



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

REMOCIÓN DE  $17\beta$  - ESTRADIOL EN MEDIO ACUOSO CON UNA  
ZEOLITA MODIFICADA CON HDTMA

TESIS

PARA OBTENER GRADO DE INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

SANDRA MARÍA MALDONADO DOMÍNGUEZ

TUTOR

DR. JORGE JAVIER RAMÍREZ GARCÍA

Agosto 2016



## **Agradecimientos**

A Dios por darme la fortaleza necesaria para seguir construyendo mi camino.

A mi madre por ser una mujer fuerte, inteligente y perseverante, por darme la vida y por ser un ejemplo a seguir. gracias mamá.

A mi padre por ser el excelente ser humano que es y ser un soporte para mí, en mis momentos de vulnerabilidad.

A mi hermana por estar siempre a mi lado, centrarme, aconsejarme y escucharme cuando más lo he necesitado y ser mi confidente , mi compañera de aventuras y mi mejor amiga.

Gracias a los tres por creer en mí, incluso cuando yo dejo de hacerlo y sobre todo gracias por el amor incondicional que me brindan día con día, a pesar de que me encuentre lejos; ustedes son la piedra angular de mi vida.

A mi abuelita y a mi tía; por darme siempre su apoyo y brindarme su sabiduría; gracias por estar a mi lado.

A mi prima Sayra por ser mi ejemplo a seguir.

Gracias a mis amigos, que con los años se han vuelto parte de mi familia, gracias por su apoyo en todo momento.

# Índice de contenidos

|  |    |
|--|----|
| Índice de figuras .....                                | 5  |
| Índice de tablas .....                                 | 7  |
| Resumen .....  | 9  |
| Abstract.....  | 11 |
| 1. Introducción .....                                  | 13 |
| 2. Antecedentes .....                                  | 14 |
| 2.1. Clasificación de los fármacos.....                | 14 |
| 2.2. Entrada de los fármacos al ambiente .....         | 16 |
| 2.3. Estrógenos.....                                   | 17 |
| 2.4. Efectos del uso de estrógenos .....               | 18 |
| 2.5. Técnicas de remoción de fármacos .....            | 18 |
| 2.6. Propiedades y aplicaciones de zeolitas.....       | 21 |
| 2.6.1. Zeolitas naturales .....                        | 22 |
| 2.6.2. Clinoptilolita .....                            | 23 |
| 2.7. Cinéticas de adsorción.....                       | 23 |
| 2.7.1. Modelo de pseudo primer orden (Lagergren) ..... | 24 |
| 2.7.2. Modelo Noll y Hou de pseudo segundo orden ..... | 25 |
| 2.7.3. Modelo de Elovich .....                         | 26 |
| 2.8.1. Modelo de Freundlich .....                      | 27 |
| 2.8.2. Isoterma de Langmuir.....                       | 28 |
| 2.8.3. Isoterma de Langmuir-Freundlich .....           | 29 |
| 3. Hipótesis y Objetivos.....                          | 30 |
| 3.1. Hipótesis.....                                    | 30 |
| 3.2. Objetivo general .....                            | 30 |

|  |    |
|--|----|
| 3.3. Objetivos específicos .....   | 30 |
| 4. Metodología .....   | 31 |
| 5. Materiales y métodos.....   | 32 |
| 5.1. Obtención de la zeolita tipo clinoptilolita.....  | 32 |
| 5.2. Acondicionamiento de la zeolita con NaCl .....  | 32 |
| 5.3. Modificación con HDTMA.....   | 33 |
| 5.4. Caracterización de la zeolita .....   | 33 |
| 5.4.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Microanálisis Elemental por Dispersión de Rayos X (EDX). ..... | 33 |
| 5.4.2. Difracción de rayos X (DRX) .....   | 34 |
| 5.5. Caracterización del 17 $\beta$ -estradiol .....   | 34 |
| 5.5.6. Optimización y validación del método analítico .....  | 35 |
| 5.6. Cinéticas de adsorción.....   | 35 |
| 5.7. Isotermas de adsorción .....  | 36 |
| 6. Resultados y discusión .....  | 37 |
| 6.1. Caracterización de la zeolita.....  | 37 |
| 6.1.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....  | 37 |
| 6.1.2. Microanálisis elemental por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) .....                           | 42 |
| 6.2. Caracterización del 17 $\beta$ -estradiol .....   | 49 |
| 6.2.1. Espectrofotometría de infrarrojo: .....   | 49 |
| 6.2.2. Espectrofotometría ultravioleta visible. ....   | 51 |
| 6.3. Optimización y validación del método analítico .....  | 52 |
| 6.3.1. Desarrollo del método .....   | 52 |
| 6.3.2. Validación .....  | 53 |
| 6.4. Estudios de adsorción del 17 $\beta$ - estradiol .....  | 61 |
| 6.4.1. Cálculos .....  | 61 |

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 6.4.2. Cinéticas de adsorción.....  | 62 |
| 6.4.3. Isotermas de adsorción ..... | 68 |
| 7. Conclusiones .....               | 73 |
| 8. Recomendaciones .....            | 75 |
| Referencias.....                    | 76 |

## Índice de figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Destino de los productos farmacéuticos en el medio ambiente (Traducción de World Health Organization 2012). .....  | 16 |
| Figura 2. Tipos de adsorbentes. (Elaboración propia con información de ISBN 978-84-695-3985-9, 2010). .....  | 19 |
| Figura 3. Clasificación de los procesos de oxidación. (Elaboración propia con información de ISBN 978-84-695-3985-9, 2010). .....  | 20 |
| Figura 4. Mecanismos de adsorción propuestos por Weber y Smith (1987) (Fuente Dudamel, 2010). .....  | 24 |
| Figura 5. Metodología general (Elaboración propia) .....   | 31 |
| Figura 6. a) Mineral zeolítico natural imagen MEB 10 $\mu\text{m}$ y b) Mineral zeolítico natural imagen MEB 5 $\mu\text{m}$ . .....   | 38 |
| Figura 7. a) Mineral zeolítico acondicionado con NaCl imagen MEB 10 $\mu\text{m}$ y b) Mineral zeolítico acondicionado con NaCl imagen MEB 5 $\mu\text{m}$ . .....   | 39 |
| Figura 8. a) Mineral zeolítico modificado con HDTMA concentración 25 mmol/L imagen MEB 5 $\mu\text{m}$ y b) Mineral zeolítico modificado con HDTMA concentración 25 mmol/L imagen MEB 10 $\mu\text{m}$ . ..... | 40 |
| Figura 9. a) Mineral zeolítico modificado con HDTMA concentración 50 mmol/L imagen MEB 10 $\mu\text{m}$ y Mineral zeolítico modificado con HDTMA concentración 50 mmol/L imagen MEB 5 $\mu\text{m}$ . .....    | 41 |
| Figura 10. Análisis químico elemental del mineral zeolítico natural EDX. ....  | 43 |
| Figura 11. Espectro de energía del mineral zeolítico natural imagen EDX. ....  | 44 |
| Figura 12. Análisis químico elemental del mineral zeolítico acondicionado con NaCl EDX. ....   | 45 |
| Figura 13. Espectro de energía del mineral zeolítico acondicionado con NaCl EDX. ....  | 45 |
| Figura 14. Análisis químico elemental del mineral zeolítico modificado con HDTMA concentración 25 mmol EDX. ....   | 46 |
| Figura 15. Espectro de energía del mineral zeolítico modificado con HDTMA concentración 25 mmol EDX. ....  | 47 |
| Figura 16. Análisis químico elemental del mineral zeolítico modificado con HDTMA concentración 50 mmol EDX. ....   | 48 |
| Figura 17. Espectro de energía del mineral zeolítico modificado con HDTMA concentración 50 mmol EDX. ....  | 49 |
| Figura 18. Espectro de infrarrojo del 17 $\beta$ - estradiol. ....   | 50 |
| Figura 19. Espectro de ultravioleta visible del 17 $\beta$ - estradiol. ....   | 51 |
| Figura 20. Cromatograma del tiempo de retención del 17 $\beta$ - estradiol obtenido mediante el uso de CLAR. ....  | 52 |
| Figura 21. Validación del método cromatográfico de 17 $\beta$ - estradiol mediante el uso de CLAR (Elaboración propia con información de Davila, 2015) .....   | 54 |
| Figura 22. Curva de calibración para la linealidad del sistema para 17 $\beta$ - estradiol (Elaboración propia).....   | 57 |
| Figura 23. Curva de calibración de la linealidad del método para 17 $\beta$ - estradiol (Elaboración propia).....  | 59 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 24. Efecto de remoción para 17 $\beta$ - estradiol en zeolita modificada con HDTMA a concentraciones de 25 y 50 mmol/L (Elaboración propia) .....        | 64 |
| Figura 25. Efecto de remoción para 17 $\beta$ - estradiol en zeolita modificada con HDTMA a concentraciones de 25 y 50 mmol/L .....                             | 65 |
| Figura 26. Efecto de la concentración para 17 $\beta$ - estradiol en zeolita modificada con HDTMA a concentraciones de 25 y 50 mmol/L (Elaboración propia)..... | 70 |

## Índice de tablas

|   |    |
|---|----|
| Tabla 1: Clasificación de los fármacos de acuerdo al ATC (Elaboración propia con información de Saladrigas, 2004). .....                      | 15 |
| Tabla 2: Clasificación de los fármacos de acuerdo al ATC (Elaboración propia con información de Chen, 2012). .....                            | 15 |
| Tabla 3: Características de las zeolitas (Elaboración propia) .....   | 21 |
| Tabla 4: Composición determinada por EDX de material zeolítico natural .....  | 43 |
| Tabla 5: Composición determinada por EDX de material zeolítico acondicionado con NaCl EDX ....  | 44 |
| Tabla 6: Composición determinada por EDX de material zeolítico modificado con HDTMA<br>concentración 25 mmol EDX. ....                        | 46 |
| Tabla 7: Composición determinada por EDX de material zeolítico modificado con HDTMA<br>concentración 50 mmol .....                            | 47 |
| Tabla 8: Principales grupos funcionales del 17 $\beta$ - estradiol (Elaboración propia).....  | 50 |
| Tabla 9: Condiciones cromatografías del 17 $\beta$ - estradiol (Elaboración propia) .....   | 53 |
| Tabla 10: Resultados del límite de detección y cuantificación del 17 $\beta$ - estradiol mediante el uso<br>de CLAR (Elaboración propia)..... | 55 |
| Tabla 11: Resultados de la precisión del 17 $\beta$ - estradiol mediante el uso de CLAR (Elaboración<br>propia).....                          | 55 |
| Tabla 12: Resultados de la precisión del 17 $\beta$ - estradiol mediante el uso de CLAR (Elaboración<br>propia).....                          | 56 |
| Tabla 13: Resultados de la adecuabilidad del sistema para 17 $\beta$ - estradiol mediante el uso de<br>CLAR (Elaboración propia).....         | 56 |
| Tabla 14: Resultados de la adecuabilidad del sistema para 17 $\beta$ - estradiol mediante el uso de<br>CLAR (Elaboración propia).....         | 56 |
| Tabla 15: Resultados de la linealidad del sistema para 17 $\beta$ - estradiol mediante el uso de CLAR<br>(Elaboración propia).....            | 57 |
| Tabla 16: Resultados de exactitud y repetibilidad para 17 $\beta$ - estradiol mediante el uso de CLAR<br>(Elaboración propia).....            | 58 |
| Tabla 17: Resultados de exactitud y repetibilidad para 17 $\beta$ - estradiol mediante el uso de CLAR<br>(Elaboración propia).....            | 58 |
| Tabla 18: Resultados de la linealidad del método para 17 $\beta$ - estradiol mediante el uso de CLAR<br>(Elaboración propia).....             | 59 |
| Tabla 19: Resultados de la linealidad del método para 17 $\beta$ - estradiol mediante el uso de CLAR<br>(Elaboración propia).....             | 60 |
| Tabla 20: Resultados de la precisión del método para 17 $\beta$ - estradiol mediante el uso de CLAR<br>(Elaboración propia).....              | 60 |
| Tabla 21: Resultados de la linealidad la precisión del método del 17 $\beta$ -estradiol mediante el uso de<br>CLAR (Elaboración propia).....  | 61 |
| Tabla 22: Resultados de la cinética de adsorción para 17 $\beta$ - estradiol con la zeolita modificada<br>(Elaboración propia).....           | 66 |



|  |    |
|--|----|
| Tabla 23: Resultados de los parámetros cinéticos de adsorción para 17 $\beta$ - estradiol (Elaboracion Propia).....  | 67 |
| Tabla 24: Resultados de la isoterma de adsorción para 17 $\beta$ - estradiol para zeolita modificada con HDTMA a concentración de 25 mmol/L (Elaboración propia) ..... | 70 |
| Tabla 25: Resultados de la isoterma de adsorción para 17 $\beta$ - estradiol para zeolita modificada con HDTMA a concentración de 50 mmol/L (Elaboración propia).....  | 71 |
| Tabla 26: Resultados de los parámetros cinéticos de adsorción para 17 $\beta$ - estradiol (Elaboración propia).....  | 72 |

## Resumen

El 17  $\beta$  - estradiol es una hormona sexual femenina del grupo de los esteroides; que se produce en los ovarios, que es responsable del desarrollo de los caracteres secundarios femeninos. Debido a que esta hormona se considera un contaminante emergente, es importante removerla del medio ambiente. El objetivo fue determinar la cinética e isoterma de absorción del 17 $\beta$ -estradiol mediante la modificación de un método de validación cromatográfico adaptando las condiciones para lograr los parámetros adecuados, de remoción de estradiol en aguas residuales mediante el uso de zeolitas modificadas con hexadeciltrimetilamonio (*HDTMA*) en un medio acuoso.

A la zeolita se le realizó un acondicionamiento con cloruro de sodio y posteriormente la modificación con solución de *HDTMA* a concentraciones de 25 y 50 ( $mmol L^{-1}$ ).

Para llevar a cabo la validación del método de cuantificación se utilizó la *cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR)* para lo cual se utilizó una columna X-terra con una longitud de onda de 280 nm, flujo de 1  $mL min^{-1}$ , volumen de inyección de 10  $\mu L$ , una fase móvil al 70% de acetonitrilo y 30% de agua acidificada al 0.1% con ácido fórmico; y un tiempo de corrida de 7 minutos.

Además se demostró que los resultados experimentales de la cinética se ajustaron al modelo de pseudo primer orden (Lagergren) por lo que se presenta un proceso de fisiorción; obteniéndose un valor residual de 0.011 para zeolita modificada con *HDTMA* a concentraciones de 25  $mmol$  y coeficientes para la cantidad de adsorbato en el equilibrio ( $q_e$ ) 0.813 ( $mg g^{-1}$ ) y una constante de velocidad de Lagergren ( $k_1$ ) 4.008 ( $m^{-1}$ ). A su vez para la zeolita modificada con *HDTMA* a concentraciones de 50  $mmol$  se obtuvo un residual de 0.267 con coeficientes para la cantidad de adsorbato en el equilibrio ( $q_e$ ) 0.830 ( $mg g^{-1}$ ) y una constante de velocidad de Lagergren ( $k_1$ ) 3.877 ( $m^{-1}$ ) a condiciones de 25 °C y 100 revoluciones por minuto.

En las isotermas los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir, obteniéndose para zeolita modificada con *HDTMA* a concentraciones de 25  $mmol$  coeficientes para la cantidad máxima de adsorbato para la formación de la monocapa en la superficie ( $q_m$ ) 1.835 ( $mg g^{-1}$ ) y una constante de Langmuir relacionada con la afinidad de los sitios de enlace y la energía de adsorción ( $k_L$ ) 0.250 ( $m^{-1}$ ) y un valor del residual de 0.003 y por otra parte para la zeolita modificada con

*HDTMA* a concentraciones de 50 *mmol* se obtuvo un residual de 0.003 y una cantidad máxima de adsorbato para la formación de la monocapa en la superficie ( $q_m$ ) 1.639 ( $mg\ g^{-1}$ ) y una constante de Langmuir relacionada con la afinidad de los sitios de enlace y la energía de adsorción ( $k_L$ ) 0.474 ( $m^{-1}$ ); el experimento fue realizado a condiciones de 25 °C y 100 revoluciones por minuto. Es evidente que la modificación en la zeolita produce un efecto significativo en la adsorción del fármaco en medios acuosos; por lo que su uso es altamente recomendable.

**Palabras clave:** 17  $\beta$  - estradiol, hormonas, zeolita, HDTMA, CLAR, adsorción, Modelo de Lagergren, Modelo de Langmuir, cinética de adsorción, isoterma de adsorción.

## Abstract

The 17  $\beta$  - estradiol is a feminine sexual hormone which is part of the steroid group; which is produced in the ovaries. This hormone is responsible for developing secondary feminine characters. Considering that this hormone is highly-regarded as a emerging contaminant, it is important to remove it from the environment. The purpose of this work was determine the kinetics and the isotherm of adsorption for 17  $\beta$  - estradiol by the modification of a chromatographic validation arranging conditions to achieve suitable parameters of removal this hormone from wastewater, by means of employment of modified zeolites with *HDTMA* (*hexadecyltrimethylammonium*) in an aqueous medium.

To conduct the modification process, at first a preparation of the zeolite was carried out with sodium chloride and afterwards the modification with HDTMA to concentrations of 25 y 50 ( $mmol L^{-1}$ ) was made.

To develop the chromatographic validation, we used the *HPLC* (*high performance liquids chromatography*) method with a X-terra column with a wavelength of 280 nm, flow  $1 ml min^{-1}$ , injection volume of 10  $\mu L$ , mobile phase acetonitrile 70% and acidified water to 0.1% with formic acid 30% and a retention time of 7 minutes.

On the other hand, the results demonstrate that the kinetics was able to fit with the model of pseudo first order (Lagergren) therefore a physisorption process is present, a residual value of 0.011 to modified zeolite with *HDTMA* to concentrations of 25  $mmol$  and coefficients of the of quantity of adsorbant in the equilibrium ( $q_e$ )  $0.813(mg g^{-1})$  and Lagergren's speed constant ( $k_1$ )  $4.008(m^{-1})$  were obtained. Meanwhile, from modified zeolite with *HDTMA* to concentrations of 50  $mmol$  a residual value of 0.267 with coefficients of the of quantity of adsorbant in the equilibrium )  $0.831(mg g^{-1})$  and Lagergren's speed constant ( $k_1$ )  $3.877(m^{-1})$  were obtained. The conditions were at a constant temperature of 25 °C and 100 revolutions per minute.

Having said that, the isotherm's results were fitted to the Langmuir model to modified zeolite with *HDTMA* of concentrations of 25  $mmol$  coefficients of maximum quantity of adsorbant for the formation of a mono-layer on the surface ( $q_m$ )  $1.835(mg g^{-1})$ , a Langmuir's constant related to affinity if bound sites and adsorption energy ( $k_L$ )  $0.250(m^{-1})$  and a residual value of 0.003. What's

more, for modified zeolite concentrations of 50 *mmol* a residual value of 0.003 and coefficients of maximum quantity of adsorbant for the formation of a mono-layer on the surface ( $q_m$ ) 1.639 ( $mg\ g^{-1}$ ), a Langmuir's constant related to affinity of bound sites and adsorption energy ( $k_L$ ) 0.474 ( $m^{-1}$ ) were obtained. The experiment was performed in conditions at a temperature of 25 °C and 100 revolutions per minute. It's evident that the modification in zeolite produces a significant effect on the adsorption of the pharmaceutical in an aqueous medium; so using it is highly recommendable.

**Words key:** 17  $\beta$  - estradiol, hormones, zeolite, HDTMA, HPLC, adsorption, Lagergren model, Langmuir model, Adsorption kinetics, Adsorption isotherm.

## 1. Introducción

Actualmente la aparición de contaminantes emergentes representa un problema muy importante para los seres vivos; tanto en el agua potable como en el suelo. Existen diversos productos, un ejemplo claro son las hormonas, como el  $17\beta$ -estradiol uno de los contaminantes emergentes más importantes debido a su toxicidad, ya que se han reportado estudios en los que se destaca un efecto de feminización en peces, por ello se pretende reducir las concentraciones de este tipo de desechos mediante el uso de técnicas de remoción de contaminantes emergentes las cuales pueden llegar a ser alternativas amigables y económicas.

Actualmente existen diversos métodos de remoción, utilizados en estudios recientes por ejemplo las técnicas fisicoquímicas, como la adsorción; es evidente que materiales de origen natural como la zeolita son óptimos para reducir el impacto ambiental, esto se debe a que se requiere de un consumo mínimo de energía, disponibilidad y que no genera subproductos, además de actuar como adsorbentes, las zeolitas son utilizadas como un medio para la filtración del agua, mostrando un rendimiento mejor que los filtros de carbón activado.

En estudios realizados por **Apreutesei (2008)** y **Stapleton (2013)** reportaron que al modificar la zeolita con *HDTMA (bromuro de hexadecil-trimetilamonio)* se aumenta la capacidad de adsorción de algunos contaminantes.

Por lo que en capítulos siguientes se hablara acerca de los antecedentes, hipótesis, objetivos, metodología utilizada, materiales y métodos, resultados, conclusiones y algunas recomendaciones.

## 2. Antecedentes

La remoción de los contaminantes emergentes naturales o sintéticos se ha vuelto muy importante en los últimos años, debido a que entran al ambiente y provocan problemas ecológicos y en la salud humana, por lo que se pretende encontrar métodos de remoción que ayuden a contrarrestar algunos de estos efectos.

### 2.1. Clasificación de los fármacos

Un fármaco se define como un compuesto químico puro, natural o sintético por su actividad biológica, es aprovechado por el cuerpo con efectos terapéuticos a partir de su principio activo.

Los fármacos a grandes rasgos pueden clasificarse de acuerdo a su estructura química y por su acción farmacológica **(Korolkovas, 1983)**.

Pero actualmente se utiliza el Sistema de Clasificación Anatómica, Terapéutica y Química ATC (*The Anatomical, Therapeutic, Chemical Classification System*) que surge en 1969 en Oslo con la necesidad de establecer un sistema internacional, donde se formularon métodos de aplicación para investigar la utilización de fármacos; posteriormente es utilizado en 1976 por el Nordic Council on Medicine, en los países nórdicos, en 1981 se aceptó globalmente y es implementada por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y continua en uso; manteniendo su fundamento el cual se basa en las principales acciones terapéuticas dependiendo del principio activo del fármaco, cuya estructura se divide en cinco niveles **(Saladrigas, 2004)**.

**Tabla 1: Clasificación de los fármacos de acuerdo al ATC (Elaboración propia con información de Saladrigas, 2004).**

| Nivel                    | Función   |
|--------------------------|---|
| Primer nivel (anatómico) | Órgano o sistema sobre el que actúa el fármaco (existen 14 grupos farmacológicos en total). |
| Segundo nivel            | Subgrupo terapéutico  |
| Tercer nivel             | Subgrupo terapéutico o farmacológico  |
| Cuarto nivel             | Subgrupo terapéutico, farmacológico o químico   |
| Quinto nivel             | Nombre del principio activo (monofármaco) o de la asociación medicamentos                   |

**Tabla 2: Clasificación de los fármacos de acuerdo al ATC (Elaboración propia con información de Chen, 2012).**

| Clasificación de primer nivel |  |
|-------------------------------|--|
| A                             | Tracto alimentario y metabolismo   |
| B                             | Sangre y órganos formadores de la sangre                                     |
| C                             | Sistema cardiovascular   |
| D                             | Dermatológico  |
| G                             | Sistema genitourinario   |
| H                             | Preparaciones sistémicas hormonales excluyendo hormonas sexuales e insulinas |
| J                             | Antimicrobianos de uso sistémico   |
| L                             | Agentes antineoplásicos e inmunomoduladores                                  |
| M                             | Sistema músculo esquelético  |
| N                             | Sistema nervioso   |
| P                             | Antiparasitarios   |
| R                             | Sistema respiratorio   |
| S                             | Órganos de los sentidos  |
| V                             | Varios   |



## 2.2. Entrada de los fármacos al ambiente

Al hablar de contaminantes emergentes es muy importante hablar de los fármacos, debido a que al año se consumen grandes cantidades. Los fármacos ya sean naturales o sintéticos pueden encontrarse en prescripciones médicas, en los medicamentos terapéuticos o incluso en medicina veterinaria; pueden contener principios activos que pueden traer grandes beneficios a la sociedad. Por la misma situación los contaminantes tienen diversas rutas para integrarse al medio ambiente, donde la más importante de todas es la excreción, por este medio llegan a las aguas residuales mismas que al ser tratadas posteriormente, no eliminan completamente las sustancias tóxicas, descargándose en el ecosistema llegando tanto a las aguas subterráneas como a las superficiales, en ambas pueden afectar directamente al ser humano mediante consumo de agua potable y a las especies que habitan el ecosistema, dañando sus órganos, tejidos o incluso modificando su genética. Por lo que estos productos farmacéuticos en el medio ambiente en especial en medio acuoso representan un gran problema (Quesada, 2009; Henríquez, 2012; Gil *et al.*, 2012; Barcelo).

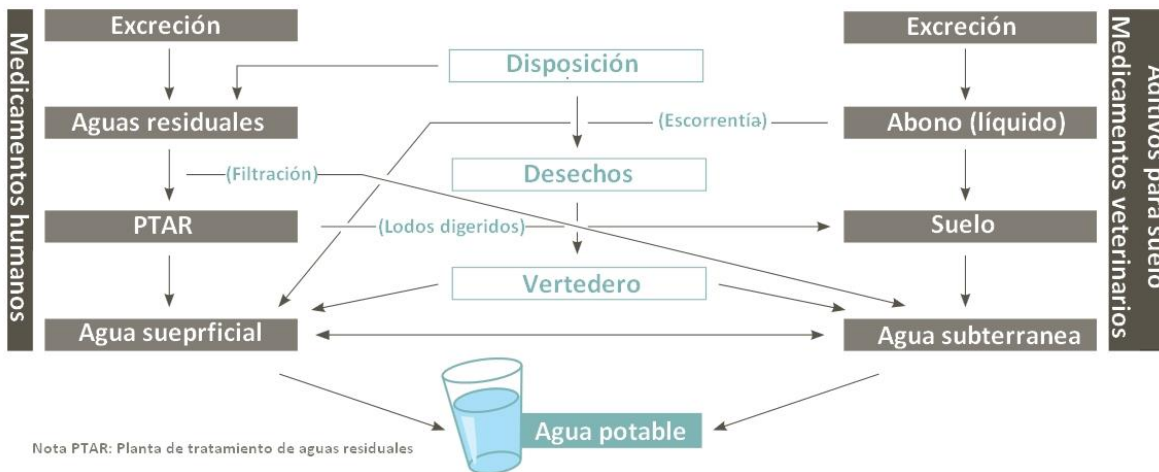


Figura 1. Destino de los productos farmacéuticos en el medio ambiente (Traducción de World Health Organization 2012).

### 2.3. Estrógenos

Los estrógenos son hormonas sexuales femeninas las cuales pueden ser naturales o sintéticas. Algunos de los estrógenos naturales más importantes se derivan de una estructura básica de 18 átomos de carbono con un anillo aromático en función de un alcohol o cetona. Dentro de los cuales podemos encontrar el 17  $\beta$  - estradiol que es el estrógeno natural más potente y el mayor producto de secreción del ovario **(Lorenzo,2008)**.

Los estrógenos tiene diversos usos clínicos, el más importante es suministrado a pacientes con deficiencia de estas hormonas, tratamientos hormonales en la posmenopausia, debido a la aceleración de la pérdida ósea, en pacientes que presentan dismenorrea, amenorrea y como anticonceptivos **(Brunton, 2007)**.

Los estrógenos pueden producir diversos efectos entre los cuales se encuentran:

- Efecto feminizante: Se requieren estrógenos para la maduración sexual femenina y crecimiento de la mujer; así como las características sexuales secundarias y de las modificaciones que caracterizan el ciclo menstrual.
- Efecto metabólico y cardiovascular: Mantenimiento de la estructura y función normales de la piel y los vasos sanguíneos en las mujeres.
- Efecto en el sistema nervioso central (SNC): Pueden producir modificaciones de la actividad funcional.
- Efectos sobre la coagulación sanguínea: Aumentan la coagulabilidad sanguínea.
- Efectos endometriales: Crecimiento sobre el músculo uterino importante en el desarrollo del revestimiento endometrial **(Katzung, 2010)**.

## 2.4. Efectos del uso de estrógenos

Como se mencionó con anterioridad los estrógenos tiene varias ventajas, pero su uso también implica factores de riesgo, debido a su toxicidad por las dosis y la vía de administración durante los tratamientos; lo que implica algunos efectos adversos; como pueden ser cáncer, enfermedad tromboembólica, mayor riesgo de enfermedades cardiovasculares, alteraciones de la consciencia, cambios en el metabolismo de carbohidratos y lípidos, hipertensión, calculopatía vesicular, migrañas, cambios de ánimo, náuseas, hipersensibilidad mamaria, entre otros.

Considerando el cáncer como uno de los efectos adversos más peligrosos, ya que inducen la aparición de tumores en las mamas, el útero, testículos, huesos y riñones (**Lorenzo, 2008; Brunton, 2007; Katzung, 2010**).

## 2.5. Técnicas de remoción de fármacos

Al referirnos a las técnicas de remoción de fármacos podemos decir que las aguas residuales llegan a las plantas donde son tratadas empleando métodos convencionales, con los cuales no se logran eliminar satisfactoriamente ciertos compuestos; por lo que es importante contar con tratamientos terciarios, que se enfocan más en la eliminación de contaminantes emergentes (**Gil, 2012**).

- Tratamientos fisicoquímicos: Se encuentran los tratamientos tradicionales tales como coagulación, cloración y floculación; los cuales no son capaces de remover compuestos endocrinos y productos farmacéuticos.

Algunos de ellos son procesos de oxidación (ozono y peróxido de hidrógeno), en los que se generan iones hidroxilo en cantidades que son capaces de interactuar con los compuestos orgánicos.

También la ultrafiltración, donde se utilizan membranas, pero la retención de algunos contaminantes emergentes es limitada y se deben combinar con coagulación y absorción.

Otra técnica de remoción importante es la adsorción, debido a que no se requieren condiciones extremas como presión y temperatura para llevarse a cabo, además de que no genera subproductos indeseables, los adsorbentes a utilizar son fácilmente regenerables, con gran capacidad de adsorción, porosidad y un costo bajo.

Dentro de los diversos tipos de adsorbentes se encuentran:

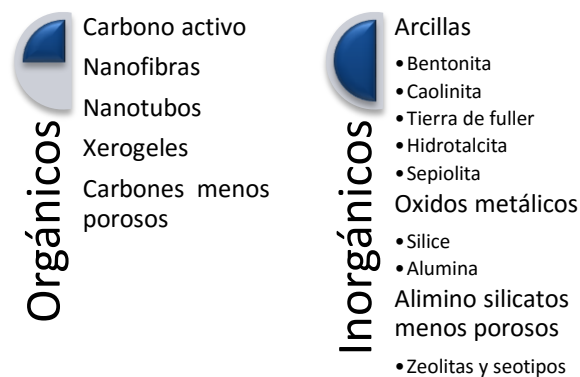


Figura 2. Tipos de adsorbentes. (Elaboración propia con información de ISBN 978-84-695-3985-9, 2010).

- Tratamientos biológicos: dentro de ellos se encuentran los lodos activos o filtros biológicos que se encargan de convertir los compuestos orgánicos en biomasa que posteriormente es separada de su fase acuosa mediante sedimentación; otra de estas técnicas es por humedales, que promueven la eliminación de fármacos a través de varios mecanismos incluyendo fotólisis, adsorción de plantas, degradación microbiana y la adsorción del suelo. Sin embargo, de esta última existen muy pocos estudios.
- Tratamientos avanzados: en los últimos años se han estudiado tecnologías como la ósmosis inversa, nanofiltración y oxidaciones avanzadas que son poco favorables por su alto consumo energético; en el caso de la oxidación avanzada hay generación de especies transitorias altamente reactivas (Miceli *et al.*, 2014, Gil *et al.*, 2012).

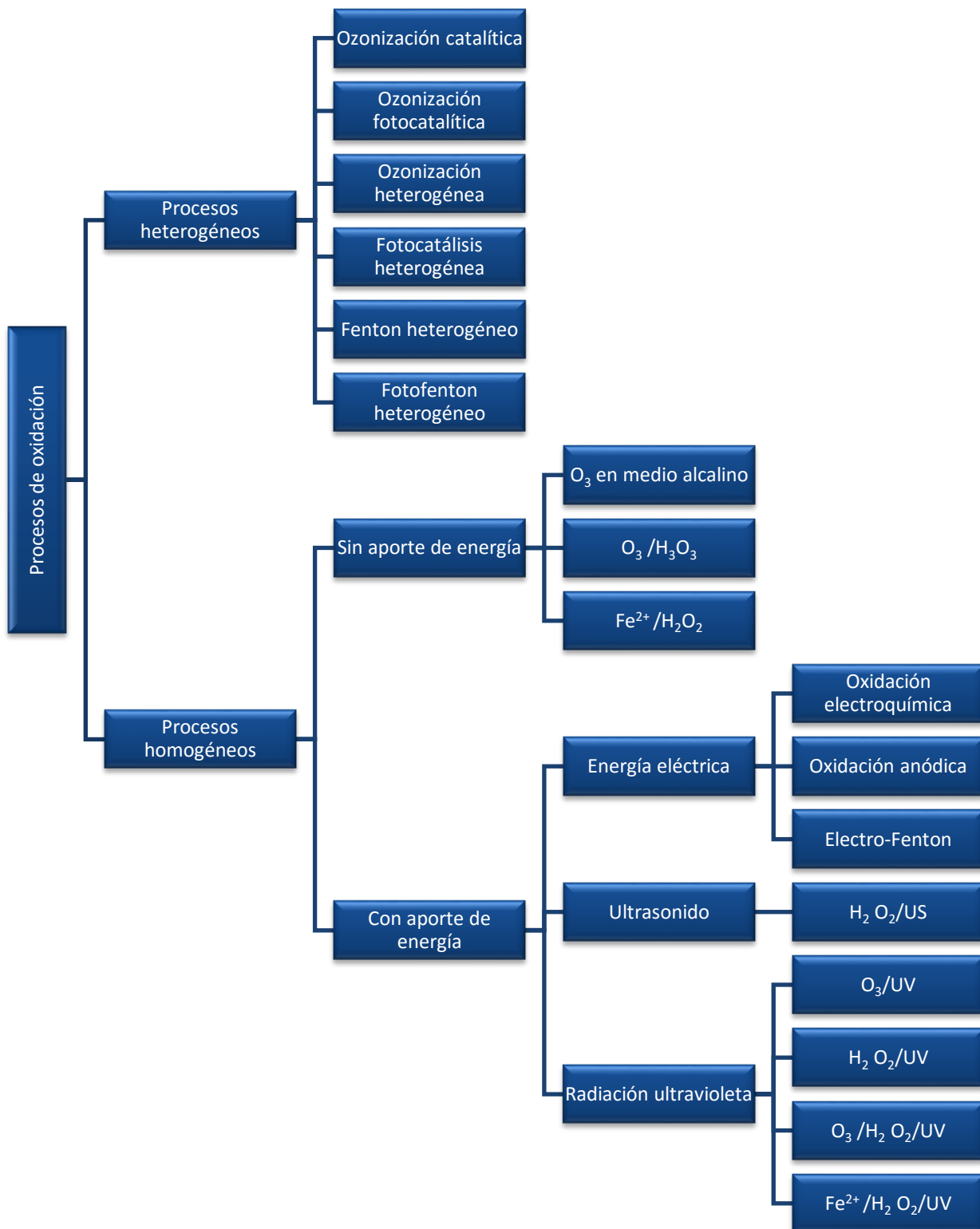


Figura 3. Clasificación de los procesos de oxidación. (Elaboración propia con información de ISBN 978-84-695-3985-9, 2010).

## 2.6. Propiedades y aplicaciones de zeolitas

Las zeolitas son rocas compuestas de silicio, aluminio y oxígeno (aluminosilicatos hidratados); son estructuras tridimensionales cristalinas con canales regulares abiertos por toda la red ya sean naturales o sintéticas. Son un material muy poroso e hidrofílico (tiene afinidad por el agua), pero también tiene la capacidad de actuar como moléculas orgánicas. Los poros de las zeolitas tienen un tamaño de poro uniforme; además de que es fácil de hidratar y deshidratar. La neutralidad eléctrica al sustituir Al (aluminio) por Si (silicio), también puede lograrse convirtiendo un  $O^-$  en un grupo OH terminal. Además de lo anterior es un material que se halla en diversas regiones del mundo y es bastante económico (EPA-456/F-99-003, 1999).

Tabla 3: Características de las zeolitas (Elaboración propia).

| Características de la zeolita        |
|--------------------------------------|
| Intercambio selectivo de iones       |
| Adsorbe moléculas en su área interna |
| Catalizador ácido sólido             |
| Tamiz molecular                      |
| Metaestables                         |

Al hablar de zeolitas podemos mencionar que tiene cuatro usos principales:

- Zeolitas como intercambiadores de iones: La zeolita se somete a un proceso basado en el principio de Le Chartelie, en el que se hace pasar agua dura (con iones magnesio y calcio) a través de una columna que contiene pastillas de zeolita con iones sodio, donde los iones del grupo dos desplazan a los iones sodio. Una vez completado el intercambio en los sitios catiónicos, el paso de la solución saturada de sal a través de la columna desplaza los iones de los metales alcalinotérreos.

- Zeolitas como agentes de adsorción: Los poros de las zeolitas tiene el tamaño justo para contener enlaces covalentes, por lo que se utilizan para secar líquidos orgánicos. La molécula de agua es lo suficientemente pequeña para adecuarse en la cavidad de la zeolita por lo que permanece en ella y el líquido orgánico se seca; pero al estar húmeda se puede calentar y se expulsa el agua lo que permite reutilizarla. Mediante la selección de la zeolita con el tamaño del poro determinado es posible lograr un proceso para extracción de ciertas moléculas. Estas zeolitas se conocen como tamices moleculares.
- Zeolitas para la eliminación de gases: Las zeolitas son muy selectivas al adsorber gases.
- Zeolitas como catalizadores: Los catalizadores de zeolita en el petróleo son capaces de convertir las moléculas de cadena lineal en isómeros de cadena ramificada. Las cavidades de la estructura de la zeolita actúan como una plantilla molecular y reorganizan la estructura molecular para ajustarla a la cavidad (**Rayner, 2000; Housecroft, 2006**).

### 2.6.1. Zeolitas naturales

Las zeolitas naturales son rocas volcánicas que se formaron cuando la ceniza volcánica se depositó en los lagos alcalinos; la interacción de la ceniza con sales del agua produjo la alteración de la ceniza llegando a producir distintos tipos, pero todas de estructuras parecidas y presentan propiedades físicas y químicas iguales; aunque hay diferencias entre cada zeolita; todas contienen metales alcalinos y alcalinotérreos y han sido utilizadas por años como piedras de construcción; por el momento solo han sido identificadas 40 zeolitas naturales las cuales se distinguen por sus diferencias en la composición química y el tamaño de las estructuras cristalinas formado por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ . Siendo la clinoptilolita la más común de ellas.

Por lo general las zeolitas naturales son utilizadas como un nuevo medio para la filtración del agua siendo su rendimiento mejor que los filtros de carbón (**Virta, 2009; Aplicaciones de las Zeolitas; Zeolitas; Leavens; Zeocat Soluciones Ecológicas S.L.U.**)

### 2.6.2 Clinoptilolita

La clinoptilolita es aluminosilicato natural que sobresale debido a su abundancia, bajo costo y disponibilidad, estructurada con cristales tetraédricos apilados regularmente en pares dobles o cuádruples. Este tipo de zeolita tiene una rica red de micro poros y micro canales rellenos de cationes semintercambiables de calcio, sodio, magnesio y potasio que pueden ser sustituidos fácilmente con radicales de nitrógeno y oxígeno. Este tipo de zeolitas pertenecen a la familia de la heulandita con una relación Si/Al >4, en la cual predominan Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>.

La zeolita tipo clinoptilolita tiene diversas aplicaciones como pueden ser la extracción de plomo y otros metales pesados (**Virta, 2009; Aplicaciones de las Zeolitas; Zeolitas; Leavens; Zeocat Soluciones Ecológicas S.L.U., 2008**).

### 2.7. Cinéticas de adsorción

La cinética de reacción es la velocidad con la que se alcanza el equilibrio del proceso; en la mayoría de los procesos de adsorción sobre sólidos porosos, suele ser determinado por la difusividad de las moléculas de adsorbato en el sistema poroso.

En los procesos de difusión es importante identificar la etapa controlante de la adsorción, la transferencia de masa, la reacción química, etc. Existen diversos modelos cinéticos para comprobar los resultados experimentales de la adsorción.

Según **Weber y Smith (1987)** la transferencia de un compuesto desde una fase líquida hacia un sitio de adsorción se efectúa en cuatro etapas (Figura4), la transferencia del adsorbato desde el líquido hacia la película cerca al adsorbente sólido (etapa rápida), la transferencia del compuesto a través de la película de líquido cercana de la superficie externa del adsorbente (transferencia de masa externa), la difusión del compuesto al interior de la partícula del adsorbente (difusión intrapartícula), y la adsorción sobre los centros activos de la superficie propiamente dicha, que es



una etapa rápida. La cinética de adsorción está determinada por la etapa más lenta, es decir, la transferencia de masa externa ( $K_f$ ) y la difusión intragranular superficial ( $D_s$ ) y/o porosa ( $D_p$ ).

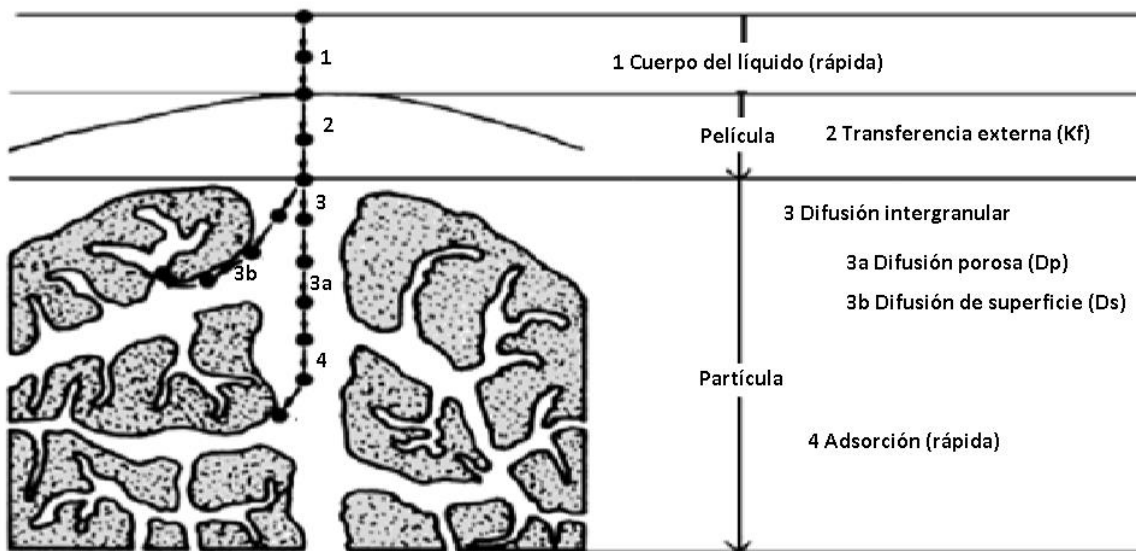


Figura 4. Mecanismos de adsorción propuestos por Weber y Smith (1987) (Fuente Dudamel, 2010).

Estas etapas transcurren en serie, por lo que la velocidad global del proceso se determina por la etapa más lenta que es definida como la etapa controlante (Moreno-Piraján *et al.*, 2011; Dudamel, 2010).

### 2.7.1. Modelo de pseudo primer orden (Lagergren)

El modelo cinético de pseudo primer orden es utilizado para predecir la cinética de adsorción en un sistema sólido-líquido, el cual se define por el modelo de Lagergren, el cual se deriva a partir de la capacidad de adsorción del sólido, de acuerdo con varios autores; la velocidad de adsorción es directamente proporcional al potencial de equilibrio, por lo tanto la ecuación se expresa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (1)$$

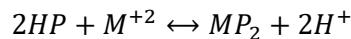
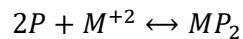
Integrando la ecuación (1) con respecto a las condiciones  $q_t = 0$  a  $t = 0$  y  $q_t = q_e$  a  $t = t$ , se obtiene:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \dots \dots \dots (2)$$

Donde:  $k_1$  que es la constante de velocidad de Lagergren ( $m^{-1}$ ),  $q_e$  es la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio,  $q_t$  es la cantidad de adsorbato adsorbido ( $mg g^{-1}$ ) y  $t$  tiempo en el equilibrio respectivamente (*min*) (Rebollo, 2012; Che, 2011; Murillo *et. al.*, 2011; Arreola, 2013; Henríquez, 2012).

### 2.7.2. Modelo Noll y Hou de pseudo segundo orden

La ecuación cinética de pseudo segundo orden describe la cinética de remoción de metales pesados en un adsorbente. Para poder derivar la ecuación de este modelo se tomaron en cuenta las siguientes reacciones:



Donde:  $M$  es un ión metálico;  $P$  y  $HP$  son sitios polares del adsorbente y se asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente, lo que quiere decir que este modelo se basa en la adsorción en el equilibrio. El cual se representa por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (3)$$

Integrando la ecuación (3) con respecto a las condiciones límite  $q = 0$  a  $t = 0$  y  $q_t = q_e$  a  $t = t$ , por lo que se obtiene.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (4)$$

Donde:  $q_e$  es la capacidad máxima de adsorción en la cinética de segundo orden en un tiempo específico ( $mg\ g^{-1}$ ),  $q_t$  es la cantidad de soluto adsorbido,  $k_2$  es la constante de velocidad de pseudo segundo orden ( $g\ mg^{-1}min^{-1}$ ),  $q_t$  es la cantidad de soluto adsorbido en cualquier tiempo ( $mg\ g^{-1}$ ),  $q_e$  es la cantidad adsorbida en el equilibrio ( $mg\ g^{-1}$ ),  $t$  tiempo de contacto ( $min$ ). La velocidad de adsorción inicial ( $mg\ g^{-1}min^{-1}$ ) a un  $t = 0$  se define como:

$$h = k_2 q_e^2 \dots \dots \dots (5)$$

La gráfica,  $t/q$  contra,  $t$  a diferentes parámetros de adsorción nos dará una relación lineal la cual permitirá el cálculo de  $q_e, k$  y  $h$ .

Cuando los datos de un proceso de adsorción se ajustan a un modelo cinético de pseudo segundo orden implica que la velocidad de entrada del adsorbato a los lugares de unión del adsorbente es proporcional al cuadrado del número de lugares libres en dicho adsorbente (**Rebollo, 2012; Che, 2011; Murillo et al., 2011; Arreola, 2013; Henríquez, 2012**).

### 2.7.3. Modelo de Elovich

Se utiliza para determinar la cinética de quimisorción, supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un procesos de reacción heterogénea, por lo general se aplica en sistemas de gases sobre sólidos, pero recientemente también se ha usado para describir la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas (**Cheung et al., 2001, Cortés, 2007**). El modelo es utilizado para describir la cinética de adsorción de algunos sistemas inorgánicos. La ecuación se describe como:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q} \dots \dots \dots (6)$$

Integrando la ecuación (6) con las condiciones límite  $q_t = 0$  a  $t = 0$  y  $q_t = q_t$  a  $t = t$ , por lo que se obtiene.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \left( \frac{\alpha}{\beta} \right) + \frac{1}{\beta} \ln t \dots \dots \dots (7)$$

Donde:  $\alpha$  es la velocidad inicial de adsorción ( $mg\ g^{-1}min^{-1}$ ),  $\beta$  es la constante de desorción ( $mg\ g^{-1}$ ),  $t$  es el tiempo ( $min$ ) y  $q_t$  es la concentración de adsorbato en el adsorbente ( $mg\ g^{-1}$ ) respectivamente (Rebollo, 2012; Che, 2011; Murillo *et al.*, 2011; Arreola, 2013; Henríquez, 2012).

### 2.8.1. Modelo de Freundlich

Freundlich estudió la adsorción de un material de carbón de origen animal, encontrando una relación de tipo potencial entre el soluto adsorbido y la concentración en equilibrio.

Siendo una expresión empírica que implica la adsorción no ideal de multicapas en superficies heterogéneas en el que los sitios de sorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente el resto; así mismo se asume una unión de tipo físico; por lo que la distribución exponencial de los sitios de adsorción y sus energías, se expresa mediante la ecuación:

$$q_e = k_f C_e^{b_f} \dots \dots \dots (8)$$

Donde  $q_e$  es la cantidad de adsorbato retenido por unidad de masa adsorbente ( $mg\ g^{-1}$ ),  $C_e$  es la concentración en equilibrio del adsorbato en la fase líquida ( $mg\ L^{-1}$ ),  $k_f$  y  $b_f$  son constantes del modelo

$$\log q_e = \log k_f + \frac{\log C_e}{b_f} \dots \dots \dots (9)$$

De tal manera que el gráfico  $\log q_e$  en función de  $\log C_e$ , de los valores de la pendiente y la ordenada al origen, se obtendrán los parámetros de la isoterma de Freundlich  $k_f$  y  $b_f$  respectivamente (Rebollo, 2012; Che, 2011; Murillo *et al.*, 2011; Arreola, 2013; Henríquez, 2012).

### 2.8.2. Isotherma de Langmuir

Es un modelo teórico que se basa a partir de argumentos cinéticos simples correspondientes a la adsorción de gases, el cual describe los datos experimentales producidos en el equilibrio de las superficies homogéneas, se utiliza para estimar la capacidad máxima de adsorción, en la que debemos considerar la superficie del adsorbente que presenta sitios energéticos homogéneos y que solamente una sola molécula pueda ser adsorbida en un sitio y la adsorción que sucede en la monocapa demostrando que no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas.

La ecuación propuesta por Langmuir se aplica tanto para la adsorción física como química, por lo que puede usarse para describir las condiciones de equilibrio para diferentes sistemas de adsorbato-adsorbente. La ecuación se describe de la siguiente manera

$$q_e = \frac{q_m k_L C_{Ae}}{1 + k_L C_{Ae}} \dots \dots \dots (10)$$

Por lo que de manera lineal la ecuación se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L C_{Ae}} \dots \dots (11)$$

Donde:  $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de adsorbente en equilibrio ( $mg\ g^{-1}$ ),  $C_{Ae}$  es la concentración en el equilibrio del adsorbato en solución ( $mg\ mL^{-1}$ ),  $q_m$  es la cantidad máxima de adsorbato adsorbido para la formación de la monocapa en la superficie (capacidad de adsorción) y  $k_L$  es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad de los sitios de enlace y la energía de adsorción (Rebollo, 2012; Che, 2011; Murillo *et al.*, 2011; Arreola, 2013; Henríquez, 2012).

### 2.8.3. Isotherma de Langmuir-Freundlich

Esta isoterma es utilizada principalmente para describir superficies heterogéneas, el nombre deriva del comportamiento de la ecuación. Por lo que se puede decir que a concentraciones bajas de adsorbato se reduce la isoterma de Freundlich, mientras que por otro lado si hay una mayor concentración de adsorbato, se predice una adsorción en la monocapa como en la isoterma de Langmuir.

Langmuir, también consideró que la molécula ocupaba dos sitios, por lo que en tales casos se determina una derivada de la isoterma de Langmuir original, y se asume que la velocidad de adsorción y desorción son proporcionales a  $(1 - \theta)^2$  y  $\theta^2$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ad}C_e(1 - \theta)^2 - k_d\theta^2 \dots \dots \dots (12)$$

Por lo que integrando la ecuación (1) entre las condiciones límite, en las condiciones  $q_t = 0$  a  $t = 0$  y  $q_t = q_t$  a  $t = t$ , se obtiene.

$$q_e = \frac{k_{LF}C_e^{n_{LF}}}{1 + a_{LF}C_e^{n_{LF}}} \dots \dots \dots (13)$$

Donde:  $k_{LF}$  ( $mL g^{-1}$ ),  $a_{LF}$  ( $mL mg^{-1}$ ) y  $n_{LF}$  son los parámetros de Langmuir-Freundlich y  $C_e$  es la concentración del soluto en el equilibrio (Rebollo, 2012; Che, 2011; Murillo *et al.*, 2011; Arreola, 2013; Henríquez, 2012).

### 3. Hipótesis y Objetivos

#### 3.1. Hipótesis

Al modificar la superficie de la zeolita tipo clinoptilolita con *HDTMA* hay remoción de 17  $\beta$ - estradiol en un medio acuoso.

#### 3.2. Objetivo general

Determinar la cinética e isoterma de adsorción del 17 $\beta$  – estradiol mediante la modificación de un método de validación cromatográfico adaptando los parámetros para su cuantificación; por consiguiente determinar la remoción en medio acuoso con zeolita modificada con *HDTMA*.

#### 3.3. Objetivos específicos

- Desarrollar la metodología analítica, haciendo uso de cromatografía de líquidos de alta resolución para identificar y cuantificar 17  $\beta$  - estradiol.
- Caracterizar la zeolita mediante diversos métodos, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX), con el propósito de conocer su composición morfológica, mineralogía y composición elemental.
- Acondicionar zeolita tipo clinoptilolita con NaCl, posteriormente modificarla con surfactantes *HDTMA*.
- Valorar las cinéticas de adsorción del 17  $\beta$  - estradiol haciendo uso de la zeolita modificada con *HDTMA* para evaluar los tiempos de contacto entre las fases sólido- líquido con el propósito de encontrar el equilibrio.
- Establecer las isotermas de adsorción del 17  $\beta$  - estradiol haciendo uso de la zeolita modificada con *HDTMA* con el fin de valorar la adsorción y la concentración del fármaco en solución acuosa.

## 4. Metodología

En la Figura 5 se muestra la metodología general llevada a cabo en el proyecto de investigación.

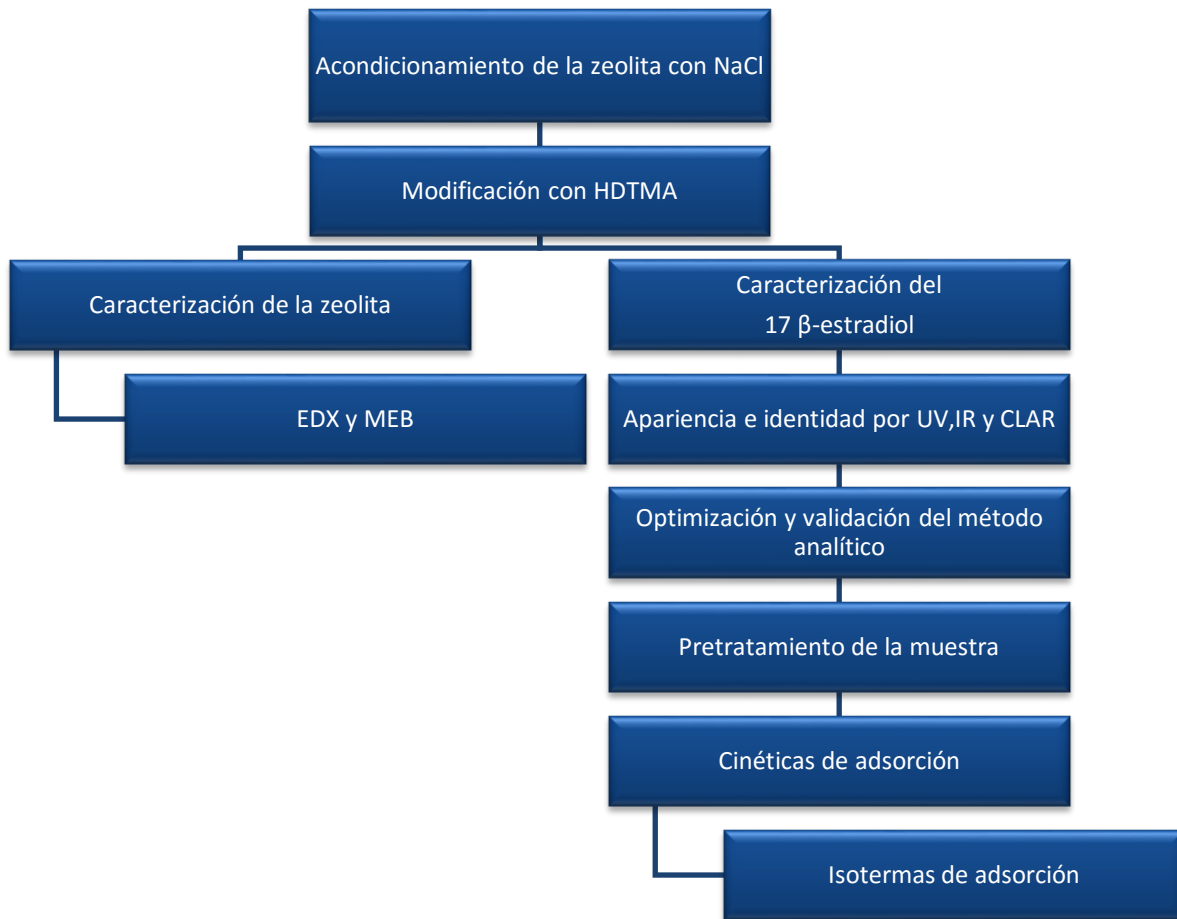


Figura 5. Metodología general (Elaboración propia)



## 5. Materiales y métodos

Este apartado trata acerca de los materiales y métodos, que fueron necesarios para realizar la parte experimental del proyecto.

### 5.1. Obtención de la zeolita tipo clinoptilolita

La zeolita natural tipo clinoptilolita procede de un yacimiento del Estado de San Luis Potosí.

### 5.2. Acondicionamiento de la zeolita con NaCl

La zeolita natural tipo clinoptilolita, fue triturada y tamizada con el propósito de obtener un tamaño uniforme aproximadamente igual a 0.595 mm (malla N° 30), posteriormente fue sometida a un acondicionamiento con NaCl, al ponerse en contacto con un litro de solución de NaCl de concentración 0.1 ( $\text{mol L}^{-1}$ ) en un sistema de reflujo durante 3 horas; posteriormente se separó la zeolita de la solución acuosa por decantación; pero fue necesario realizar otra adición de un litro de solución de NaCl a la misma concentración durante tres horas más. Al concluir el segundo reflujo se volvió a decantar, siendo necesario realizar lavados para enjuagar la zeolita; una vez realizados los lavados se tomó una muestra del agua de enjuague y se adicionaron tres gotas de  $\text{AgNO}_3$  0.1 ( $\text{mol L}^{-1}$ ), aplicando este procedimiento hasta que se dejó de formar un precipitado de cloruro de plata, demostrando que la zeolita sódica se encontraba libre de cloruros. Una vez realizado esto se dejó secar la zeolita por dos días a temperatura ambiente.

### 5.3. Modificación con HDTMA

Haciendo referencia a la capacidad de intercambio iónico de la zeolita se colocó en una solución de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (*HDTMA-Br*) a concentraciones de 25 y 50 ( $mmol L^{-1}$ ), llevándose a cabo contactos en un baño de agua con parámetros controlados los cuales fueron temperatura de 30°C y 100 rpm durante 48 horas. Una vez finalizado este proceso, con el propósito de eliminar el exceso de surfactante se realizó un lavado de la zeolita con agua destilada a 20 °C (Apreutesei, 2008; Swarnakar, 2011; Dávila, 2016).

### 5.4. Caracterización de la zeolita

Se caracterizó la zeolita natural tipo clinoptilolita acondicionada con NaCl y la modificada con HDTMA; utilizando Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDS por sus siglas en inglés) y análisis BET.

#### 5.4.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Microanálisis Elemental por Dispersión de Rayos X (EDX).

Para determinar topología, morfología y composición fue necesario usar la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB). Se tomaron pequeñas muestras de material zeolítico, colocándose en una tira de carbón sobre un porta muestras; sometándose a un proceso de metalización con baño de oro, para determinar si la muestra es o no conductora.

El equipo utilizado para los análisis fue un microscopio electrónico JEOL modelo JSM 6510 LV; mientras que los análisis de composición elemental se realizan en el equipo Oxford Penta Fetx5.

Las condiciones necesarias para llevar a cabo los análisis fueron al alto vacío, voltaje de aceleración de 20 KV, una distancia de trabajo (WD) de 11 nm, se utilizó una señal de los electrones secundarios para la obtención de la imagen y una amplificación de 5000x.

### 5.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

Se utiliza la técnica de difracción para obtener la composición mineralógica del material zeolítico; tanto natural como acondicionado con *HDTMA*. Los difractogramas del mineral se obtuvieron por medio de un difractómetro SIEMMENS D5000, en el cual se acopló a un tubo de rayos X con ánodo de Cu  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , con rejillas de Ni y porta muestras de acero.

Se molieron 3 g de zeolita natural y modificada con *HDTMA* a concentraciones de 25 y 50 mmol; de los cuales se agregaron aproximadamente 1.5g en el portamuestras de acero; se presionó la muestra con vidrio plano para contar con una superficie libre de asperezas y uniforme, ya que si queda áspera los resultados obtenidos podrían ser erróneos. Posteriormente se procedió a colocar la muestra en el difractómetro, con condiciones de intervalo angular de barrido entre 5-70  $\theta$ , tiempo de conteo por paso de 2 s, duración de análisis de 24 min, 35 hv, potencia 25 mA y temperatura de 25°C, para obtener los resultados.

### 5.5. Caracterización del 17 $\beta$ -estradiol

Para poder realizar la validación del método fue necesario realizar diversas pruebas de identidad del 17  $\beta$  - estradiol, usando métodos analíticos.

Los cuales fueron:

**Espectrofotometría de infrarrojo:** Por medio de la técnica de la pastilla empleando una muestra estándar de Estradiol (97-100% de pureza) de la marca Sigma Aldrich, con lo cual fue posible establecer sus principales grupos funcionales.

**Espectrofotometría ultravioleta visible:** Se determinó la longitud de máxima absorbancia, se preparó una muestra de 10 ppm; conforme a la establecida en la Farmacopea de los Estados Unidos de América (USP por sus siglas en inglés).

### 5.5.6. Optimización y validación del método analítico

Mediante la cromatografía de líquidos de alta resolución se conoció el tiempo de retención del 17  $\beta$  - estradiol, en el equipo Varian equipado con una bomba ternaria. Los parámetros a evaluar son: columna X-terra con un flujo de 1mL/min y una fase móvil acetonitrilo y agua acidificada al 0.1% con ácido fórmico; con proporciones de (70 ANC: 30 H<sub>2</sub>O acidificada al 0.1%) y un volumen de inyección de 15 $\mu$ L.

EL método de validación fue modificado apartir del método de **Ribeiro (2010)**, posteriormente de acuerdo a la Guía de Validación de métodos analíticos editada por el Colegio de Químicos Farmacéuticos Biólogos de México se determinaron los siguientes parámetros: límite de detección, límite de cuantificación, precisión del sistema, adecuabilidad del sistema, linealidad del sistema, exactitud y repetitividad, linealidad del método y precisión del método, utilizando una muestra estándar de 17  $\beta$  - estradiol de la marca Sigma Aldrich.

### 5.6. Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción se realizaron con zeolita natural y modificada con *HDTMA* a concentraciones de 25 y 50 *mmol*, colocando 100 *mg* de zeolita en contacto con 10 *mL* de solución a una concentración de 10 *mg L*<sup>-1</sup> de 17  $\beta$  - estradiol a diferentes tiempos: 0.167, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 3, 4, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 28, 36, 40, 44, 48, 54, 60, 66 y 72 horas; cada tiempo se realizó con un duplicado, a una temperatura de 30°C con agitación constante de 100 rpm, para conocer el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio en el sistema. Posteriormente el sobrenadante fue separado del material zeolítico, para determinar la concentración de la hormona mediante el uso de CLAR.

## 5.7. Isotermas de adsorción

Se obtuvo la isoterma de adsorción poniendo en contacto 100 *mg* de zeolita modificada con *HDTMA* a concentraciones de 25 y 50 *mmol* con 10 *mL* de solución acuosa a diferentes concentraciones: 0.3, 0.6, 0.9, 1.5, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 10, 12, 14, 16, 18 y 20 *mg L<sup>-1</sup>*, a una temperatura de 30°C con agitación constante de 100 rpm, se separó la fase acuosa del material zeolítico para determinar la cantidad de soluto adsorbido; por CLAR.

## 6. Resultados y discusión

En el siguiente apartado se muestran los resultados generados en el proyecto de investigación con base a los datos experimentales realizados.

### 6.1. Caracterización de la zeolita

La zeolita natural, acondicionada con NaCl y modificada con *HDTMA* a concentraciones de 25 y 50 *mmol*, fue sometida a diversos métodos con los cuales fue posible determinar algunas de sus características.

#### 6.1.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Como se puede observar en la figura 6 en la zeolita natural los cristales no son visibles ni bien definidos. Pero por otro lado al observar la figura 7 la zeolita acondicionada con la solución de 0.1  $\text{mol L}^{-1}$  de NaCl se pueden apreciar los cristales de la zeolita, los cuales se presentan en forma de losetas o ataúd con simetría monoclinica (**Dávila, 2014**). En la zeolita modificada con *HDTMA* a concentraciones 25 *mmol* (figura 8) y 50 *mmol* (figura 9) se observan los cristales característicos de la zeolita tipo clinoptilolita.

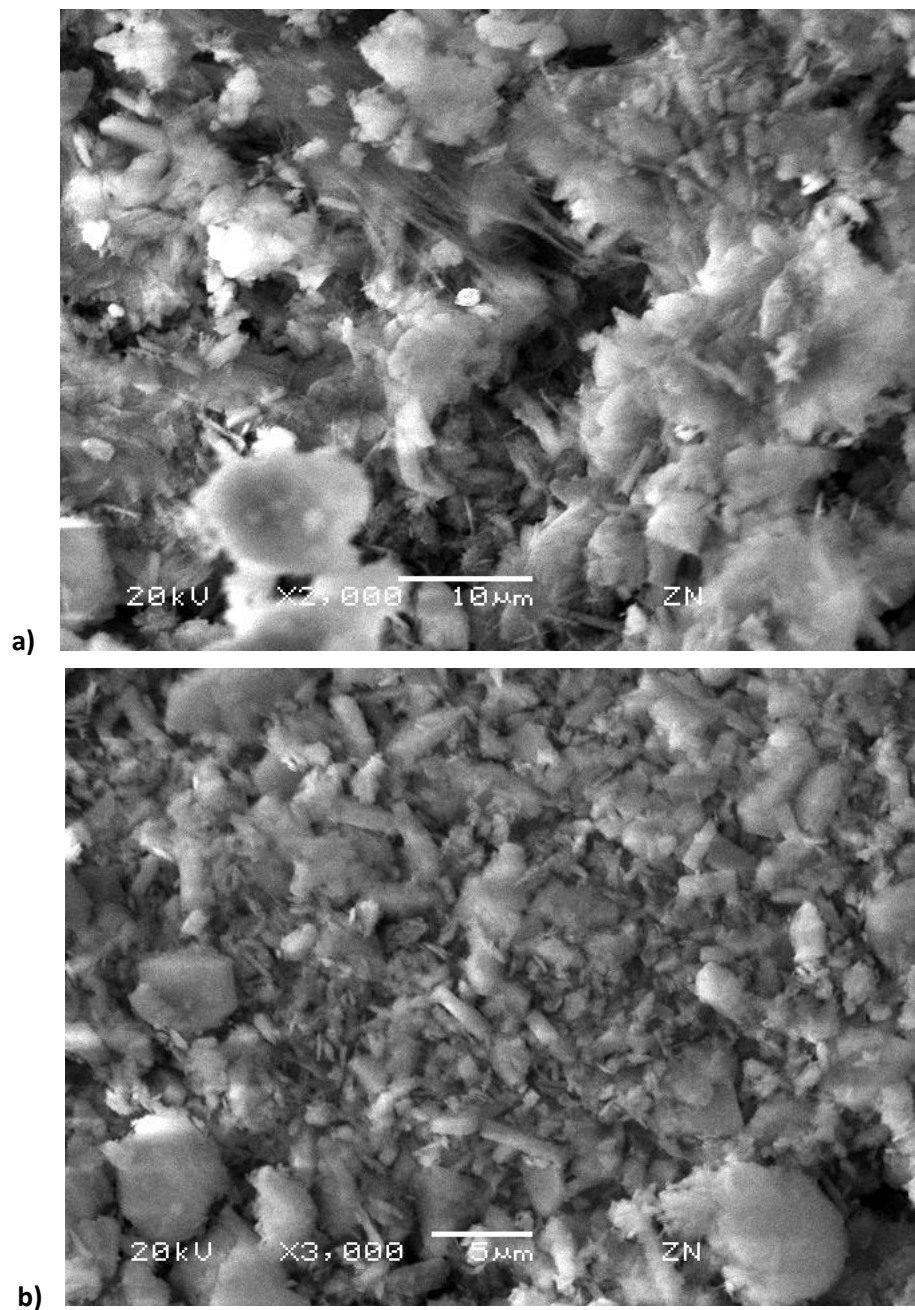
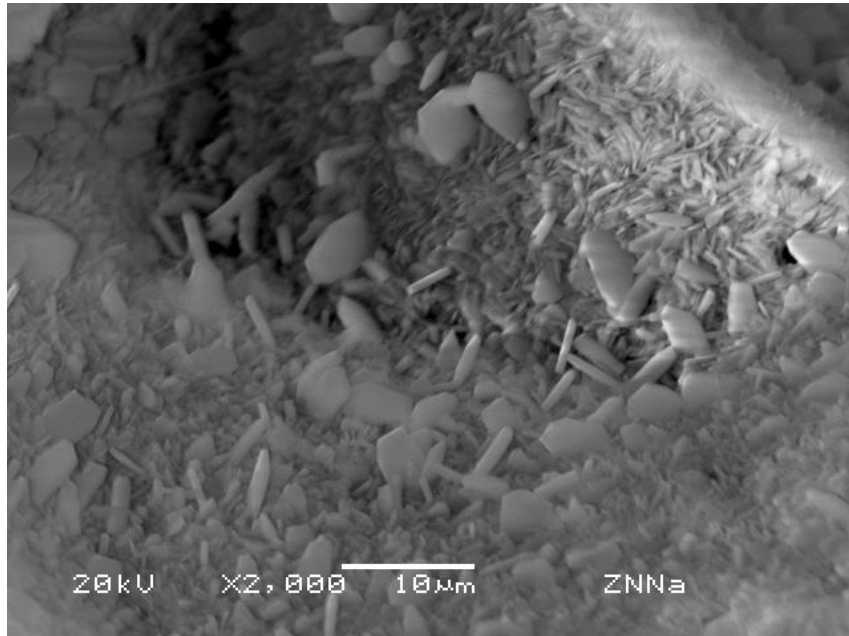
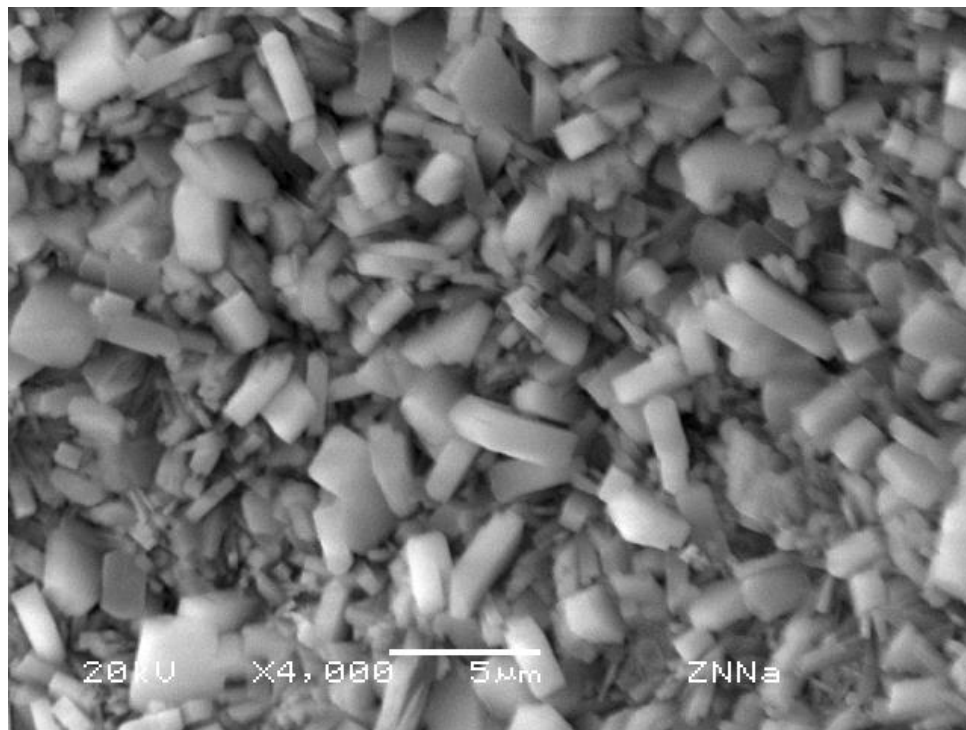


Figura 6. a) Mineral zeolítico natural imagen MEB 10 µm y b) Mineral zeolítico natural imagen MEB 5 µm.



a)



b)

Figura 7. a) Mineral zeolítico acondicionado con NaCl imagen MEB 10  $\mu\text{m}$  y b) Mineral zeolítico acondicionado con NaCl imagen MEB 5  $\mu\text{m}$ .



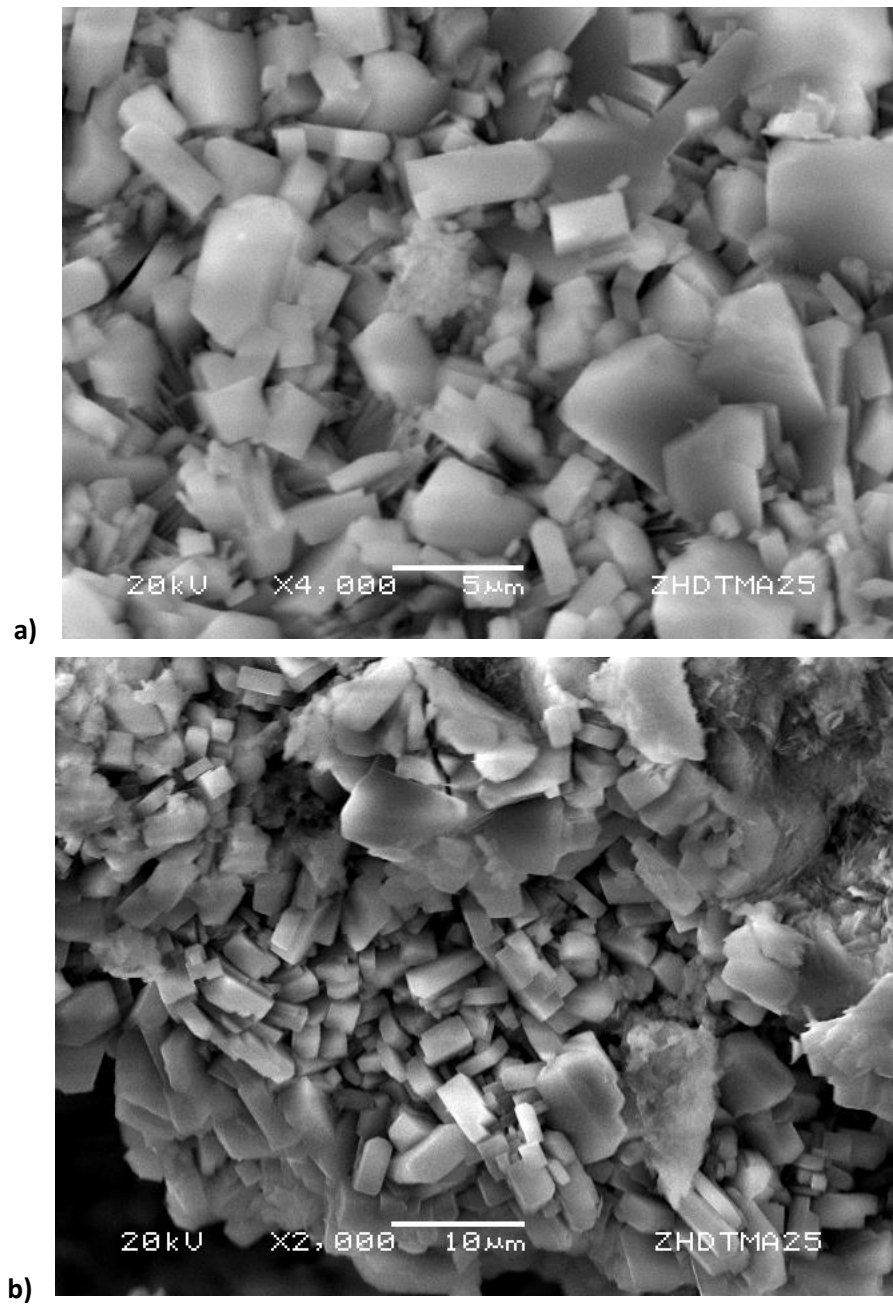


Figura 8. a) Mineral zeolítico modificado con HDTMA concentración 25 mmol/L imagen MEB 5  $\mu\text{m}$  y b) Mineral zeolítico modificado con HDTMA concentración 25 mmol/L imagen MEB 10  $\mu\text{m}$ .

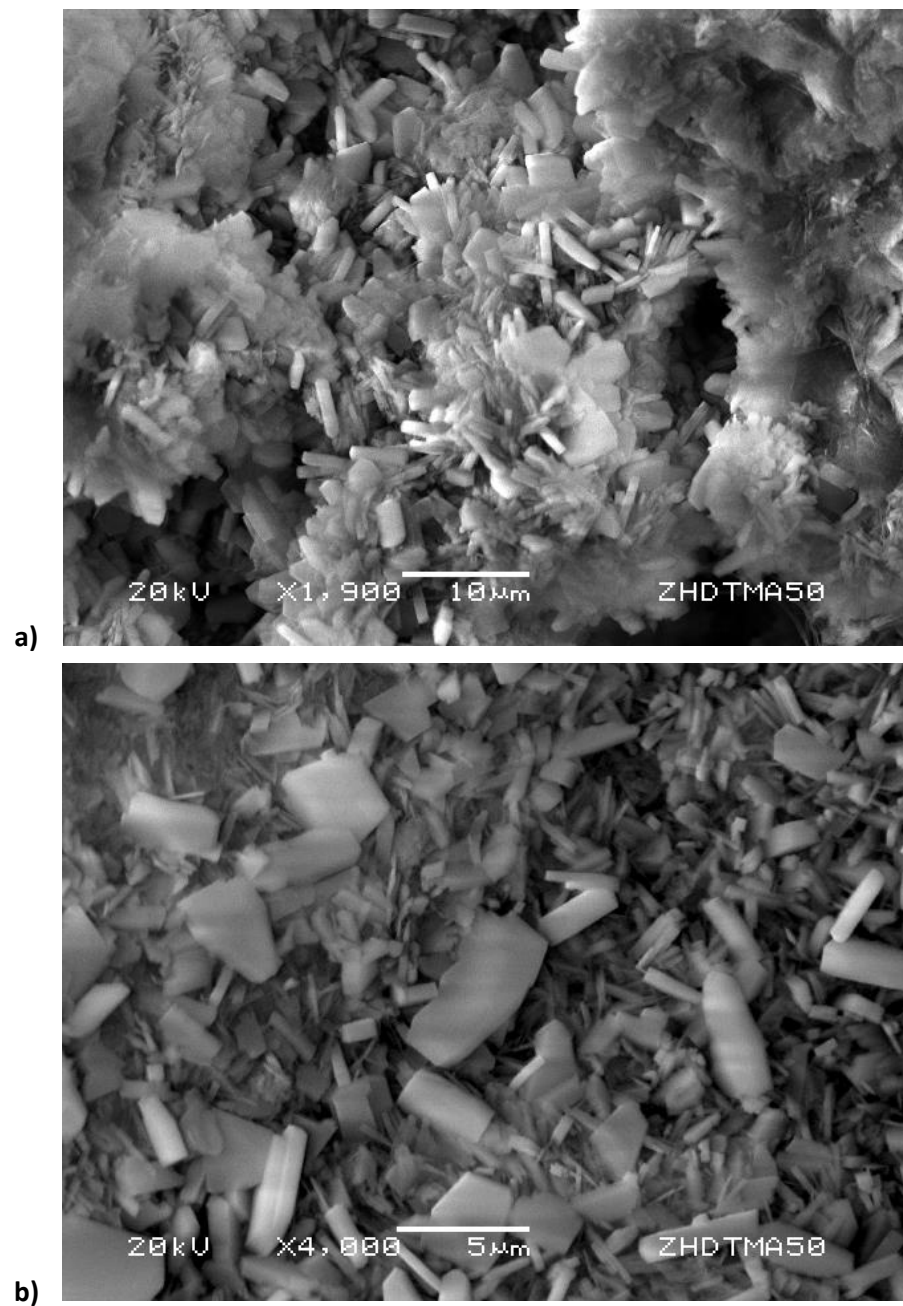


Figura 9. a) Mineral zeolítico modificado con HDTMA concentración 50 mmol/L imagen MEB 10 μm y b) Mineral zeolítico modificado con HDTMA concentración 50 mmol/L imagen MEB 5 μm.

### 6.1.2 Microanálisis elemental por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX)

Con el microanálisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDX) se determinó en la zeolita natural, modificada y a condicionada con *HDTMA* a concentraciones de 25 y 50 *mmol* algunos cationes como Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti y Fe. Pero en su mayoría por Al y Si, por lo que es evidente la presencia de aluminosilicatos como componentes principales de los tetraedros de la zeolita.

Es claro que en comparación con la zeolita natural, la zeolita acondicionada con NaCl muestra un incremento de peso en sodio que va del 0.39% al 1.88 % y por consiguiente se puede observar disminución en cationes de potasio y calcio.

Cabe destacar que los resultados de microscopía electrónica son puntuales y se usaron 5 puntos con 6 espectros cada uno, sacando promedios y desviación estándar para cada elemento.

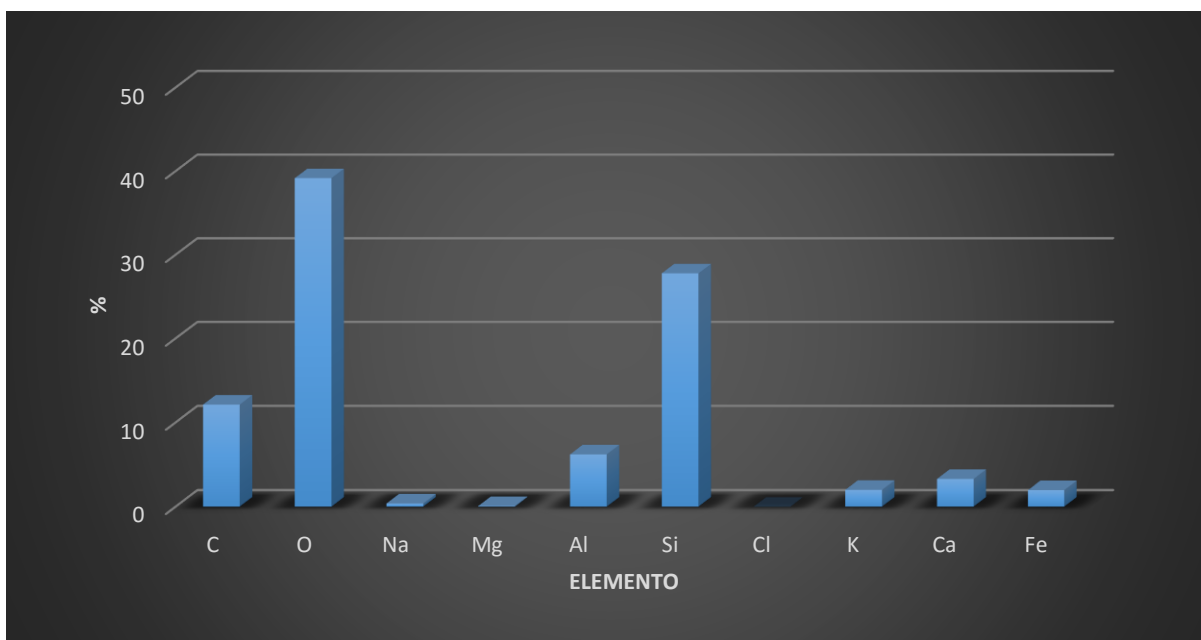
Es posible observar los porcentajes y cantidades de cada elemento en las muestras de: zeolita natural (figuras 10 y 11), zeolita acondicionada (figuras 12 y 13), zeolita modificada con *HDTMA* a una concentración de 25 *mmol* (figura 14 y 15) y zeolita modificada con *HDTMA* a una concentración de 50 *mmol* (figuras 16 y 17).

Mientras que la composición determinada de cada elemento: zeolita natural (tabla 4), zeolita acondicionada (tabla 5), zeolita modificada con *HDMA* a una concentración de 25 *mmol* (tabla 6) y zeolita modificada con *HDTMA* a una concentración de 50 *mmol* (tabla 6).

Posteriormente se muestran los espectros del material zeolítico natural, acondicionado con NaCl y modificado con *HDTMA* a concentraciones de 25 y 50 *mmol L<sup>-1</sup>*.

**Tabla 4: Composición determinada por EDX de material zeolítico natural.**

| Elemento  | % ZONA 1 | % ZONA 2 | PROMEDIO     | DESV STD    |
|-----------|----------|----------|--------------|-------------|
| %         |          |          |              |             |
| <b>C</b>  | 11.88    | 12.38    | <b>12.13</b> | <b>0.35</b> |
| <b>O</b>  | 41.37    | 36.97    | <b>39.17</b> | <b>3.11</b> |
| <b>Na</b> | 0.52     | 0.26     | <b>0.39</b>  | <b>0.18</b> |
| <b>Mg</b> | 0.08     | 0.10     | <b>0.09</b>  | <b>0.01</b> |
| <b>Al</b> | 6.31     | 6.13     | <b>6.22</b>  | <b>0.13</b> |
| <b>Si</b> | 27.22    | 28.36    | <b>27.79</b> | <b>0.81</b> |
| <b>Cl</b> | 0.04     | -0.07    | <b>-0.02</b> | <b>0.07</b> |
| <b>K</b>  | 1.77     | 2.24     | <b>2.00</b>  | <b>0.33</b> |
| <b>Ca</b> | 2.63     | 3.98     | <b>3.30</b>  | <b>0.95</b> |
| <b>Fe</b> | 1.32     | 2.63     | <b>1.98</b>  | <b>0.93</b> |



**Figura 10. Análisis químico elemental del mineral zeolítico natural EDX.**

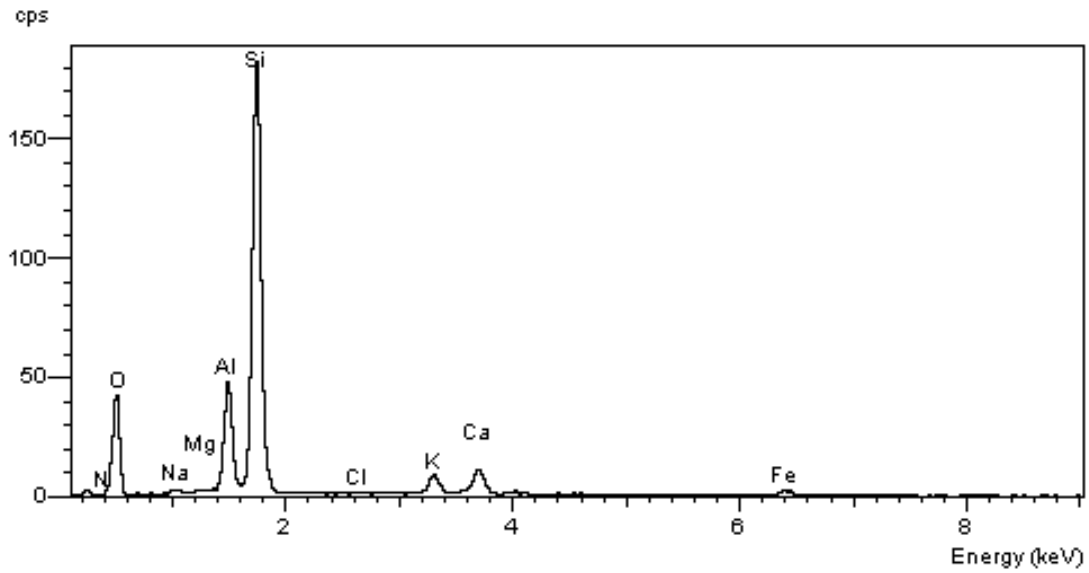


Figura 11. Espectro de energía del mineral zeolítico natural imagen EDX.

Tabla 5: Composición determinada por EDX de material zeolítico acondicionado con NaCl EDX.

| Elemento | % ZONA 1 | % ZONA 2 | PROMEDIO<br>% | DESV STD    |
|----------|----------|----------|---------------|-------------|
| C        | 7.99     | 9.53     | <b>8.76</b>   | <b>1.09</b> |
| O        | 43.26    | 42.43    | <b>42.84</b>  | <b>0.59</b> |
| Na       | 1.83     | 1.93     | <b>1.88</b>   | <b>0.07</b> |
| Mg       | 0.24     | 0.14     | <b>0.19</b>   | <b>0.08</b> |
| Al       | 6.85     | 6.16     | <b>6.50</b>   | <b>0.48</b> |
| Si       | 30.61    | 28.95    | <b>29.78</b>  | <b>1.17</b> |
| Cl       | 0.04     | -0.02    | <b>0.01</b>   | <b>0.05</b> |
| K        | 1.48     | 1.48     | <b>1.48</b>   | <b>0.00</b> |
| Ca       | 1.86     | 2.02     | <b>1.94</b>   | <b>0.12</b> |
| Fe       | 0.79     | 1.36     | <b>1.08</b>   | <b>0.40</b> |

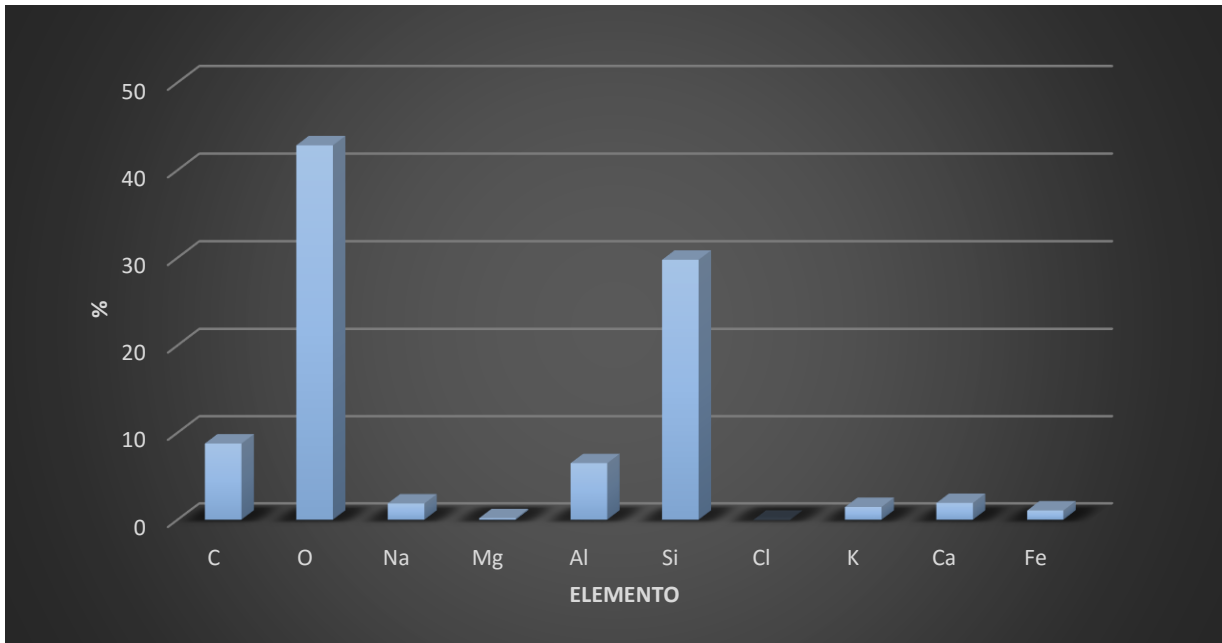


Figura 12. Análisis químico elemental del mineral zeolítico acondicionado con NaCl EDX .

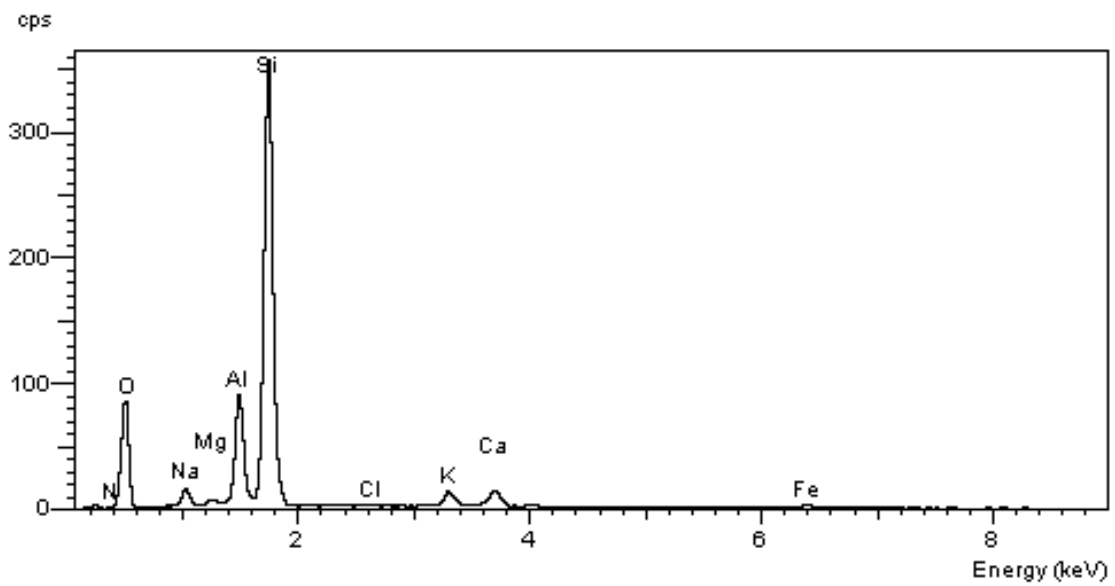


Figura 13. Espectro de energía del mineral zeolítico acondicionado con NaCl EDX.

Tabla 6: Composición determinada por EDX de material zeolítico modificado con HDTMA concentración 25 mmol EDX.

| Elemento | % ZONA 1 | % ZONA 2 | PROMEDIO<br>% | DESV STD |
|----------|----------|----------|---------------|----------|
| C        | 17.30    | 14.48    | 15.89         | 2.00     |
| N        | 6.59     | 7.56     | 7.07          | 0.68     |
| O        | 38.83    | 38.16    | 38.50         | 0.47     |
| Na       | 0.99     | 1.34     | 1.17          | 0.25     |
| Mg       | 0.28     | 0.02     | 0.15          | 0.18     |
| Al       | 6.82     | 6.42     | 6.62          | 0.29     |
| Si       | 25.24    | 26.77    | 26.01         | 1.08     |
| Cl       | 0.01     | -0.03    | -0.01         | 0.03     |
| K        | 1.53     | 1.97     | 1.75          | 0.31     |
| Ca       | 1.83     | 2.04     | 1.94          | 0.15     |
| Fe       | 0.57     | 1.27     | 0.92          | 0.50     |

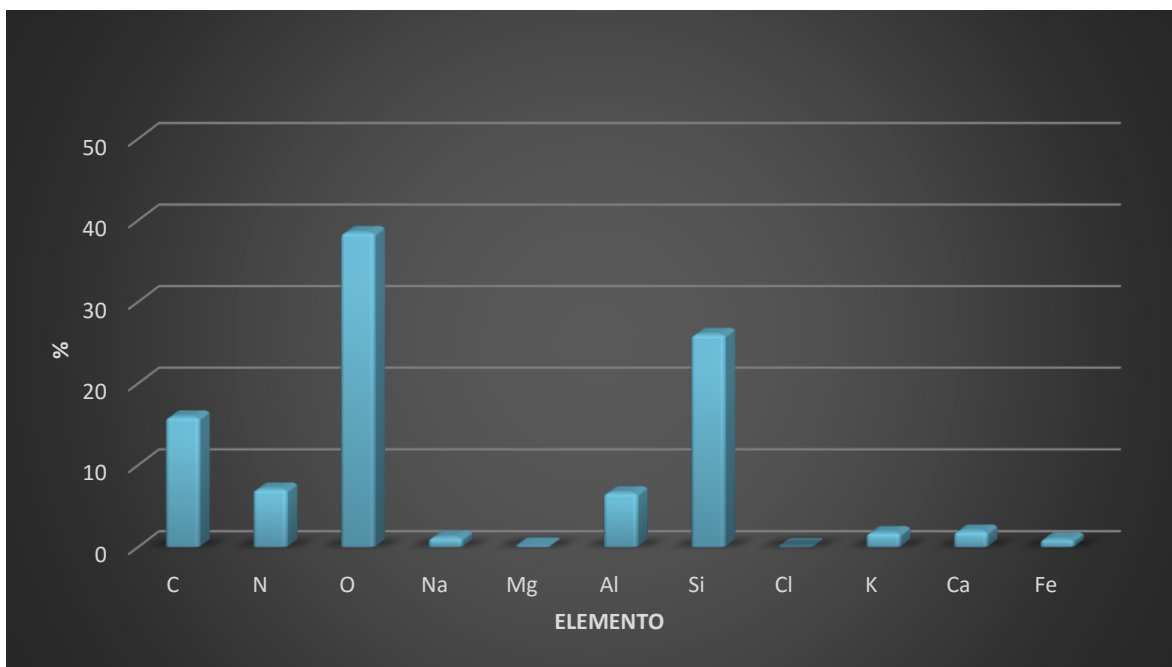


Figura 14. Análisis químico elemental del mineral zeolítico modificado con HDTMA concentración 25 mmol EDX.

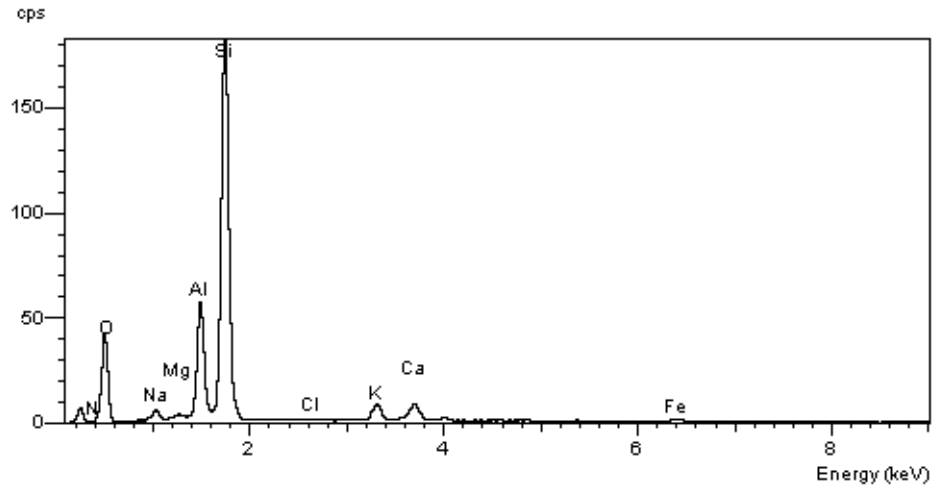


Figura 15. Espectro de energía del mineral zeolítico modificado con HDTMA concentración 25 mmol EDX.

Tabla 7: Composición determinada por EDX de material zeolítico modificado con HDTMA concentración 50 mmol

| Elemento | % ZONA 1 | % ZONA 2 | PROMEDIO     | DESV STD    |
|----------|----------|----------|--------------|-------------|
| %        |          |          |              |             |
| C        | 15.62    | 11.25    | <b>13.43</b> | <b>3.09</b> |
| N        | 7.08     | 6.35     | <b>6.71</b>  | <b>0.51</b> |
| O        | 38.92    | 41.41    | <b>40.16</b> | <b>1.76</b> |
| Na       | 0.95     | 1.26     | <b>1.10</b>  | <b>0.22</b> |
| Mg       | 0.16     | 0.11     | <b>0.13</b>  | <b>0.03</b> |
| Al       | 5.80     | 6.40     | <b>6.10</b>  | <b>0.42</b> |
| Si       | 26.94    | 28.92    | <b>27.93</b> | <b>1.41</b> |
| Cl       | 0.03     | 0.05     | <b>0.04</b>  | <b>0.02</b> |
| K        | 1.47     | 1.76     | <b>1.62</b>  | <b>0.20</b> |
| Ca       | 1.68     | 2.06     | <b>1.87</b>  | <b>0.27</b> |
| Fe       | 1.36     | 0.43     | <b>0.89</b>  | <b>0.65</b> |



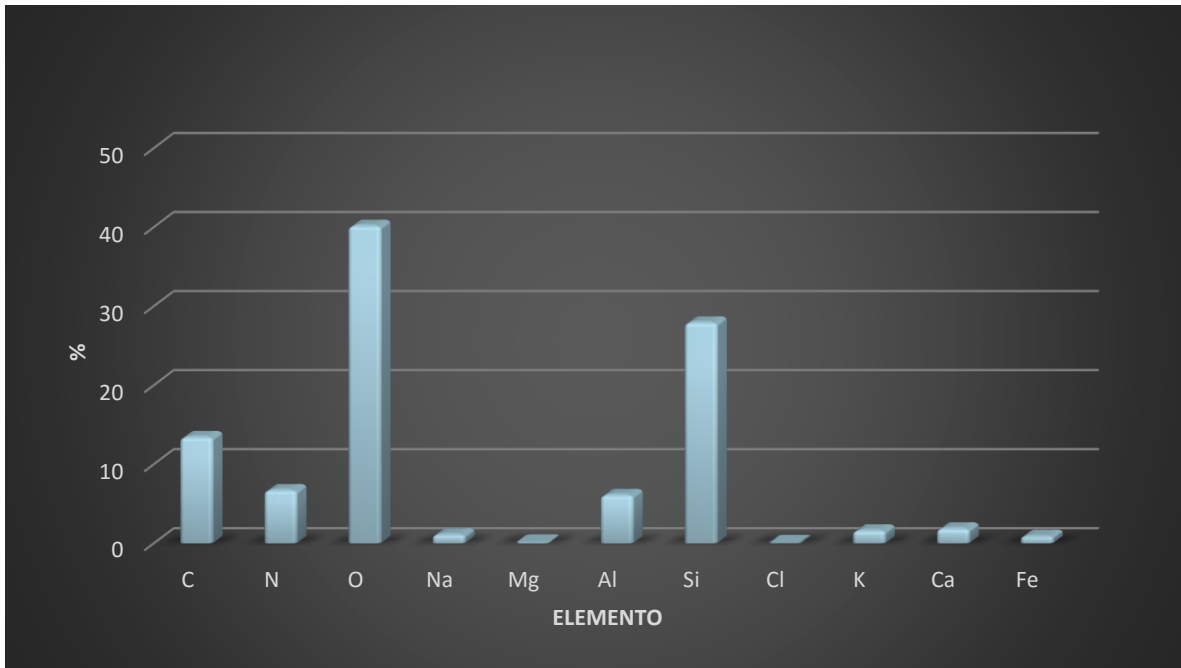
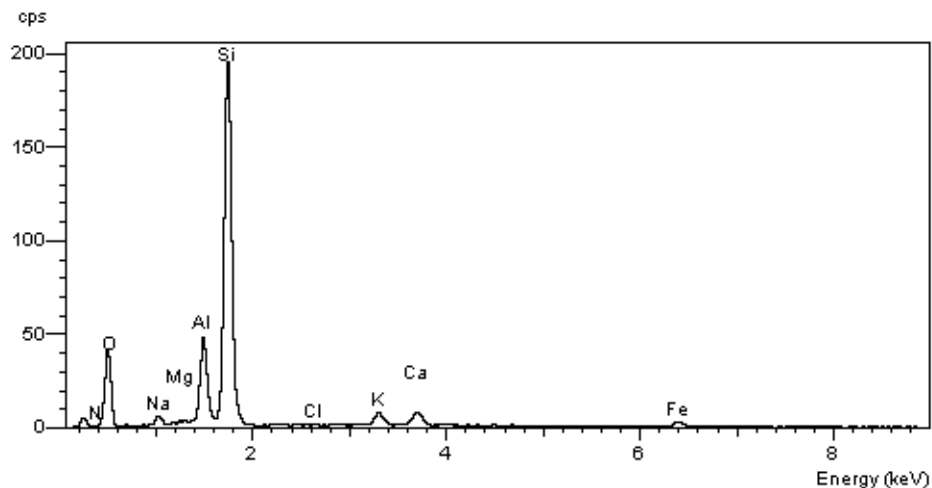


Figura 16. Análisis químico elemental del mineral zeolítico modificado con HDTMA concentración 50 mmol EDX.



**Figura 17. Espectro de energía del mineral zeolítico acondicionado con HDTMA concentración 50 mmol EDX.**

Para la zeolita fue posible utilizar la técnica EDX, debido a que es una muestra heterogénea y las determinaciones son rápidas ya que las muestras fueron pequeñas.

Es evidente que el material zeolítico fue lavado adecuadamente ya que en ninguna de las muestras se observa cloro, aunque se utilizó una sal de NaCl para la modificación.

## 6.2. Caracterización del 17 $\beta$ -estradiol

Se realizaron diversas pruebas para determinar algunas características del estradiol como fueron: el espectro infrarrojo y espectrofotometría ultravioleta visible.

### 6.2.1. Espectrofotometría de infrarrojo

Se realizó la técnica de la pastilla con la muestra estándar de 17  $\beta$  - estradiol (97-100% de pureza) de la marca Sigma Aldrich; comprimiéndola en una prensa para formar la pastilla, el equipo utilizado fue el espectrofotómetro IR avatar 360. Con lo que fue posible identificar los principales grupos funcionales presentes en el 17  $\beta$  - estradiol.

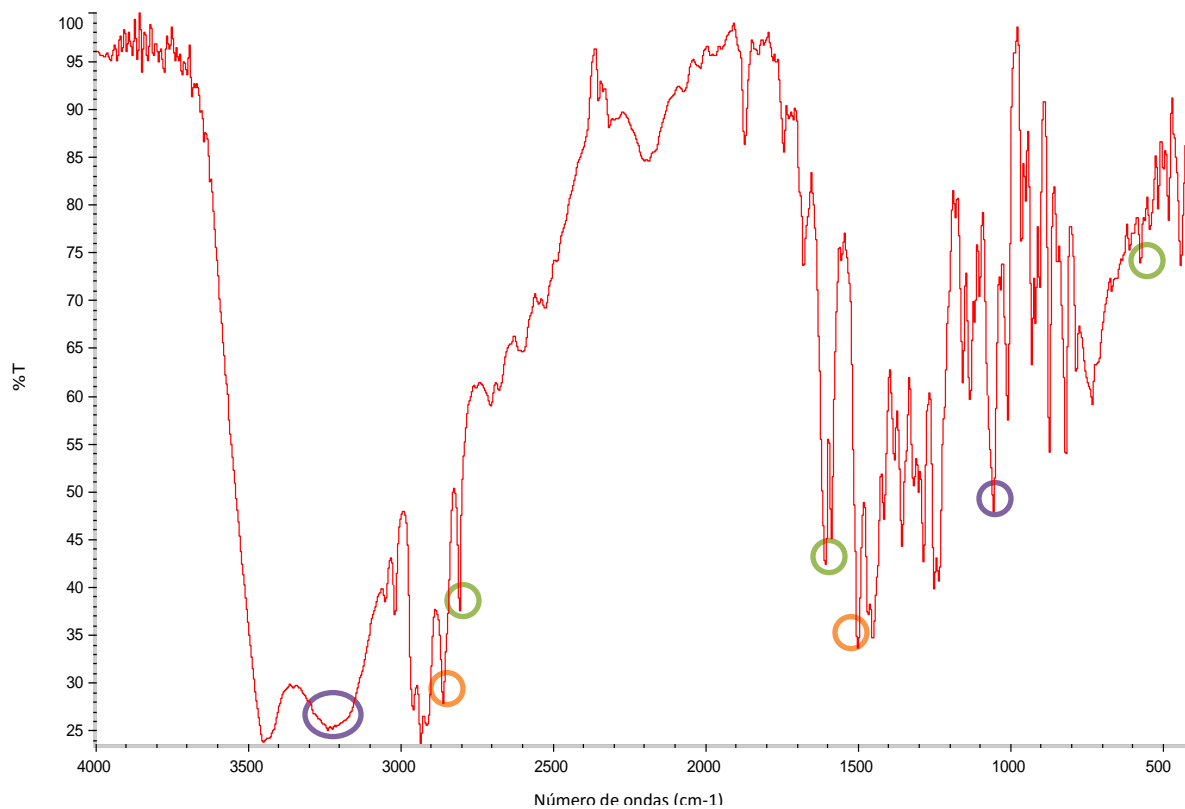


Figura 18. Espectro de infrarrojo del 17  $\beta$  - estradiol.

Tabla 8. Principales grupos funcionales del 17  $\beta$  - estradiol (Elaboración propia).

| Grupo funcional                        | Número de onda $cm^{-1}$ |
|--|--------------------------|
| Ión hidroxilo (-OH)                    | 3750-3000                |
|  | 1200-1100                |
| Ariolo                                 | 3300-2900                |
|  | 1675-1500                |
| Metileno y metilo ( $CH_3$ y $CH_2$ -) | 1000-650                 |
|  | 3000-2700                |
|  | 1400-1380                |

En la tabla 8 se muestran los principales grupos funcionales que fueron identificados por su número de onda  $cm^{-1}$ ; los cuales son iones hidroxilo (-OH), metilenos y metilos ( $CH_3$  y  $CH_2$ ); y el grupo arilo.

### 6.2.2. Espectrofotometría ultravioleta visible.

La figura 19 representa el espectro que se obtuvo mediante espectrofotometría ultravioleta visible de una muestra estándar de  $17\beta$  - estradiol (97-100% de pureza) de la marca Sigma Aldrich a una concentración de 10ppm; se observó la máxima longitud de onda a los 280 nm; que coincide con lo establecido en la Farmacopea de los Estados Unidos de América (USP).

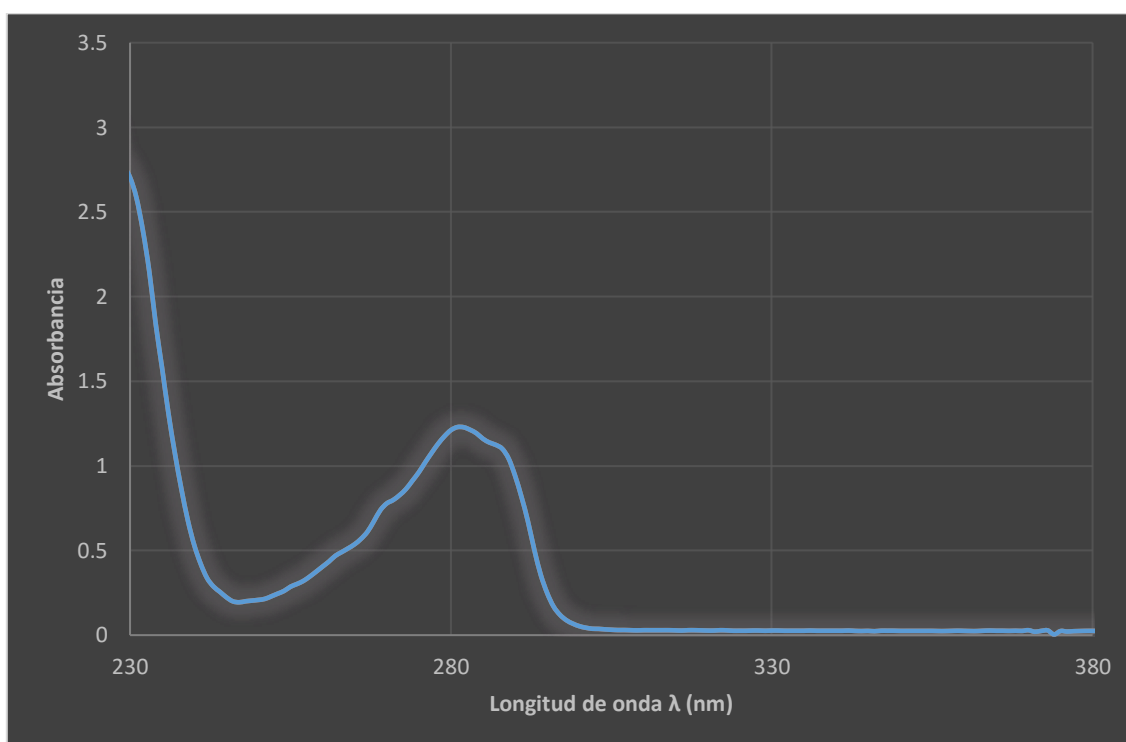


Figura 19. Espectro de ultravioleta visible del  $17\beta$  - estradiol.

### 6.3. Optimización y validación del método analítico

#### 6.3.1. Desarrollo del método

Una vez determinada la longitud de onda ( $\lambda=280$  nm) fue posible determinar el tiempo de retención del 17  $\beta$  - estradiol; con soluciones de 100 y 10 ppm utilizando la muestra estándar (figura 20).

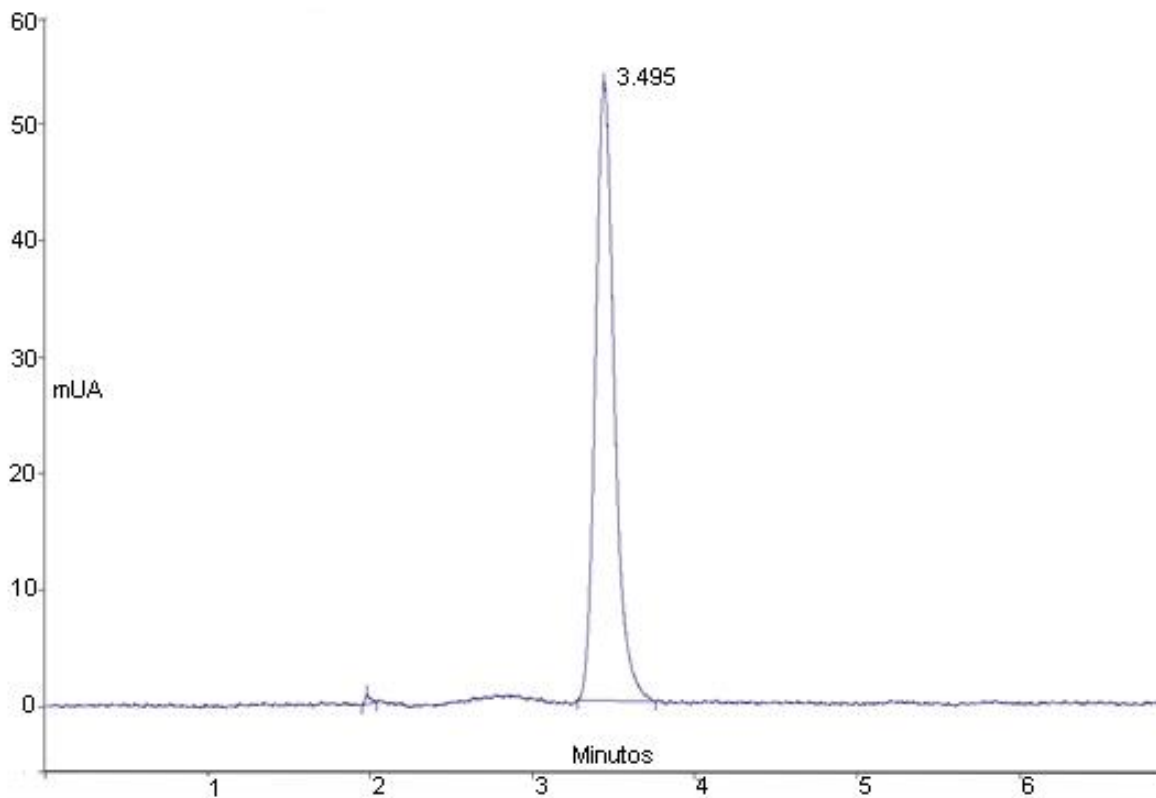


Figura 20. Cromatograma del tiempo de retención del 17  $\beta$  - estradiol obtenido mediante el uso de CLAR.

Después de realizar diversas pruebas, se obtuvieron las mejores condiciones cromatográficas (tabla 9).

Tabla 9: Condiciones cromatografías del 17  $\beta$  - estradiol (Elaboración propia).

|  |  |
|--|--|
| <b>Columna</b>                                 | X-terra  |
| <b>Longitud de onda (<math>\lambda</math>)</b> | 280 nm   |
| <b>Flujo</b>                                   | 1 mL min <sup>-1</sup>   |
| <b>Volumen de inyección</b>                    | 10 $\mu$ L   |
| <b>Fase móvil</b>                              | Acetonitrilo 70%<br>Agua acidificada 30 % (con ácido fórmico 0.1%) |
| <b>Tiempo de corrida</b>                       | 7 min  |

### 6.3.2. Validación

Para llevar a cabo la validación del método cromatógrafo, se evaluaron los siguientes parámetros de acuerdo a la Guía de Validación de métodos analíticos editada por el Colegio de Químicos Farmacéuticos Biólogos de México: límite de detección, límite de cuantificación, precisión del sistema, adecuabilidad del sistema, linealidad del sistema, exactitud y repetitividad; linealidad del método y precisión del método, utilizando una muestra estándar de 17  $\beta$  - estradiol de la marca Sigma Aldrich.

Por lo que a continuación se muestra en la figura 21 un esquema general con todos los parámetros que se evaluaron para la validación de método.

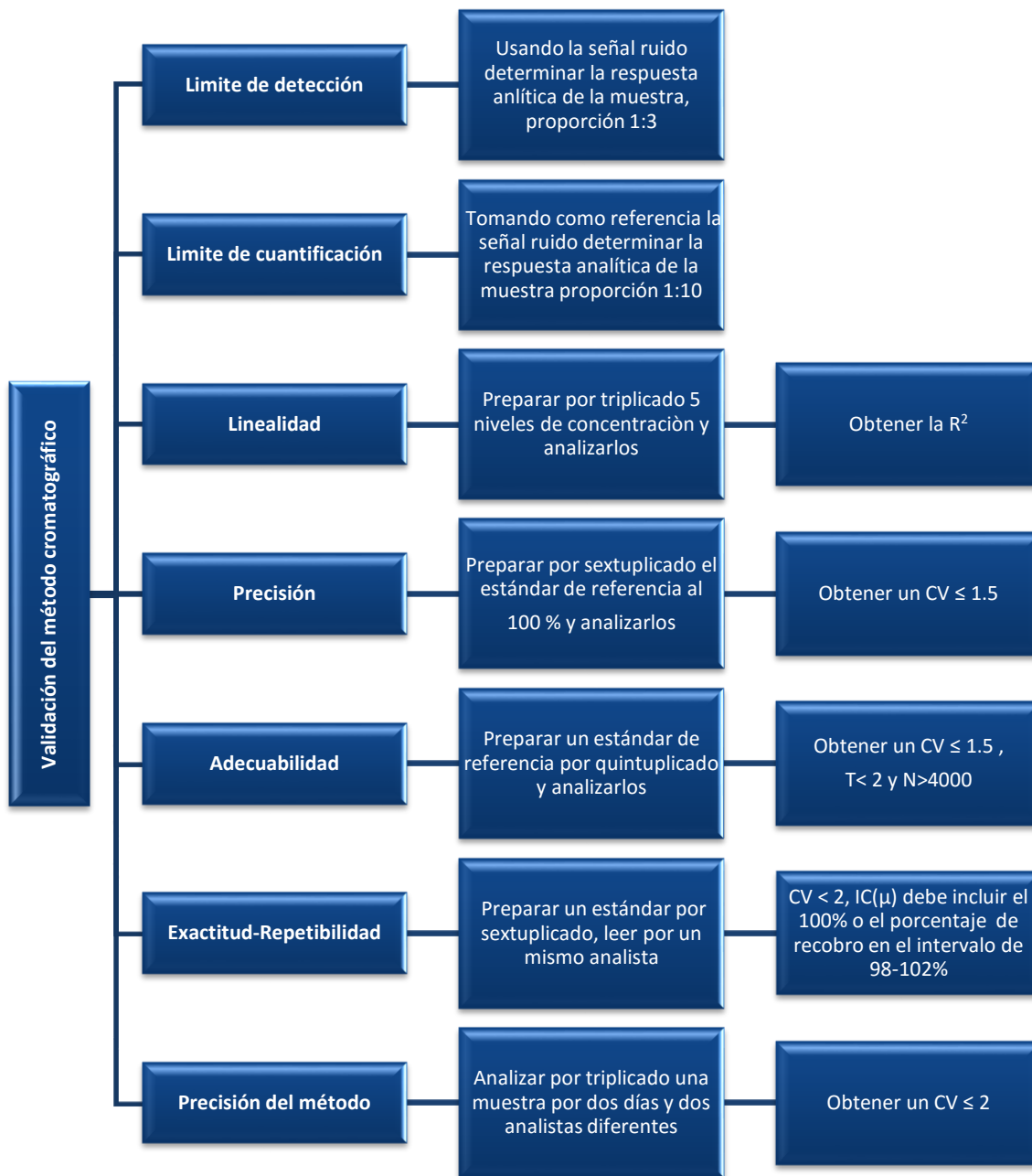


Figura 21. Validación del método cromatográfico de 17  $\beta$  - estradiol mediante el uso de CLAR (Elaboración propia con información de Davila, 2015).

### 6.3.2.1. Límite de detección y cuantificación

Para determinar estos parámetros se prepararon soluciones de 0.1, 1, 10 y 100  $mg L^{-1}$ ; se utilizó el método de la señal ruido como referencia. Los resultados se muestran en la tabla 10.

Tabla 10: Resultados del límite de detección y cuantificación del 17  $\beta$  - estradiol mediante el uso de CLAR (Elaboración propia).

| Área   | Concentración ( $mg L^{-1}$ ) |
|--------|-------------------------------|
| 1198   | 0.1                           |
| 2134   | 1                             |
| 17434  | 10                            |
| 182950 | 100                           |

De acuerdo con los datos obtenidos por el método de CLAR hay un límite de detección de acuerdo a la señal-ruido de acuerdo a la relación 1:3 de 0.3  $mg L^{-1}$  y al límite de cuantificación a la relación 1:10 de 1  $mg L^{-1}$ .

### 6.3.2.2. Precisión del sistema

La precisión del sistema se llevó a cabo preparando seis muestras del estándar de referencia al 100%; con el fin de obtener un coeficiente de varianza menor al 1.5%; de acuerdo con los criterios de aceptación. Se obtuvieron los siguientes resultados (tabla 11 y tabla 12):

Tabla 11: Resultados de la precisión del 17  $\beta$  - estradiol mediante el uso de CLAR (Elaboración propia).

| Muestra | Área  | Concentración ( $mg L^{-1}$ ) |
|---------|-------|-------------------------------|
| 1       | 16987 | 10                            |
| 2       | 16777 | 10                            |
| 3       | 17069 | 10                            |
| 4       | 16901 | 10                            |
| 5       | 17058 | 10                            |
| 6       | 17458 | 10                            |



**Tabla 12: Resultados de la precisión del 17  $\beta$  - estradiol mediante el uso de CLAR (Elaboración propia)**

| <b>Resultados</b> |              |
|-------------------|--------------|
| <b>Promedio</b>   | 17041.667    |
| <b>DS</b>         | 231.159      |
| <b>CV</b>         | 0.014        |
| <b>% CV</b>       | <b>1.356</b> |

### 6.3.2.3. Adecuabilidad del sistema

La adecuabilidad del sistema se obtuvo inyectando cinco muestras del estándar de referencia al 100%; de acuerdo a los parámetros de CV (coeficiente de varianza) < 2, tr (tiempo de retención), T' (factor de coleo) < 2 y N (número de platos teóricos) > 4000. Se logró cumplir con los criterios de aceptación para los métodos cromatográficos (tabla 13 y tabla 14).

**Tabla 13: Resultados de la adecuabilidad del sistema para 17  $\beta$  - estradiol mediante el uso de CLAR (Elaboración propia).**

| <b>Muestra</b> | <b>Área</b> | <b>tr</b> | <b>N</b> | <b>T'</b> |
|----------------|-------------|-----------|----------|-----------|
| <b>1</b>       | 17959       | 3.414     | 3987     | 1.35      |
| <b>2</b>       | 18524       | 3.405     | 4088     | 1.1       |
| <b>3</b>       | 18233       | 3.409     | 4259     | 1.1       |
| <b>4</b>       | 18218       | 3.401     | 4393     | 1.22      |
| <b>5</b>       | 18542       | 3.401     | 4040     | 1.26      |

**Tabla 14: Resultados de la adecuabilidad del sistema para 17  $\beta$  - estradiol mediante el uso de CLAR (Elaboración propia).**

| <b>Resultados</b> |              |
|-------------------|--------------|
| <b>Promedio</b>   | 18295.2      |
| <b>DS</b>         | 242.960      |
| <b>CV</b>         | 0.013        |
| <b>% CV</b>       | <b>1.328</b> |

#### 6.3.2.4. Linealidad del sistema

La linealidad del sistema se realizó siguiendo los criterios de aceptación, se utilizaron diversas concentraciones. Por lo que se obtuvo una ecuación de la recta, a partir de el área y las concentraciones. Se obtuvieron los siguientes resultados (tabla 15):

Tabla 15. Resultados de la linealidad del sistema para 17  $\beta$  - estradiol mediante el uso de CLAR (Elaboración propia).

| Concentración ( $mg L^{-1}$ ) | Área  |
|-------------------------------|-------|
| 2                             | 4246  |
| 4                             | 6448  |
| 6                             | 10535 |
| 8                             | 12913 |
| 10                            | 16230 |
| 12                            | 21391 |
| 14                            | 24120 |

|                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| Ecuación de la recta | $y=1700.1x + 97.143$ |
|                      | $r^2 =0.9907$        |

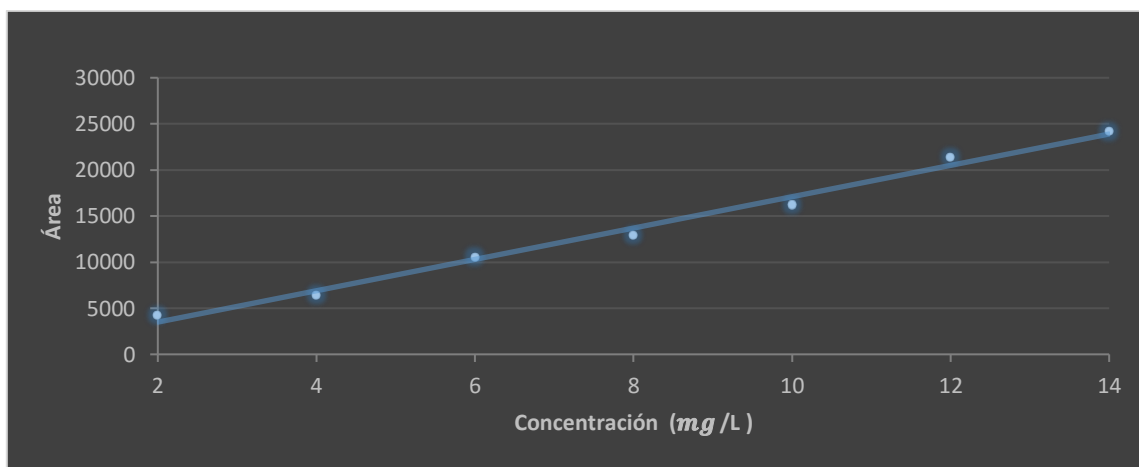


Figura 22. Curva de calibración para la linealidad del sistema para 17  $\beta$  - estradiol (Elaboración propia).

### 6.3.2.5. Exactitud y repetibilidad

La exactitud y repetibilidad fueron llevadas a cabo por un mismo analista, se prepararon seis muestras del estándar para calcular el porcentaje de recobro, se obtuvieron los siguientes parámetros: coeficiente de varianza, promedio aritmético e intervalo de confianza los cuales cumplieron con los criterios de aceptación:  $CV < 2\%$  y  $IC (\mu)$ , donde el promedio aritmético del porcentaje de recobro debe incluir el intervalo del 98% al 102 % para métodos cromatográficos. En las tablas 16 y 17 se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 16: Resultados de exactitud y repetibilidad para 17  $\beta$  - estradiol mediante el uso de CLAR (Elaboración propia).

| Porcentaje de recobro |       |                     |                     |              |
|-----------------------|-------|---------------------|---------------------|--------------|
| Placebo Analítico     | Área  | Cantidad adicionada | Cantidad recuperada | % de recobro |
| 1                     | 16842 | 10                  | 9.849               | 98.493       |
| 2                     | 16871 | 10                  | 9.866               | 98.664       |
| 3                     | 17074 | 10                  | 9.986               | 99.858       |
| 4                     | 17063 | 10                  | 9.979               | 99.793       |
| 5                     | 16979 | 10                  | 9.930               | 99.299       |
| 6                     | 17125 | 10                  | 10.016              | 100.158      |

Tabla 17: Resultados de exactitud y repetibilidad para 17  $\beta$  - estradiol mediante el uso de CLAR (Elaboración propia).

| Intervalo de confianza |                    |
|------------------------|--------------------|
| Promedio               | 99.378             |
| DS                     | 0.680              |
| CV                     | 0.007              |
| % CV                   | 0.684              |
| IC ( $\mu$ )           | 98.659 $\pm$ 1.436 |
| $\hat{y}$              | 98.659             |

### 6.3.2.6. Linealidad del método

La linealidad del método se realizó preparando muestras analíticas, se realizaron tres inyecciones, preparándose concentraciones de 8, 10 y 12  $mg L^{-1}$ ; obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 18: Resultados de la linealidad del método para 17  $\beta$  - estradiol mediante el uso de CLAR (Elaboración propia).

| Concentración ( $mg L^{-1}$ ) | Área  |
|-------------------------------|-------|
| 8                             | 14047 |
| 10                            | 16901 |
| 12                            | 20486 |

|                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| Ecuación de la recta | $y=1609.8x + 1047.2$ |
|                      | $r^2 =0.9957$        |

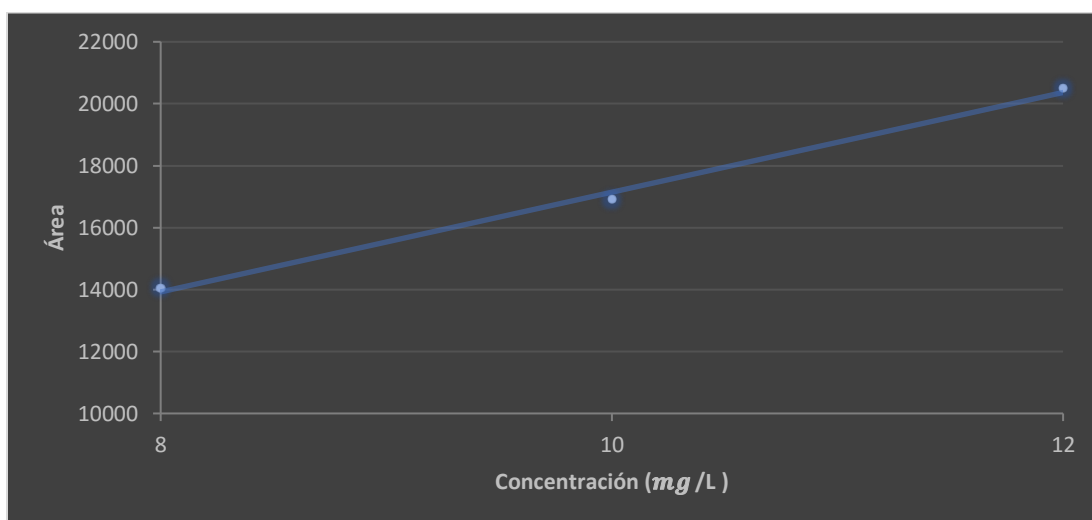


Figura 23. Curva de calibración de la linealidad del método para 17  $\beta$  - estradiol (Elaboración propia).

Tabla 19: Resultados de la linealidad del método para 17  $\beta$  - estradiol mediante el uso de CLAR (Elaboración propia).

| Porcentaje de recobro |       |                     |                     |              |
|-----------------------|-------|---------------------|---------------------|--------------|
| Placebo Analítico     | Área  | Cantidad adicionada | Cantidad Recuperada | % de recobro |
| 1                     | 14144 | 8                   | 8.136               | 101.696      |
| 2                     | 14047 | 8                   | 8.075               | 100.943      |
| 3                     | 13850 | 8                   | 7.953               | 99.413       |
| 4                     | 17244 | 10                  | 10.061              | 100.614      |
| 5                     | 16901 | 10                  | 9.848               | 98.483       |
| 6                     | 17467 | 10                  | 10.200              | 101.999      |
| 7                     | 20612 | 12                  | 12.154              | 101.280      |
| 8                     | 20486 | 12                  | 12.075              | 100.627      |
| 9                     | 20133 | 12                  | 11.856              | 98.800       |

#### 6.3.2.7. Precisión del método

La precisión del sistema se llevó a cabo preparando una muestra estándar, en dos días diferentes; con el fin de obtener un coeficiente de varianza menor a 2%; de acuerdo con los criterios de aceptación. Obteniéndose los resultados siguientes (tabla 20 y tabla 21).

Tabla 20: Resultados de la precisión del método para 17  $\beta$  - estradiol mediante el uso de CLAR (Elaboración propia).

| Día 1      |            | Día 2      |            |
|------------|------------|------------|------------|
| Analista 1 | Analista 2 | Analista 1 | Analista 2 |
| Área       | Área       | Área       | Área       |
| 17427      | 17744      | 17732      | 17063      |
| 17281      | 17496      | 17335      | 17171      |
| 17301      | 18039      | 17477      | 17148      |

Tabla 21: Resultados de la linealidad la precisión del método del 17β-estradiol mediante el uso de CLAR (Elaboración propia).

| Resultados |         |
|------------|---------|
| Promedio   | 17434.5 |
| DS         | 285.430 |
| CV         | 0.016   |
| % CV       | 1.637   |

## 6.4. Estudios de adsorción del 17 β - estradiol

### 6.4.1. Cálculos

La adsorción que existe entre las dos fases, líquida y sólida; a un determinado tiempo se expresa con la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{W} * V \dots\dots\dots(14)$$

Con la cual se llevó a cabo el cálculo de los resultados provenientes del los análisis de concentraciones, obtenidas mediante el uso de equipo CLAR.

Donde:  $q_t$  es la cantidad de adsorbato en fase sólida por gramo de adsorbente ( $mg\ g^{-1}$ ),  $C_0$  es la concentración inicial en fase líquida ( $mg\ L^{-1}$ ),  $C_t$  la concentración en fase líquida de la solución de adsorbato a un tiempo determinado ( $mg\ L^{-1}$ ),  $V$  es el volumen de dilución que contiene el adsorbato expresado en (L) y  $W$  es la masa del adsorbente (g).

Por otro lado se calculó la eficiencia de remoción de 17 β - estradiol, utilizando la ecuación 15:

$$Y = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \dots\dots\dots(15)$$

Donde:  $Y$  es el porcentaje de adsorción,  $C_0$  es la concentración inicial en fase líquida ( $mg L^{-1}$ ), y  $C_t$  la concentración en fase líquida de la solución de adsorbato a un tiempo determinado ( $mg L^{-1}$ ) (Katayoon, 2014).

### 6.4.2. Cinéticas de adsorción

Los estudios cinéticos realizados en medios acuosos son importantes, debido a que permiten conocer la ruta de reacción y el mecanismo de reacción; además de que con ellos será posible calcular el tiempo necesario para remover el adsorbato de la solución acuosa. Por lo que el modelo cinético depende de la concentración inicial y final a determinados intervalos de tiempo.

Por consiguiente los datos obtenidos se analizaron con diversos modelos cinéticos, comúnmente los más utilizados son : el modelo de pseudo primer orden (Lagergren), modelo de pseudo segundo orden (Noll y Hou ) y el modelo de Elovich.

#### 6.4.2.1. Modelo de pseudo primer orden (Lagergren)

Este modelo está dado por la ecuación 17:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \dots \dots \dots (16)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \dots \dots \dots (17)$$

Donde:  $k_1$  que es la constante de velocidad de Lagergren ( $m^{-1}$ ),  $q_e$  es la cantidad de adsorbato adsorbida en el equilibrio( $mg g^{-1}$ ),  $q_t$  es la cantidad de adsorbato absorbido ( $mg g^{-1}$ ) y  $t$  el tiempo en el equilibrio (min)respectivamente (Rebollo, 2012; Che, 2011; Murillo et. al., 2011; Arreola, 2013; Henríquez, 2012).

#### 6.4.2.2. Modelo de pseudo segundo orden (Noll y Hou )

La ecuación 18 describe la cinética pseudo segundo orden que comúnmente se utiliza en remoción de metales:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (18)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \dots \dots \dots (19)$$

Donde:  $q_e$  es la capacidad máxima de adsorción en la cinética de segundo orden en un tiempo específico ( $mg\ g^{-1}$ ),  $q_t$  es la cantidad de soluto adsorbido,  $k_2$  es la constante de velocidad de pseudo segundo orden ( $g\ mg^{-1}min^{-1}$ ),  $q_t$  es la cantidad de soluto absorbido en cualquier tiempo ( $mg\ g^{-1}$ ),  $q_e$  es la cantidad absorbida en el equilibrio ( $mg\ g^{-1}$ ),  $t$  tiempo de contacto ( $min$ ).

La gráfica,  $t$  contra  $q_t$  a diferentes parámetros de adsorción nos dará una relación lineal, la cual permitirá el cálculo de  $q_e$  y  $k$  respectivamente. (Rebollo, 2012; Che, 2011; Murillo et. al., 2011; Arreola, 2013; Henríquez, 2012).

#### 6.4.2.3. Modelo de Elovich

Este modelo se utiliza para determinar la cinética de quimisorción, supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, el cual es descrito en ecuación 21:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \left( \frac{\alpha}{\beta} \right) + \frac{1}{\beta} \ln t \dots \dots \dots (20)$$

$$q_t = \beta \ln (\alpha) + \beta \ln (t) \dots \dots \dots (21)$$



Donde:  $\alpha$  es la velocidad inicial de adsorción ( $mg\ g^{-1}min^{-1}$ ),  $\beta$  es la constante de desorción ( $mg\ g^{-1}$ ),  $t$  es el tiempo ( $min$ ) y  $q_t$  es la concentración de adsorbato en el adsorbente ( $mg\ g^{-1}$ ) respectivamente (Rebollo, 2012; Che, 2011; Murillo et. al., 2011; Arreola, 2013; Henríquez, 2012).

#### 6.4.2.4. Cinética para 17 $\beta$ - Estradiol

En las figuras 24 y 25 se puede apreciar el comportamiento de adsorción que presenta el 17  $\beta$  - estradiol en la zeolita modificada con *HDTMA* a concentraciones de 25 y 50  $mmol\ L^{-1}$  a diferentes tiempos de contacto.

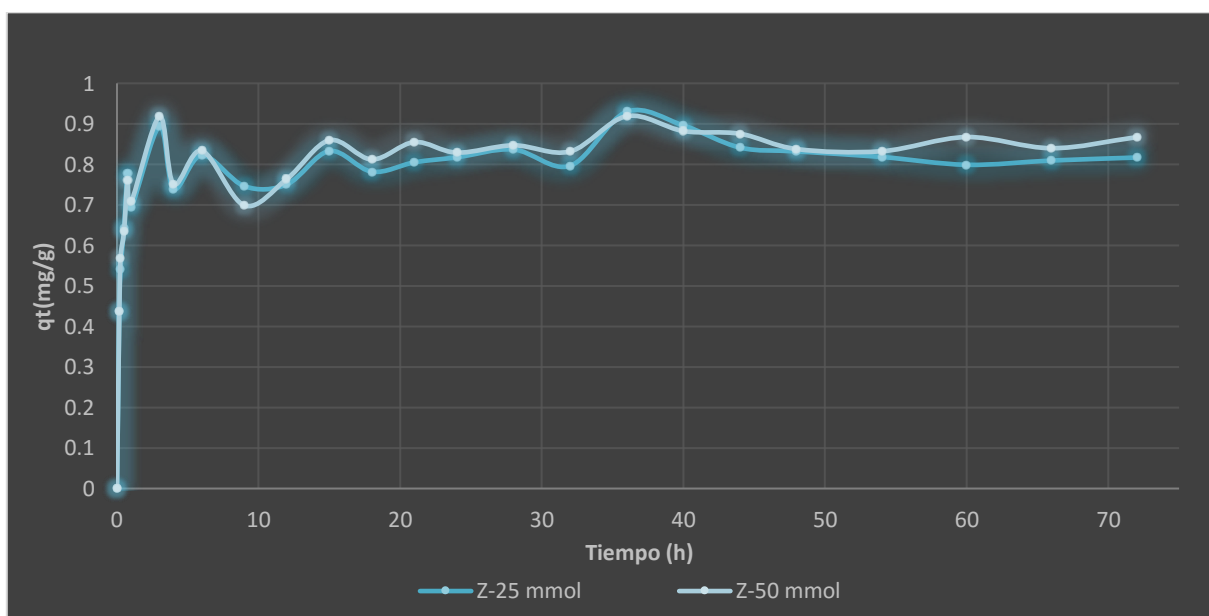
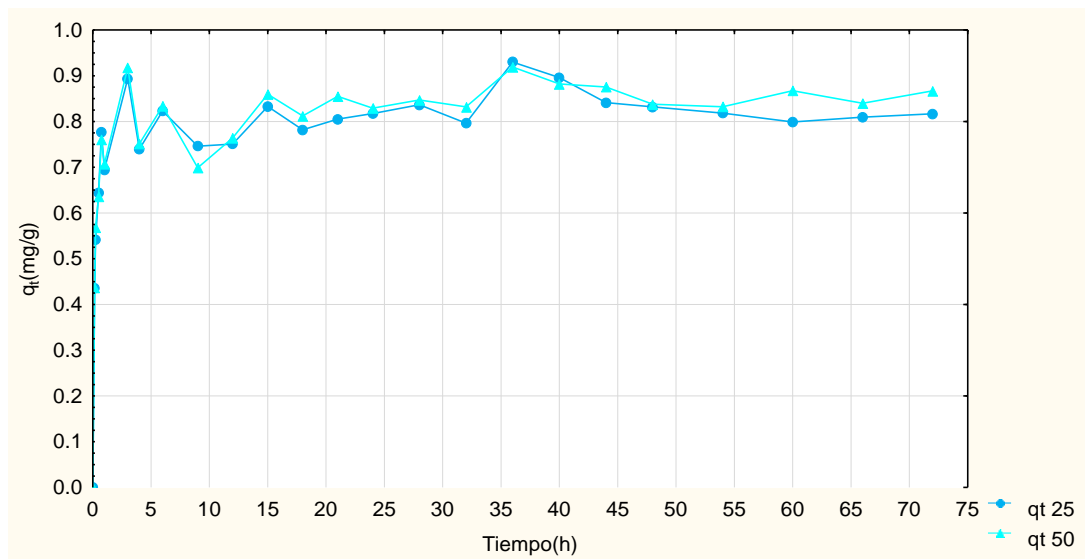


Figura 24. Efecto de remoción para 17  $\beta$  - estradiol en zeolita modificada con HDTMA a concentraciones de 25 y 50  $mmol/L$  (Elaboración propia).



**Figura 25. Efecto de remoción para 17  $\beta$  - estradiol en zeolita modificada con HDTMA a concentraciones de 25 y 50 mmol/L.**

Las figuras 24 y 25 muestran que la velocidad de adsorción es bastante rápida, ya que comienza a partir de las 0.167 horas; además se observa que a partir de la tercer hora hay un equilibrio en el cual ya no se presenta mayor adsorción del 17  $\beta$  - estradiol. Por otra parte se aprecia la adsorción de la hormona en la zeolita modificada con *HDTMA* a las concentraciones de 25 y 50  $mmol L^{-1}$ .

Tabla 22. Resultados de la cinética de adsorción para 17  $\beta$  - estradiol con la zeolita modificada (Elaboración propia)

| t     | Zeolita HDTMA 25 mmol |             | Zeolita HDTMA 50 mmol |             |
|-------|-----------------------|-------------|-----------------------|-------------|
|       | q <sub>t</sub> (mg/g) | % Adsorción | q <sub>t</sub> (mg/g) | % Adsorción |
| 0     | 0                     | 0           | 0                     | 0           |
| 0.167 | 0.436                 | 44.021      | 0.437                 | 44.021      |
| 0.25  | 0.541                 | 54.366      | 0.569                 | 57.107      |
| 0.5   | 0.644                 | 64.844      | 0.635                 | 63.796      |
| 0.75  | 0.777                 | 77.837      | 0.760                 | 76.193      |
| 1     | 0.694                 | 69.901      | 0.707                 | 70.753      |
| 3     | 0.894                 | 89.424      | 0.918                 | 92.203      |
| 4     | 0.739                 | 73.986      | 0.751                 | 75.530      |
| 6     | 0.823                 | 82.371      | 0.834                 | 83.662      |
| 9     | 0.746                 | 74.870      | 0.699                 | 70.003      |
| 12    | 0.751                 | 75.326      | 0.764                 | 76.557      |
| 15    | 0.833                 | 83.465      | 0.860                 | 86.127      |
| 18    | 0.782                 | 78.626      | 0.812                 | 81.289      |
| 21    | 0.805                 | 80.583      | 0.855                 | 85.884      |
| 24    | 0.817                 | 81.945      | 0.829                 | 83.189      |
| 28    | 0.837                 | 83.756      | 0.847                 | 85.081      |
| 32    | 0.797                 | 80.012      | 0.832                 | 83.519      |
| 36    | 0.930                 | 93.267      | 0.919                 | 91.992      |
| 40    | 0.896                 | 89.737      | 0.882                 | 88.396      |
| 44    | 0.841                 | 84.353      | 0.876                 | 88.075      |
| 48    | 0.832                 | 83.365      | 0.838                 | 84.103      |
| 54    | 0.818                 | 82.158      | 0.832                 | 83.444      |
| 60    | 0.799                 | 80.251      | 0.867                 | 86.997      |
| 66    | 0.809                 | 81.433      | 0.840                 | 84.368      |
| 72    | 0.817                 | 82.143      | 0.867                 | 87.097      |

En la tabla 22 se observa que el mayor porcentaje de adsorción del 17  $\beta$  - estradiol para la zeolita modificada con *HDTMA* a 25 mmol L<sup>-1</sup> se presenta a las 36 horas con un porcentaje de adsorción de 93.267 % y para la zeolita modificada con *HDTMA* a 50 mmol L<sup>-1</sup> es a las 36 horas con un porcentaje de adsorción de 91.992 %.

Por lo que para conocer el mecanismo por el cual se lleva a cabo el proceso de adsorción, se ajustaron los resultados a los diversos modelos cinéticos, los cuales son: el modelo cinético de pseudo primer orden (Lagergren), el modelo cinético de pseudo segundo orden (Noll y Hou) y el modelo cinético de Elovich. Obteniendo parámetros que describen el proceso de adsorción. Con el programa Polymath 6.1 para Windows, mediante el uso de regresión no lineal. Ya que todos los experimentos se realizaron por duplicado al mismo tiempo, los datos obtenidos fueron un promedio de ambos experimentos (Bhardwaj et al., 2012).

Tabla 23: Resultados de los parámetros cinéticos de adsorción para 17  $\beta$  - estradiol (Elaboración Propia).

| Sistema<br>Zeolítico         | Pseudo Primer Orden |       | Pseudo Segundo orden |       | Elovich        |          |
|------------------------------|---------------------|-------|----------------------|-------|----------------|----------|
|                              | Variable            | Valor | Variable             | Valor | Variable       | Valor    |
| Z-25<br>mmol L <sup>-1</sup> | q <sub>e</sub>      | 0.813 | q <sub>e</sub>       | 0.828 | $\beta$        | 0.146    |
|                              | k <sub>1</sub>      | 4.008 | k <sub>2</sub>       | 9.021 | $\alpha$       | 8080.724 |
|                              | r <sup>2</sup>      | 0.928 | r <sup>2</sup>       | 0.939 | r <sup>2</sup> | 0.362    |
|                              | Residual            | 0.011 | Residual             | 0.027 | Residual       |          |
| Z-50<br>mmol L <sup>-1</sup> | q <sub>e</sub>      | 0.831 | q <sub>e</sub>       | 0.846 | $\beta$        | 0.157    |
|                              | k <sub>1</sub>      | 3.877 | k <sub>2</sub>       | 8.367 | $\alpha$       | 8028.309 |
|                              | r <sup>2</sup>      | 0.917 | r <sup>2</sup>       | 0.938 | r <sup>2</sup> | 0.435    |
|                              | Residual            | 0.269 | Residual             | 0.396 | Residual       |          |

De acuerdo al análisis realizado, es evidente que el modelo que mejor se ajusta es el de pseudo primer orden. Donde la constante de velocidad de reacción para zeolita modificada con *HDTMA* a 25 mmol L<sup>-1</sup> es de 4.008 m<sup>-1</sup> y para zeolita modificada con *HDTMA* a 50 mmol L<sup>-1</sup> es de 3.877 m<sup>-1</sup>, lo que claramente indica que la adsorción es más rápida en la zeolita modificada con *HDTMA* a 25 mmol L<sup>-1</sup>.

### 6.4.3. Isothermas de adsorción

Las isothermas de adsorción representan la relación de la concentración y la cantidad de adsorbato adsorbido.

#### 6.4.3.1. Modelo de Freundlich

Siendo una expresión empírica que implica la adsorción no ideal de multicapas en superficies heterogéneas en el que los sitios de sorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente el resto; así mismo se asume una unión de tipo físico; por lo que la distribución exponencial de los sitios de adsorción y sus energías, se expresa mediante la ecuación:

$$q_e = k_f C_e^{b_f} \dots \dots \dots (22)$$

Donde:  $q_e$  es la cantidad de adsorbato retenido por unidad de masa adsorbente ( $mg\ g^{-1}$ ),  $C_e$  es la concentración en equilibrio del adsorbato en la fase líquida ( $mg\ L^{-1}$ ),  $k_f$  y  $b_f$  son constantes del modelo.

$$\log q_e = \log k_f + \frac{\log C_e}{b_f} \dots \dots \dots (23)$$

De tal manera que el gráfico  $\log q_e$  en función de  $\log C_e$ , de los valores de la pendiente y la ordenada al origen, se obtendrán los parámetros de la isoterma de Freundlich  $k_f$  y  $b_f$  respectivamente **(Rebollo, 2012; Che, 2011; Murillo et. al., 2011; Arreola, 2013; Henríquez, 2012).**

### 6.4.3.2. Isotherma de Langmuir

La ecuación propuesta por Langmuir se aplica tanto para la adsorción física como la química, y puede usarse para describir las condiciones de equilibrio para diferentes sistemas de adsorbato - adsorbente. La ecuación se describe de la manera siguiente:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_{Ae}}{1 + k_L C_{Ae}} \dots \dots \dots (24)$$

Por lo que de manera lineal la ecuación se expresa así:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L C_{Ae}} \dots \dots (25)$$

Donde:  $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de adsorbente en equilibrio ( $mg\ g^{-1}$ ),  $C_{Ae}$  es la concentración en el equilibrio del adsorbato en solución ( $mg\ mL^{-1}$ ),  $q_m$  es la cantidad máxima de adsorbato adsorbido para la formación de la monocapa en la superficie (capacidad de adsorción) y  $k_L$  es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad de los sitios de enlace y la energía de adsorción (Rebollo, 2012; Che, 2011; Murillo et. al., 2011; Arreola, 2013; Henríquez, 2012).

### 6.4.3.3. Isotherma de Langmuir-Freundlich

Esta isoterma es utilizada principalmente para describir superficies heterogéneas, el nombre deriva del comportamiento de la ecuación. Por lo que se puede decir que a concentraciones bajas de adsorbato se reduce la isoterma de Freundlich, mientras que por otro lado si hay una mayor concentración de adsorbato, se predice una adsorción en la monocapa como en la isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{k_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + a_{LF} C_e^{n_{LF}}} \dots \dots (26)$$

Donde:  $k_{LF}$  ( $mL\ g^{-1}$ ),  $a_{LF}$  ( $mL\ mg^{-1}$ ) y  $n_{LF}$  son los parámetros de Langmuir-Freundlich y  $C_e$  es la concentración del soluto en el equilibrio (Rebollo, 2012; Che, 2011; Murillo et. al., 2011; Arreola, 2013; Henríquez, 2012).

#### 6.4.3.4. Isotherma para 17 $\beta$ - Estradiol

En la figura 26 muestran las isoterma de adsorción del 17  $\beta$  - estradiol en solución.

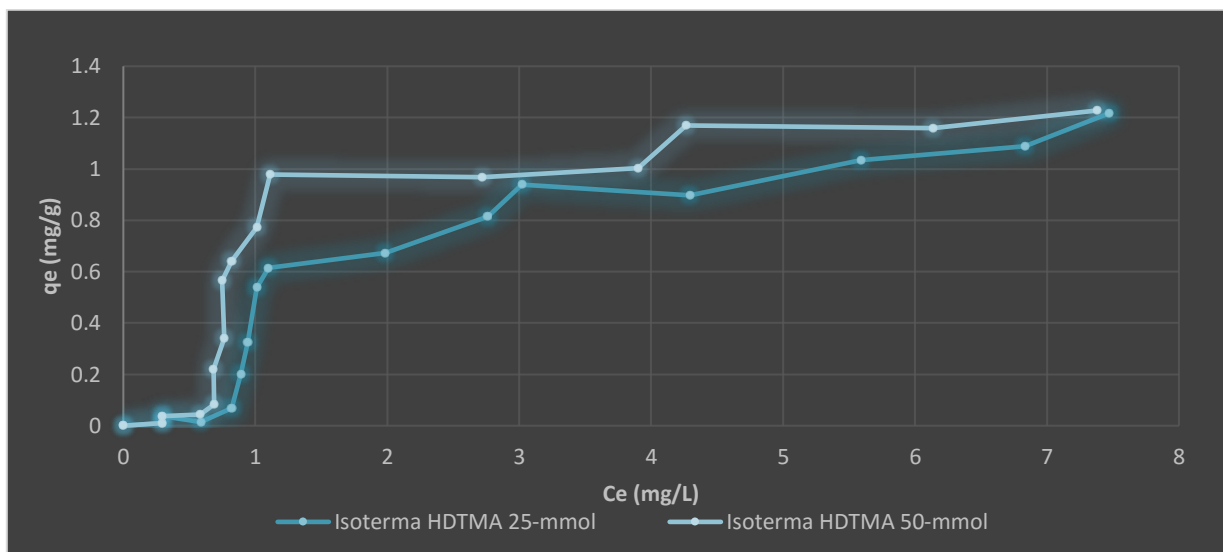


Figura 26. Efecto de la concentración para 17  $\beta$  - estradiol en zeolita modificada con HDTMA a concentraciones de 25 y 50 mmol/L (Elaboración propia).

Para los análisis de las isoterma de adsorción se utilizaron las zeolitas modificadas con *HDTMA* a concentraciones de 25 y 50  $\text{mmol L}^{-1}$ , los resultados se muestran en las tablas 24 y 25:

Tabla 24: Resultados de la isoterma de adsorción para 17  $\beta$  - estradiol para zeolita modificada con HDTMA a concentración de 25 mmol/L (Elaboración propia).

| Zeolita HDTMA 25 $\text{mmol L}^{-1}$ |              |              |                     |
|---------------------------------------|--------------|--------------|---------------------|
| Concentración                         | $C_0$ (mg/L) | $C_e$ (mg/L) | $q_e$ HDTMA 25 mmol |
| 0                                     | 0            | 0            | 0                   |
| 0.3                                   | 0.389        | 0.294        | 0.009               |
| 0.6                                   | 0.667        | 0.294        | 0.037               |
| 0.9                                   | 0.734        | 0.588        | 0.014               |
| 1.5                                   | 1.517        | 0.822        | 0.069               |
| 3                                     | 2.906        | 0.891        | 0.201               |
| 4.5                                   | 4.194        | 0.944        | 0.324               |
| 6                                     | 6.406        | 1.013        | 0.537               |
| 7.5                                   | 7.264        | 1.101        | 0.615               |

| Concentración | C <sub>0</sub> (mg/L) | C <sub>e</sub> (mg/L) | q <sub>e</sub> HDTMA 25 mmol |
|---------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|
| 9             | 8.744                 | 1.986                 | 0.672                        |
| 10            | 10.936                | 2.762                 | 0.814                        |
| 12            | 12.437                | 3.022                 | 0.940                        |
| 14            | 13.964                | 4.292                 | 0.897                        |
| 16            | 15.997                | 5.591                 | 1.035                        |
| 18            | 17.753                | 6.833                 | 1.088                        |
| 20            | 19.689                | 7.475                 | 1.218                        |

**Tabla 25: Resultados de la isoterma de adsorción para 17 β - estradiol para zeolita modificada con HDTMA a concentración de 50 mmol/L (Elaboración propia).**

| Zeolita HDTMA 50 mmol L <sup>-1</sup> |                       |                       |                              |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|
| Concentración                         | C <sub>0</sub> (mg/L) | C <sub>e</sub> (mg/L) | q <sub>e</sub> HDTMA 50 mmol |
| 0                                     | 0                     | 0                     | 0                            |
| 0.3                                   | 0.389                 | 0.294                 | 0.009                        |
| 0.6                                   | 0.667                 | 0.294                 | 0.037                        |
| 0.9                                   | 0.734                 | 0.583                 | 0.044                        |
| 1.5                                   | 1.517                 | 0.687                 | 0.083                        |
| 3                                     | 2.906                 | 0.686                 | 0.221                        |
| 4.5                                   | 4.194                 | 0.765                 | 0.341                        |
| 6                                     | 6.406                 | 0.748                 | 0.565                        |
| 7.5                                   | 7.264                 | 0.822                 | 0.641                        |
| 9                                     | 8.744                 | 1.010                 | 0.772                        |
| 10                                    | 10.936                | 1.114                 | 0.979                        |
| 12                                    | 12.437                | 2.722                 | 0.968                        |
| 14                                    | 13.964                | 3.902                 | 1.003                        |
| 16                                    | 15.997                | 4.263                 | 1.169                        |
| 18                                    | 17.753                | 6.138                 | 1.160                        |
| 20                                    | 19.689                | 7.380                 | 1.228                        |

Es evidente que la máxima capacidad de adsorción se alcanza a la concentración de 20 mg L<sup>-1</sup>, para la zeolita modificada con *HDTMA* a concentración de 25 mmol L<sup>-1</sup> se obtiene un valor de soluto adsorbido en el equilibrio de 1.218 mg g<sup>-1</sup>, por otro lado para la zeolita modificada a concentración de 50 mmol L<sup>-1</sup> se obtuvo un valor de 1.228 mg g<sup>-1</sup>.



Por lo que fue posible aplicar los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich para realizar una regresión no lineal, para generar un ajuste de los datos experimentales utilizando el programa Polymath 6.1 para Windows; obteniendo las constantes, las cuales se muestran en la tabla 26.

Tabla 26: Resultados de los parámetros cinéticos de adsorción para 17  $\beta$  - estradiol (Elaboración propia).

| Sistema Zeolítico         | Modelo de Freundlich |       | Modelo de Langmuir |                | Modelo de Langmuir-Freundlich |       |
|---------------------------|----------------------|-------|--------------------|----------------|-------------------------------|-------|
|                           | Variable             | Valor | Variable           | Valor          | Variable                      | Valor |
| Z-25 mmol L <sup>-1</sup> | K <sub>F</sub>       | 0.359 | q <sub>m</sub>     | 1.835          | k <sub>LF</sub>               | 0.495 |
|                           | b <sub>F</sub>       | 0.627 | k <sub>L</sub>     | 0.250          | n <sub>LF</sub>               | 2.040 |
|                           | r <sup>2</sup>       | 0.874 | r <sup>2</sup>     | 0.908          | $\alpha_{LF}$                 | 0.438 |
|                           | Residual             | 0.012 | Residual           | 0.003          | r <sup>2</sup>                | 0.936 |
| Z-50 mmol L <sup>-1</sup> | K <sub>F</sub>       | 0.487 | q <sub>m</sub>     | 1.639          | Residual                      | 0.010 |
|                           | b <sub>F</sub>       | 0.520 | k <sub>L</sub>     | 0.474          | k <sub>LF</sub>               | 4.294 |
|                           | r <sup>2</sup>       | 0.763 | r <sup>2</sup>     | 0.818          | n <sub>LF</sub>               | 7.010 |
|                           | Residual             | 0.012 | Residual           | 0.003          | $\alpha_{LF}$                 | 3.917 |
|                           |                      |       |                    | r <sup>2</sup> | 0.956                         |       |
|                           |                      |       |                    | Residual       | 0.009                         |       |

De acuerdo a los resultados obtenidos es evidente que la isoterma que se ajusta mejor es el modelo de Langmuir, lo que nos dice que la superficie es heterogénea y existe una monocapa.

## 7. Conclusiones

- ⊕ Mediante el uso de Cromatografía se logró modificar el método para identificación y cuantificación del  $17\beta$ -estradiol; para determinar la adsorción en medio acuoso con zeolita tratada con *HDTMA*.
- ⊕ La caracterización de la zeolita mediante los métodos, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX), permitió conocer su composición morfológica, mineralogía y composición elemental.
- ⊕ La modificación de la zeolita con cloruro de sodio, homoioniza el material zeolítico, para posteriormente modificar la superficie con HDTMA (bromuro de hexadecil-trimetilamonio).
- ⊕ La cinética de adsorción muestra que existe un alto porcentaje de remoción de  $17\beta$ -estradiol en el material zeolítico modificado con HDTMA a concentraciones de  $25\text{ mmol L}^{-1}$  y  $50\text{ mmol L}^{-1}$ .
- ⊕ El comportamiento de adsorción del  $17\beta$ -estradiol en medio acuoso por una zeolita modificada se ajusta al modelo cinético de pseudo primer orden, en el que el mecanismo corresponde a fisisorción.

- ⊕ Los datos experimentales se ajustan satisfactoriamente a la isoterma de adsorción de Langmuir, lo que quiere decir que adsorción del 17  $\beta$  - estradiol en la superficie es homogénea, la adsorción es constante en todos los centros activos y estos pueden acumular una molécula de adsorbato.

## 8. Recomendaciones

- ⊕ Llevar a cabo un estudio minucioso sobre las propiedades de la zeolita como catalizador.
- ⊕ Estudio económico de las ventajas y desventajas de la zeolita como adsorbente.
- ⊕ Investigar sobre métodos de regeneración de la zeolita.

## Referencias

1. Aplicaciones de las Zeolitas, [En línea: <http://www.lenntech.es/zeolitas-aplicaciones.htm>, accesado el día 22 de Enero de 2015].
2. Apreutese, R., Catrinescu, C., Teodosiu, C. , (2008), Surfactant-modified natural zeolites for environmental applications in water purification, Año 2008, Vol.7, No.2 , Environmental Engineering and Management Journal, ISSN 149-161.
3. Arreola Leiva, E., (2013). Adsorción de iones Pb(II) presentes en solución acuosa sobre los oxihidróxidos: Bohemita ( $\gamma$ - LOOH). Goetita ( $\alpha$ - FeOOH) y Manganita ( $\gamma$ -MnOOH). Tesis para obtener el grado de maestría en ciencias naturales, Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química.
4. Barcelo, D. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes, Convenio Universidad de Sevilla-Ministerio de Medio Ambiente, [En línea disponible en: [http://www.nuevaculturadelagua.es/phocadownload/P.CIENTIFICO/inf\\_contaminacion.pdf](http://www.nuevaculturadelagua.es/phocadownload/P.CIENTIFICO/inf_contaminacion.pdf) [accesado el día 18 de Enero de 2015].
5. Brunton, L., (2007). Las bases farmacológicas de la terapéutica, 11° Edicion, Colombia, Mc Graw Hill.
6. Che Galicia, G., (2011). Remoción de colorantes de los efluentes de la industria textil mediante adsorción en un zeolita natural, Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.
7. Chen L. (2012). Predicting Anatomical Therapeutic Chemical (ATC) Classification of Drugs by Integrating Chemical-Chemical Interactions and Similaritie, April 13.
8. Dávila M, (2016). Sorption of 17  $\alpha$ - Ethinylestradiol by Surfactant-Modified Zeolite-Rich Tuff from Aqueous Solutions, (Abril , 2016), Water, Air & Soil Pollution, ISSN:1573-2932.
9. Dudamel, W., Wolbert, D., De Cazaudumec, Y., (2010). Modelado de la Cínctica de adsorción de plaguicidas en fase acuosa sobre carbón activado considerando efectos de la temperatura, Año 2010, Número 4, Volumen 35, Interciencia ISSN: 0378-1844.
10. EPA-456/F-99-003, (Mayo 1999). Zeolita un adsorbente versátil de contaminates en el aire , [En línea disponible en: <http://www.epa.gov/ttn/catc/dir2/zeolits2.pdf>, accesado el día 19 de Enero de 2015].
11. Gil Garzón, M., Soto, A., Usma Gutierrez, J., Gutierrez Flores, O. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos, Producción + Limpia, ISSN-e 1909-0455, Vol. 7, N° 2, págs. 52-73.
12. Henriquez, D., (2012, ). Presencia de conatminantes emergenetes en aguasy su impacto en el ecosistema. Estudio de caso productos farmacéuticos en la cuenca de Rio Biobío, Chile, Tesis para obetenere elgrado de magister en ciencias de la ingeniería, Universidad de Chile Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas Departamento de Ingeniería Civil.
13. Housecroft C., Sharpe,A., (2006). Química Inorgánica, Pearson Prentice Hall , Impreso en España, Segunda edición.

14. ISBN 978-84-695-3985-9,(2010). Tecnologías de tratamiento de aguas para su reutilización, Programa Consolider Tragua, EDITA Consolider Tragua, [En línea disponible en: [http://www.consolider-tragua.com/documentos/Tecnologias\\_tratamiento\\_agua.pdf](http://www.consolider-tragua.com/documentos/Tecnologias_tratamiento_agua.pdf), accesado el día 18 de Enero de 2015].
15. Katayoon K., Mansor B., Reza Fard H., Shameli K., (2014). Rapid Adsorption of Heavy Metals by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Talc Nanocomposite and Optimization Study Using Response Surface Methodology, Volume 15, Issue 7, ISSN 12913-12927.
16. Katzung, B., (2010). Farmacología básica y clínica, 12° Edición , China, Mc Graw Hill.
17. Korolkovas, A y Burckhalter, J, (1983) Compendio esencial de química farmacéutica, España, Editorial Reverte.
18. *Leavens, B.*, Zeolites, [En línea: <http://www.chemistryexplained.com/Va-Z/Zeolites.html>, accesado el día 23 de Enero de 2015].
19. Lorenzo, P., (2008). Farmacología básica y clínica, China, Editorial medica panamericana
20. Miceli-Montesinos, A., Rojas Valencia, M., Nájera Aguilar, H., Orantes García, C. , Quintero López, L., (2014). Revisión de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales incluyendo algunos fármacos, Año 2014 Vol. III, Número 5, Inovación más Desarrollo , ISSN: 2007-6703
21. Moreno-Piraján, J., Giraldo, L.; Gonzalez, J. (2011). Adsorción de Fenol en soluciones acuosas empleando monolitos de carbón activado de cáscara de Coco: isothermas y cinéticas de adsorción, Año 2011; Tomo LXVIII, Número 554 , Afinidad revista de química teórica y aplicada, SP - ISSN 0001 – 9704.
22. Murillo, Y., Giraldo, L., Moreno, J., (2011). Determinación de la cinética de adsorción de 2-4 dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-VIS, Año 2011, Número 1, Revista Colombiana de Química, ISSN.0120-2804
23. Quesada, I., (2009). Métodos no convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas con productos farmacéuticos, Tesis de doctorado, L' Université de Toulouse.
24. Rayner, G.,(2000). Química Inorgánica descriptiva, Ed Pearson Prentice Hall , Impreso en México PJ 282- 283, Segunda edición.
25. Rebollo Soto, J., (2012). Eliminación de Cadmio(II) de efluentes urbanos tratados mediante procesos de Bioadsorción: El efecto competitivo de otros metales pesados, Tesis para obtener el grado de Máster de Gestión de Cuencas Hidrográficas, Universidad Politécnica de Catagena, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica.
26. Ribeiro, A., Carvalho, M., Alfonso, C., (2010). Microbial degradation of 17 β - estradiol and 17-α ethinylestradiol followed by a validated HPLC-DAD method, Journal of Environmental Science and Health part B, Año 2010, Vol. 45 , ISSN: 0360-1234, , págs.265-273.
27. Saladrigas, V., (2004). “El sistema de clasificación ATC de sustancias farmacéuticas para uso humano”. [En línea disponible en:

- [http://www.medtrad.org/panacea/IndiceGeneral/n15\\_tribuna-Saladrigas.pdf](http://www.medtrad.org/panacea/IndiceGeneral/n15_tribuna-Saladrigas.pdf) accesado el día 18 de Enero de 2015].
28. Swarnakar V. (2011). Sorption of Cr (VI) & As (V) on HDTMA-Modified Zeolites, International Journal of Scientific & Engineering Research Volume 2, Issue 5, May-2011 ISSN 2229-5518.
  29. Virta, R, (2009). Natural and Synthetic Zeolites. [En línea: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/index.html#myb>, accesado el día 23 de Enero de 2015].
  30. World Health Organization (2012). WHO Library Cataloguing-in-Publication Data Pharmaceuticals in drinking-water. [En línea disponible en: [http://whqlibdoc.who.int/publications/2012/9789241502085\\_eng.pdf](http://whqlibdoc.who.int/publications/2012/9789241502085_eng.pdf) [accesado el día 18 de Enero de 2015].
  31. Zeocat Soluciones Ecológicas S.L.U., (2008). ¿Qué es la zeolita?, [En línea: <http://www.zeocat.es/spanish/queeszeolita.htm>, accesado el día 23 de Enero de 2015].
  32. Zeolitas, [En línea: <http://www.lenntech.es/zeolitas-aplicaciones.htm>, accesado el día 22 de Enero de 2015].