

REMOCIÓN DE DICLOFENACO DE SOLUCIONES ACUOSAS POR ADSORCIÓN: UNA REVISIÓN

DICLOFENAC REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION BY
ADSORPTION: A REVIEW

ROSARIO ESPINOZA
MELÉNDEZ

SOFÍA ESTRADA FLORES

ANTONIA MARTÍNEZ
LUÉVANOS

Facultad de Ciencias
Químicas, Unidad Sureste,
UAdeC.

Correspondencia
aml15902@uadec.edu.mx
ORCID: 0000-0003-3499-1693

Recepción de artículo
22 de mayo de 2024

Artículo aceptado
8 de noviembre de 2024.

RESUMEN

Actualmente, la contaminación del agua es uno de los problemas que más preocupan a la comunidad científica y a la población en general, debido a que el acceso a agua potable y de calidad es cada vez más difícil, por lo cual se han planteado acciones locales y globales para mitigar este problema. Por otra parte, efluentes acuosos industriales deben ser tratados antes de ser descargados a las corrientes de agua municipal, ya que la presencia de moléculas como el diclofenaco afectan negativamente en los ecosistemas por ser altamente persistentes en medios acuosos. El diclofenaco es un fármaco indicado para tratar inflamación y mitigar el dolor y, al ser consumido por un gran número de personas quienes más tarde lo eliminan en la orina, está presente en las corrientes de agua municipal. Para eliminar o disminuir significativamente la presencia de contaminantes en el agua residual municipal se emplean diversos procesos que utilizan varias tecnologías. La adsorción es una técnica que se ha propuesto como una alternativa para mejorar la calidad del agua contaminada con fármacos y optimizar el tratamiento de los efluentes industriales y municipales. En este trabajo se presenta un análisis de los principales materiales adsorbentes que han sido utilizados para la remoción de diclofenaco de sodio en soluciones acuosas. También se presenta un análisis de las principales características de estos materiales y las variables físico-químicas que afectan en el proceso de adsorción de diclofenaco en diversos materiales.

Palabras clave: adsorción; diclofenaco de sodio; fármacos emergentes; agua residual.

ABSTRACT

Nowadays water pollution is one of the problems that most concerns the scientific community and the global population, for that reason, global and local actions have been planned in order to mitigate this phenomenon. On the other hand, industrial aqueous effluents must be treated before they are discharged into municipal water streams, since the presence of molecules such as diclofenac negatively affect ecosystems. Some molecules, such as diclofenac, are highly persistent in aqueous media, which is why it is necessary to innovate in existing separation technologies or processes. Adsorption is a technique that has been proposed as an alternative to improve the quality of the water and optimize the treatment of industrial and city effluents. In this work, an analysis of the main adsorbent materials that have been used for the removal of diclofenac sodium in aqueous solutions is presented. An analysis of the main characteristics of these materials and the physicochemical variables that affect the adsorption process is also presented.

Keywords: adsorption; sodium diclofenac; emergent drugs; waste water.

I. INTRODUCCIÓN

Hoy en día la calidad del agua es un desafío mundial, ya que es un requisito para el desarrollo sostenible de las generaciones presentes y futuras. La Organización Mundial de las Naciones Unidas la relaciona con salud humana, seguridad alimentaria y preservación de los ecosistemas, además, la degradación de la calidad del agua afecta directamente al medio ambiente y provoca disturbios sociales y económicos.

La Asamblea General de las Naciones Unidas, en 2010, reconoció el acceso al agua potable limpia y segura como un derecho humano (Zandaryaa y col., 2015), sin embargo, aún en la actualidad el nivel de



contaminación del agua por diversas actividades antropogénicas es alarmante. La contaminación del agua afecta en el equilibrio de los ecosistemas acuáticos y su función (Ahmed y col., 2017; Liu y col., 2019). Diversos tipos de sustancias causan la contaminación del agua, la industria farmacéutica contribuye directamente con varios fármacos, a los cuales se les denomina contaminantes emergentes, debido a que se localizan tanto en países desarrollados como en países en vías de desarrollo. Estas moléculas, aún después de realizar un tratamiento, persisten en los cuerpos de agua donde se han detectado concentraciones que afectan la salud de las especies acuáticas, especialmente en los países en vías de desarrollo. Cabe señalar que, en gran cantidad, las descargas municipales no realizan tratamiento de agua a los efluentes y en estas condiciones son vertidas a los ríos y arroyos (Valdez-Carrillo y col., 2020). Además, se ha reportado el uso de estos efluentes para el riego de campos de cultivo (Bernadac-Villegas y col., 2019; Rivera-Jaimes y col., 2018).

La agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la Organización de Naciones Unidas, a través del programa Hidrológico Internacional, ha establecido, en el Objetivo 6, la necesidad de garantizar la disponibilidad, la gestión sostenible del agua y su saneamiento para todos. Este programa promueve la investigación, el conocimiento, la educación y la creación de capacidades para mantener de manera sostenible los recursos hídricos (Zandaryaa y col., 2015). Por tal motivo, la comunidad científica se ha propuesto encontrar nuevas metodologías para la limpieza del agua, dentro de las cuales destaca el desarrollo de materiales adsorbentes.

Como se mencionó anteriormente, dentro de los principales contaminantes del agua se encuentran los emergentes, que son moléculas no monitoreadas con análisis de rutina y tienen un efecto nocivo para la salud humana y el medio ambiente (Valdez-Carrillo y col., 2020). El diclofenaco forma parte del grupo de los 33 fármacos reportados por la ONU como moléculas emergentes y el tratamiento de agua a nivel industrial y municipal no las elimina por completo, por lo que se han realizado investigaciones a nivel laboratorio para brindar solución a este problema (Zarandaryaa y col., 2015).



En este documento se presenta un análisis sobre la remoción de diclofenaco de soluciones acuosas, con especial atención en los nuevos materiales se han utilizado en la última década como adsorbentes para remover diclofenaco y con un análisis del efecto de los valores de las variables del proceso de adsorción sobre la capacidad y eficiencia de los materiales adsorbentes para remover al diclofenaco.

REMOCIÓN DE DICLOFENACO EN AGUA

En los últimos años se han realizado múltiples investigaciones en aras de encontrar la mejor solución para la remoción de diclofenaco en medios acuosos. En la Figura 1 se presenta un gráfico de la cantidad de artículos científicos publicados en los diez últimos años sobre la remoción de este fármaco, en la base de datos de ScienceDirect. Se puede observar que se encontraron 2 mil 508 documentos utilizando las palabras *remoción, diclofenaco y agua residual* (A), mil 876 con las palabras de búsqueda *fármacos, agua residual, tratamiento de agua y proceso industrial* (B), y mil 813 artículos usando las palabras de búsqueda *agua residual, remoción y adsorción diclofenaco* (C).

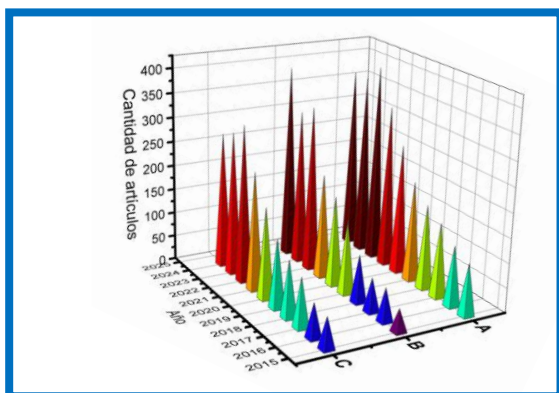


Figura 1. Artículos científicos localizados en la base de datos ScienceDirect para la remoción de diclofenaco de soluciones acuosas. Remoción, diclofenaco, agua residual (A), Fármaco, agua residual, remoción, adsorción, diclofenaco (B), Agua residual, remoción, adsorción (C).

El diclofenaco es un fármaco antiinflamatorio no esterooidal, de libre acceso y prescrito frecuentemente por vía oral o aplicación dérmica. Se le incluye dentro del listado de sustancias recalcitrantes por su difícil eliminación de medios acuosos. Esta molécula también forma parte de la lista de compuestos farmacéuticos micro contaminantes emergentes activos, los cuales tienen un alto impacto en los ecosistemas y en la salud humana (Tran y col., 2018). En la Figura 2 se presenta la estructura química del diclofenaco de sodio.

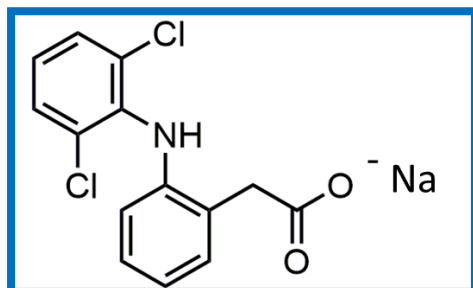


Figura 2. Estructura de la molécula de diclofenaco de sodio.

II. DESARROLLO Y DISCUSIÓN

A continuación, se presenta una revisión y análisis de los resultados reportados sobre la remoción de diclofenaco con diferentes materiales adsorbentes y las características que favorecen su adsorción, así como un análisis de los principales parámetros del proceso que afectan en la eficiencia de su remoción.

2.1. MATERIALES ADSORBENTES Y SUS PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS

Algunas de las características deseables de los materiales adsorbentes son un alto valor de área superficial específica, tamaño de poro en el rango nanométrico (del tipo microporo o mesoporo), un alto volumen de poro y un tamaño promedio de partícula pequeño. La cantidad de sitios activos y eficiencia como adsorbentes también depende de la



presencia de grupos funcionales. La estabilidad química en el medio acuoso en el que se encuentre el sorbato o molécula a remover, es también un factor importante a tomar en cuenta a la hora de seleccionar un material adsorbente. Adicionalmente, es importante que el material adsorbente que se encuentre en forma de micro o nanopartículas, permanezca en suspensión durante el proceso de adsorción, con el fin de que las moléculas a ser removidas se encuentren en contacto con toda la superficie del material adsorbente; por esta razón, es muy importante medir o conocer el punto de carga cero o punto isoeléctrico del material, así como tener en cuenta el estado de especiación del sorbato en función del pH.

A continuación, se presenta un análisis de los resultados reportados sobre la remoción de diclofenaco con varios materiales y de la relación que existe entre las variables del proceso de adsorción con la capacidad y eficiencia de adsorción.

2.2. ESTRUCTURAS METAL-ORGÁNICAS

Las estructuras metal-orgánicas (MOFs) son materiales conformados por compuestos en los que se encuentran moléculas en las que existe una interacción, ya sea iónica o covalente, localizada o deslocalizada, entre uno o más átomos de carbono y un metal (Gupta y Elias, 2009). Este tipo de materiales han sido sintetizados y utilizados para remover diclofenaco de solución acuosa.

En 2021 Castañeda y colaboradores sintetizaron un material organometálico constituido por la parte orgánica de tricarboxilato bencénico y la parte metálica con hierro (FeBTC), con un valor de área superficial específica de $815.84 \text{ m}^2/\text{g}$. Estos investigadores también obtuvieron un compuesto conformado por nanopartículas magnéticas de óxido de hierro y tricarboxilato bencénico ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeBTC}$), con un área superficial específica de $217 \text{ m}^2/\text{g}$. Ambos materiales fueron evaluados como adsorbentes de diclofenaco, ibuprofeno y naproxeno. Con el material FeBTC se logró una adsorción de 149.3, 76.9 y 52.4 mg/g de diclofenaco, ibuprofeno y naproxeno, respectivamente, mientras que con el material $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeBTC}$ se consiguió una adsorción



de 238.1, 114.9 y 70.4 mg/g, diclofenaco, ibuprofeno y naproxeno, respectivamente. El material $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeBTC}$ fue más eficiente, a pesar de tener el menor valor de área superficial específica (Castañeda-Ramírez y col., 2021).

Younes y colaboradores sintetizaron un material adsorbente para remover diclofenaco de sodio de un medio acuoso, con una estructura metal-orgánica UiO-66-(COOH)_2 . Para la síntesis de este material usaron ácido bencentetracarboxílico y tetracloruro de zirconio como reactivos. La capacidad de adsorción de este material fue de 480.5 mg/g. A partir de este mismo compuesto, se prepararon los derivados de cobre y hierro, obteniendo un incremento en la capacidad de adsorción de 624.3 mg/g y 769.1 mg/g para los materiales UiO-66-(COOCu)_2 y UiO-66-(COOFe)_2 , respectivamente (Younes y col., 2022).

2.3. NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS

Mohammadi y colaboradores utilizaron nanopartículas magnéticas de óxido de hierro, níquel y zinc ($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), con un área superficial específica de $168.09 \text{ m}^2/\text{g}$, obteniendo una capacidad de adsorción de 52.91 mg/g de diclofenaco. Las condiciones utilizadas fueron un pH de 3.2, una concentración de adsorbente de 1.2 g/L y un rango de concentración inicial de diclofenaco de 100 a 1800 mg/L (Mohammadi y col., 2021). En el mismo año Ye y colaboradores trabajaron con compositos poliméricos de lignina y nanopartículas de óxidos metálicos (Fe_3O_4), obteniendo la muestra LMNA, con área superficial específica de $739.2 \text{ m}^2/\text{g}$. Posteriormente, este material fue evaluado para adsorber diclofenaco en un rango de pH de 4.2 a 6.5. La concentración inicial de diclofenaco se varió de 1 a 10 mg/L. La capacidad máxima de adsorción fue de 106.4 mg/g (Ye y col., 2021).

2.4. ARCILLAS FUNCIONALIZADAS

En 2016, De Oliveira y col., realizaron un estudio de remoción de diclofenaco con arcilla montmorillonita (Mt) modificada con dos surfactantes catiónicos, bencildimetiltetradecil amonio (BDTA) y hexade-



ciltrimetil amonio (HDTMA), obteniendo los materiales BDTA-Mt y HDTMA-Mt, con capacidades de adsorción de 56.3 y 45.9 mg/g, respectivamente, a un valor de pH de 4.5 (De Oliveira y col., 2017). Años después, en el 2022, Zhang y colaboradores trabajaron con bentonita (SBE), la cual fue modificada con el surfactante catiónico bromuro de trimetilamonio (CTAB), y posteriormente le adicionaron nanopartículas de hierro (n-ZVI) para obtener el compuesto CTAB-SBE@Cn-ZVI, con área superficial específica de 65.62 m²/g. Este compuesto fue evaluado como adsorbente de diclofenaco y presentó una eficiencia de adsorción de 87%, que equivale a una capacidad de adsorción de 4.35 mg/g (Zhang y col., 2022). En el mismo año, Urtiga y colaboradores trabajaron con arcilla de paligorsquita organofuncionalizada, obteniendo un material con área superficial específica de 26.97 m²/g, con una capacidad de adsorción de diclofenaco de 3.42 mg/g (85%). Los parámetros utilizados para obtener esta eficiencia fueron: 200 mg/L de adsorbente, concentración inicial de 40 mg/L de diclofenaco y un valor de pH de 6. Estos mismos investigadores también realizaron un tratamiento ácido a la arcilla de paligorsquita, obteniendo una mejora en el área de la superficie de 142.45 m²/g y una capacidad de adsorción de diclofenaco de 3.77 mg/g, lo que representó una eficiencia de remoción de 94.2%, utilizando las mismas condiciones de pH, concentración de material adsorbente y concentración inicial de diclofenaco (Urtiga-Sousa y col., 2022).

2.5. MATERIALES ADSORBENTES A BASE DE CELULOSA Y QUITOSANO

Jiang y colaboradores en 2021 utilizaron microesferas de quitosano carboxilado (CYCTS) modificado con surfactante no iónico Span 80 y con cloruro de zirconio octahidratado (ZrOCl₂·8H₂O) para remover diclofenaco de soluciones acuosas. Estos investigadores reportaron que se obtiene una eficiencia de adsorción de diclofenaco de 571.58 mg/g (85% de remoción), con una masa de adsorbente de 1.5 g/L, la temperatura de trabajo fue 24 °C y se utilizó un valor de pH de 5 (Jiang y col., 2021).



Fang y colaboradores, en 2019, sintetizaron un material a partir de nano celulosa cristalina (CNC), alcohol polivinílico (PVA) y alginato de sodio (SA). Posteriormente, estos investigadores realizaron un tratamiento con polietilen imina (PEI) y obtuvieron microesferas de (SA/CNC/PVA)@PEI. En su publicación reportan una eficiencia de adsorción de 418.41 mg/g de diclofenaco (90%), con una masa de material adsorbente de 2 g/L, en condiciones de pH 4.5 y temperatura de 30°C (Fan y col., 2019).

Otros autores como Karim-Maleh y col., han utilizado compuestos a base de quitosano para remover contaminantes farmacéuticos del agua (Karimi-Maleh y col., 2021). Estos investigadores reportaron una capacidad máxima de adsorción de 196 mg/g de diclofenaco con compositos de quitosano /Fe₃O₄ (Zhang y col., 2016). Por otra parte, Tzereme y colaboradores reportaron una capacidad de adsorción de diclofenaco de 98.34 mg/g, utilizando un material de quitosano modificado con el grupo carboxílico (Tzereme y col., 2019).

En la Tabla 1 se presenta un resumen de la capacidad de adsorción de los materiales arriba citados, que han sido utilizados en la remoción de diclofenaco de soluciones acuosas y su relación con el área superficial específica, así como con los parámetros utilizados durante el proceso.



Tabla 1. Relación de la capacidad de adsorción con los parámetros utilizados en el proceso de remoción de diclofenaco de soluciones acuosas utilizando diversos adsorbentes.

	Material	Capacidad de adsorción mg/g	pH	Concentración inicial de diclofenaco mg/L	Referencia
MOF (estructura órgano metálica)	FeBTC	149.3	4.5	50	Castañeda y col., 2021
	Fe ₃ O ₄ -FeBTC composito de tricarboxilato bencénico con hierro y magnetita	238.1	4.5	50	
	UiO-66-(COOCu) ₂ bencen di-carboxilato de cobre	624.3	7	2000	Younes y col., 2022
	UiO-66-(COOH) ₂ ácido bencen-di carboxílico	480.5	7	2000	
	UiO-66-(COOFe) ₂ bencen di carboxilato de hierro	769.1	7	2000	
Nano partículas de óxidos metálicos	Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	52.91	3.2	100 a 1800	Mohammad i y col., 2021
Composito polimérico con lignina	LMNA-Fe ₃ O ₄	106.4	5	1-10	Ye y col., 2021
Materiales a base de arcilla	Arcilla con tratamiento ácido	3.77	6	40	Urtiga y col., 2022
	Arcilla organofuncionalizada	3.42	6	40	
	BDTA-MT	56.3	4.2	500	De Oliveira y col., 2016
	HDTMA-MT	45.9	4.2	500	
	CTAB-SBE@Cn-ZVI	4.35	--	10	Zhang y col., 2022
Microesferas de quitosano modificado o/ Span80	(CYCTS/Span80)-@-PEI	571.58	5	100	Jiang y col., 2021
Micro esferas de celulosa	(SA/CNC/PVA)@PEI	418.41	4.5	100	Fang y col., 2019



2.6. MATERIALES ADSORBENTES A BASE DE CARBONO

Otros materiales que han sido ampliamente investigados como adsorbentes de diversos fármacos son los materiales a base de carbono. En el caso específico de la remoción de diclofenaco, se ha reportado el uso de carbón activado y de grafeno. En seguida se presenta un análisis de los principales resultados reportados sobre la adsorción de diclofenaco con estos dos materiales.

Fadzail y colaboradores utilizaron carbón activado con ácido fosfórico (H_3PO_4). Usaron una columna empacada con una capa de 10 mm de este material; el sistema fue sometido a un flujo de 10 ml/min de una solución de diclofenaco con concentración de 40 mg/L. La capacidad máxima de adsorción de diclofenaco en la capa de carbón activado fue de 30.63 mg/g (Fadzail y col., 2022). Genç y colaboradores trabajaron con carbón activado granular, con tamaño de partícula menor a 1.4 mm. La concentración inicial de diclofenaco fue 20 mg/L, la solución presentó un valor de pH 4. La capacidad máxima de adsorción de diclofenaco fue de 6.85 mg/g, que equivale a un 79.8 % de remoción (Genç y col., 2021). Aldeguer y colaboradores trabajaron con carbón activado comercial, combinando el proceso de adsorción con la adición de ozono. La muestra de carbón activado comercial que utilizaron presentó un valor de área superficial específica de 824.688 m^2/g . Investigaron la adsorción de diclofenaco utilizando 0.004 y 0.020 g/L de adsorbente y una concentración inicial de diclofenaco de 0.7 y 1.8 mg/L. La capacidad de adsorción de diclofenaco fue 31.5 y 81 mg/g, respectivamente (Aldeguer-Esquerdo y col., 2021). Kocabiyik y colaboradores obtuvieron muestras de carbón activado a partir de cáscara de espelta (EHAC) y las usaron para remover diclofenaco de soluciones acuosas. Estos investigadores estudiaron el efecto del pH, la temperatura y la concentración inicial de diclofenaco sobre la cinética y termodinámica de adsorción. Los resultados indicaron que el pH de la solución afecta notablemente la adsorción de diclofenaco y que los datos de adsorción en el equilibrio son bien modelados por la isoterma de Langmuir; la máxima capacidad de adsorción de diclofenaco en este material fue de 147.06 mg/g (Kocabiyik y col., 2024).



Yoo y colaboradores sintetizaron esferas de carbón a partir de sucrosa, con diámetro de 224 nm, área superficial específica de $239.3 \text{ m}^2/\text{g}$, tamaño de poro de 2.38 nm y punto de carga cero (pH_{pcc}) igual a 3.14. El material tuvo una capacidad máxima de adsorción de 531 mg/g de diclofenaco, utilizando una concentración de material de 0.05g/L y una concentración inicial de diclofenaco de 20 mg/L (Yoo y col., 2021).

Vieira y colaboradores sintetizaron esferas de carbono-sílice (CS_2) y compararon su desempeño con materiales a base de sílice modificados con CS_2 , con estructura de tipo core-shell ($\text{SiO}_2@\text{CS}_2$). Los materiales CS_2 y $\text{SiO}_2@\text{CS}_2$ presentaron valores de área superficial específica de $602 \text{ m}^2/\text{g}$ y $115 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, y los valores de del punto de carga cero (pH_{pcc}) fueron de 7.9 a 10.1, respectivamente. El material CS_2 presentó un valor de capacidad máxima de adsorción de 259.8 mg/g, siendo tres veces mayor que la del material $\text{SiO}_2@\text{CS}_2$, lo cual puede deberse principalmente al alto valor de área superficial específica del material CS_2 (Vieira y col., 2022).

Zhang y colaboradores en 2018 sintetizaron un aerogel de óxido de grafeno reducido, con estructura tridimensional (rGOA), que presentó un área de superficie de $132.19 \text{ m}^2/\text{g}$. Se determinó su punto de carga cero, obteniendo un valor de 6.3. También se determinó la distribución de tamaño de poro, presentando un tamaño promedio de 14 nm. Con este material se obtuvo una capacidad de adsorción de diclofenaco de 596.71mg/g, a pH 6.3, lo que corresponde a una eficiencia del 91%. La concentración inicial de diclofenaco y la masa de adsorbente utilizadas para obtener esta capacidad de adsorción, fueron de 325 mg/L y 0.25 g/L, respectivamente (Zhan-Hiew y col., 2019). Umbreen y colaboradores trabajaron con hidrogeles ensamblados con óxido de grafeno reducido (rGO), este material se caracterizó y presentó un punto de carga cero de $\text{pH}_{\text{pcc}} = 6.9$ y un valor de capacidad de adsorción de 526 mg/g de diclofenaco a pH 6. Esta cantidad representó una eficiencia del 99%, con una masa utilizada de adsorbente de 1g/L y una concentración inicial de diclofenaco de 100 mg/L (Umbreen y col., 2018).

Recientemente, Costa y colaboradores sintetizaron muestras de nanotubos de carbono funcionalizados con nanopartículas de óxido de



hierro y con biomasa de cáscara de café (CNTs) para usarlas como adsorbentes de diclofenaco. Los resultados de la caracterización indicaron que las muestras de CNTs presentaron mesoporos y un incremento en el área superficial específica y en el volumen de poro. Por otra parte, los resultados del estudio cinético de adsorción de diclofenaco indicaron que la adsorción es descrita muy bien por el modelo de pseudo segundo orden, lo cual a su vez indica que las moléculas de diclofenaco fueron quimisorbidas (Costa y col., 2024). En la Tabla 2 se presentan una relación de la capacidad de adsorción de diclofenaco de varios materiales a base de carbono con respecto al valor del área superficial específica y algunas variables del proceso de adsorción.

Tabla 2. Materiales adsorbentes a base de carbono que han sido utilizados para la remoción de diclofenaco en agua.

Material	Área superficial específica	Concentración inicial de diclofenaco	pH	Capacidad de adsorción de diclofenaco	Referencia
	m ² /g	mg/L		mg/g	
Carbón activado	--	10-50		147.06	Kocabiyiky col., 2024
Nano esferas de carbón Carbón con sílice	602	100	6.4	259.80	Vieira y col., 2022
Carbón activado	824.68	0.7 – 1.8		31.5 -81	Aldeguer y col., 2021
Esferas de carbón SDCS	239.30	20	5	531.50	Yoo y col., 2021
Óxido de grafeno Aerogel de óxido de grafeno reducido (rGOA)	132.19	325	6.3	596.10	Zhang y col., 2018
Óxido de grafeno Hidrogel de rGO	---	100	6	526	Umbreen y col., 2018

2.7. VARIABLES QUE AFECTAN EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN

Dentro de las principales características de los materiales adsorbentes que impactan en la adsorción están el área superficial específica (A_{BET}),



la porosidad y tamaño de poro, las características físicas y químicas de la superficie del material, como la carga superficial y los grupos funcionales presentes. Anteriormente se describieron algunos materiales utilizados para adsorber diclofenaco y se presentó su área superficial específica, sin embargo, existen otros factores que no dependen de la muestra, como el pH del medio de trabajo y la temperatura. En los siguientes párrafos se describe la importancia del control del pH en el proceso de adsorción.

En el estudio del desempeño de estos materiales se ha tomado en consideración el punto isoeléctrico para investigar si existe correlación entre la carga de la superficie del adsorbente y su desempeño. Cabe destacar que la carga superficial de un adsorbente depende del pH del medio, y puede ser positiva o negativa, excepto en el punto isoeléctrico (PIE), el cual es el valor de pH en el que la carga neta de la superficie de un material es cero (Figura 3).

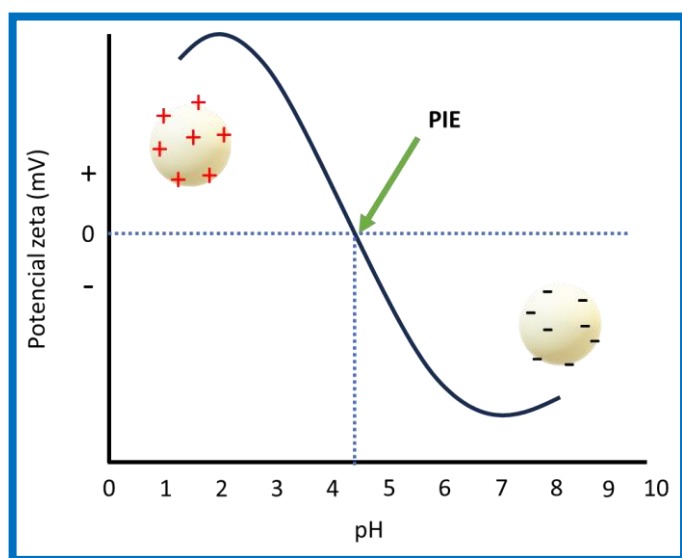


Figura 3. Carga superficial de un adsorbente a distintos valores de pH.

El pH no solo afecta al material adsorbente, sino que también fijará las especies de adsorbato presentes. Como lo muestra la Figura 4, el diclofenaco posee un pKa de 4.15, por lo que a valores de pH menores

a 4.15 encontraremos la forma protonada de la molécula y a valores mayores de 4.15 la forma aniónica.

Tomando en cuenta lo anterior, se han encontrado mejores resultados cuando se lleva a cabo la interacción de la forma aniónica del diclofenaco y un material con carga superficial positiva. Un ejemplo de esta situación es la adsorción de diclofenaco en el aerogel de dióxido de grafeno reducido (rGOA), el cual tiene un punto isoeléctrico de 6.3. Zhang y colaboradores encontraron que el mejor rango de eficiencia para la adsorción del diclofenaco es entre pH de 6.3 y 4.2, esto corresponde al rango donde el adsorbente tiene carga positiva en la superficie y el diclofenaco está en forma aniónica. Bajo estas condiciones se obtuvo una adsorción mayor al 90% (Zhan-Hiew y col., 2019). Este mismo fenómeno también fue reportado para el óxido de grafeno reducido (rGO) que tiene un punto de carga cero de 6.9, el cual es muy similar al punto isoeléctrico (Umbreen et al., 2018).

Otras condiciones para que la remoción de diclofenaco sea eficiente, es cuando el material adsorbente tiene un punto isoeléctrico menor que el valor del pKa del adsorbato o compuesto que se quiere remover. En este caso, el material adsorbente tiene carga negativa en su superficie y el adsorbato se encontrará como catión. Para este ejemplo, el material adsorbente MOF UiO-66-(COOH)₂ fue funcionalizado con cobre y hierro. Este material puede adsorber diclofenaco en una cantidad mayor o cercana a 500 mg/g de adsorbente y presenta un punto de carga cero entre 2.5 y 2.7, por lo que en el rango de pH mayor de 2.5 pero menor de 4.15 (pKa del diclofenaco) se puede obtener una mayor eficiencia en la adsorción, debido a que el diclofenaco está como DFNH y el adsorbente con carga negativa en la superficie (Jiang y col., 2021; Yoo y col., 2021; Younes y col., 2022).

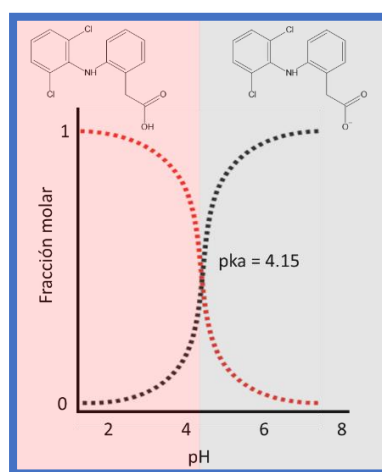


Figura 4. Especies de diclofenaco en agua, en función del pH.



Por otro lado, los materiales conformados por microesferas de quitosano modificado con zirconia, que tiene un punto de carga cero de 6.18, presentan una alta eficiencia de adsorción, la cual se atribuye a la presencia de grupos funcionales amino que interaccionan con la molécula de diclofenaco, y cuando el pH es mayor de 6.18 se reporta disminución de la adsorción; los autores lo atribuyen a las interacciones electrostáticas, mientras que a pH menor de 6.18 la alta eficiencia la atribuyen a interacciones iónicas (Jiang y col., 2021). En la Figura 5 se presenta un esquema de la probable interacción de las moléculas de diclofenaco en la superficie de un material adsorbente con punto isoeléctrico de 6.3.

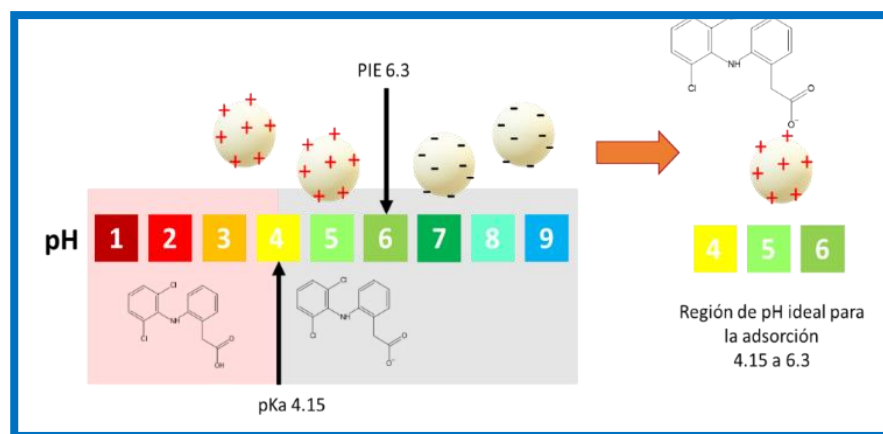


Figura 5. Esquema de la interacción de las moléculas de diclofenaco en la superficie de un material adsorbente con punto isoeléctrico de 6.3 (a) y región de pH adecuada para la fisisorción de diclofenaco.

Otro factor importante a considerar en la adsorción de diclofenaco es el valor del área superficial específica del material adsorbente; a mayor valor, el material contará con una mayor cantidad de sitios activos disponibles para que el sorbato interaccione en la superficie del material. El tamaño de poro también es importante, ya que el fenómeno de adsorción se favorece cuando la molécula que se pretende adsorber tiene un tamaño menor que el valor promedio del poro del adsorbente (Castañeda-Ramírez y col., 2021; Yoo y col., 2021).



III. CONCLUSIONES

La adsorción representa una técnica importante para la remoción de contaminantes, como el diclofenaco de medios acuosos. A pesar de que existe una gran cantidad de materiales adsorbentes de diclofenaco, es necesario recalcar que cada uno actúa de manera distinta y presentan diferencias en su capacidad máxima de adsorción de diclofenaco, dependiendo de las condiciones del medio acuoso, como el pH, la concentración inicial de diclofenaco, la concentración de material adsorbente y el estado químico de la especie a ser removida. Además de esto, las características como el área superficial específica, tamaño y volumen de poro afectarán también al proceso de adsorción, por lo que el diseño del material adsorbente es un área de gran interés en el campo de los materiales inteligentes. Para comparar el desempeño de dos materiales adsorbentes es necesario tomar en consideración que la evaluación se realice en las mismas condiciones de concentración inicial del adsorbato ya que no sería representativo solamente mostrar el % de remoción, es necesario cuantificar la cantidad en mg de adsorbato/g de adsorbente.

AGRADECIMIENTOS

Rosario Espinosa agradece al CONAHCYT por la beca No. 1178906 para cursar los estudios de maestría. A. Martínez-Luévanos agradece a la UAdeC por el apoyo al proyecto.

REFERENCIAS

Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging



contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 323: 274–298. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>

Bernadac-Villegas, Puente Mónica, Carrillo Jorge, Soto Marisela, Flores Edith, Saúl Sergio, Acosta Miguel, Vázquez Felipe, & Hernández Claudia. (2019). Identificación y cuantificación de diclofenaco en aguas residuales de Ciudad Juárez. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 15(2): 59–70.

Castañeda-Ramírez, A. A., Rojas-García, E., López-Medina, R., Contreras Larios, J. L., Parra-Suarez, R., & Maubert-Franco, A. M. (2021). Selective adsorption of aqueous diclofenac sodium, naproxen sodium, and ibuprofen using a stable Fe_3O_4 -FeBTC metal-organic framework. *Materials*, 14(9): 2293. <https://doi.org/10.3390/ma14092293>

Costa, H. P. S., Duarte, E. D. V., da Silva, F. V., da Silva, M. G. C., Vieira, M. G. A. (2024). Green synthesis of carbon nanotubes functionalized with iron nanoparticles and coffee husk biomass for efficient removal of losartan and diclofenac: Adsorption kinetics and ANN modeling studies. *Environmental Research*, 251(2): 118733. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118733>

De Oliveira, T., Guégan, R., Thiebault, T., Milbeau, C. Le, Muller, F., Teixeira, V., Giovanella, M., & Boussafir, M. (2017). Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 323: 558–566. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.001>

Esquerdo, A. A., Galvañ, P. J. V., Gadea, I. S., & Rico, D. P. (2021). Carbamazepine and diclofenac removal double treatment: Oxidation and adsorption. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(13): 7163. <https://doi.org/10.3390/ijerph18137163>

Fadzail, F., Hasan, M., Ibrahim, N., Mokhtar, Z., Asih, A. Y. P., & Syafiuddin, A. (2022). Adsorption of diclofenac sodium using low-cost activated carbon in a fixed-bed column. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 12(6): 8042–8056. <https://doi.org/10.33263/BRIAC126.80428056>

Fan, L., Lu, Y., Yang, L.-Y., Huang, F., & Ouyang, X.-K. (2019). Fabrication of polyethylenimine-functionalized sodium alginate/cellulose nanocrystal/polyvinyl alcohol core-shell microspheres ((PVA/SA/CNC)@PEI) for diclofenac sodium adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 554:48-58. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.099>

Geng, N., Durna, E., & Erkişi, E. (2021). Optimization of the adsorption of diclofenac by activated carbon and the acidic regeneration of spent activated carbon. *Water*



Science and Technology, 83(2): 396–408. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.577>

Gupta, B. D., & Elias, A. J. (2009). *Basic Organometallic Chemistry* (Universities Press (India) Private Limited, Ed.).

Hiew, B. Y. Z., Lee, L. Y., Lai, K. C., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., Pan, G. T., & Yang, T. C. K. (2019). Adsorptive decontamination of diclofenac by three-dimensional graphene-based adsorbent: Response surface methodology, adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Environmental Research*, 168: 241–253. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.09.030>

Jiang, F., Zhang, D., Ouyang, X. kun, & Yang, L. Y. (2021). Fabrication of porous polyethyleneimine-functionalized chitosan/Span 80 microspheres for adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 21: 100418. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100418>

Karimi-Maleh, H., Ayati, A., Davoodi, R., Tanhaei, B., Karimi, F., Malekmohammadi, S., Orooji, Y., Fu, L., & Sillanpää, M. (2021). Recent advances in using of chitosan-based adsorbents for removal of pharmaceutical contaminants: A review. *Journal of Cleaner Production*, 291: 125880. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125880>

Kocabiyik, B., Ünder, O., Geçgel, Ü. (2024). Diclofenac sodium adsorption in aqueous media by activated carbon obtained from einkorn (*Triticum monococcum*) husk. *Adsorption*, 30: 1033-1046. <https://doi.org/10.1007/s10450-024-00479-2>

Liu, Y., Si, B., Zhao, C., Jin, F., Zheng, H., & Wang, Z. (2019). Degradation of emerging contaminants by Co (III) ions in situ generated on anode surface in aqueous solution. *Chemosphere*, 221: 543–553. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.076>

Liu, Y., Wang, L., Pan, B., Wang, C., Bao, S., & Nie, X. (2017). Toxic effects of diclofenac on life history parameters and the expression of detoxification-related genes in *Daphnia magna*. *Aquatic Toxicology*, 183: 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2016.12.020>

Mohammadi, Z., Kelishami, A. R., & Ashrafi, A. (2021). Application of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ magnetic nanoparticles for diclofenac adsorption: Isotherm, kinetic and thermodynamic investigation. *Water Science and Technology*, 83(6): 1265–1277. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.049>

Rivera-Jaimes, J. A., Postigo, C., Melgoza-Alemán, R. M., Aceña, J., Barceló, D., & López de Alda, M. (2018). Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk



- assessment. *Science of the Total Environment*, 613–614: 1263–1274. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.134>
- Tran, N.-H., Reinhard, M., & Yew-Hoong, K. G. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. In *Water Research* (Vol. 133, pp. 182–207). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>
- Tzereme, A., Christodoulou, E., Kyzas, G. Z., Kostoglou, M., Bikiaris, D. N., & Lambropoulou, D. A. (2019). Chitosan grafted adsorbents for diclofenac pharmaceutical compound removal from single-component aqueous solutions and mixtures. *Polymers*, 11(3): 497. <https://doi.org/10.3390/polym11030497>
- Umbreen, N., Sohni, S., Ahmad, I., Khattak, N. U., & Gul, K. (2018). Self-assembled three-dimensional reduced graphene oxide-based hydrogel for highly efficient and facile removal of pharmaceutical compounds from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 527: 356–367. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.010>
- Urtiga-Sousa, M., Mendes-Rodrigues, A., Barbosa-Araujo, M. E., Rodrigues-Menezes, R., Neves, G. A., & Lira, H. L. (2022). Adsorption of Sodium Diclofenac in Functionalized Palygoskite Clays. *Materials*, 15(8): 2708. <https://doi.org/10.3390/ma15082708>
- Valdez-Carrillo, M., Abrell, L., Ramírez-Hernández, J., Reyes-López, J. A., & Carreón-Díazconti, C. (2020). Pharmaceuticals as emerging contaminants in the aquatic environment of Latin America: a review. In *Environmental Science and Pollution Research* (Vol. 27, Issue 36, pp. 44863–44891). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10842-9>
- Vieira, A. L. S., Ribeiro, R. S., Lado Ribeiro, A. R., Ribeiro, A. M., & Silva, A. M. T. (2022). Hollow carbon spheres for diclofenac and venlafaxine adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3): 107348. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107348>
- Vieira, R. M., Vilela, P. B., Becegato, V. A., & Paulino, A. T. (2018). Chitosan-based hydrogel and chitosan/acid-activated montmorillonite composite hydrogel for the adsorption and removal of Pb⁺² and Ni⁺² ions accommodated in aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2): 2713–2723. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.018>
- Ye, X., Li, Y., Lin, H., Chen, Y., & Liu, M. (2021). Lignin-Based Magnetic Nanoparticle Adsorbent for Diclofenac Sodium Removal: Adsorption Behavior and Mechanisms. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(10): 3401–3411. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02127-0>



- Yoo, S. H., Kang, J. K., Lee, S. C., Jang, H. Y., & Kim, S. B. (2021). Analysis of adsorption characteristics of diclofenac to sucrose-derived carbon spheres from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6): 106573. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106573>
- Younes, H. A., Taha, M., Mahmoud, R., Mahmoud, H. M., & Abdelhameed, R. M. (2022). High adsorption of sodium diclofenac on post-synthetic modified zirconium-based metal-organic frameworks: Experimental and theoretical studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 607: 334–346. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.158>
- Zandaryaa, S., Deregibus, I., An, S., & Jean, M.-E. (2015). *International Hydrological Programme United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*. <http://www.unesco.org/open-access/terms-use-ccbysa-en>
- Zhang, J., Chen, Y., Song, X., Liu, Y., Zhao, J., & Wang, F. (2022). Synergistic adsorption and degradation of diclofenac by zero-valent iron modified spent bleaching earth carbon: Mechanism and toxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 432: 128753. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128753>
- Zhang, S., Dong, Y., Yang, Z., Yang, W., Wu, J., & Dong, C. (2016). Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology. *Chemical Engineering Journal*, 304: 325–334. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06087>

