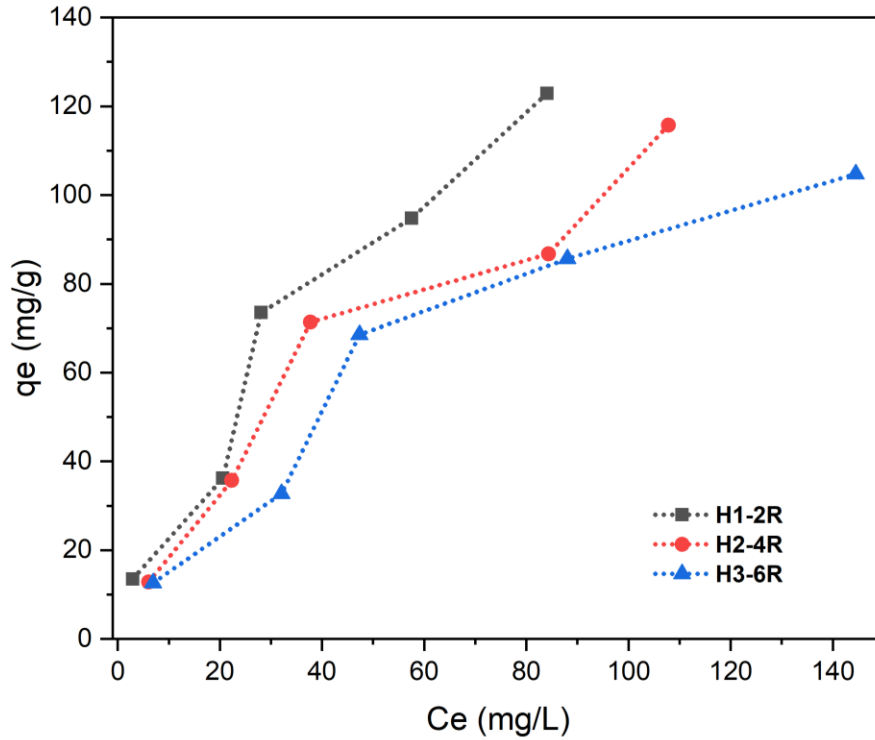


Figura 21. Isotermas de adsorción de diclofenaco sódico a 293.15 K

Los resultados experimentales se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich Peterson en sus formas no lineales, el algoritmo de iteración usado es Levenberg Marquardt, los resultados se muestran en la

Tabla 6. Los datos ajustaron mejor a los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson, dado que tienen un factor de correlación cercano a la unidad. Este resultado indica que en el intervalo de concentraciones estudiado, la adsorción se produce por el llenado de la monocapa de los adsorbentes. El modelo de Langmuir plantea que la superficie del adsorbente es homogénea y cada sitio activo tiene la misma capacidad de ser ocupado por el adsorbato formando una monocapa. La cantidad adsorbida en la monocapa es H1-2R ($q_m=241$ mg/g) > H2-4R ($q_m=189$ mg/g) > H3-6R ($q_m=178$ mg/g).

Finalmente cabe resaltar que, en el intervalo de concentraciones estudiadas, los tres modelos reproducen los datos experimentales, por lo que sería necesario explorar concentraciones iniciales superiores, con objeto de caracterizar la superficie de los adsorbentes en cuanto a la homogeneidad de los sitios de adsorción. En este contexto, el modelo de Freundlich se utiliza para describir la adsorción en multicapas debidas a las variaciones en la densidad energética de la superficie del material y reflejaría dichas heterogeneidades energéticas.

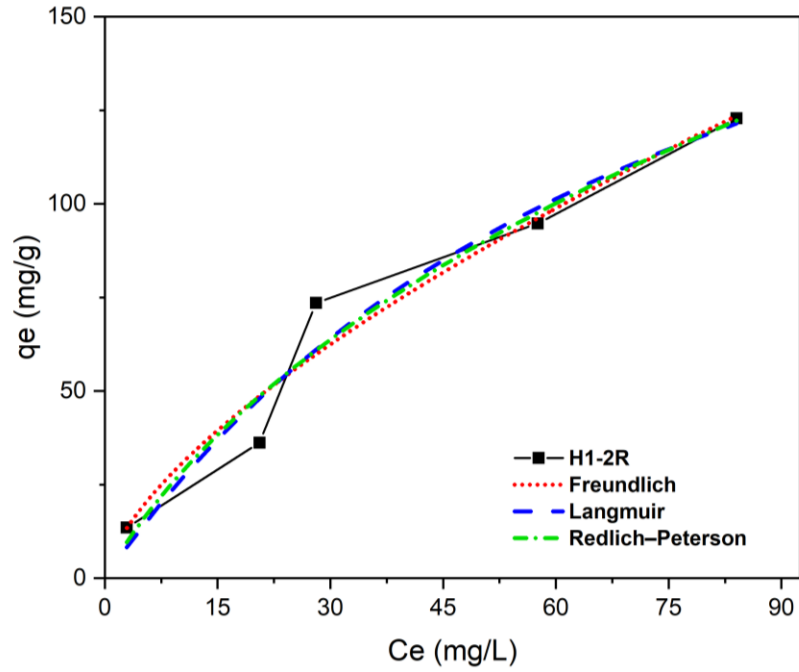


Figura 22. Isotherma de adsorción de diclofenaco sódico y ajuste a los modelos de Langmuir o Freundlich para la muestra H1-2R.

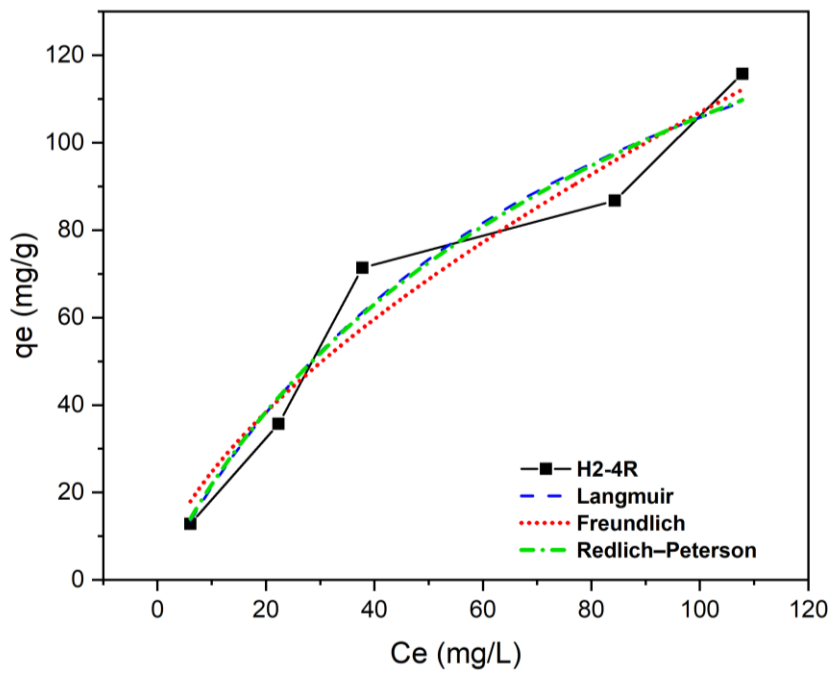


Figura 23. Isotherma de adsorción de diclofenaco sódico y ajuste a los modelos de Langmuir o Freundlich para la muestra H2-4R.

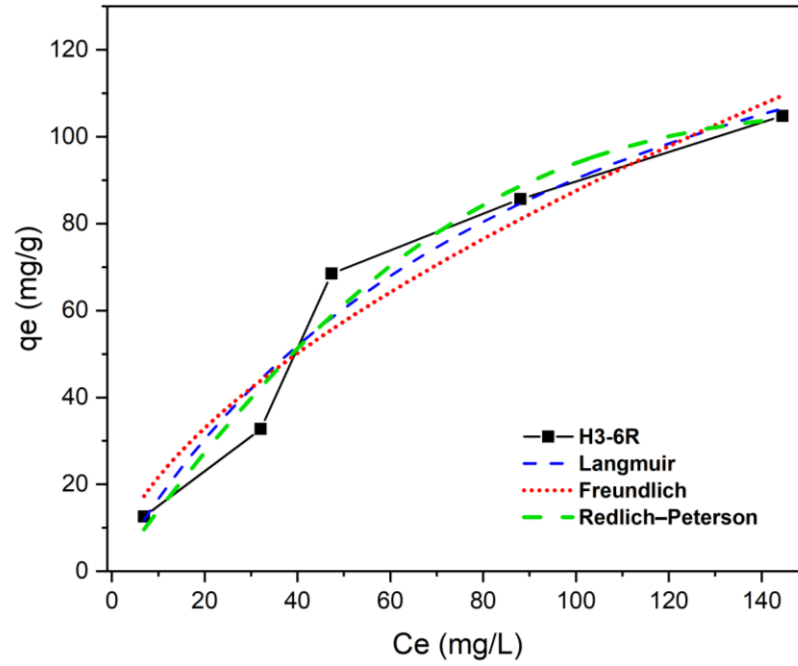


Figura 24. Isotherma de adsorción de diclofenaco sódico y ajuste a los modelos de Langmuir o Freundlich para la muestra H3-6R.

Tabla 6. Constantes calculadas para modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich Peterson en la adsorción de diclofenaco sódico para las muestras H1-2R, H2-4R y H3-6R determinados a temperatura constante de 293.15 K

Muestra	Langmuir			Freundlich			Redlich Peterson			
	K_L , L/mg	q_m , mg/g	R^2	K_F , L/mg	n	R^2	K_{RP} (L/g)	A_{RP} (L/mg) $^\beta$	β	R^2
H1-2R	0.0121	241	0.9560	6.57	1.51	0.9553	3.78	0.0735	0.6956	0.9562
H2-4R	0.0126	189	0.9545	5.70	1.57	0.9481	2.60	0.0254	0.8791	0.9547
H3-6R	0.0102	178	0.9581	5.34	1.64	0.9375	1.40	1.4649	1.7654	0.9643

3.5.1 Estudio cinético de adsorción

Los procesos de transferencia de masa mediante mecanismos de adsorción están caracterizados por la presencia de 3 etapas, la primera es la difusión externa en la que el adsorbato viaja desde el seno de la fase líquida a la superficie del adsorbato, la segunda etapa es la difusión interna, en esta etapa se produce la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente y finalmente ocurre la adsorción del adsorbato en los sitios activos del adsorbente [51].

Los resultados experimentales de concentración en función del tiempo se ajustaron a los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden. La muestra la variación de la concentración de la carga de adsorbato sobre el adsorbente (q , mg/g) en función del tiempo, para dos concentraciones iniciales, 50 y 100 ppm, usando los tres adsorbentes sintetizados. En ambos casos, la carga aumenta rápidamente, a partir de 60 minutos de contacto, prácticamente se alcanza el equilibrio de adsorción.

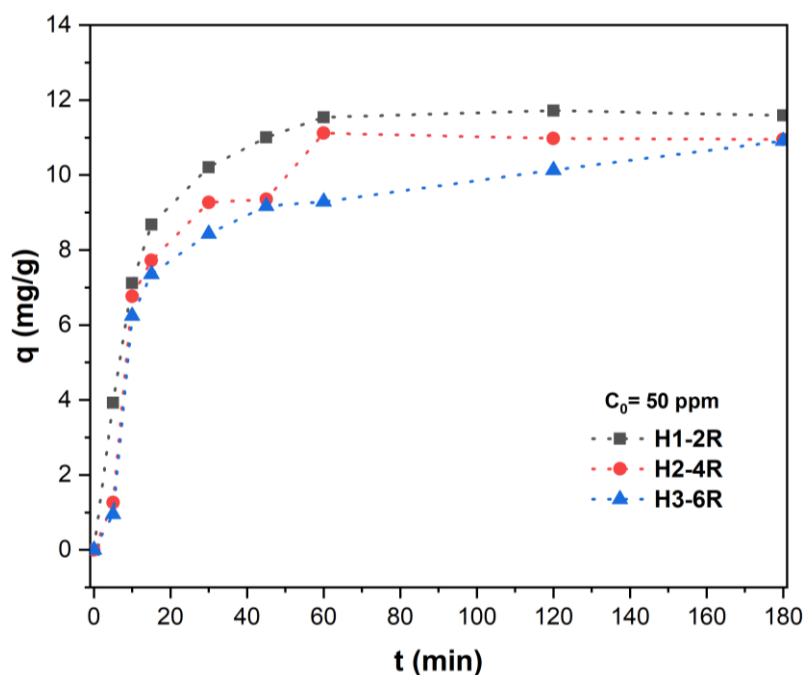


Figura 25. Variación de la cantidad adsorbida en función del tiempo $C_0= 50$ ppm de diclofenaco sódico.

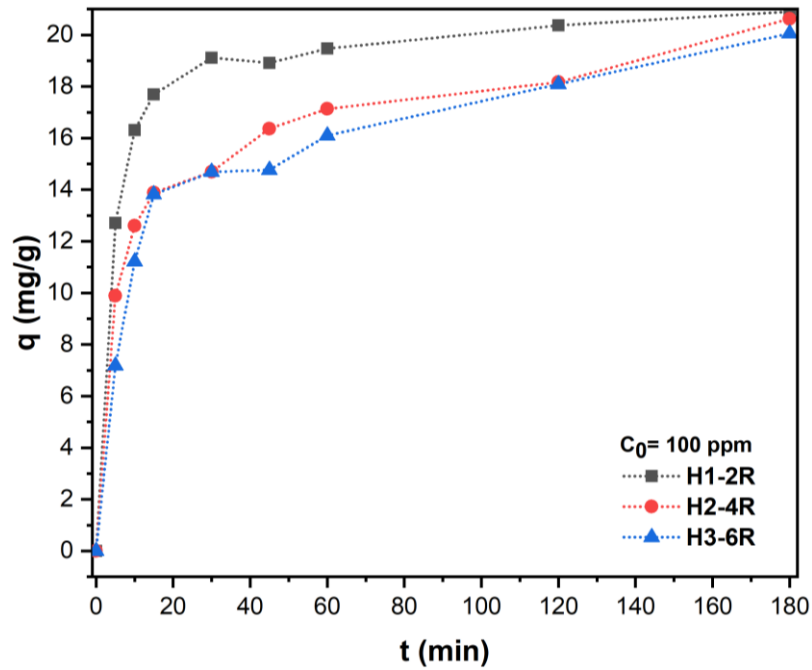


Figura 26. Variación de la cantidad adsorbida en función del tiempo $C_0=100$ ppm de diclofenaco sódico.

Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de pseudo primer y segundo orden, los valores para las constantes obtenidas se reportan en la

Tabla 7. Usando el factor de correlación como parámetro de ajuste, los resultados muestran un mejor ajuste al modelo de pseudo segundo orden. Esto indica que el paso limitante de la velocidad de adsorción podría ser la adsorción superficial [42]. Los valores de la constante de velocidad de adsorción disminuyen cuando la concentración de la solución inicial aumenta, y se asocia a la rápida ocupación de los sitios activos en la superficie del adsorbente. La constante de velocidad sigue la siguiente tendencia $H1-2R > H2-4R > H3-6R$, se ha observado que a mayor grado de reticulación menor es la capacidad de adsorción y el valor de la constante de velocidad, esto se asocia al consumo de grupos funcionales mediante el proceso de reticulación, sin embargo se ha registrado que la capacidad de adsorción de estos materiales no solo depende de las características y métodos de formación de estos sino también de las características del medio y la influencia de otros factores como pH, e interacciones electrostáticas principalmente [52], por lo que establecer la formulación ideal requiere del estudio de la influencia de estos factores.

El modelo de pseudo primer orden no logra describir la adsorción, dado que el coeficiente de correlación es significativamente menor a la unidad, indicando un bajo ajuste a la forma lineal del modelo.

Tabla 7. Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para diclofenaco sódico.

Muestra	Modelo de pseudo primer orden				Modelo de pseudo segundo orden		
	C_0	k_1	q_1	R^2	k_2	q_2	R^2
H1-2R	100	0.0106	2.4	0.5386	0.0152	20.6	0.9837
H2-4R	100	0.0196	8.9	0.6931	0.0086	20.4	0.9419
H3-6R	100	0.0227	10.2	0.7181	0.0070	20.2	0.9906
H1-2R	50	0.0483	7.6	0.4982	0.0221	11.5	0.9958
H2-4R	50	0.0343	6.2	0.4283	0.0170	11.3	0.9980
H3-6R	50	0.0222	6.0	0.6208	0.0138	11.2	0.9893

*Determinados a temperatura constante de 293.15 K

Conclusiones

Se estudio el potencial de adsorción de adsorbentes de quitosano en la remoción en fase acuosa de diclofenaco sódico. Los adsorbentes se formularon con glicerol y se reticularon con ácido cítrico. Previo a la evaluación de la adsorción, los adsorbentes fueron caracterizados mediante la identificación de sus grupos funcionales, los cuales permitieron comprobar que se llevó a cabo la reacción de reticulación, mediante la disminución de la intensidad de la vibración de absorción de NH_2 , y la identificación de la vibración asociada al grupo $-\text{OH}$, del ácido cítrico. La evaluación cinética mostró que, en el intervalo de concentraciones estudiado, los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson reproducen los datos experimentales, indicando a homogeneidad energética de los sitios de adsorción. Por otra parte, el contenido en ácido cítrico, que se asocia al grado de reticulación mostró la siguiente tendencia en cuanto a la adsorción de DCF: $\text{H1-2R} > \text{H2-4R} > \text{H3-6R}$.

La cinética de adsorción es de segundo orden, la velocidad intrínseca de la adsorción disminuye cuando aumenta el grado de reticulación, con las dos concentraciones iniciales estudiadas.

Los adsorbentes de quitosano plastificados con glicerol y modificados con ácido cítrico son capaces de remover diclofenaco sódico, por lo que pueden ser útiles para la remoción de este fármaco en agua.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. Ranjan, P. K. Singh, and N. S. Maurya, "Pharmaceuticals in water as emerging pollutants for river health: A critical review under Indian conditions," Dec. 01, 2022, *Academic Press*. doi: 10.1016/j.ecoenv.2022.114220.
- [2] A. Rastogi, M. K. Tiwari, and M. M. Ghangrekar, "A review on environmental occurrence, toxicity and microbial degradation of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs)," Dec. 15, 2021, *Academic Press*. doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113694.
- [3] J. yuan Lin *et al.*, "Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in the environment: Recent updates on the occurrence, fate, hazards and removal technologies," Dec. 15, 2023, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.166897.
- [4] R. Gibson, J. C. Durán-Álvarez, K. L. Estrada, A. Chávez, and B. Jiménez Cisneros, "Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico," *Chemosphere*, vol. 81, no. 11, pp. 1437–1445, 2010, doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.09.006.
- [5] P. Westerhoff, Y. Yoon, S. Snyder, and E. Wert, "Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes," *Environ Sci Technol*, vol. 39, no. 17, pp. 6649–6663, Sep. 2005, doi: 10.1021/es0484799.
- [6] G. -Gómez, P. Gortáres-Moroyoqui, and Drogui P, "Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción Emerging contaminants: effects and removal treatments."
- [7] K. Fent, A. A. Weston, and D. Caminada, "Ecotoxicology of human pharmaceuticals," Feb. 10, 2006, *Elsevier*. doi: 10.1016/j.aquatox.2005.09.009.
- [8] S. Y. Bunting *et al.*, "Emerging organic compounds in European groundwater," *Environmental Pollution*, vol. 269, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115945.
- [9] C. R. Ohoro, A. O. Adeniji, A. I. Okoh, and O. O. Okoh, "Distribution and chemical analysis of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environmental systems: A review," *Int J Environ Res Public Health*, vol. 16, no. 17, Sep. 2019, doi: 10.3390/ijerph16173026.
- [10] M. Balderacchi *et al.*, "Does groundwater protection in Europe require new EU-wide environmental quality standards?," *Front Chem*, vol. 2, no. JUN, 2014, doi: 10.3389/fchem.2014.00032.
- [11] L. H. M. L. M. Santos, A. N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, and M. C. B. S. M. Montenegro, "Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment," Mar. 15, 2010. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.100.
- [12] N. Alpert, W. Keiser, H. Szymanski." IR Theory and practice of infrared spectroscopy". PLENUM PRESS 2nd. Ed. New York

- [13] J. Prieto. "Antiinflamatorios No Esteroideos (AINEs). ¿Dónde estamos y hacia dónde nos dirigimos? (Primera Parte)". *Cient Dent* 2007;4;3:203-212.
- [14] B. Tiwari, B. Sellamuthu, Y. Ouarda, P. Drogui, R. D. Tyagi, and G. Buelna, "Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach," *Elsevier Ltd.* Jan. 01, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2016.11.042.
- [15] C. Sophia A. and E. C. Lima, "Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 150, pp. 1–17, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.12.026.
- [16] J. Wang and S. Zhuang, "Removal of various pollutants from water and wastewater by modified chitosan adsorbents," *Crit Rev Environ Sci Technol*, vol. 47, no. 23, pp. 2331–2386, Dec. 2017, doi: 10.1080/10643389.2017.1421845.
- [17] N. W. Arachchi, M. Ismail, and S. Gunawardena, "Degree of deacetylation of chitin in Sri Lankan prawn shells (*Penaeus semisulcatus*) under different treatment methods", doi: 10.9790/1813-0710045360.
- [18] C. A. Ramírez Barragán, E. Delgado Fornué, and J. A. A. Ortega, "Determinación del grado de desacetilación de quitosana mediante titulación potenciométrica, FTIR y Raman," *Journal CIM*, vol. 4, 2016.
- [19] S. Babel and T. Agustiono Kurniawan, "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review," 2003.
- [20] J. Wang and S. Zhuang, "Removal of various pollutants from water and wastewater by modified chitosan adsorbents," *Crit Rev Environ Sci Technol*, vol. 47, no. 23, pp. 2331–2386, Dec. 2017, doi: 10.1080/10643389.2017.1421845.
- [21] A. Chávez, S. Acevedo, E. Luzardo, and A. C. Valbuena, "Obtención y caracterización de quitosano entrecruzado con ácido cítrico," 2018: <https://www.researchgate.net/publication/328289643>
- [22] R. Priyadarshi, Sauraj, B. Kumar, and Y. S. Negi, "Chitosan film incorporated with citric acid and glycerol as an active packaging material for extension of green chilli shelf life," *Carbohydr Polym*, vol. 195, pp. 329–338, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.04.089.
- [23] S. Jiang, C. Qiao, R. Liu, Q. Liu, J. Xu, and J. Yao, "Structure and properties of citric acid cross-linked chitosan/poly(vinyl alcohol) composite films for food packaging applications," *Carbohydr Polym*, vol. 312, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.carbpol.2023.120842.
- [24] X. Ma, C. Qiao, X. Wang, J. Yao, and J. Xu, "Structural characterization and properties of polyols plasticized chitosan films," *Int J Biol Macromol*, vol. 135, pp. 240–245, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.05.158.
- [25] M. Chen *et al.*, "Hydrogen bonding impact on chitosan plasticization," *Carbohydr Polym*, vol. 200, pp. 115–121, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.07.062.
- [26] C. Gartner and B. L. López, "Medidas de la rigidez del quitosano en solución a través de la viscosidad intrínseca Stiffness of chitosan in solution through intrinsic viscosity measurements," 2010.

- [27] F. Solomon, "Determination de la Viscosite Intrinseque de Solutions de Polymeres par une Simple Determination de la Viscosite," 1962.
- [28] S. E. Harding, "the intrinsic viscosity of biological macromolecules. Progress in measurement, interpretation and application to structure in dilute solution."
- [29] M. Rinaudo, M. Milas, and P. Le Dung, "Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion," 1993.
- [30] J. R. Velandia Cabra, "Identificación de polímeros por espectroscopía infrarroja," *Revista Ontare*, vol. 5, Sep. 2018, doi: 10.21158/23823399.v5.n0.2017.2005.
- [31] S. Surinach, S. Baró, S. Bordas, N. Clavaguera, and M. Clavaguera-Mora. "La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 1992, vol. 31, num. 1
- [32] A. S. Aldana, E. R. Sandoval, and A. F. Quintero, "application of analysis by differential scanning calorimetry (dsc) for the characterization of the modifications of the starch," *Año*, vol. 72, pp. 45–53, 2005.
- [33] N. Saadatkah *et al.*, "Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA," Jan. 01, 2020, *Wiley-Liss Inc.* doi: 10.1002/cjce.23673.
- [34] J. D. Menczel and R. Bruce. Prime, *Thermal analysis of polymers*. John Wiley, 2009.
- [35] Q. Hu, Q. Wang, C. Feng, Z. Zhang, Z. Lei, and K. Shimizu, "Insights into mathematical characteristics of adsorption models and physical meaning of corresponding parameters," *J Mol Liq*, vol. 254, pp. 20–25, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.01.073.
- [36] C. F. Rivas, O. Núñez, F. Longoria, and L. Gonzalez, "langmuir and freundlich isotherms as model for the adsorption of nucleic acid components on wo 3," vol. 26, pp. 43–49, 2014.
- [37] I. Langmuir and B. Irving Langmuir, "I 848 [contribution from the research laboratory of the general electric com-the constitution and fundamental properties of solids and liquids. 11. Liquids.]."
- [38] A. M. Carvajal-Bernal, F. Gómez, L. Giraldo, and J. Carlos Moreno-Piraján, "Química Aplicada y Analítica," 2015.
- [39] R. Aziam *et al.*, "Kinetics, isothermal and thermodynamic studies of the adsorption of Acid Blue 113 dye from aqueous solution onto dried tea waste as natural adsorbent," *Desalination Water Treat*, vol. 315, pp. 387–398, 2023, doi: 10.5004/dwt.2023.30153.
- [40] J. Wang and X. Guo, "Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method," Nov. 01, 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
- [41] M. Bagheri, H. Younesi, S. Hajati, and S. M. Borghei, "Application of chitosan-citric acid nanoparticles for removal of chromium (VI)," *Int J Biol Macromol*, vol. 80, pp. 431–444, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2015.07.022.
- [42] Y. S. Ho and G. Mckay, "Pseudo-second order model for sorption processes," 1999.

- [43] S. Zhang, Y. Dong, Z. Yang, W. Yang, J. Wu, and C. Dong, "Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology," *Chemical Engineering Journal*, vol. 304, pp. 325–334, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.06.087.
- [44] M. W. Anthonsen, K. M. V~rum, and O. Smidsrod, "Solution properties of chitosans: conformation and chain stiffness of chitosans with different degrees of N-acetylation," 1993.
- [45] K. Sakurai, T. Maegawa, and T. Takahashi, "Glass transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/poly(N-vinyl pyrrolidone) blends."
- [46] Y. Miyashita, R. Kohayashi, N. Kimura', I. Suzuki', and Y. Nishio, "Transition behavior and phase structure of chitin/ poly(2-hydroxyethyl methacrylate) composites synthesized by a solution coagulationbulk polymerization method," 1997.
- [47] J. Tanigawa, N. Miyoshi, and K. Sakurai, "Characterization of chitosan/citrate and chitosan/acetate films and applications for wound healing," *J Appl Polym Sci*, vol. 110, no. 1, pp. 608–615, Oct. 2008, doi: 10.1002/app.28688.
- [48] J. M. Nieto, C. Peniche-Covas, and G. Padrbn, "~~~~~ZA~ON OF CHITOSAN BY PYROLYSIS-MASS SPE~O~~Y, ALL ANALYSIS AND D~~~N~L SCANNING ~ALO~~~Y," Elsevier Science Publishers B.V, 1991.
- [49] C. G. T. Neto, J. A. Giacometti, A. E. Job, F. C. Ferreira, J. L. C. Fonseca, and M. R. Pereira, "Thermal analysis of chitosan based networks," *Carbohydr Polym*, vol. 62, no. 2, pp. 97–103, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.carbpol.2005.02.022.
- [50] D. Maria V, C. Bernal, and N. J. Francois, "Development of Biodegradable Films Based on Chitosan/Glycerol Blends Suitable for Biomedical Applications," *J Tissue Sci Eng*, vol. 07, no. 03, 2016, doi: 10.4172/2157-7552.1000187.
- [51] J. Wang and X. Guo, "Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods," May 15, 2020, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
- [52] Y. Dago-Serry, K. N. Maroulas, A. K. Tolkou, N. C. Kokkinos, and G. Z. Kyzas, "How the chitosan structure can affect the adsorption of pharmaceuticals from wastewaters: An overview," *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, vol. 7, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.carpta.2024.100466.