VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Estudio comparativo de un sistema de adsorción basado en una columna empacada con hidrogel para remoción de contaminantes emergentes de origen farmacéutico

Comparative study of an adsorption system based on a hydrogel-packed column for removal of pharmaceutical emerging contaminants

Estefanía Ortega Pacheco [1], Diana Fernanda Rico Vázquez [2], Jessica Gabriela Conti González[3], Oscar Omar Romero Portales[4], Zeferino Gamino Arroyo[5], Lorena Eugenia Sánchez Cadena[6*]
[1,2,3,4,6][Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato]
[5][Departamento de Ingeniería Civil, División de Ingenierías, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato]
lesanchez@ugto.mx

Resumen

La contaminación de agua por contaminantes emergentes de origen farmacéutico a nivel global, ha generado gran preocupación en años recientes, debido a que se han detectado, cantidades importantes de ciertos fármacos en los drenajes de ciudades grandes como CDMX, los Angeles y Shanghai. Es necesario proponer alternativas que sean económicas y accesibles para remover estos contaminantes, que están disueltos en el agua. En la presente investigación se propone el uso de una matriz polimérica a base de quitosano y poliacrilato con una innovadora metodología de síntesis, para usarlos como adsorbentes. En primer lugar, se realizaron, pruebas por lotes para conocer la capacidad de adsorción del hidrogel inmerso en soluciones de concentraciones de 300 a 500 ppm de un fármaco del tipo IBP (inhibidores de bomba de protones) y β-lactámico (antibiótico) a lo largo de cinco días, donde los resultados obtenidos a través de espectroscopía UV/vis demostraron que, el hidrogel sintetizado removió un 70% y 50% respectivamente; así mismo, ambos lotes por triplicado, muestran un % hinchamiento similar entre 6000 y 6500%. Lo cual corresponde a una capacidad de adsorción de 177.1 mg/g y 119.3 mg/g para los fármacos utilizados, respectivamente. Por otro lado, mediante el cálculo de isotermas, se determinó, que, este sistema se adapta mejor a los modelos de Freundlich (R^2 = 0.9834) y de Langmuir (R^2 = 0.9113) respectivamente. Así mismo, en los sistemas dinámicos de columna, el IBP mostró una remoción máxima del 37.6% antes de saturarse, superando la retención del β-lactámico, que registró un pico del 8.5%. Para evaluar la presencia del contaminante dentro de la matriz se empleó espectroscopía infrarroja (FTIR/ATR), una vez que el hidrogel estuvo en contacto con el fármaco, se observan señales a1626 y 987 cm^{-1}, las cuales corresponden a vibraciones de estiramiento y tensión asimétrica de los grupos C=C aromático y sulfóxido presentes en la molécula de IBP; así como, las señales de 1707 y 1481/3310 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de los grupos C=O y C=C/C-H del anillo aromático que forman parte de la molécula del fármaco β-lactámico. Lo cual indica que en el fármaco se ha incorporado a la estructura química del adsorbente. De manera que el presente hidrogel, es una propuesta viable, por su bajo costo de producción, a base de materia reutilizada para su aplicación en cuerpos de agua, para la reducción toxicológica de contaminantes emergentes.

Palabras clave: Hidrogel, quitosano, adsorción, contaminantes emergentes, fármacos.

Abstract

Global water contamination by pharmaceutical emerging contaminants has become a major concern in recent years. In the present study, the use of a polymeric matrix based on chitosan and polyacrylate synthesized through an innovative methodology is proposed. Batch adsorption experiments were carried out to evaluate the adsorption capacity of the hydrogel immersed in solutions containing 300 to 500 ppm of a proton pump inhibitor (PPI) and a β-lactam antibiotic over a period of five days. The results demonstrated that the synthesized hydrogel removed 70% and 50% of each pharmaceutical, respectively, as determined by UV/Vis

analysis. Likewise, both batch systems, performed in triplicate, exhibited similar swelling ratios ranging from 6000 to 6500%. These values correspond to adsorption capacities of 177.1 mg/g and 119.3 mg/g for the respective pharmaceuticals, with their adsorption kinetics fitting the Freundlich (R^2 = 0.9834) and Langmuir (R^2 = 0.9113) isotherm models, respectively. Furthermore, under dynamic column conditions, the PPI exhibited a maximum removal efficiency of 37.6% before rapidly reaching saturation, outperforming the β-lactam antibiotic, which achieved a maximum removal of 8.5%. The presence of the contaminants within the polymeric matrix was confirmed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR/ATR), showing absorption bands at 1626 and 987 cm^{-1} corresponding to stretching and asymmetric deformation vibrations of the aromatic C=C and sulfoxide groups present in the PPI molecule. Similarly, absorption bands at 1707 and 1481/3310 cm^{-1}, corresponding to symmetric and asymmetric stretching vibrations of the C=O and aromatic ring C=C/C–H groups, respectively, confirmed the presence of the β-lactam antibiotic within the matrix. These findings represent a significant advancement in the development of polymeric materials capable of adsorbing pharmaceutical contaminants, offering a promising, low-cost alternative produced from recycled materials for application in water bodies to reduce the toxicological impact of emerging contaminants.

Introducción

A nivel global, la presencia de contaminantes emergentes (CE) en los cuerpos de agua se ha establecido como un desafío ambiental crítico para la salud pública y el equilibrio ecológico [6]. Entre los diversos compuestos reportados, los residuos de origen farmacéutico generan preocupación debido a que estos medicamentos, se consumen a diario en centros urbanos y a su liberación continua a través de descargas domésticas e industriales [10]. Debido a que las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales no fueron diseñadas para la degradación de moléculas orgánicas complejas, trazas metabólicamente activas de estos fármacos logran evadir las barreras de filtración, dispersándose en los ecosistemas hídricos [2, 10].

En México, existen investigaciones en cuencas hidrológicas nacionales que han presentado concentraciones detectables de fármacos persistentes debido a la falta de normativas estrictas y a efluentes sin tratamientos realizados correctamente [1, 7]. La acumulación de estas sustancias conlleva riesgos biológicos graves: la presencia de antibióticos acelera el desarrollo de bacterias con resistencia a los antimicrobianos (RAM) en el agua, disminuyendo la efectividad de tratamientos médicos esenciales, mientras que fármacos como los inhibidores de la bomba de protones (IBP), generan efectos ecotoxicológicos y alteraciones metabólicas crónicas en la fauna acuática, con el riesgo potencial de acumularse a lo largo de la cadena alimenticia hasta afectar al ser humano [1, 3].

Ante este panorama, surge la necesidad de implementar métodos de remediación que sean eficientes, económicos y sostenibles. Procesos avanzados ya existentes, como la oxidación química avanzada o la ozonización conllevan altos costos operativos y la formación de subproductos secundarios tóxicos. Por el contrario, la adsorción en sistemas dinámicos (columnas empacadas) destaca por su viabilidad económica, sencillez operativa y capacidad de tratar flujos continuos a mayor escala [5]. No obstante, el éxito de esta tecnología depende del desarrollo de materiales adsorbentes accesibles que sustituyan a los carbones activados comerciales. En este sentido, los hidrogeles basados en quitosano modificados químicamente representan una alternativa avanzada; al ser redes tridimensionales reticuladas, que poseen una excelente hidrofilicidad y una alta densidad de sitios activos (grupos amino e hidroxilo) idóneos para interactuar y retener de manera selectiva moléculas orgánicas complejas en solución [8, 9].

El objetivo del presente trabajo es evaluar de manera comparativa la eficiencia de un sistema de adsorción en columna de lecho fijo, empacada con un hidrogel compuesto de NaPAA-quitosano, analizando su desempeño y potencial como material sustentable para la remoción de dos tipos de contaminantes emergentes de origen farmacéutico en medio acuoso (Omeprazol y Amoxicilina). La originalidad de esta propuesta radica en que la materia prima principal del hidrogel proviene de la revalorización de desperdicios biológicos de exoesqueletos de camarón, lo cual reduce significativamente los costos de síntesis y mitiga el impacto de los residuos de la industria pesquera regional [2, 8].

Para evaluar el potencial de este sistema, la investigación integra la caracterización estructural del material mediante ensayos de porcentaje de hinchamiento (% Swelling) y Espectroscopía de Infrarrojo por Transformación de Fourier (FTIR/ATR), herramientas analíticas que permiten correlacionar la hidrofilicidad de la matriz con los mecanismos de interacción química y los grupos funcionales responsables del anclaje de los fármacos en el hidrogel [4, 8]. Asimismo, el estudio contempla el análisis de la capacidad de adsorción a través de columnas bajo flujo continuo y el monitoreo por Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis) [5].

Este enfoque analítico permite describir el perfil de las curvas de ruptura a diferentes concentraciones de contaminación, estableciendo bases para modelar termodinámicamente el comportamiento del sistema [3, 9].

Con el fin de comprender matemáticamente el fenómeno de transferencia de masa y la naturaleza de las interacciones en la superficie del polímero, la investigación considera el ajuste de los datos experimentales a los modelos teóricos de equilibrio de las isotermas de Langmuir y Freundlich [2]. La aplicación de la ecuación de Langmuir permite evaluar si la retención de contaminantes ocurre de manera uniforme en una monocapa sobre sitios activos equivalentes, definiéndose como [4]:

Forma no lineal: $$q_e = \frac{q_{max} b\, C_e}{1 + b\, C_e} \quad (1)$$

Forma lineal: $$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} * b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (2)$$

Donde $q_{\max}$ representa la capacidad máxima teórica de saturación y b la constante de afinidad del adsorbente. Por otro lado, la incorporación del modelo de Freundlich sirve para determinar si el proceso se lleva a cabo sobre una superficie heterogénea mediante interacciones en multicapas, respondiendo a la forma matemática [4]:

Forma no lineal: $$q_e = K_f {C_e}^{1/n} \quad (3)$$

Forma lineal: $$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Donde K_f y n son constantes asociadas a la capacidad e intensidad del proceso. El ajuste matemático ayuda a deducir la naturaleza de los enlaces químicos involucrados; una correspondencia con interacciones de tipo físico (fisisorción), como fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno entre los grupos amino ($-NH_2$) del quitosano y las moléculas del fármaco, suele caracterizarse por procesos reversibles y capacidades de retención moderadas, mientras que enlaces más fuertes de tipo iónico o covalente (quimisorción) modifican drásticamente la energía libre del sistema. De este modo, las gráficas se consolidan como la herramienta clave para diagnosticar la homogeneidad de los sitios activos y la estabilidad del hidrogel frente a flujos continuos de contaminación [4,8]. A través de este estudio, se busca demostrar que la transformación de subproductos de la industria pesquera en el hidrogel de NaPAA-quitosano es una alternativa eficiente y de bajo costo para la remediación de efluentes farmacéuticos. Al esclarecer los mecanismos de transferencia de masa que rigen la remoción de contaminantes en sistemas de columna, esta investigación valida la viabilidad de una estrategia escalable, orientada hacia la gestión sustentable del agua y el aprovechamiento integral de residuos.

Metodología y materiales

Síntesis del hidrogel de NaPAA-QUITOSANO

La síntesis del hidrogel de poliacrilato de sodio-quitosano (NaPAA-Quitosano) se llevó a cabo mediante un protocolo de polimerización previamente establecido en el laboratorio. Como fuente de quitosano se emplearon residuos de cáscaras de camarón, los cuales fueron sometidos a un proceso de acondicionamiento y purificación para su posterior incorporación en la matriz polimérica. La formación del hidrogel se realizó mediante la mezcla controlada de los precursores y agentes de reacción hasta obtener una estructura tridimensional estable.

Una vez sintetizado, el hidrogel se sometió a un proceso de secado y posteriormente se cortó en fragmentos de tamaño uniforme, con el propósito de estandarizar las muestras empleadas en los experimentos de adsorción.

Determinación del porcentaje de hinchamiento

ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Los triplicados de las muestras fueron pesadas inicialmente en estado seco y posteriormente sumergidas en soluciones acuosas de un medicamento inhibidor de la bomba de protones (IBP) y un medicamento de tipo β-lactámico con concentraciones de 300, 350, 400, 450 y 500 ppm.

Los hidrogeles permanecieron en contacto con las soluciones durante 120 horas. Cada 24 horas se registró cada triplicado de la masa de cada muestra, con el fin de monitorear la variación de peso ocasionada por la absorción de la solución a lo largo del tiempo.

El porcentaje de hinchamiento se calculó a partir de la diferencia entre la masa inicial del hidrogel seco y la masa registrada en cada intervalo de tiempo, permitiendo evaluar la capacidad de absorción del material frente a las diferentes concentraciones de los fármacos.

Ensayos de Adsorción

Con el propósito de evaluar la capacidad de adsorción del hidrogel de NaPAA-Quitosano, se prepararon soluciones acuosas de IBP y β-lactamico con concentraciones iniciales de 300, 350, 400, 450 y 500 ppm. Para cada concentración se empleó un hidrogel de dimensiones y masa similares, al cual se adicionaron 20 mL de la solución correspondiente.

Las muestras se mantuvieron en reposo durante 120 horas a temperatura ambiente. Cada 24 horas se retiró cada hidrogel para registrar su masa y evaluar los cambios asociados a la absorción de la solución. Asimismo, se tomó una alícuota del líquido remanente para determinar la concentración de los fármacos mediante espectroscopía UV-Visible, lo que permitió dar seguimiento al proceso de adsorción a lo largo del tiempo.

Espectroscopía UV-Vis

La determinación de la concentración de IBP y β-lactámico se llevó a cabo mediante espectroscopía UV-Visible. Inicialmente, se prepararon soluciones control de ambos fármacos a diferentes concentraciones para construir las curvas de calibración, las cuales se utilizaron para correlacionar la absorbancia con la concentración.

Posteriormente, las alícuotas obtenidas durante los ensayos de adsorción fueron analizadas bajo las mismas condiciones instrumentales. Para el sistema de columna de flujo ascendente, las muestras se recolectaron a 0, 15, 30, 45 y 60 minutos, mientras que en los ensayos de adsorción en lote las mediciones se efectuaron cada 24 horas durante cinco días.

Columna de flujo ascendente

La evaluación de la capacidad de adsorción del hidrogel combinado se realizó mediante un sistema de columna de flujo ascendente. Para ello, se empacó una columna de vidrio con 0.2 g de hidrogel aproximadamente, el cual fue colocado entre capas de algodón que funcionaron como material de soporte. Con ello, se permitió evitar la pérdida del adsorbente durante la operación y favorecer una distribución homogénea del flujo a través del lecho.

Se emplearon soluciones acuosas de fármacos del tipo IBP y β-lactámico con una concentración inicial de 400 ppm, las cuales fueron introducidas por la parte inferior de la columna, permitiendo su paso a través del lecho adsorbente en sentido ascendente para mayor tiempo de residencia. Durante el ensayo, se recolectaron alícuotas del efluente a intervalos de 15 minutos durante 1 hora, con el fin de evaluar el comportamiento del proceso de adsorción en función del tiempo.

Finalmente, la concentración de ambos fármacos antes y después del tratamiento se determinó mediante espectrofotometría UV-Visible, permitiendo calcular la eficiencia de remoción del hidrogel.

Caracterización por espectroscopía IR

La caracterización estructural del hidrogel de NaPAA-Quitosano se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR/ATR). Previo al análisis, las muestras fueron secadas completamente para eliminar la humedad residual y evitar interferencias durante el análisis de los espectros.

Se analizaron dos tipos de muestras: el hidrogel sintetizado antes de entrar en contacto con las soluciones de los fármacos y el hidrogel recuperado después de los ensayos de adsorción. Los espectros obtenidos se compararon con el fin de identificar los grupos funcionales característicos del hidrogel y evaluar posibles cambios estructurales asociados a la interacción con IBP y β-lactámico.

Resultados y discusión

Síntesis del hidrogel de NaPAA-QUITOSANO

Posterior a la síntesis se obtuvieron dos lotes de hidrogel con una estructura homogénea y consistencia semisólida, lo que permitió una adecuada manipulación durante el corte y la preparación de las muestras para los ensayos experimentales. Además, el material presentó estabilidad física suficiente durante las pruebas de hinchamiento, adsorción y flujo continuo, lo que indica que la metodología de síntesis permitió obtener un hidrogel con características apropiadas para su aplicación como material adsorbente.



Figura 1. *Hidrogel combinado en estado seco*

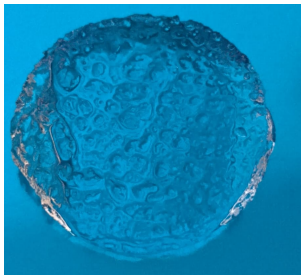


Figura 2. *Hidrogel combinado tras los ensayos experimentales*

Determinación del porcentaje de hinchamiento

La Figura 3 presenta el comportamiento del porcentaje de hinchamiento del hidrogel de NaPAA-Quitosano durante 120 horas de exposición a soluciones de IBP y β-lactámico, ambas con una concentración inicial de 400 ppm.

En ambos casos se observó un incremento considerable del porcentaje de hinchamiento durante las primeras 24 horas, alcanzando valores superiores al 6200 %. Posteriormente, el hidrogel presentó un comportamiento relativamente estable, con ligeras variaciones hasta completar el periodo de evaluación, lo que indica que la red polimérica alcanzó un estado cercano al equilibrio de absorción.

Asimismo, el hidrogel expuesto al β-lactámico mostró porcentajes de hinchamiento ligeramente superiores a los obtenidos con el IBP durante la mayor parte del ensayo. Este comportamiento puede atribuirse a diferencias en la interacción entre las moléculas de los fármacos y los grupos funcionales presentes en la matriz polimérica, las cuales influyen en la cantidad de solución retenida por el hidrogel. La elevada capacidad de hinchamiento observada evidencia el carácter hidrofílico del hidrogel de NaPAA-Quitosano. Esta propiedad favorece la absorción de agua y facilita la difusión de las moléculas hacia el interior de la red polimérica, incrementando el área de contacto disponible para el proceso de adsorción y, por lo tanto, su potencial aplicación en el tratamiento de aguas contaminadas con residuos farmacéuticos.

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

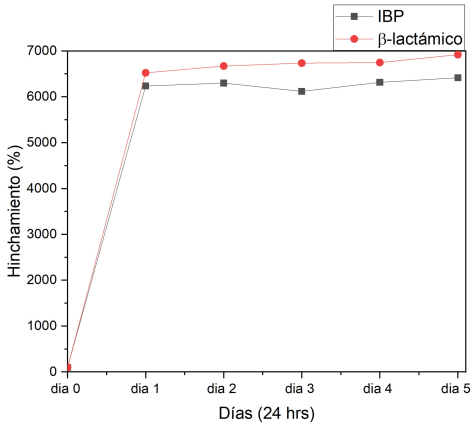


Figura 3. *Porcentaje de hinchamiento del hidrogel combinado en soluciones de trabajo (400 ppm) durante 120 horas.*

Ensayos de Adsorción

Las curvas de calibración obtenidas para IBP y β-lactámico mostraron una relación lineal entre la concentración y la absorbancia en el intervalo de 300 a 500 ppm (Figura 5 y 6). Los coeficientes de obtenidos (R^2=0.9635 para IBP y R^2=0.9963 para el β-lactámico) muestran un adecuado ajuste lineal, permitiendo la cuantificación confiable de ambos fármacos mediante espectroscopía UV-Visible.

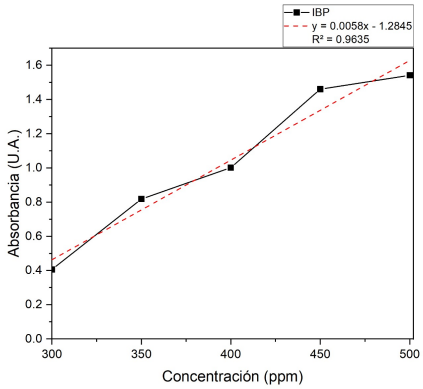


Figura 4. *Curva de calibración del inhibidor de la bomba de protones*

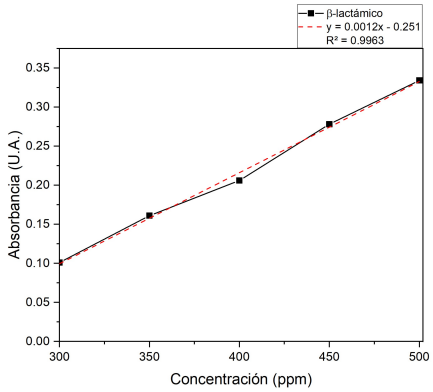


Figura 5. *Curva de calibración del b-lactamico*

La Figura 6 y 7 se muestra el comportamiento de la adsorción sobre el hidrogel combinado durante un periodo de 120 horas. En el caso del IBP, el hidrogel presentó un incremento rápido en la adsorción durante las primeras 24 horas, alcanzando aproximadamente un 68% de remoción. Posteriormente, permaneció prácticamente constante hasta el final del ensayo, con ligeras variaciones que pueden atribuirse al equilibrio alcanzado entre el hidrogel y la solución. Por otro lado, el fármaco β-lactámico presentó un comportamiento diferente. Durante el primer día se alcanzó una adsorción cercana al 45%, la cual aumentó gradualmente hasta un máximo aproximado del 50% al tercer día. Después de este punto se observó una ligera disminución, finalizando con un porcentaje cercano al 40%.

El hidrogel mostró una mayor capacidad de adsorción para el IBP que para el β-lactámico. Estas diferencias pueden estar relacionadas con las características químicas de cada fármaco, las cuales influyen en la forma en que interactúan con los grupos funcionales presentes en la matriz del hidrogel. Además, el rápido incremento observado durante las primeras 24 horas coincide con el comportamiento registrado en el ensayo de hinchamiento, donde el hidrogel alcanzó una elevada capacidad de retención de agua. Esto favorece el contacto entre las moléculas del fármaco y el material adsorbente, facilitando el proceso de adsorción.

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

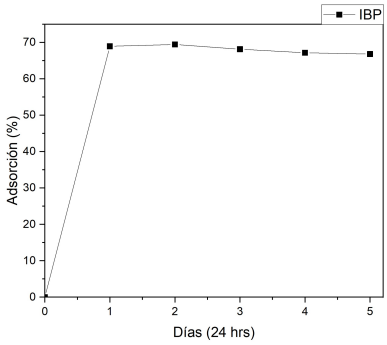


***Figura 6**. Curva de porcentaje de adsorción a 400 ppm de IBP*

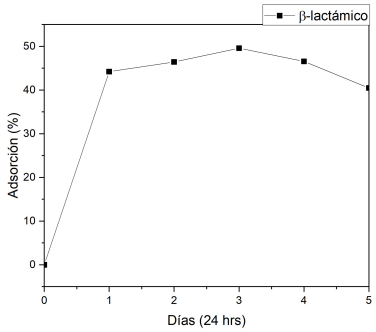


***Figura 7**. Curva de porcentaje de adsorción a 400 ppm de b-lactamico*

Espectroscopía UV-Vis

Para esclarecer los mecanismos fisicoquímicos que gobiernan la retención de los contaminantes emergentes sobre el hidrogel de NaPAA-Quitosano, los datos experimentales en equilibrio se ajustaron matemáticamente a los modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich. El análisis comparativo de los coeficientes de correlación línea (R^2) permitió identificar naturalezas de interacción marcadamente diferenciadas para cada principio activo.

En el caso del IBP, los datos experimentales de equilibrio exhibieron un ajuste óptimo al modelo de Freundlich (Figura 9), alcanzando un coeficiente de determinación R^2 =0.9834. Este comportamiento describe matemáticamente un proceso de adsorción que ocurre en superficies heterogéneas mediante la formación de multicapas moleculares. Desde una perspectiva fisicoquímica, el estrecho acoplamiento a este modelo es un indicador que muestra la fijación del fármaco sobre la matriz del hidrogel generada principalmente a través de un mecanismo de quimisorción. Esto implica la formación de enlaces químicos fuertes y estables entre los grupos funcionales del adsorbente y el contaminante, impidiendo la liberación posterior gradual del fármaco al medio acuoso bajo las condiciones dinámicas.

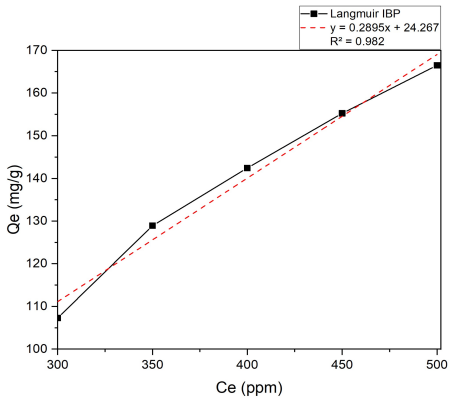


***Figura 8**. Gráfica de isoterma de Langmuir para IBP*

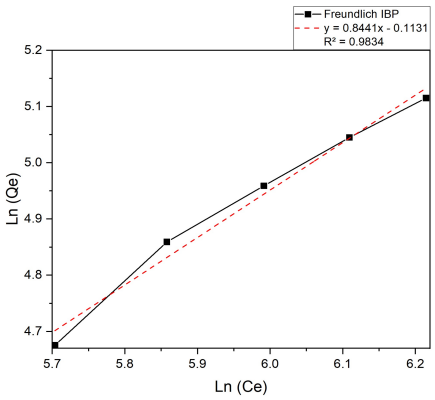


***Figura 9**. Gráfica de isoterma de Freundlich para IBP*

Por el contrario, el equilibrio hidrogel- β-lactámico mostró un comportamiento opuesto, acoplándose de manera preferente al modelo de Langmuir (Figura 10) con un coeficiente $R^2 = 0.9113$. Este modelo teórico asume que la adsorción se debe a una monocapa homogénea, donde hay un sitio activo y no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas. La determinación con la isoterma de Langmuir justifica la remoción observada en los ensayos cinéticos, donde el antibiótico alcanzó un máximo de retención del 50% al tercer día para posteriormente iniciar una fase de desorción. Este fenómeno confirma que el proceso está gobernado por una fisisorción de carácter reversible, mediada por fuerzas físicas de Van der Waals débiles.

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Cuando se satura la monocapa, el flujo continuo de la solución acuosa permite el desplazamiento de las moléculas del β-lactámico, provocando su liberación gradual hacia el efluente.

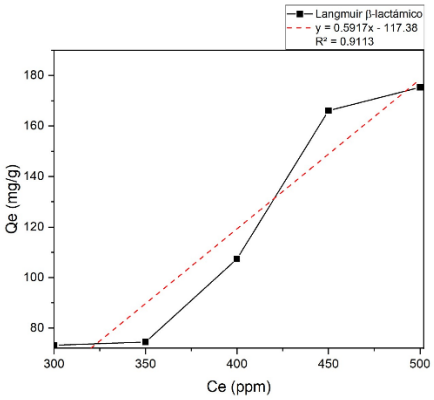


Figura 10. *Gráfica de isoterma de Langmuir para β-lactámico*

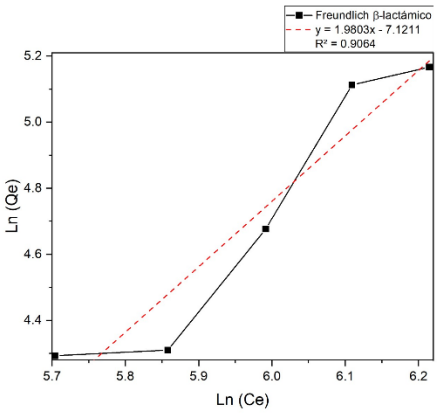


Figura 11. *Gráfica de isoterma de Freundlich para β-lactámico*

Columna de flujo ascendente

Para evaluar el desempeño operativo del hidrogel de NaPAA-Quitosano bajo condiciones dinámicas y de flujo continuo, se analizaron los comportamientos de adsorción porcentual en función del tiempo para ambos fármacos modelo durante un periodo de evaluación de 60 minutos (Figura 12 y Figura 13).

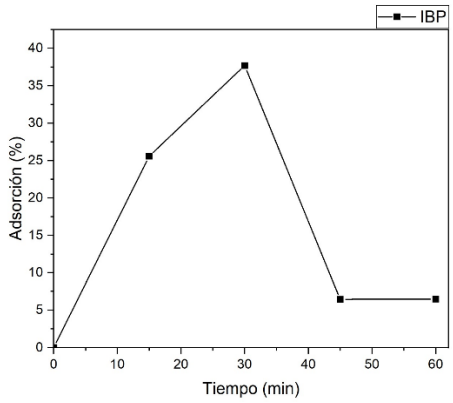


Figura 12. *Curva de adsorción en columna de flujo para IBP*

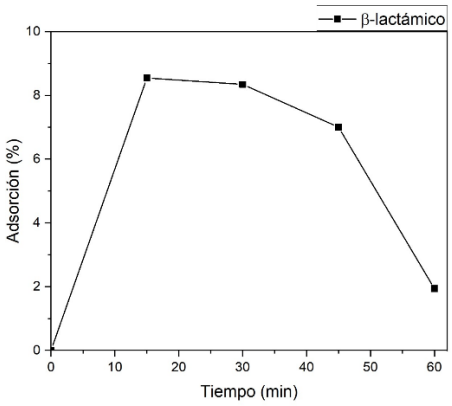


Figura 13. *Curva de adsorción en columna de flujo para β-lactámico*

En el sistema de remoción de IBP (Figura 12), se observa un incremento progresivo y acelerado en el porcentaje de adsorción durante los primeros 30 minutos, alcanzando un valor máximo de remoción de aproximadamente 37.6%. Este comportamiento inicial se puede deber a la elevada disponibilidad de sitios activos libres en la matriz del hidrogel al inicio del flujo continuo. Sin embargo, a partir del minuto 30 y hasta el minuto 45, la curva experimenta un descenso, estabilizándose en una remoción cercana al 6.5 % hacia el final del ensayo (60 min). Este comportamiento demuestra una saturación acelerada del hidrogel debido a la alta afinidad y velocidad de transferencia de masa del IBP hacia el polímero, inhibiendo la adsorción posterior una vez alcanzado el equilibrio químico.

Por otro lado, la curva de remoción de β-lactámico (Figura 13) demuestra un comportamiento cinético diferente y con una capacidad de remoción inferior. El porcentaje de adsorción alcanza su valor máximo en el minuto 15 con un 8.5% de remoción, manteniéndose hasta el minuto 30 (8.3 %). Posteriormente, se registra una disminución constante y gradual de la retención hasta decaer a un 2.0% de adsorción al cabo de los 60 minutos.

Estos resultados obtenidos en el sistema de flujo ascendente demuestran que el hidrogel de NaPAA-Quitosano posee una capacidad diferente pero efectiva para la remoción de ambos contaminantes emergentes. Mientras que la gráfica del IBP refleja una alta velocidad de transferencia de masa inicial que satura rápidamente el hidrogel debido a la formación de interacciones químicas estables, la curva de β-lactámico evidencía una retención menor y rápida disminución. Esta diferencia en el proceso de adsorción se justifica por la termodinámica del proceso; el IBP interactúa mediante mecanismos de quimisorción que fijan la molécula en la matriz polimérica, mientras que el β-lactámico se adsorbe por fenómenos de fisisorción reversibles, donde los enlaces físicos débiles permiten que el flujo continuo desplace al antibiótico, provocando su desorción gradual.

Caracterización por espectroscopía FTIR-ATR

Los espectros obtenidos mediante espectroscopía infrarroja permitieron identificar los principales grupos funcionales presentes en el hidrogel antes y después del proceso de adsorción, así como en los fármacos evaluados. La comparación de los espectros permitió identificar cambios asociados a la interacción entre el material adsorbente y las moléculas de los medicamentos.

La figura 14 corresponde al espectro del hidrogel combinado, el cual presentó una señal amplia alrededor de 3317 cm^{-1}, atribuida al estiramiento de los grupos hidroxilo (–OH), característica de materiales con elevada afinidad por el agua. Asimismo, se observó una señal en 1708 cm^{-1}, correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo (C=O), asociado a la estructura del poliacrilato presente en la matriz del hidrogel. Finalmente, la señal en 1543 cm^{-1} fue atribuida al estiramiento asimétrico del grupo éter (-COC-), confirmando la presencia de enlaces característicos de la red polimérica.

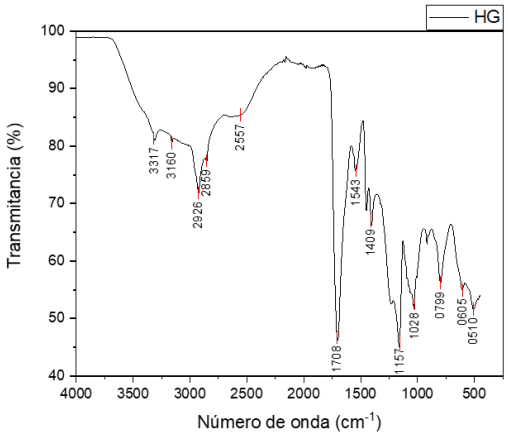


Figura 14. Espectro FT-IR/ATR del hidrogel combinado.

El espectro del medicamento de inhibidor de la bomba de protones (figura 15) mostró una señal en 1626 cm^{-1}, correspondiente a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C=C del anillo aromático. Además, se identificó una señal en 1024 cm^{-1}, atribuida al estiramiento asimétrico del grupo éter arílico, así como una señal en 987 cm^{-1}, asociada al estiramiento simétrico del grupo sulfóxido (S=O), uno de los grupos funcionales más representativos de este fármaco.

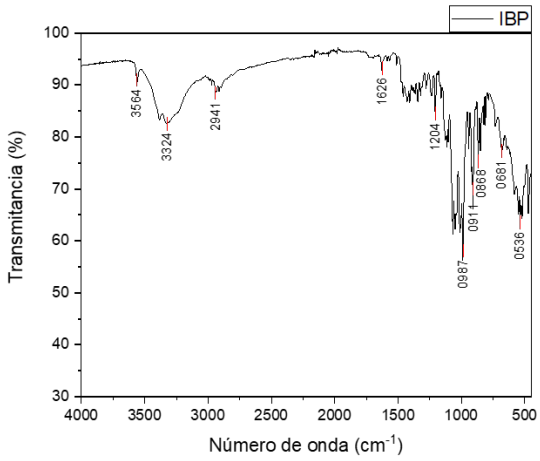


Figura 15. *Espectro FT-IR/ATR del IBP.*

Después del proceso de adsorción del IBP, el espectro del hidrogel, figura 16, presentó una señal en 3452 cm^{-1}, atribuida al estiramiento de los grupos –OH y –NH, lo que indica la presencia de estos grupos funcionales. Asimismo, se observó una señal en 1250 cm^{-1}, correspondiente al estiramiento asimétrico del grupo amina aromática (C–N), además de una señal en 1039 cm^{-1}, asociada al grupo sulfóxido (S=O) proveniente del IBP. La aparición de esta última señal en el espectro del hidrogel confirma la retención del fármaco sobre la superficie del material.

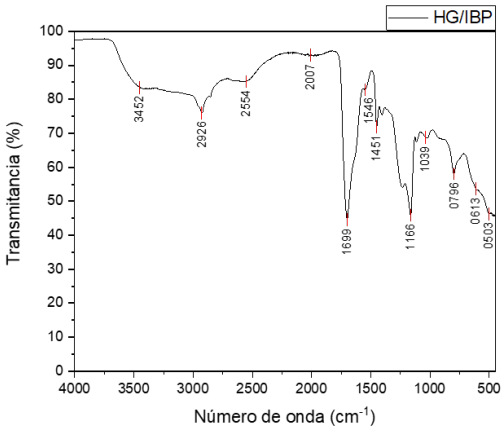


Figura 16. *Espectro FT-IR/ATR del hidrogel combinado después de la adsorción de IBP.*

Posteriormente se analizaron los espectros del antibiótico tipo β-lactámico, como se muestra en la figura 17, el cual presentó dos señales en 3533 y 3455 cm^{-1}, atribuidas al estiramiento de los grupos fenol (–OH) y amina primaria ($–NH_2$), respectivamente. Además, se identificó una señal en 1772 cm^{-1}, correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo (C=O), así como señales en 1666 y 3166 cm^{-1}, asociadas a los enlaces C=C y C–H del anillo aromático.

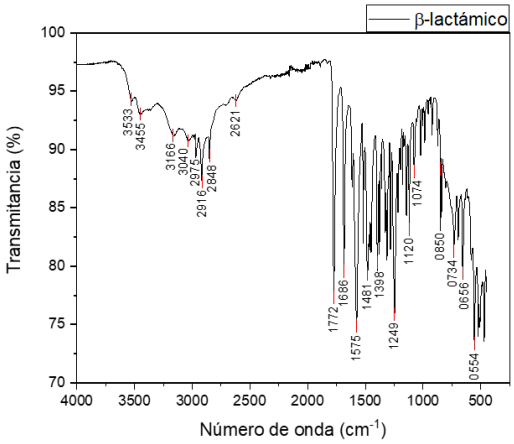


Figura 17. *Espectro FT-IR/ATR del antibiótico tipo β-lactámico.*

El espectro del hidrogel después de la adsorción de β-lactámico (figura 18) presentó una señal en 1707 cm^{-1}, correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo (C=O). Asimismo, se observaron señales en 1481 y 3310 cm^{-1}, asociadas a los enlaces del anillo aromático y a vibraciones relacionadas con grupos C–H, respectivamente. Estas modificaciones respecto al hidrogel original sugieren la presencia del β-lactámico en la matriz del material y respaldan el proceso de adsorción.

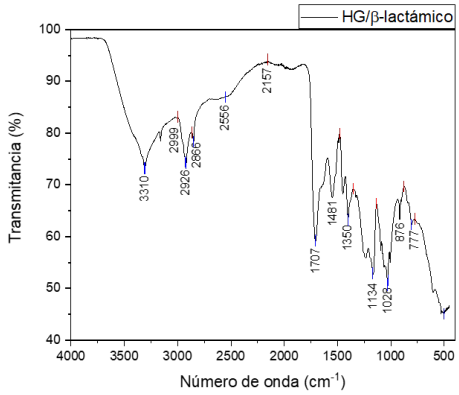


Figura 18. *Espectro FT-IR/ATR del hidrogel de NaPAA-Quitosano después de la adsorción de β-lactámico.*

Conclusiones

La síntesis del hidrogel de NaPAA-Quitosano a partir de la revalorización de residuos de la industria pesquera regional (cáscaras de camarón) fue exitosa, obteniéndose un material con alta estabilidad física y homogeneidad estructural idónea para sistemas continuos.

El ensayo de hinchamiento evidenció el notable comportamiento hidrofílico de la matriz polimérica tridimensional, logrando un porcentaje de hinchamiento superior al 6200% en 24 horas, propiedad que promueve la difusión efectiva de los contaminantes hacia los sitios activos internos.

Se comprobó una capacidad de remoción diferenciada dada por la estructura química de los fármacos. El IBP interactúa mediante quimisorción de multicapas homogéneas (Freundlich, R^2 = 0.9834), con el hidrogel, permitiendo una remoción estable en lote del 68-70%, con una capacidad máxima de adsorción de 177.1 mg/g y una afinidad fuerte de sus grupos funcionales detectados por FT-IR/ATR en las señales de 1626 y 987 cm^{-1} correspondientes a los grupos C=C del anillo benceno aromático y el grupo sulfóxido presentes en la molécula del IBP.

Para el caso del β-lactámico, el sistema de adsorción demostró un comportamiento de fisisorción en monocapa (Langmuir, R^2 = 0.9113), alcanzando una remoción máxima del 50% seguido de un proceso de desorción mediada por interacciones físicas reversibles. Alcanzando una capacidad máxima de adsorción de 119.3 mg/g, demostrando su presencia dentro del hidrogel caracterizada por el espectro FT-IR/ATR por las señales 1707 y 1481 y 3310 cm^{-1} correspondientes a los grupos C=O con una vibración por tensión simétrica y C=C/C-H del anillo aromático mediante vibraciones de tensión asimétricas.

En condiciones dinámicas de flujo continuo en la columna de flujo ascendente, el IBP superó la eficiencia del β-lactámico al alcanzar una remoción máxima del 37.6% frente a un limitado 8.5% del antibiótico. Esto demuestra alta afinidad por el IBP, mientras que el enlace físico débil del β-lactámico permite su lavado y desorción gradual debido al flujo constante del efluente.

Este sistema se establece como una alternativa biotecnológica altamente eficiente, de bajo costo operativo y fundamentada en principios de economía circular, ofreciendo una propuesta viable para su escalamiento técnico en la remoción de contaminantes emergentes en aguas residuales.

Bibliografía/Referencias

[1] Gibson, R., Durán-Álvarez, J. C., Estrada, K. L., Chávez, A., & Jiménez, B. (2010). Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in an agricultural soil irrigated with wastewater from Mexico City. *Environmental Pollution*, 158(10), 3231–3235. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.006

[2] Kraemer, S. A., Ramachandran, A., & Perron, G. G. (2019). Antibiotic pollution in the environment: From sources to antimicrobial resistance. *Environmental Pollution*, 252, 1271–1278. 10.3390/microorganisms7060180

[3] Khan, A. H., Khan, N. A., Ahmed, S., Dhingra, A., Singh, V., & Islam, S. (2020). Application of advanced oxidation processes for the removal of pharmaceuticals from wastewater: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(34), 42388–42406. 10.1016/j.jclepro.2020.122411

[4] Liu, C., et al. (2025). Chitosan-based materials for emerging contaminants removal. *Journal of Water Process Engineering*, 62, 105421. 10.1016/j.jwpe.2025.107327

[5] Patel, M., Kumar, R., & Jiang, J. (2023). Packed-bed column adsorption of pharmaceuticals from water using sustainable bio-sorbents: Modelling and scale-up views. *Separation and Purification Technology*, 305, 122480.

[6] Richardson, S. D., & Kimura, S. Y. (2020). Water analysis: Emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*, 92(1), 473–505. 10.1021/acs.analchem.9b05269

[7] 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, 1263–1274. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.134

[8] Shagdarova, B., Zhuikova, Y., & Il'ina, A. (2025). Adsorbent Materials Based on Modified Chitosan for Purification of Aqueous Media from Pharmaceutical Residues, Primarily Antibiotics. *Polymers*, 17(19), 2601. https://doi.org/10.3390/polym17192601

[9] Yaqubi, O., Tai, M. H., Mitra, D., Gerente, C., Neoh, K. G., Wang, C.-H., & Andres, Y. (2021). Adsorptive removal of tetracycline and amoxicillin from aqueous solution by leached carbon black waste and chitosan-carbon composite beads. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104988. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104988

[10] Wilkinson, J., Boxall, A. B., Kolpin, D. W., Fatta-Kassinos, D., & Galbán-Malagón, C. J. (2022). Pharmaceutical pollution of the world's rivers. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 119(8), e2113947119. https://doi.org/10.1073/pnas.2113947119