



Universidad de Cuenca

Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Ambiental

“Adsorción de Ciprofloxacina y Diclofenaco sobre arcillas naturales e hidrolizadas usando vasos agitados”

Trabajo de titulación previo a la
obtención del título de Ingeniero
Ambiental

Autores:

Alex David Abad Delgado

Jonathan Daniel Ponce Montalvo

Directora:

María Eulalia Peñafiel Tenorio

ORCID: 0000-0002-5807-5553

Cuenca, Ecuador

2023-02-14

Resumen

Los contaminantes emergentes, como la ciprofloxacina y diclofenaco, no se eliminan adecuadamente en las Estaciones de Depuración de Aguas Residuales, afectando el ambiente. Estos fármacos son de particular interés ya que figuran en la lista de observación de la UE.

Se han probado exitosamente varios procesos, como la adsorción en materiales carbonosos y residuos agrícolas. Bajo este antecedente, el objetivo de este trabajo buscó soluciones ambientales, económicas y efectivas para la eliminación de contaminantes como la ciprofloxacina y diclofenaco sobre arcillas en procesos de adsorción de vasos agitados.

Las arcillas se caracterizaron determinando: Punto de carga cero, grupos funcionales, superficie específica y capacidad de adsorción. Además, se realizó una hidrólisis ácida para aumentar su superficie específica y capacidad de adsorción sobre todo en la remoción del DCF. Incrementando entre un 40 y 60%.

Todas las arcillas adsorbieron ciprofloxacina hasta 270 mg/g. El tratamiento ácido no aumentó significativamente la capacidad de adsorción de este fármaco. En cambio, las arcillas hidrolizadas lograron la adsorción de diclofenaco, que no fueron capaces de adsorber las arcillas naturales, indicando que la ciprofloxacina tiene mayor afinidad con arcillas que el diclofenaco.

Finalmente, se mostró que la cinética de adsorción para todas las arcillas en la remoción del CPX y DCF se ajusta al modelo de pseudo segundo orden, significando una adsorción rápida. El modelo de equilibrio que mejor se ajustó para el CPX fue de Freundlich, lo que supone una adsorción en multicapas y para el DCF fue la de Langmuir dando una adsorción en monocapa.

Palabras claves: adsorción, ciprofloxacina, diclofenaco, hidrólisis ácida, superficie específica.

Abstract

Emerging contaminants such as ciprofloxacin and diclofenac are not adequately removed in wastewater treatment plants, affecting the environment. These drugs are of particular interest as they appear on the EU watch list.

Several processes, such as adsorption on carbonaceous materials and agricultural waste, have been successfully tested. Against this background, the objective of this work was to find environmental, economical, and effective solutions for the removal of contaminants such as ciprofloxacin and diclofenac on clays in stirred vessel adsorption processes.

The clays were characterized by determining the zero-charge point, functional groups, specific surface area, and adsorption capacity. In addition, acid hydrolysis was performed to increase their specific surface area and adsorption capacity, especially in the removal of DCF, which increased by 40 to 60%.

All clays adsorbed ciprofloxacin up to 270 mg/g. Acid treatment did not significantly increase the adsorption capacity of this drug. Instead, hydrolyzed clays achieved the adsorption of diclofenac, which natural clays were unable to adsorb, indicating that ciprofloxacin has a greater affinity with clays than diclofenac.

Finally, it was shown that the adsorption kinetics for all clays in the removal of CPX and DCF fit the pseudo-second-order model, indicating rapid adsorption. The equilibrium model that best fit for CPX was Freundlich, which suggests multi-layer adsorption, and for DCF was Langmuir, indicating monolayer adsorption.

Keywords: adsorption, ciprofloxacin, diclofenac, acid hydrolysis, specific surface

Índice de contenidos

Introducción.....	19
Objetivo general y específicos.....	21
Objetivo General.....	21
Objetivos Específicos.....	21
Capítulo 1	22
1. Contaminantes Emergentes.....	22
1.1 Principales fuentes de propagación	22
1.2 Clasificación	23
1.2.1 Productos farmacéuticos	23
1.2.2 Productos de cuidado personal	23
1.2.3 Filtros UV	24
1.2.4 Disruptores endocrinos	24
1.2.5 Hidrocarburos	25
1.2.6 Drogas	25
1.2.7 Aditivos Alimentarios	25
1.2.8 Metabolitos.....	26
1.2.9 Retardantes de fuego.....	26
1.2.10 Pesticidas.....	27
1.2.11 Agentes tensoactivos	27
1.2.12 Microplásticos.....	27
1.3 Fármacos	28
1.3.1 Ciprofloxacina.....	29
1.3.2 Diclofenaco	30
1.4 Problemas ambientales causados por los contaminantes emergentes.	31
1.5 Técnicas de eliminación de CE.....	32
1.5.1 Tratamientos físico-químicos	32
1.5.2 Procesos de oxidación avanzada (AOPs)	33
1.5.3 Tratamientos biológicos de nutrientes (BNR)	34
1.5.4 Tecnologías híbridas	36

1.6	Adsorción	37
1.6.1	Biosorción	38
1.7	Arcillas.....	39
1.7.1	Definición	39
1.7.2	Clasificación.....	39
1.7.3	Usos.....	40
1.8	Bentonita cálcica.....	40
1.8.1	Definición - características generales	40
1.9	Bentonita sódica	41
1.9.1	Definición - características generales	41
1.10	Zeolita.....	41
1.10.1	Definición - características generales	41
1.11	Propiedades físico - químicas de las bentonitas	41
1.11.1	Propiedades físico - químicas	41
1.12	Composición química de las arcillas	42
1.13	Aplicaciones de las bentonitas y zeolitas	42
Capítulo 2		44
2.	Proceso de adsorción	44
2.1	Equilibrio de adsorción.....	44
2.2	Cinética del proceso	47
2.3	Interacción entre el adsorbente y el adsorbato.....	47
2.4	Parámetros que influyen en el proceso de adsorción.....	48
2.4.1	Tiempo de equilibrio	48
2.4.2	Influencia del pH	48
2.4.3	Estructura química del contaminante	48
2.5	Características de los adsorbentes	49
2.5.1	Características físicos-químicas	49
2.6	Técnicas para la obtención de las características de las arcillas.....	49
2.6.1	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	49
2.6.2	Punto de carga cero (PCC)	50
2.6.3	BET	50

Capítulo 3	52
3. Tratamientos físico-químicos para las arcillas.....	52
3.1 Calcinación	52
3.2 Piralización	52
3.3 Hidrólisis ácida.....	53
Capítulo 4	54
4. Modelos del proceso discontinuo	54
4.1 Modelos de equilibrio	54
4.1.1 Modelo de Langmuir.....	55
4.1.2 Modelo de Freundlich.....	56
4.1.3 Modelo de BET.....	57
4.1.4 Modelo de Temkin	58
4.1.5 Modelo de Dubinin-Radushkevich.....	59
4.2 Modelos cinéticos	59
4.2.1 Modelo de Lagergren	60
4.2.2 Modelo de Ho and Mckay	61
Capítulo 5	62
5. Materiales y Métodos.....	62
5.1 Adsorbentes utilizados.....	62
5.1.1 Preparación y origen	62
5.2 Caracterización de arcillas	63
5.2.1 Método de BET	63
5.2.2 FTIR.....	64
5.2.3 Punto de carga cero (PCC)	67
5.3 Preparación de las soluciones.....	68
5.3.1 Muestras sintéticas.....	68
5.4 Metodología de cuantificación	70
5.4.1 Descripción del método analítico.....	70
5.5 Ensayos de adsorción.....	71
5.5.1 Sistemas y condiciones de experimentación en discontinuo.....	71

5.6	Metodología empleada para los tratamientos físico-químicos a fin de mejorar la capacidad de adsorción de las arcillas	74
5.6.1	Calcinación	74
5.6.2	Pilarización.....	75
5.6.3	Hidrólisis Ácida.....	77
5.7	Modelos de equilibrio	78
5.7.1	Modelo de Langmuir.....	79
5.7.2	Modelo de Freundlich.....	79
5.7.3	Modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET).....	79
5.7.4	Modelo de Temkin	80
5.7.5	Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)	80
5.8	Modelos cinéticos	81
5.8.1	Modelo de Lagergren	81
5.8.2	Modelo de Ho and McKay	82
5.9	Métodos estadísticos de validación de resultados.....	82
Capítulo 6		83
6.	Resultados y discusión	83
6.1	Caracterización de los adsorbentes.....	83
6.1.1	Área específica BET.....	83
6.2	Espectro Infrarrojo FTIR	86
6.3	Punto de Carga Cero (PCC)	94
6.4	Estudio de las variables de los adsorbentes.....	97
6.4.1	Dosis del adsorbente.....	97
6.4.2	Tiempo de contacto	104
6.4.3	pH de la solución	107
6.4.4	Concentración del fármaco.....	112
6.5	Modelado cinético.....	119
6.5.1	Ajuste al modelo de pseudo primer orden.....	119
6.5.2	Ajuste al modelo de pseudo segundo orden.....	123
6.6	Modelado del equilibrio	128
6.6.1	Arcillas naturales - CPX	128

6.6.2	Zeolita natural - DCF	131
6.6.3	Arcillas modificadas - DCF	134
Capítulo 7		141
7. Conclusiones.....		141
Capítulo 8		143
8. Recomendaciones.....		143
Capítulo 9		144
9. Referencias		144

Índice de figuras

Figura 1. Clasificación de los contaminantes emergentes descritos	23
Figura 2. Posibles rutas de los antibióticos en el medio ambiente.	29
Figura 3. Estructura química de la ciprofloxacina.	30
Figura 4. Estructura química del diclofenaco.....	31
Figura 5. Sistemas de tratamientos biológicos.....	35
Figura 6. Isoterma de Tipo 1	45
Figura 7. Isoterma de Tipo 2	45
Figura 8. Isoterma de Tipo 3	46
Figura 9. Isoterma de Tipo 4	46
Figura 10. Isoterma de Tipo 5.....	47
Figura 11. Proceso de adsorción en vaso agitado.....	48
Figura 12. Explicación gráfica del proceso realizado mediante FTIR	50
Figura 13. Bentonita cálcica natural utilizada para el proceso de adsorción de los compuestos farmacéuticos	62
Figura 14. Bentonita sódica natural utilizada para el proceso de adsorción de los compuestos farmacéuticos	62
Figura 15. Zeolita natural utilizada para el proceso de adsorción de los compuestos farmacéuticos.....	63
Figura 16. Equipo Quantachrome Nova 2200E utilizado para determinar por el método BET el área específica de los adsorbentes.	64
Figura 17. Explicación gráfica del proceso realizado mediante FTIR.	65
Figura 18. pH metro marca PH 838 Dr. meter usado en el PCC.....	68
Figura 19. Equipo Espectrofotómetro UV-Vis marca Genesys 180 utilizado para determinar las muestras sintéticas.....	69
Figura 20. Celdas de cuarzo de la marca Lifestyle Vision utilizado en el fotómetro U-V. ..	71
Figura 21. Vaso utilizado para las soluciones de las muestras para su agitación.	73
Figura 22. Lunas de vidrio con arcillas hidrolizadas	78
Figura 23. Isoterma de adsorción de N ₂ de bentonita cálcica natural.....	83
Figura 24. Isoterma de adsorción de N ₂ de bentonita sódica natural.....	84
Figura 25. Isoterma de adsorción de N ₂ de zeolita natural.....	84
Figura 26. Espectro infrarrojo de bentonita cálcica natural.	86
Figura 27. Espectro Infrarrojo de bentonita cálcica con ácido cítrico.	87
Figura 28. Espectro infrarrojo de bentonita cálcica con ácido nítrico.	87
Figura 29. Espectro infrarrojo de bentonita sódica natural.	89
Figura 30. Espectro infrarrojo de bentonita sódica con ácido cítrico.....	89
Figura 31. Espectro infrarrojo de bentonita sódica con ácido nítrico..	90
Figura 32. Espectro infrarrojo de zeolita natural.	92
Figura 33. Espectro infrarrojo de zeolita con ácido cítrico.....	92
Figura 34. Espectro infrarrojo de zeolita con ácido nítrico.....	93

Figura 35. Determinación del punto de carga cero de los adsorbentes naturales..	95
Figura 36. Determinación del punto de carga cero de los adsorbentes tratados con ácido cítrico.....	96
Figura 37. Determinación del punto de carga cero de los adsorbentes tratados con ácido nítrico.	97
Figura 38. Porcentaje de CPX eliminado con diferentes dosis de arcillas naturales..	98
Figura 39. Porcentaje de CPX eliminado con los pesos óptimos de las arcillas naturales de 0.12 g	98
Figura 40. Porcentaje de DCF eliminado con diferentes dosis de bentonita cálcica con ácido cítrico y ácido nítrico.....	99
Figura 41. Porcentaje de DCF eliminado con diferentes dosis de bentonita sódica con ácido cítrico y ácido nítrico.....	100
Figura 42. Porcentaje de DCF eliminado con diferentes dosis de zeolita con ácido cítrico y ácido nítrico.....	100
Figura 43. Porcentaje de DCF eliminado con los pesos óptimos de las arcillas naturales y modificadas.	101
Figura 44. Tiempo de equilibrio en la adsorción de CPX a una $C_o = 20$ mg/L con arcillas naturales.....	104
Figura 45. Tiempo de equilibrio en la adsorción de DCF a una $C_o = 20$ mg/L con bentonita cálcica con ácido cítrico y ácido nítrico	105
Figura 46. Tiempo de equilibrio en la adsorción de DCF a una $C_o = 20$ mg/L con bentonita sódica con ácido cítrico y nítrico..	105
Figura 47. Tiempo de equilibrio en la adsorción de DCF a una $C_o = 20$ mg/L con zeolita natural, zeolita con ácido cítrico y ácido nítrico.....	106
Figura 48. Influencia del pH de la solución en la adsorción de CPX a una $C_o = 20$ mg/L con bentonita cálcica, bentonita sódica natural y zeolita natural.....	108
Figura 49. Influencia del pH de la solución en la adsorción de DCF a una $C_o = 20$ mg/L con zeolita natural.	109
Figura 50. Influencia del pH de la solución en la adsorción de DCF a una $C_o = 20$ mg/L con zeolita con ácido cítrico y zeolita con ácido nítrico.....	110
Figura 51. Influencia del pH de la solución en la adsorción de DCF a una $C_o = 20$ mg/L con bentonita cálcica con ácido cítrico y bentonita cálcica con ácido nítrico.	111
Figura 52. Influencia del pH de la solución en la adsorción de DCF a una $C_o = 20$ mg/L con bentonita sódica con ácido cítrico y bentonita sódica con ácido nítrico.	111
Figura 53. Variación en el % de eliminación de CPX a diferentes concentraciones con respecto a las arcillas naturales.	113
Figura 54. Variación en el % de eliminación del DCF a diferentes concentraciones con respecto a la bentonita cálcica con ácido cítrico y ácido nítrico.	114
Figura 55. Variación en el % de eliminación del DCF a diferentes concentraciones con respecto a la bentonita sódica con ácido cítrico y ácido nítrico.	114
Figura 56. Variación en el % de eliminación de DCF a diferentes concentraciones con respecto a la zeolita natural, zeolita con ácido cítrico y ácido nítrico.....	115

Figura 57. Isotermas de adsorción de CPX con las arcillas naturales.....	116
Figura 58. Isotermas de adsorción de DCF con la zeolita natural y sus modificaciones.	117
Figura 59. Isotermas de adsorción de DCF con las bentonitas modificadas con ácido cítrico.....	118
Figura 60. Isotermas de adsorción de DCF con las bentonitas modificadas con ácido nítrico.	118
Figura 61. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo primer orden en la adsorción de CPX con respecto a bentonita cálcica natural, bentonita sódica natural y zeolita natural.	119
Figura 62. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo primer orden en la adsorción de DCF con respecto a zeolita natural, zeolita con ácido cítrico y zeolita con ácido nítrico.	120
Figura 63. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo primer orden en la adsorción de DCF con respecto a bentonita cálcica con ácido cítrico y bentonita cálcica con ácido nítrico.	120
Figura 64. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo primer orden en la adsorción de DCF con respecto a bentonita sódica con ácido cítrico y bentonita sódica con ácido nítrico.	121
Figura 65. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden en la adsorción de CPX con respecto a bentonita cálcica natural, bentonita sódica natural y zeolita natural.	126
Figura 66. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden en la adsorción de DCF con respecto a zeolita natural, zeolita con ácido cítrico y zeolita con ácido nítrico.	126
Figura 67. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden en la adsorción de DCF con respecto bentonita cálcica ácido cítrico y bentonita cálcica ácido nítrico.....	127
Figura 68. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden en la adsorción de DCF con respecto bentonita sódica ácido cítrico y bentonita sódica ácido nítrico.	127
Figura 69. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de CPX con respecto a la bentonita cálcica natural.....	130
Figura 70. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de CPX con respecto a la bentonita sódica natural	130
Figura 71. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de CPX con respecto a la zeolita natural.....	131
Figura 72. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de DCF con respecto a la zeolita natural.....	133
Figura 73. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de DCF con respecto a la zeolita con ácido cítrico.	135
Figura 74. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de DCF con respecto a la bentonita cálcica con ácido cítrico.	135

Figura 75. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de DCF con respecto a la bentonita sódica con ácido cítrico.	136
Figura 76. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de DCF con respecto a la zeolita con ácido nítrico.	138
Figura 77. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de DCF con respecto a la bentonita cálcica con ácido nítrico.	139
Figura 78. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de DCF con respecto a la bentonita sódica con ácido nítrico.	139

Índice de tablas

Tabla 1. Composición química elemental de las cenizas de bentonitas y zeolita expresada en % en masa del elemento en forma de óxido.	42
Tabla 2. Modelos utilizados para determinar la capacidad de adsorción.....	55
Tabla 3. Frecuencia de absorción de los grupos funcionales para su análisis.	66
Tabla 4. Descripción de las características de la celda de cuarzo marca Lifestyle Visions.	71
Tabla 5. Descripción de las condiciones utilizadas en el laboratorio.....	73
Tabla 6. Superficie específica de las arcillas naturales y modificadas.	85
Tabla 7. Descripción de los grupos funcionales de bentonita cálcica natural y modificadas.	88
Tabla 8. Descripción de los grupos funcionales de bentonita sódica natural y modificadas.	91
Tabla 9. Descripción de los grupos funcionales de zeolita natural y modificadas.	93
Tabla 10. Resultados obtenidos experimentalmente para el PCC de las arcillas naturales.	94
Tabla 11. Resultados obtenidos experimentalmente para el PCC de las arcillas hidrolizadas con ácido cítrico.....	95
Tabla 12. Resultados obtenidos experimentalmente para el PCC de las arcillas hidrolizadas con ácido nítrico.	96
Tabla 13. Porcentaje de eliminación y capacidad de adsorción alcanzados para determinar la dosis óptima seleccionada en el estudio de adsorción para una concentración del fármaco a 20 mg/L.....	102
Tabla 14. Porcentaje de eliminación y capacidad de adsorción alcanzados para determinar la dosis óptima seleccionada en el estudio para una concentración del fármaco a 20 mg/L modificadas mediante pilarización y calcinación.	103
Tabla 15. Parámetros del modelo de pseudo primer orden para la bentonita cálcica natural y sus modificaciones.....	122
Tabla 16. Parámetros del modelo de pseudo primer orden para la bentonita sódica Natural y sus modificaciones.	122
Tabla 17. Parámetros del modelo de pseudo primer orden para la zeolita natural y sus modificaciones.	123
Tabla 18. Parámetros del modelo de pseudo segundo orden para la bentonita cálcica natural y sus modificaciones.....	124
Tabla 19. Parámetros del modelo de pseudo segundo orden para la bentonita sódica natural y sus modificaciones.....	124
Tabla 20. Parámetros del modelo de pseudo segundo orden para zeolita natural y sus modificaciones.	124
Tabla 21. Modelos empleados en la adsorción de CPX sobre arcillas naturales	129
Tabla 22. Modelos empleados en la adsorción de DCF sobre zeolita natural.	132

Tabla 23. Modelos empleados en la adsorción de DCF sobre arcillas tratadas con ácido cítrico.....134

Tabla 24. Modelos empleados en la adsorción de DCF sobre arcillas tratadas con ácido nítrico.137

Índice de Ecuaciones

Ecuación 1. Ecuación no linealizada de Langmuir	56
Ecuación 2 Ecuación no linealizada de Freundlich	57
Ecuación 3 Ecuación no linealizada de BET	58
Ecuación 4 Ecuación no linealizada de Temkin.....	58
Ecuación 5. Ecuación no linealizada de D-R	59
Ecuación 6. Ecuación no linealizada de pseudo primer orden	60
Ecuación 7. Ecuación no linealizada de pseudo segundo orden	61
Ecuación 8. Ecuación utilizada para el cálculo de la capacidad de adsorción del fármaco..	74
Ecuación 9. Ecuación para determinar el porcentaje de eliminación del fármaco luego de su agitación	74
Ecuación 10. Ecuación linealizada de Langmuir.	79
Ecuación 11. Ecuación linealizada de Freundlich	79
Ecuación 12. Ecuación linealizada de BET	79
Ecuación 13. Ejes para la obtención de las constantes de BET	80
Ecuación 14. Ecuación linealizada de Temkin.....	80
Ecuación 15. Ecuación linealizada de D-R.....	80
Ecuación 16. Ecuación utilizada para el cálculo del potencial de Polanyi.	81
Ecuación 17. Ecuación linealizada de pseudo primer orden.	81
Ecuación 18. Ecuación linealizada de pseudo segundo orden.	82
Ecuación 19. Ecuación para determinar la desviación estándar porcentual de Marquardt	82

Agradecimientos

Agradezco en primer lugar a Dios, por darme la sabiduría, paciencia y salud durante este largo camino.

Gracias a mis padres, Vinicio y Angélica por sus palabras de aliento en los momentos más difíciles, gracias por creer y confiar en mí, sin su apoyo no hubiese podido culminar esta etapa tan gratificante de mi vida. Todos mis logros académicos, deportivos y personales se los debo a ustedes, gracias de todo corazón por hacer grandes sacrificios para verme cumplir mis sueños, nuestros sueños.

A mis hermanos, Josué y Renato gracias por creer en mí, por acompañarme durante tantas largas noches en la casa de mi abuelita Vicha mientras estudiaba o hacia deberes, recuerden que el camino puede ser largo y difícil, pero valdrá la pena.

A mi abuelita Vicha, Fernando, Anita, Juanchis y Ana Paula gracias por acompañarme durante toda mi vida personal y académica, siempre recordaré cuando llegaban a la casa y me veían estudiando, siempre serán mi segundo hogar.

A mami Sonia y papi Rafael que, aunque estén a miles de kilómetros sé que nunca camino solo, gracias por todo su cariño, por toda su ayuda, sin ustedes este camino hubiese sido mucho más complicado.

A mi tío Jean, gracias por tus consejos, siempre serás mi modelo a seguir, gracias a ti quise ser algún día un ingeniero y aquí estoy cumpliendo mis sueños gracias a tu apoyo.

A mis “papachos” Lucas y Jack, gracias por siempre recibirme con un ladrido de emoción y una lamida cuando llegaba cansado y estresado de la Universidad, gracias por ser mi fiel compañía durante esas largas y frías noches de deberes en el estudio ¡Acho papá!

Agradezco de todo corazón a la doctora María Eulalia Peñafiel por confiar en nosotros, gracias por su paciencia, dedicación y empeño que puso durante todo este largo camino. A la ingeniera Lourdes Jara gracias por su ayuda y por esas largas pláticas tan amenas en el laboratorio.

Gracias a mi compañero Jonathan por permitirme participar en este trabajo de titulación y a mi amiga Majito que nos conocimos desde primer ciclo y nunca nos separamos, gracias por tu amistad y tu compañía durante toda esta vida universitaria.

David

Todo trabajo realizado con esfuerzo, mentalidad, perseverancia y apoyo de tus allegados tienen su recompensa. Por lo que mantener estos hábitos presentes en la cotidianidad de la vida, logran llevarte a lo más alto superando los límites que todos nos imponemos, para superar cualquier obstáculo.

Por lo que inicialmente, agradezco a mis padres que me inculcaron estos valores día a día para no darme por vencido, dándome una buena educación desde pequeño y brindándome su apoyo incondicional. A mis abuelas, que siempre es un gusto verlas, después de varios meses cuando viajo a Manta, recibíendome con un abrazo afectuoso y con comida caliente. A mis abuelos, que en paz descansen, que me aconsejaron a como ser una mejor persona con sus experiencias vividas, para que yo no cometa esos mismos errores. A mi hermano mayor, que él me indico como es la vida universitaria y me permitió vivir con él al inicio de la carrera. A mi perro de cuando era más joven, que con él aprendí que lo importante es la calidad de amor que das y no la cantidad, siendo incondicional en todos los momentos de mi vida, en el tiempo que lo tuve. A la música, que era mi forma de liberar el estrés que podría acumularse después de un día ajetreado.

A la doctora María Eulalia Penafiel, por darme la oportunidad de realizar este trabajo de titulación de un tema de mi interés, compartiendo su conocimiento y experiencia conmigo. Su esposo el Ing. Damián que hacía que las horas de experimentación se pasaran volando, con sus anécdotas y vivencias. A la ing. Lourdes Jara que nos ayudó y apoyó en todo momento, con el fin de sacar un tema interesante y relevante en el ámbito científico.

Y, por último, a mis amigos cercanos que me apoyaron y me aguantaron hasta el final, en especial a la Moni, que siempre estuvo presente y que con sus ocurrencias siempre me saco una sonrisa, a mi compañero de tesis David, que con su apoyo pudimos superar cualquier dificultad que se presentó al realizar este trabajo de titulación.

Jonathan Ponce

Dedicatorias

Este trabajo va dedicado a toda mi familia, en especial a mis papás que me enseñaron la importancia de nunca rendirse, de siempre perseguir tus sueños.

David

Siempre cuando estés al límite, no te encierres en la soledad, busca algo que te motive emocionalmente, o personas que logren sacarte de ese aprieto, ya sea en padres, amigos, conocidos o familiares cercanos.

Por lo que, a todos ellos, les dedico este trabajo de titulación el cual cierra mis estudios de Ingeniero Ambiental, ya que de una manera siempre me animaron y confiaron en mí.

Jonathan Ponce

Introducción

Los residuos generados por el uso de productos de alto consumo tales como: jabones, detergentes, pesticidas, productos de cuidado personal, retardantes de llamas, aditivos alimenticios y fármacos son descargados en las aguas domésticas e industriales y son llamados contaminantes emergentes (Gondi et al., 2022), siendo los fármacos los de mayor atención.

El consumo de compuestos farmacéuticos provocado por la diversidad de enfermedades en humanos y animales ha ido en aumento en las últimas décadas. Estos compuestos debido a su alto grado de persistencia y bioacumulación se consideran actualmente como una creciente amenaza para la salud humana, la flora y fauna del planeta (Schwaiger et al., 2004), ya que al momento de eliminarlos por el sistema digestivo algunos de ellos no varían su composición y son descargados de forma inalterada (Aguilar, 2019).

Por otro lado, como se ha demostrado en varias investigaciones no existe una remoción efectiva de estos compuestos en las estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR) (K'oreje et al., 2018; Zhang et al., 2011), por lo que son una vía de entrada al medio ambiente, lo que puede producir varios problemas como: virus y bacterias más resistentes a estos medicamentos (Díaz y Toro, 2020; Montes de Campo, 2016), alterar los sistemas inmunitarios, endocrinos, renal y la fertilidad de poblaciones microbianas, algas macrófitas, micrófitas, zooplancton, mosquitos y peces debido a afecciones ecotoxicológicas por la bioacumulación de los mismos (Briceño y Casas, 2020; Lu et al., 2020).

Ante la necesidad inminente de buscar soluciones ambientales y siendo esta la base de la ingeniería ambiental, este trabajo se investiga la posibilidad de encontrar un tratamiento para la remoción de contaminantes generados por la industria farmacéutica y el uso de medicamentos. Anteriormente se han realizaron varias investigaciones que han demostrado la capacidad de remoción de fármacos mediante técnicas como la adsorción sobre carbón activado y nanomateriales (Li et al., 2018; Ninwiwek et al., 2019). Otras investigaciones se han centrado en buscar materiales abundantes y de bajo costo como residuos agrícolas (Antunes, et al, 2012; Peñafiel et al, 2021), por lo que, el uso de materiales arcillosos como las bentonitas y zeolitas que son también abundantes y de bajo costo, puede ser también una alternativa para la remoción de contaminantes emergentes especialmente fármacos y entre ellos de especial interés el diclofenaco y la ciprofloxacina, los mismos que se encuentran en lista de observación de la Unión Europea para su posible incorporación en la legislación ambiental.

Además, Ecuador es un país con una abundante riqueza natural gracias a su ubicación geográfica, y por esto entre otros recursos, posee una alta disponibilidad de varios minerales metálicos y no metálicos como bentonitas, zeolitas, calizas que pueden ser extraídas de yacimientos ubicados en la región costera y austral del país (Cornejo, 2017).

Además de su abundante disponibilidad, las arcillas han demostrado grandes beneficios para el tratamiento de aguas residuales como la capacidad de eliminar turbiedad y agentes

contaminantes (Rytwo et al., 2013), gracias a sus características que al ser expansivas y poco permeables permiten sellar sus poros previniendo la migración de los contaminantes presentes en esas aguas. (Carbonel, 2018). Asimismo, las arcillas presentan otros usos industriales importantes como: arenas de moldeo, lodos de perforación, peletización, absorbentes y adsorbentes, fabricación de jabones, clarificación de vino, entre otros usos (Carrión, 2016).

Para el siguiente trabajo de titulación se plantearon las siguientes hipótesis:

- Es posible la remoción del fármaco ciprofloxacina de aguas a escala de laboratorio en vaso agitado con arcillas naturales como bentonita sódica, bentonita cálcica y zeolita.
- Es posible la remoción del fármaco diclofenaco de aguas a escala de laboratorio en vaso agitado con arcillas naturales como bentonita sódica, bentonita cálcica y zeolita.
- Mejorará la capacidad de remoción de los fármacos descritos al tratar estas arcillas naturales con procesos como pirólisis, calcinación e hidrólisis ácida.

Objetivo general y específicos

Objetivo General

Evaluar la remoción de Diclofenaco y Ciprofloxacina mediante adsorción sobre bentonita y zeolita a escala de laboratorio con vasos agitados.

Objetivos Específicos

1. Caracterizar las bentonitas y zeolita para su posible empleo en la adsorción de diclofenaco y ciprofloxacina.
2. Estudiar la influencia de distintas variables en el proceso de adsorción y los efectos en la remoción del diclofenaco y ciprofloxacina como pH, tiempo de contacto, concentración de adsorbato y adsorbente.
3. Aplicar los modelos cinéticos y de equilibrio para evaluar el tipo de adsorción que se presenta en el proceso.

Capítulo 1

1. Contaminantes Emergentes

Actualmente, el avance tecnológico ha proporcionado nuevos productos para la mejora de la calidad de vida de las personas, pero a su vez ha generado grandes problemas en nuestro entorno que han deteriorado la calidad ambiental del ecosistema por la generación de nuevas sustancias no reguladas y porque además la información existente sobre sus efectos en el ambiente es escasa (Gubitosa et al., 2022), además de que no se encuentran reguladas

Estos nuevos contaminantes son llamados contaminantes emergentes (CE) o también conocidos como “microcontaminantes” se han denominado como compuestos naturales o químicos elaborados cuyo excedente presente en el medio ambiente tiene la capacidad de alterar el ecosistema debido a su persistencia y toxicidad (Sauvé y Desrosiers, 2014). Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) aproximadamente 3000 Contaminantes Emergentes han sido identificados en el ecosistema (OMS, 2021).

Para Bell et al., (2011) los CE son sustancias químicas y biológicas que no necesariamente son nuevas, es decir, que han estado presentes hace mucho tiempo atrás, pero en la actualidad han tomado una gran importancia debido a la alteración generada por su mala gestión en su ciclo final de vida.

También se consideran como contaminantes emergentes cuando una tecnología de detección nueva identifica una sustancia que antes no tenía potencial de causar efectos en el medio ambiente, demostrando su capacidad de impacto a la biota (Pal et al., 2014).

1.1 Principales fuentes de propagación

Sus principales fuentes son: la agricultura, ganadería, producción industrial como la farmacéutica, textil, alimenticia entre otros, además de la mala gestión de residuos provocados por la actividad humana.

Otras maneras de propagar estos CE pueden darse cuando el agua de lluvia lava todos los residuos a su paso provenientes de las fuentes anteriores ya descritos conocido como origen pluvial, también se da por origen fluvial por vertidos ya sean accidentales de materiales que los contienen (Mijangos et al., 2018).

En países desarrollados ya se implementan varias regulaciones sobre el manejo final para no descargarlos directamente al medio, pero en los países menos desarrollados estas aguas provenientes de residuos domésticos, farmacéuticos e industriales se descargan frecuentemente en cuerpos de agua.

En el medio, la alteración producida por cada CE dependerá de su grado de degradación y toxicidad dadas de sus propiedades fisicoquímicas y del ambiente externo al que se encuentren (Tejada et al., 2014).

1.2 Clasificación

Los contaminantes emergentes se encuentran dentro de un grupo de diversos compuestos en función de su uso y su origen, como: productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, filtros UV, disruptores endocrinos, hidrocarburos, drogas, aditivos alimentarios, metabolitos, retardantes de fuego, pesticidas, agentes tensoactivos y microplásticos como se puede ver en la Figura 1.

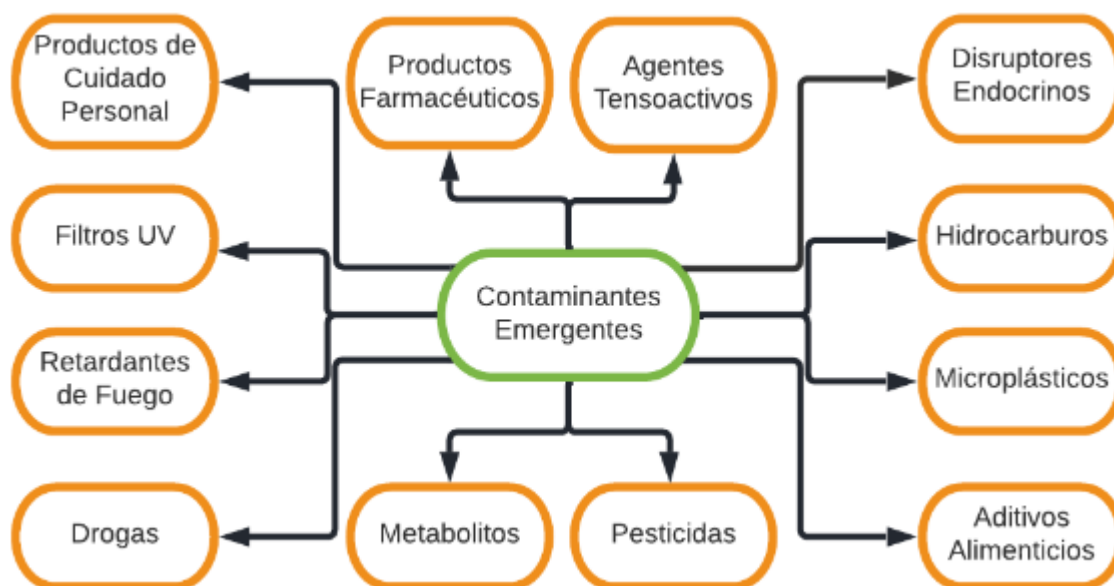


Figura 1. Clasificación de los contaminantes emergentes descritos

Fuente: Elaboración propia

1.2.1 Productos farmacéuticos

Se describen como productos farmacéuticos de uso humano y veterinario cuyos subproductos reactivos tienen una entrada continua al medio acuático en bajas concentraciones alterando los cuerpos de agua y su biota. Dentro de estos productos se encuentran analgésicos, antidepresivos, antiinflamatorios, antidiabéticos, antibióticos, entre otros. Los mismos que se detallarán de mejor manera en el apartado 1.3 (Rodríguez-Narvaez et al., 2017).

1.2.2 Productos de cuidado personal

Los productos de cuidado personal son sustancias de uso común utilizadas en el área de salud, belleza y limpieza que incluyen jabones, perfumes, repelentes, cremas, shampoo, dentífricos, desodorantes, maquillajes, entre otros (Gogoi et al., 2018)

Los cuales al ser de uso cotidiano sus excedentes han sido encontrados en aguas superficiales y subterráneas, de origen doméstico e industrial. Las principales características de estos productos son:

- Según Fernández (2013), su potencial de bioacumulación altera la cadena trófica y su ecosistema.
- Estos productos se liberan con mayor facilidad debido a que no sufren cambios metabólicos (Montes-Grajales et al., 2017).
- Su principal fuente de salida son las PTAR debido a su difícil degradación ya que en estas plantas no cuentan con el tratamiento adecuado para estas sustancias con bajas concentraciones, por lo tanto, son vertidas a los cuerpos de agua receptores (Rodríguez et al., 2017).

1.2.3 Filtros UV

También conocidos protectores solares absorben y reflejan la radiación ultravioleta cuando esta se da por una alta sobreexposición que provoca daños a largo plazo, siendo un apoyo para contrarrestar los efectos nocivos de la luz solar como cáncer de piel y quemaduras de piel. Algunas características de estas son:

- Usualmente son un aditivo de otros artículos común en lociones, maquillaje facial y productos de cuidado de labios. Usados también en plásticos, adhesivos, cauchos y pintura (Ribeiro et al., 2017).
- Al entrar al medio interfiere en la biota que altera el funcionamiento endocrino, interfiere en el desarrollo de los órganos reproductivos y las del cerebro de las especies ya sean acuáticas o terrestres (Barón et al., 2013).

1.2.4 Disruptores endocrinos

Son químicos capaces de alterar el funcionamiento endocrino y por consiguiente la salud de las personas y de los animales, estos disruptores pueden ser naturales y sintéticos (Rivas et al., 2005).

Las principales hormonas naturales son: estrógenos, andrógenos y corticoides, mientras que las de origen sintético se las usa como anticonceptivos, esteroides, entre otros. Las principales características son:

- Estas hormonas pueden llegar a las aguas residuales y superficiales debido a su excreción del cuerpo donde las PTAR no eliminan eficazmente estos CE

- Según Spindola et al. (2018), los principales estrógenos encontrados en cuerpos de agua son los estrógenos naturales (E1), el 17 β -estradiol (E2), el estriol (E3) y el 17 α -etinilestradiol sintético (EE2)

1.2.5 Hidrocarburos

Se usan principalmente para la generación de energía eléctrica y cinética. Se encuentran en forma líquida natural como petróleo, en forma de gas como gas natural y sólidos como los hidratos de metano. Son derivados de compuestos orgánicos.

Algunas características de estas son:

- Alta toxicidad, mutagenicidad y carcinogenicidad (Tursi et al., 2018).
- Alto potencial de agotamiento del ozono, lo que produce un riesgo potencial del calentamiento global y un aumento en el deterioro del aire del medio ambiente (Zhang et al., 2022).
- Se pueden originar de forma natural a partir de erupciones volcánicas, incendios forestales liberando hidrocarburos aromáticos policíclicos (Starling et al., 2019).
- También se origina de manera antropogénica de aguas residuales no tratadas y reacciones de combustión de combustibles fósiles (Starling et al., 2019).

1.2.6 Drogas

Son productos sintéticos con efecto psicoactivo capaces de modificar la conducta, funciones motoras, estado de ánimo de las personas y su percepción. Estas incluyen alcohol, tabaco y estimulantes sintéticos.

Las principales características son:

- Según Pal et al., (2013) a día de hoy los efectos que producen en el medio acuático son desconocidos.
- Tienen la capacidad de llegar a los cuerpos de agua naturales debido al déficit de tratamiento de aguas domésticas que llegan a las PTAR (Cosenza et al., 2018).

1.2.7 Aditivos Alimentarios

Son productos orgánicos sintéticos que contaminan diferentes cuerpos de agua, que incluyen antioxidantes, edulcorantes, parabenos, entre otros.

Las principales características son:

- Los edulcorantes se encuentran principalmente en aguas residuales debido a su alta solubilidad con el agua (Postigo y Barceló, 2015).
- Por otro lado, los antioxidantes al no ser solubles en agua se encuentran en aguas subterráneas (Postigo y Barceló, 2015).
- Actualmente se ha aumentado la utilización de estos aditivos en países desarrollados. Estos aditivos aún no son regulados debido a que no han sido ampliamente investigados (Pal et al., 2014).

1.2.8 Metabolitos

Sustancias o moléculas que se producen o se utilizan por el metabolismo, que ayudan a la descomposición de la materia natural o sintética para su posterior eliminación del cuerpo.

Las características de los metabolitos son:

- Llegan a los cuerpos de agua luego del consumo de productos farmacéuticos y su posterior excreción (Farré et al., 2008).
- Los metabolitos pueden encontrarse en ríos o arroyos debido a que en las PTAR no se eliminan de una manera eficaz (Farré et al., 2008)
- Debido a la actividad agrícola existe la persistencia de estos metabolitos lo que induce a sustancias con una mayor toxicidad (Narváez et al., 2012).

1.2.9 Retardantes de fuego

Son sustancias químicas antropogénicas que se utilizan para satisfacer la necesidad de retardar el fuego o prevenir la combustión, la mayoría de estos son compuestos orgánicos bromados y clorados (Peng et al., 2017).

Las principales características son:

- Se utiliza en productos como textiles, equipos electrónicos, muebles, termostatos y termoplásticos (Ela et al., 2011).
- Se encuentran en cuerpos de agua subterránea debido a su baja solubilidad, también se han encontrado en tejidos humanos, animales, sangre y leche (Postigo y Barceló, 2015).

1.2.10 Pesticidas

Son compuestos destinados a prevenir, controlar y repeler plagas, organismos y enfermedades en los cultivos de gran escala a pequeña escala principalmente en la agricultura, silvicultura, ganadería, entre otros (Pal et al., 2013).

Las características de los pesticidas se dan a conocer a continuación:

- Estos compuestos llegan al suelo, aguas superficiales y subterráneas debido a su infiltración por el lavado del agua de riego o por la lluvia después de ser aplicados en los cultivos (Pal et al., 2014).
- Elevada toxicidad y persistencia provocando importantes problemas ambientales.

1.2.11 Agentes tensoactivos

Son sustancias que modifican la tensión superficial del agua, se encuentran principalmente en jabones, detergentes, agentes espumantes, emulsionantes, humectantes, dispersantes y algunos antisépticos (Pal et al., 2014).

Según Brand (2019), algunas de sus características son:

- Se dividen en dos grupos, según su estructura no iónicos e iónicos y según su balance hidrófilo-lipofílico
- En su composición existe un grupo hidrofóbico y otro hidrofílico dándole la posibilidad de contar con diversas características y propiedades como solubilización, adherencia, absorción y emulsificación a una misma molécula
- Pueden tener múltiples usos en la industria presentes en una gran cantidad de productos de uso común.

1.2.12 Microplásticos

Los microplásticos (MPs) son pequeñas partículas de plástico que provienen de una gran variedad de fuentes como desechos de uso común y de industrias, posibles de generar islas de basura, en donde por acción de las corrientes marinas los agrupan (Ivar Do Sul y Costa, 2014).

Según Castañeta et al. (2020), algunas de las propiedades de los microplásticos son:

- Se consideran como tal a las de un tamaño o diámetro menor a 5 mm y mayor a 1 mm, ya que partículas menores se consideran nano plásticos.

- Se dividen en MPs primarios y MPs secundarios, los primeros se fabrican para aplicaciones específicas y comunes como productos de limpieza, cosméticos, etc. Siendo significativo su impacto en el medio ambiente. Y el segundo se produce mediante la fragmentación o degradación y estando expuesto a factores externos, como la producción de fibras textiles.
- En el ambiente estos impactan debido a sus propiedades de fragmentación y acumulación dada por su alta demanda, mal uso y déficit de gestión.
- Producen cambios en la cadena trófica, se bioacumulan en la biota acuática e impactan físicamente mediante inanición, asfixias y enredos.

1.3 Fármacos

Estos se definen como sustancias utilizadas para diagnosticar, tratar y/o curar y prevenir afecciones causadas por una enfermedad que alteran las funciones naturales del organismo humano, logrando mejorar la calidad de vida de las personas y de los animales. Actualmente existe una gran variedad de fármacos capaces de tratar la mayoría de enfermedades que alteran física o mentalmente a un organismo (Ortega y González, 2021).

Estos varían entre vitaminas, antibióticos, antioxidantes, antihistamínicos, psicofármacos, hormonas, anti inflamatorios, inductores enzimáticos, entre otros. Y los más usados son analgésicos, antidepresivos, antibióticos, antiinflamatorios, tranquilizantes, etc.

Debido a la variedad existente, la industria farmacéutica es una de las más importantes y con la que cada vez existe una mayor diversificación de los mismos, considerándose una necesidad vital para las personas en la actualidad (Higgins et al., 2020).

El surgimiento de nuevas enfermedades como Covid-19 producido por el virus Coronavirus SARS-CoV-2, produjo una dependencia de fármacos ocasionando un aumento en su uso y por consecuente una mayor cantidad de estos contaminantes entran al medio. Esto puede derivar que los mismos vectores que provocan las enfermedades se adapten o generen variantes las cuales toleran mejor los efectos que producen los fármacos (Saha et al., 2022).

La Figura 2 muestra como los antibióticos pueden tener varias rutas para su ingreso al medio ambiente:

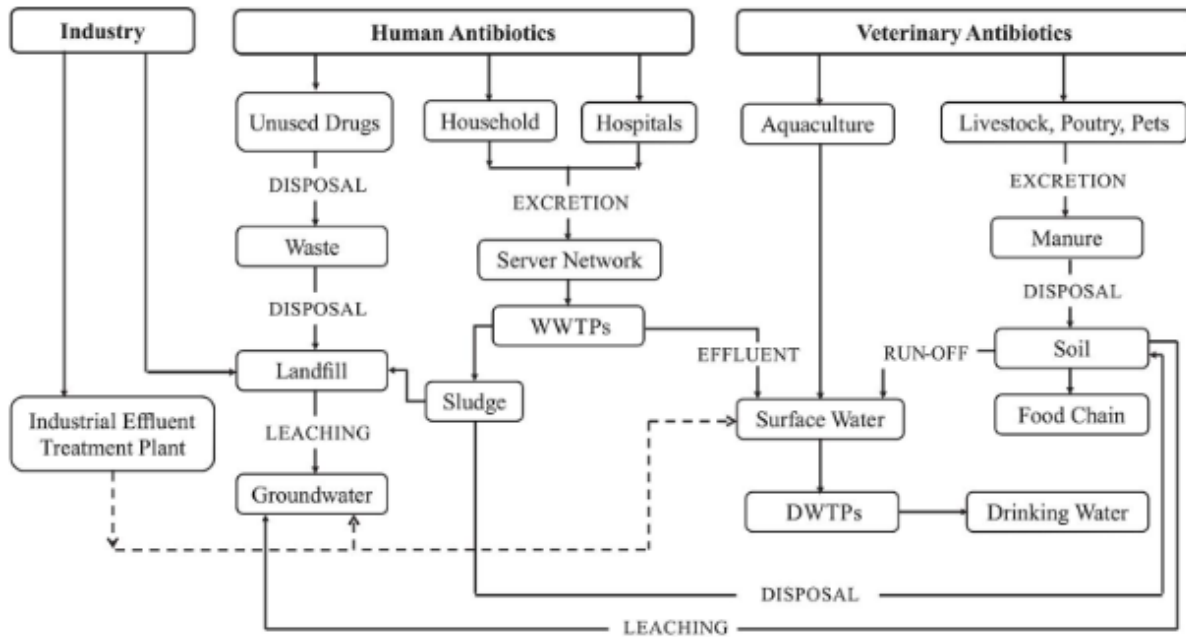


Figura 2. Posibles rutas de los antibióticos en el medio ambiente.
Fuente: (Fadário et al., 2014).

1.3.1 Ciprofloxacina

Es un antibiótico perteneciente al grupo de las fluoroquinolonas el cual inhibe la síntesis ADN bacteriano, también se lo conoce como un bactericida de un amplio espectro incluyendo bacilos gramnegativos entéricos y pseudomonas aeruginosa, su efectividad disminuye frente a patógenos grampositivos y anaerobios (PEDIAMECUM, 2021).

Según la AEP.(2020), este fármaco es utilizado principalmente para el tratamiento de las siguientes enfermedades tales como: fiebre Tifoidea, VIH, Gonorrea, infecciones gastrointestinales, sinusitis aguda, infecciones óseas, infecciones del tracto urinarios, insuficiencia renal entre otras enfermedades. Su administración se da de forma oftálmica, ótica, intravenosa y oral.

Para Bueno et al. (2012), los antibióticos son considerados “pseudopersistentes” debido a que su continua entrada al medio por su alto consumo los vuelve persistentes en el medio su presencia se vuelve importante debido a que varios antibióticos como la ciprofloxacina, ofloxacino y sulfametoxazol han sido encontrados en los afluentes y efluentes de varias PTAR y hasta en agua potable.

En la Figura 3 se muestran la estructura química de la ciprofloxacina. El átomo de flúor ayuda a ampliar su espectro de actividad frente a patógenos gramnegativos y grampositivos.

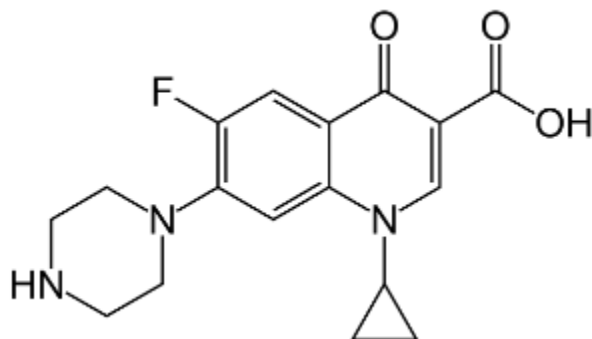


Figura 3. Estructura química de la ciprofloxacina
Fuente: (Kassab et al., 2005).

1.3.2 Diclofenaco

Es un antiinflamatorio no esteroideo (AINE) y antiangiogénico del grupo fenilacético, con la capacidad de bloquear o inhibir la ciclooxigenasa evitando la síntesis de las prostaglandinas (PEDIAMECUM, 2021).

Según la APE. (2020), este fármaco es utilizado principalmente en pacientes con artritis, fiebre, dolor, inflamación, debido a que cuenta con propiedades analgésicas, antipiréticas y antiinflamatorias. Su administración es vía oral, rectal e intramuscular absorbiendo rápidamente después de su administración.

En la actualidad, Ecuador no posee datos actualizados del consumo de este antiinflamatorio, pero en el 2015 el Ministerio de Salud dio a conocer su inversión de 14.5 millones de dólares para la compra de este fármaco para 16 millones de habitantes, siendo de los más consumidos no solo en nuestra región sino en el mundo entero debido a que no se necesita de una prescripción médica para su compra.

Es por eso que la presencia del diclofenaco en los cuerpos de agua residuales, superficiales cada vez es mayor, algunos estudios realizados demuestran la presencia de diclofenaco en las PTAR y en cuerpos de agua (Maldaner y Jardim, 2012). Lo que indica que, los procesos llevados a cabo en las plantas de tratamiento no están diseñados para la eliminación de estos CE (Peña et al., 2019).

En la Figura 4 se describe la estructura química del diclofenaco:

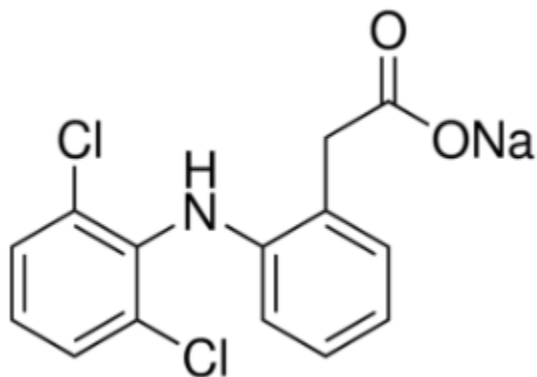


Figura 4. Estructura química del diclofenaco
Fuente: (Mkaddem et al., 2022).

1.4 Problemas ambientales causados por los contaminantes emergentes.

Los efectos producidos por las fluoroquinolonas al cual pertenece la ciprofloxacina, se consideran con una toxicidad alta en bacterias, en plantas y algas se las considera tóxicas y peligrosas en peces y crustáceos (Gad-Allah et al., 2011).

En el estudio realizado por (Vasconcelos et al., 2009) sobre la fotodegradación de la ciprofloxacina, se demostró la existencia de subproductos de la degradación que resultaron tóxicos junto con la ciprofloxacina sin degradar para la bacteria *Vibrio Fischeri*.

Los efectos de los antibióticos también son visibles en la salud a través de otras fuentes como los alimentos. Varios antibióticos veterinarios utilizados en la ganadería se transfieren al suelo y a las plantas a través del estiércol producido por los animales. Estos son absorbidos por verduras, como las zanahorias (tubérculos), hojas de lechuga, cebollas, papa, entre otros y dependiendo de la exposición, la concentración y las entradas hacia estos pueden causar efectos desde sutiles hasta graves (Oprış et al., 2020).

La utilización del diclofenaco para personas y ganado es bastante inocua, no obstante, para los animales silvestres (especialmente las aves) causan grandes efectos negativos principalmente en su sistema renal (Contreras, 2016).

Las poblaciones de buitre dorsiblanco bengalí (*Gyps begalensis*), buitre indio (*Gyps indicus*) y buitre picofino (*Gyps tenuirostris*) sufrieron un descenso poblacional de más del 95% desde la década de 1990, este descenso fue atribuido al diclofenaco (Prakash et al., 2003). Dicho fármaco era utilizado en Asia del sur para el tratamiento del ganado doméstico, donde las 3 especies de buitres nombradas estaban expuestas de manera continua debido al consumo de los cadáveres de los animales tratados con diclofenaco (Green et al., 2007). Las aves pocos días después de su ingesta presentaban fallos renales y posteriormente su muerte, para Contreras. (2016), a día de hoy este antiinflamatorio es identificado como un riesgo para las especies de buitres no sólo de Asia, sino también de Europa y África.

Mediante los estudios realizados por (Lierz, 2003; Oaks et al., 2004; Swan et al., 2006) se demostraron los siguientes efectos:

- Luego de su ingesta los buitres presentaron un comportamiento de letargo y cuello caído durante varias horas o días.
- Aumento de signos de toxicidad con el pasar de las horas.
- Lesiones significativas en los riñones, hígado y bazo.

1.5 Técnicas de eliminación de CE

Como ya se ha descrito por varias investigaciones, el tratamiento convencional implementado en las PTAR, no tienen la capacidad de eliminar eficientemente los fármacos. Y considerando la tasa de uso y su persistencia en el ambiente, se han buscado procesos para poder tratarlos de las aguas residuales, para evitar finalmente la afección de los ecosistemas y la salud humana (Marson et al., 2022).

A estas técnicas se las denomina como tecnologías avanzadas para tratar eficientemente aguas contaminadas por estas sustancias, a continuación, explicaremos brevemente algunas de ellas:

1.5.1 Tratamientos físico-químicos

Existen varios estudios de la eliminación de CE mediante coagulación/floculación donde se busca la desestabilización de partículas coloidales mediante la adición de agentes químicos conocidos como coagulantes o floculantes, para su posterior eliminación física gracias a su sedimentación (Patiño et al., 2014). Los agentes químicos más utilizados durante estos tratamientos son el aluminio, sales de hierro (sulfato férrico) y polímeros.

Según Poveda. (2021), los resultados finales que se obtienen durante este proceso físico-químico son los siguientes:

- Reducción de la turbidez, partículas coloidales, color y sólidos suspendidos
- Eliminación de olores, sabores y microorganismos.

A continuación, se dan a conocer sus ventajas y desventajas:

Ventajas:

- La utilización de coagulantes metálicos como Sulfato de Amonio, Sulfato férrico y cloruro férrico son considerablemente económicos.

- El cloruro férrico puede trabajar en un amplio rango de pH desde 4.5 hasta 12.
- El uso del sulfato de aluminio es generalizado en las PTAR

Desventajas:

- La utilización de polímeros presenta un elevado costo para países de América Latina debido a su importación (Trujillo et al., 2014).
- Las sales metálicas reducen la alcalinidad del agua (Trujillo et al., 2014).
- Problemas de coloración
- Poca efectividad en la remoción de partículas coloidales, metales, sulfuros y fosfatos (Del Carpio y De Celis, 2019).
- Generación de residuos tóxicos por la utilización de metales pesados
- Baja degradabilidad de los coagulantes (Poveda, 2021)

El estudio realizado por Kooijman et al. (2020), donde se utilizó muestras de agua residuales pura, es decir, sin el enriquecimiento con productos farmacéuticos, demostró que la eliminación de 43 productos farmacéuticos tuvo una remoción entre 0% y 7% en aguas residuales arrojando unas eficacias de eliminación deficientes.

1.5.2 Procesos de oxidación avanzada (AOPs)

Debido a los nuevos estudios realizados para mineralizar ya sea parcial o completamente los CE mediante radicales que son generados en forma in situ dando como productos: hidroxilos, hidroperóxidos, superóxidos y sulfatos, resultaron ser eficaces para oxidar un gran número de compuestos, tanto orgánicos como inorgánicos (Priyadarshini et al., 2022).

Donde estos al no ser selectivos, pueden atacar eficientemente un grupo elevado de compuestos, dando una ruptura en la cadena química de las sustancias produciendo compuestos menos tóxicos y perjudiciales.

Según Prados. (2010), se dividen en:

- **Procesos fotoquímicos:** Que incluyen oxidación en agua sub/supercrítica, reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), oxidación electroquímica, radiólisis, plasma no térmico, ultrasonidos y ozonización, siendo esta última la más estudiada, debido a su

característica de desinfección reduciendo los subproductos formados de este proceso y por su degradabilidad alta.

- **Procesos no fotoquímicos:** Incluyendo procesos con UV de vacío, UV/H₂O₂, Foto Fenton (UV/Fe₂ +/H₂O₂), UV/O₃ y fotocátalisis heterogénea, entre otros.

Según Priyadarshini et al. (2022), las ventajas son:

- La mayoría de los casos no generan lodos.
- Una de las ventajas más importantes de estas tecnologías es su capacidad de oxidar contaminantes refractarios, resistentes a ser degradados por otros métodos convencionales.
- Mejora las características organolépticas del agua tratada.
- Tratar contaminantes en baja concentración.

Según Priyadarshini et al. (2022), las desventajas son:

- Alto costo de operación y mantenimiento de los reactivos químicos.
- Consumo energético para operar los sistemas.
- Química compleja adaptada a contaminantes específicos.

En un estudio realizado por Adams et al. (2002), demostró que la oxidación con ozono para el tratamiento de compuestos farmacéuticos entre los que están: carbadox, sulfaclopiridacina, sulfadimetoxina, sulfametazina, sulfamerazina, sulfatiazol y trimethoprim. Se obtuvieron eliminaciones superiores al 95% al estar en contacto en 1.3 minutos y hasta el 100% al estar en contacto en 1.5 minutos.

1.5.3 Tratamientos biológicos de nutrientes (BNR)

Se basa en la degradación mediante el metabolismo y sorción que son los mecanismos principales para la eliminación de CE. La mayoría de los compuestos eliminados son polares. Estos consisten en tratamientos para degradar materia mediante sistemas aerobios y anaerobios (Dubey et al., 2022).

Es necesario considerar las variables de oxido – reducción mejor conocida como redox, ya que son de vital importancia para que la población microbiana usada en el tratamiento prospere en condiciones favorables. En consecuencia, posibilita metabolizar o mineralizar

los CE biodegradables (Ahmed et al., 2021). La Figura 5 muestra cómo se clasifica los tratamientos biológicos para el tratamiento de aguas residuales:

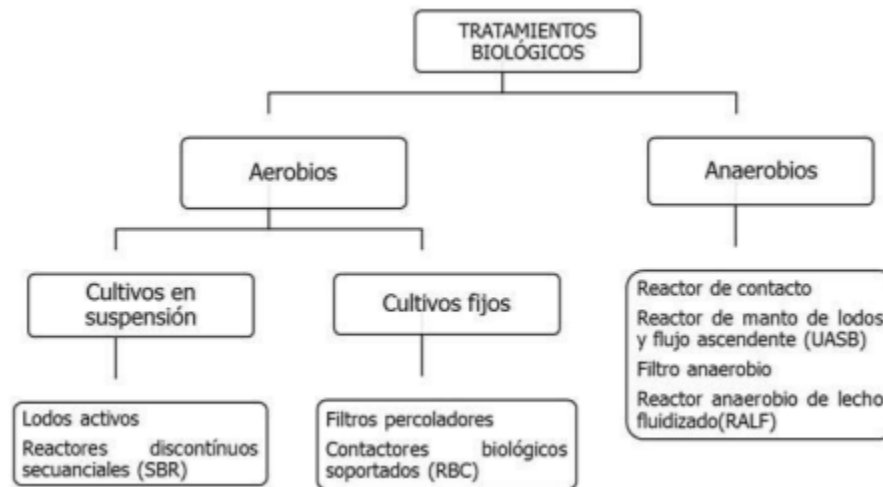


Figura 5. Sistemas de tratamientos biológicos.
Fuente: (Fernández et al., 2006).

Según Saidulu et al. (2021), sus ventajas son:

- Técnica más económica para tratar aguas residuales.
- Aplicable a una amplia variedad de aguas residuales.
- Operación sencilla, y en gran medida automatizada.
- Los efluentes generados se pueden volver a utilizar al tratarlo con procesos terciarios.
- Buen dimensionamiento y con margen de seguridad.
- En el tratamiento anaerobio, la producción de lodo es mínima, además de poder generar biogás.
- Diseño compacto.

Según Saidulu et al. (2021), las desventajas son:

- Capacidad limitada para la eliminación de los CE.

- Las PTAR ya disponen de un tratamiento secundario mediante un reactor biológico, por lo que, al implementar este proceso, se están creando mayores etapas de tratamiento.

En un estudio realizado por Fazal et al. (2015), se seleccionaron para el tratamiento con lodos activados CE como la estrona, bisfenol, benzofenona, ibuprofeno, fenoprofeno, ketoprofeno, naproxeno, diclofenaco, indometacina, propifenazona, gemfibrozil y carbamazepina. El estudio se realizó en discontinuo con lodos de una PTAR de Tokio, donde se observó que los porcentajes de remoción eran inferiores a los 30%.

1.5.4 Tecnologías híbridas

Hace referencia a la combinación de distintos métodos de eliminación, dentro de los más conocidos se encuentran los biorreactores de membrana (MBR) los cuáles tienen la capacidad de eliminar contaminantes orgánicos hidrófobos (Patiño et al., 2014). Son sistemas muy compactos y eficientes regenerando aguas con una calidad físico-química muy alta dándose así la combinación de procesos como la degradación biológica y separación de membrana (Caro, 2014; Vera et al., 2014).

Existen varios tipos de biorreactores con membrana, entre ellos:

- Biorreactores con membrana integrada
- Biorreactores con membranas externas
- Biorreactores con membrana anaerobios
- Biorreactores con membrana aerobios

En la actualidad, la implementación de estas tecnologías cada vez es mayor ya sea para el tratamiento de aguas residuales, como para el tratamiento de efluentes dentro de una industria. Caro, (2014) da a conocer los campos donde la implementación de la tecnología MBR tendría una mejor adaptabilidad:

- Para el tratamiento de efluentes industriales complejos.
- Aplicación en áreas donde existan limitaciones por el espacio.
- Aplicación en áreas de elevada sensibilidad ambiental.
- Aplicación en el campo de la reutilización

A continuación, se dan a conocer las ventajas y desventajas de estas tecnologías:

Según Vera et al. (2014), las ventajas son:

- Producción de efluentes libres de sólidos
- Recuperación de nutrientes
- Eliminación de patógenos
- Producción de subproductos como biogás
- Puede operar a elevadas concentraciones de biomasa en comparación con los tratamientos biológicos

Según Patiño et al. (2014), las principales desventajas de esta tecnología son:

- Alto coste de instalación y de operación
- Alto coste de mantenimiento
- Consumo energético elevado

En un estudio realizado por García. (2020), se obtuvieron los siguientes porcentajes de remoción para los 3 fármacos estudiados: la remoción del ibuprofeno fue del 87% aproximadamente, para la carbamazepina la remoción fue del 60% y finalmente para la ciprofloxacina la eliminación fue total.

1.6 Adsorción

Es una de las técnicas más estudiadas conjuntamente con la oxidación avanzada para la eliminación de compuestos farmacéuticos de aguas residuales. Y se basa en la acumulación de moléculas de un soluto en la superficie de un sólido (Wu et al., 2015).

Se divide en:

- **Adsorción física o fisisorción:** Depende de la velocidad del proceso la cual es controlada por etapas de transferencia de materia, por lo que la retención del sustrato es casi instantánea ya que depende de la coalición y de la orientación de las moléculas (Wang et al., 2022).

- **Adsorción química o quimisorción:** Implica la formación de enlaces, en este tipo de adsorción suele ser lenta la etapa para que reacciones los compuestos químicos (Wang et al., 2022).

Ventajas de la Adsorción según Xu et al. (2022):

- Es económico.
- Aplicable para realizar diseños específicos.
- Posibilidad de uso después de realizar el tratamiento.
- Baja producción de compuestos secundarios.
- No requiere la adición de nutrientes.

Desventajas de la Adsorción según Xu et al. (2022):

- Componentes no deseados pueden ser adsorbidos en la superficie del adsorbente en el lugar del adsorbato deseado.
- La regeneración del adsorbente no es posible si se da el proceso de quimisorción.
- Algunas biomasas requieren tratamiento previo.
- Establecer parámetros óptimos para su utilización.
- Ciertas biomasas están limitadas por su inestabilidad química.

Una infinidad de estudios se han dedicado a desarrollar y utilizar varios materiales adsorbentes con características específicas. Entre los materiales más utilizados encontramos: carbones vegetales, nanotubos de carbón, biocarbones, grafeno todos con alta porosidad y elevada superficie específica (Udenby et al., 2022).

Las arcillas naturales y modificadas como saponita, bentonita, zeolita, illita, montmorillonita, caolinita y vermiculita se han utilizado con una eficiencia para la remoción de CE. (Novikau y Lujanienė, 2022).

1.6.1 Biosorción

Además de los procesos convencionales utilizados en las PTAR para el tratamiento de efluentes domésticos e industriales, fundamentalmente son usados procesos biológicos,

siempre y cuando no existan inhibidores para dicho tratamiento. Estos son eliminados a través de métodos como cambio iónico, electrodiálisis y ósmosis inversa (Húmpola, 2015).

La biosorción es un proceso que describe la remoción o acumulación de contaminantes de soluciones acuosas utilizando biomasas no vivas o por biomasa microbiana. Este proceso no es controlado por el metabolismo, sino principalmente por la adsorción superficial (Sandoval, 2006).

Como ejemplos podemos anotar los estudios de Wu et al. (2017) y Peñafiel et al. (2021), que demuestran que la bioadsorción es un proceso prometedor y eficiente al remover compuestos como es la ciprofloxacina y sulfametoxazol.

1.7 Arcillas

1.7.1 Definición

La palabra “arcilla” cuenta con un sin número de definiciones dependiendo del campo de utilización, el cual puede ser desde la industria hasta la ciencia (Carretero y Pozo, 2009).

Para Sugiura et al. (1990), las arcillas son compuestos o recursos naturales con diferentes aplicaciones obtenidas de la descomposición de rocas ricas en feldespato, dentro de sus aplicaciones considera a las arcillas como adsorbentes sólidos.

Carretero y Pozo. (2009), define las arcillas como compuestos agregados de silicatos obtenidos durante la descomposición de una roca sedimentaria, sus aplicaciones dependen de sus propiedades físico-químicas, un ejemplo en concreto es la aplicación de las arcillas en la industria farmacéutica gracias a su capacidad de adsorción, intercambio catiónico e hinchamiento.

Para Guggenheim et al. (1995), las arcillas son materiales naturales compuestos principalmente de minerales de grano fino, su composición es muy variable y generalmente contiene Al, Si y Fe, predominan los filosilicatos brindando varias propiedades de plasticidad y dureza al momento de secarse.

1.7.2 Clasificación

Las arcillas se pueden clasificar dependiendo de varios factores como los procesos geológicos que las originó y la ubicación del yacimiento en donde se las puede encontrar Prakash y Sridharan. (2021), por lo tanto, podemos encontrar las siguientes:

- **Arcillas primarias:** Se le conoce como al tipo de arcilla que se encuentra en el mismo lugar donde se originó. El caolín es la única arcilla primaria conocida.

- **Arcillas Secundarias:** Se da cuando fuerzas físico químicas han desplazado a las arcillas después de su formación. Encontramos la arcilla refractaria, arcilla de bola, barro de superficie, gres, el caolín secundario, la bentonita y la arcilla alfarero.

Las arcillas que se usarán en este trabajo de investigación para la remoción de fármacos son las de tipo bentonita (sódica y cálcica) y zeolita.

1.7.3 Usos

La utilización de arcillas es considerada una tecnología innovadora y sostenibles para el tratamiento primario o secundario de aguas residuales, es por esto que Ahmed et al. (2015), da a conocer que la presencia de antibióticos en aguas residuales da paso al desarrollo de genes resistentes con la posibilidad de la creación de superbacterias capaces de causar graves problemas a la salud de las personas y a los ecosistemas.

A continuación, se da a conocer sus aplicaciones en diferentes campos:

Masukume et al. (2011), utilizaron una zeolita modificada con surfactante para la eliminación de nitratos en las aguas subterráneas mediante una columna de lecho fijo, obteniendo porcentajes de remoción de más del 50% de estos compuestos orgánicos.

Otro de los campos en donde las arcillas han ido teniendo un mayor interés, es en la biomedicina, gracias a su bajo costo y bajo impacto ambiental, Murugesan y Scheibel. (2020), dan a conocer que gracias a los nanocompuestos de arcilla/polímero se puede dar la producción de hidrogeles, parches de administración de medicamentos, mallas de fibra, mallas de filtración celular, entre otros.

Hoy en día la aplicación de las arcillas al mundo de la construcción cada vez es vista con buenos ojos, debido a la implementación de nanobiocompuestos los cuales cuenta con propiedades fisicoquímicas, mecánicas mejoradas para la construcción, Huang y Netravali. (2006), utilizaron partículas de nanoarcillas para reforzar una resina concentrada de proteína de soja donde obtuvieron mejores propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia frente a la humedad.

1.8 Bentonita cálcica

1.8.1 Definición - características generales

Se conoce de esta manera debido al catión predominante de calcio (Ca_2^+) que es intercambiable. Debido a la fuerte carga positiva, tiene propiedades de absorción más bajas, no permitiendo que el agua penetre a través de sus plaquetas exhibiendo una capacidad mucho menor de hinchamiento al contacto con el agua (Barbieri et al., 2022).

1.9 Bentonita sódica

1.9.1 Definición - características generales

Es conocida de esta manera por el catión predominante de sodio (Na^+), permitiendo el paso del agua a través de las plaquetas, forzándolas a separarse y produciendo la hinchazón de la arcilla absorbiendo varias veces su peso seco en agua y aumentando hasta 12 veces su volumen (Barbieri et al., 2022).

1.10 Zeolita

1.10.1 Definición - características generales

Son formadas a partir de la precipitación de fluidos contenidos en los poros. Comprenden un grupo de aluminosilicatos cristalinos e hidratados, con cationes alcalinos, predomina una estructura abierta que aporta la capacidad de incorporar y ceder agua y sin provocar cambios importantes en su grupo cristalino. Es una arcilla mineral muy variada y extensa que forma la corteza terrestre (Curi et al., 2006).

1.11 Propiedades físico - químicas de las bentonitas

Tiene propiedades como agente de carga, adsorbente, estabilizante, modificador de la viscosidad, plasticidad, dureza y sonoridad dependiendo del estado. Además, tiene mayor capacidad de hincharse si es bentonita sódica que la cálcica (Li et al., 2021).

Se considera como un coloide compuesto de partículas pequeñas lisas de unos 0.002 mm, la cual contiene ciertas sustancias que son minerales y se llaman fitolitos y son de tamaño inferior al de otros tipos de arcillas como la caolinita. El color característico de estas arcillas depende de la cantidad de hierro que contengan (Ito et al., 2022).

1.11.1 Propiedades físico - químicas

Las propiedades más relevantes de las zeolitas naturales según Xu et al. (2022) son:

- **Porosidad:** El tamaño de poros están en un rango menor de 2 nm que son conocidos como microporos.
- **Adsorción:** Está relacionado a la gran superficie interna que posee, dado por sus microporos produciendo un incremento significativo del potencial de adsorción.
- **Intercambio iónico:** La sustitución en la zeolita ocurre por los átomos tetravalentes de aluminio produciendo una carga neta negativa en la estructura que se compensa por los cationes que están fuera de ella. Usado como una medida del monto equivalente que es capaz de retener un catión por intercambio iónico una masa de zeolita.

1.12 Composición química de las arcillas

La composición química elemental de las arcillas se da a conocer en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química elemental de las cenizas de bentonitas y zeolita expresada en % en masa del elemento en forma de óxido.

Arcillas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Bentonita cálcica	60.5	17.59	6.22	1.05	1.03	1.00	1.25
Bentonita sódica	63.64	14.46	3.41	1.48	2.84	2.80	0.5
Zeolita	75.26	0.23	0.53	0.33	1.94	0.53	2.31

Fuente: Elaboración propia

1.13 Aplicaciones de las bentonitas y zeolitas

Las bentonitas son utilizadas en el proceso de vinificación, producción de alimentos para animales por la propiedad de adsorber gran cantidad de moléculas de proteínas. También se la usa en la adsorción de iones en soluciones, como lo son los aceites y grasas (Barbieri et al., 2022).

Otros usos dado para las bentonitas son:

- Sostenimiento de tierras, en forma de lodo bentónico, elaboración de grasa lubricantes, aglutinante de la arena de cuarzo en la industria metalúrgica, como arenas sanitarias para camas de gatos, en humanos tiene efectos desintoxicantes a nivel físico, está ligada con agua para fabricar lodos de perforación en la industria petrolera, elaboración de aromatizantes y usado en la construcción como material de sellado (Meneguín et al., 2017).

Las zeolitas se usan generalmente como materiales de separación y purificación de residuos radiactivos, tratamiento de agua residuales y potable, filtración y extracción de materiales pesados, en detergentes y en procesos de catálisis (Corrales, 2013).

Además de estas aplicaciones, estas arcillas cuentan con la capacidad de actuar como adsorbente gracias a sus propiedades fisicoquímicas, a continuación, se dan a conocer algunos estudios donde las arcillas han sido utilizadas como biosorbentes:

- Ortiz et al. (2022), utilizaron bentonita cálcica sin previo tratamiento para la eliminación de tetraciclina, obteniendo grandes resultados para la remoción de este antibiótico.

- De igual forma Wang et al. (2015), utilizaron la bentonita-poliacrilamida como biosorbente para la eliminación de Eu (III), dando como resultado una mejor sorción en comparación con la bentonita cálcica natural.
- Meneau et al., (2021) trabajaron con zeolita natural y zeolita sintetizada vía hidrotermal usando cenizas de cáscara de arroz para la remoción de ciprofloxacina, dando como resultado a la zeolita sintetizada una mayor capacidad de adsorción de este fármaco.

Capítulo 2

2. Proceso de adsorción

2.1 Equilibrio de adsorción

Una isoterma de adsorción es un proceso que describe la cantidad de material del adsorbente unido a la superficie del adsorbato estableciéndose un equilibrio entre sí, indicando con respecto a los diferentes tipos isotermas existentes la capacidad de adsorción de un sólido (Hu et al., 2021).

Estas isotermas nos permiten estimar en función del tipo de interacción entre el soluto y el adsorbente, la cantidad que puede adsorber y la sensibilidad que tiene el proceso con respecto a variables como la presión o concentración (Wang y Guo, 2020).

Son usadas frecuentemente como modelos experimentales, representadas gráficamente y expresadas en términos de presión parcial para gases y concentración del soluto en la fase líquida en el equilibrio (eje x), y la capacidad de adsorción que es la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa del adsorbente (eje y) (Cárdenas et al., 2022).

Brunauer, Emmett y Teller clasificaron las isotermas de adsorción con el fin de determinar el comportamiento de una partícula adsorbida sobre una superficie sólida, a continuación, se da a conocer los cinco tipos de isotermas:

Tipo I

O también conocida como isoterma de Langmuir, debido a la predicción de la forma de esta curva gracias a su modelo, se puede interpretar mediante una cantidad máxima de partículas adsorbidas que llegan al equilibrio sin importar el aumento de las presiones formándose así una monocapa, es decir, una superficie uniforme. Dentro de esta isoterma se da una fisisorción, donde las interacciones de las partículas con la superficie son débiles, esto quiere decir que no existe la formación de enlaces químicos.

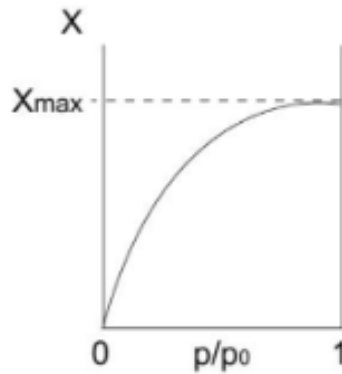


Figura 6. *Isoterma de Tipo 1*
Fuente: (Donohue y Aranovich, 1998).

Tipo II

Varios autores la definen como isoterma sigmoide, donde el adsorbato da lugar a una monocapa sobre la superficie del adsorbente, pero este proceso continúa con la formación de multicapas es por esto el incremento a la derecha en el gráfico de la isoterma. Las interacciones son débiles dándose de esta manera procesos de adsorción física para sólidos no porosos y sólidos macroporosos, esta isoterma se ajusta al modelo de BET desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller.

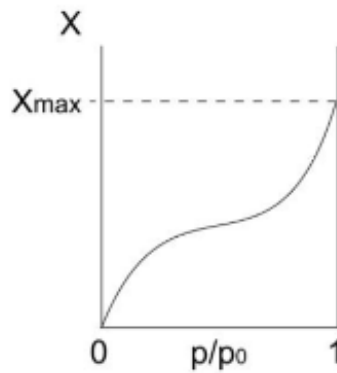


Figura 7. *Isoterma de Tipo 2*
Fuente: (Donohue y Aranovich, 1998).

Tipo III

Presenta una curva convexa debido a que las partículas adsorbidas tienen la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo, existiendo una mayor interacción entre las multicapas que en la monocapa dando lugar a una adsorción irregular misma que es considerada indeseable en procesos de adsorción. Esta isoterma también se ajusta al modelo de BET desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller.

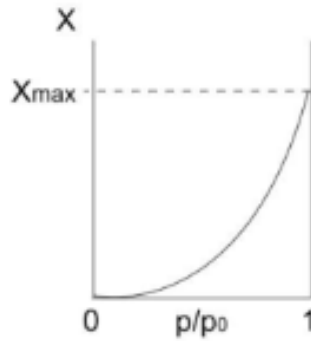


Figura 8. *Isoterma de Tipo 3*
Fuente: (Donohue y Aranovich, 1998).

Tipo IV

Se da la formación de una monocapa, luego su comportamiento varía dándose así la formación de multicapas, las interacciones son débiles al igual que la isoterma de tipo II pero ahora en sólido porosos y mesoporosos. En la formación de la primera monocapa existen muchos poros vacíos los cuales luego en el proceso de adsorción terminan por saturarse por las partículas adsorbidas al alcanzar la presión en equilibrio, todo este proceso es conocido como condensación capilar.

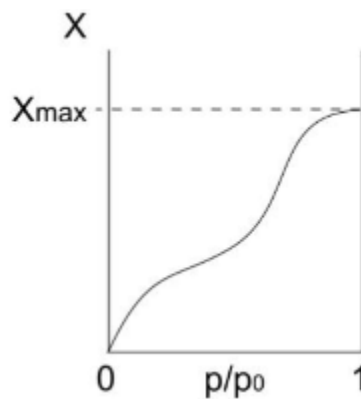


Figura 9. *Isoterma de Tipo 4*
Fuente: (Donohue y Aranovich, 1998).

Tipo V

Varios autores la describen similar a la de tipo IV, pero en este caso el comportamiento inicial es la formación de una multicapa como la de tipo III alcanzando un espesor de multicapa máximo, es decir, que ya no existen más sitios para que las partículas realicen el proceso de adsorción.

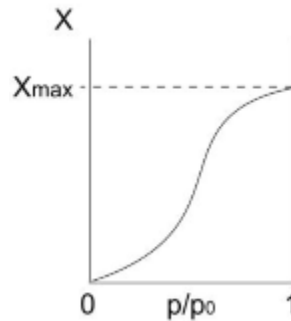


Figura 10. *Isoterma de Tipo 5*
Fuente: (Donohue y Aranovich, 1998).

2.2 Cinética del proceso

Este proceso nos ayuda a comprender los mecanismos de transferencia de masa y las etapas limitantes del proceso con respecto al tiempo, es decir, la rapidez con la cual se da el proceso. Para cada sistema estos mecanismos serán específicos y el tiempo dependerá de la naturaleza dadas en las relaciones (Blázquez et al., 2005).

Se puede dar de tres maneras:

- Por transferencia de materia interna.
- Transferencia externa de materia.
- Adsorción a lo largo de la superficie.

Se pueden dar de manera individual y en serie, proporcionando mayor resistencia al proceso de transferencia de masa dependiendo de la velocidad producida. Cuando es lento es conocido como paso de control de velocidad y se considera que actúa por sí solo.

2.3 Interacción entre el adsorbente y el adsorbato

Las formas de contacto entre la solución utilizada y el adsorbente se puede dar de dos maneras: en equipos de contacto discontinuo (vaso agitado o reactor de tipo batch) o en contacto continuo mediante columnas (Húmpola, 2015). Se usa tanque agitado para adsorbentes de granulometría baja y para columnas se usa una granulometría mayor, para este estudio se utilizó el primer caso.

El proceso de adsorción en discontinuo se usa principalmente para evaluar la capacidad de adsorción de los sólidos con el objetivo de determinar las isothermas de equilibrio y las cinéticas que se dan en el proceso (Guerrero, 2016).

Por lo tanto, en el vaso agitado el adsorbente se pone en contacto con la solución a un volumen constante y manteniéndolo en suspensión. Es necesario conseguir una buena

mezcla en la solución creando un medio homogéneo para que la adsorción sea eficiente, por lo que controlar la velocidad de agitación es importante en el proceso, ya que a altas velocidades existe el riesgo de destruir el adsorbente. Al finalizar este proceso, se debe retirar de la solución el adsorbente a través un sistema de separación sólido-líquido como son la flotación, decantación y filtración (Díaz y Méndez, 2015).



Figura 11. Proceso de adsorción en vaso agitado
Fuente: Elaboración propia

2.4 Parámetros que influyen en el proceso de adsorción

2.4.1 Tiempo de equilibrio

Hace referencia al tiempo en el cual el adsorbente se satura y la remoción no aumenta, para la determinación del tiempo de equilibrio se necesita realizar un estudio de tiempo de contacto y un estudio cinético de la biosorción de los fármacos para determinar la naturaleza del proceso (Blázquez et al., 2005).

2.4.2 Influencia del pH

Para varios autores, el pH es el factor más importante para el proceso de adsorción debido a que determina la especiación del fármaco, grado de protonación y desprotonación de los grupos funcionales (Sánchez, 2016).

Por ejemplo, Spaltro. (2021), encontró unas capacidades de biosorción altas en el rango de pH ácido utilizando como adsorbente carbón activado y gel de sílice, gracias a una influencia significativa en la carga superficial de los adsorbentes y el grado de ionización del paracetamol.

2.4.3 Estructura química del contaminante

Este parámetro condiciona la eficacia en el proceso de adsorción ya que cada sustancia química tiene sus propias propiedades fisicoquímicas que interfieren en la adsorción, dando lugar interacciones diferentes en cada caso (Çalışkan y Göktürk, 2010).

Estas variaciones se pueden atribuir a la diferencia de electronegatividad y el tamaño de partículas. En el primer caso, es por la capacidad de atracción del compuesto con el adsorbente, ya que cuanto mayor sea esta electronegatividad mayor será la adsorción. En el segundo caso, la velocidad de adsorción será mayor mientras más grande es la molécula del adsorbato, pero menor al tamaño del poro del adsorbente (Yang et al., 2019).

2.5 Características de los adsorbentes

2.5.1 Características físicos-químicas

Entre las características físicas que tienen mayor influencia en el proceso de adsorción son:

- **Área de la superficie específica:** Vital para la elección del adsorbente al escoger, ya que a la mayor área superficial específica mayor adsorción por ser este un proceso de superficie (Tsoetsi et al., 2022). Este es determinado por el método de Brunauer-Emmett-Teller o S_{bet} que está descrito en el apartado 2.6.3
- **El volumen, área, rango y distribución del tamaño de poros:** Ya que el elemento que se adsorberá estará depositado en estos espacios siempre y cuando sea capaz de acceder a ellos, caso contrario, si el tamaño es menor al del adsorbato no se podrá dar el proceso de adsorción. Este se analiza por el método de desorción por nitrógeno (Li et al., 2022).

Las características químicas juegan un papel importante en el proceso de adsorción, ya que se puede conocer si las moléculas, grupos funcionales o la superficie de los adsorbentes presentan o no una afinidad con el adsorbato. Las características que influyen en el proceso de adsorción se dan a conocer a continuación:

- **Determinación de grupos funcionales:** Para la determinación de los grupos funcionales ya sea de compuestos orgánicos e inorgánicos las muestras son analizadas por espectroscopia de infrarrojo dando información sobre la estructura de moléculas, así también como la naturaleza química del compuesto analizado (De Los Santos et al., 2019).
- **Punto de carga cero (PCC):** La eficiencia de adsorción puede estar influida de las cargas electromagnéticas que puedan tener ya sea el fármaco o la arcilla utilizada o si se encuentra en la zona zwitteriónica donde las cargas son neutras (Villa y Anaguano, 2013).

2.6 Técnicas para la obtención de las características de las arcillas

2.6.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Es la medida de interacción de la radiación infrarroja con la materia mediante absorción, emisión o reflexión determinado mediante la espectroscopia infrarroja por la transformada

de Fourier. Gracias a esta técnica se determina mediante el espectro electromagnético el rango de longitud de onda grupos funcionales en forma sólida, líquida o gaseosa, por lo tanto, el proceso de absorción dependerá de la región del espectro analizado (Coronel, 2017).

La Figura 12 da a conocer el funcionamiento del FTIR.

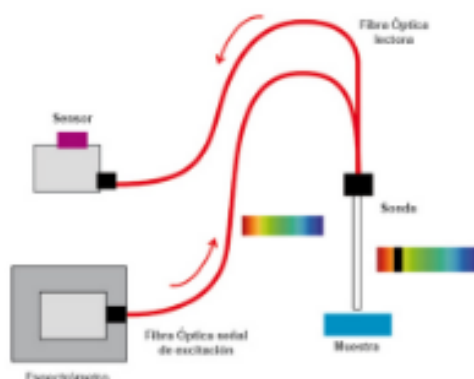


Figura 12. Explicación gráfica del proceso realizado mediante FTIR
Fuente: Elaboración propia

2.6.2 Punto de carga cero (PCC)

Hace referencia al pH al cual la carga neta en la superficie es cero, esto quiere decir, que la cantidad de sitios positivos y negativos es igual, para alcanzar la remoción eficiente de un determinado contaminante (Franks y Meagher, 2003).

Para Dzombak y Morel. (1990), cuando el valor del pH de la solución está por encima del PCC la superficie sólida tiene una carga negativa con la capacidad de intercambiar cationes, mientras que cuando el pH está por debajo de su PCC la superficie tiende a retener aniones. Además, considera importante realizar el estudio del punto de carga cero para determinar el comportamiento ácido-base del adsorbente estudiado.

2.6.3 BET

El método Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el método más utilizado para la determinación del área específica de compuestos sólidos, se utiliza un gas inerte (nitrógeno líquido) para su adsorción, este proceso se lleva a cabo a la temperatura del punto de ebullición del nitrógeno (196 °C) y a una presión total de vacío inferior a 250 mmHg (Cheng et al., 2020).

Este método es viable debido a que es reproducible y es utilizado ampliamente para caracterizar adsorbentes (Saber y Rouhi, 2021).

El tamaño de partícula se determina cuando el sólido pasa por medio de un láser difractando la luz por sus partículas en composición que se encuentran en suspensión, el ángulo que

genera esta difracción es inversamente proporcional al tamaño de la partícula que se quiere determinar, por lo que conociendo este ángulo se puede conocer el tamaño de la partícula. (Maziarka et al., 2021).

Según la Universidad de Valencia. (n.d.), con el método BET se puede obtener las siguientes aplicaciones descritas a continuación:

- Determinación de la distribución de tamaños de partícula en muestras sólidas
- Determinación de la superficie específica de sólidos
- Determinación del Potencial Zeta.
- Caracterización de materias primas cerámicas y materiales de construcción
- Curvas de potencial Z vs pH
- Determinación del punto isoeléctrico

Capítulo 3

3. Tratamientos físico-químicos para las arcillas

3.1 Calcinación

La calcinación es un proceso donde un compuesto orgánico o inorgánico sufre cambios de temperatura elevada, dando lugar a una reacción térmica cambiando así la constitución física o química del compuesto (Sinaluisa, 2013).

La implementación de este pretratamiento para el proceso de adsorción puede dar buenos resultados de remoción, un estudio realizado por Shi et al. (2022), utilizó dos pretratamientos para la eliminación de Cr (VI) como lo son la acidificación y calcinación de materiales de Fe/C-5, obteniendo una mejora considerable al momento de remover Cr (VI). Dichos autores consideraron una técnica de bajo costo y con alta capacidad de eliminación de Cr (VI) gracias a los dos pretratamientos realizados a los materiales.

La calcinación además de ser parte de un pretratamiento previo al proceso de adsorción puede ser utilizado luego de dicho proceso, un estudio realizado por Rosset et al. (2019), utilizó la calcinación como un proceso posterior a la adsorción de diclofenaco mediante adsorbentes derivados de hidrotalcitas permitiendo la reutilización de estos adsorbentes hasta por 8 ciclos.

3.2 Piralización

Es un método que permite modificar las arcillas ya que permite abrir y sostener las láminas del mineral con pilares que son moléculas voluminosas. Gracias a este proceso es posible obtener un material térmicamente estable, poroso, con accesibilidad a los sitios ácidos y preferencia sitios para una aplicación específica (Chen et al., 1995).

Los primeros en estudiar este método fueron Barrer y MacLeod, usando al tetraalquilamonio como agente pilarizantes a cationes orgánicos por su capacidad de actuar como malla molecular al momento de ser expandido, sirviendo principalmente para la adsorción de moléculas orgánicas (Galeano et al., 2007).

Según Moreno et al. (1996), este proceso busca lo siguiente:

- Una introducción mediante intercambio iónico, de especies polihidroxocatiónicas entre las cuales la más representativa es el ion Keggín de aluminio ($[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]_{7+}$), en los espacios interlaminares del mineral de arcilla este proceso se conoce como intercalación, que después de ser lavado, secado y calcinado se convierte en un material pilarizado.

- Durante el proceso de calcinación se producirán nanopartículas que separan las láminas y se fijarán fuertemente a la superficie de la arcilla. Este es el proceso conocido como pilar y el material final se conoce como arcilla pirlizada.

En el trabajo realizado por Bouchenafa et al. (2004), dan a conocer las propiedades después del proceso de pilarización mismas que se describen a continuación:

- Incremento de la estabilidad térmica.
- Aumento del área superficial
- Acceso e incremento de sitios catalíticamente activos.
- Ordenamiento laminar regular tipo cara-cara.
- Microporosidad predominante.

Estas características adquiridas determinan sus propiedades de adsorción convirtiéndolas en materiales muy activos y selectivos (Bouchenafa-Saïb et al., 2004).

3.3 Hidrólisis ácida

Es un método utilizado para catalizar a través de un ácido prótico es decir con más de un hidrógeno ionizable un compuesto. Es realizada en fase líquida o vapor mediante la adición de agua. Existe una gran variedad de ácidos para esta reacción, pero el más común es el HCL ya que al ser versátil se puede dar en las dos fases (Liu et al., 2022).

Esta reacción da varios resultados como la adición de agua a cada enlace peptídico covalente, también se pueden transformar aminoácidos en sus formas ácidas como es el caso de la asparagina que se forma en ácido aspártico. Puede causar la destrucción durante la reacción de la sustancia como se da en el caso del triptófano, y los compuestos que contienen azufre la destrucción será de forma parcial. Otro caso dependerá de la naturaleza del compuesto ya que pueden tener una recuperación menor después de realizar este proceso como se da por ejemplo en la tirosina (Malayil et al., 2022).

A pesar de no contar con una abundante información sobre la hidrólisis ácida a arcillas, Han et al., (2014) en su estudio de Adsorción de amoníaco mediante un polímero impreso, dan a conocer las mejoras en las propiedades de adsorción de amoniaco gracias a la implementación del proceso de hidrólisis ácida, obteniendo una capacidad de adsorción de amoniaco 13 veces mayor de la obtenida sin el pretratamiento de hidrólisis ácida.

Capítulo 4

4. Modelos del proceso discontinuo

4.1 Modelos de equilibrio

En la actualidad, Selatnia et al. (2004), describe varias ecuaciones que son las más aplicadas en bioadsorción por su sencillez y capacidad predictiva que pueden probarse para determinar su aplicabilidad dependiendo del caso. Algunos de estos modelos se dedujeron o de forma empírica o de consideraciones teóricas.

Estas isothermas de adsorción se clasifican principalmente por el número de parámetros a encontrar, generalmente en ecuaciones de dos o tres parámetros que se determinan a partir de los datos experimentales (González et al., 2021).

Estos modelos fisicoquímicos su objetivo es estudiar los equilibrios de adsorción. Tratando de relacionar mediante la concentración final del contaminante en solución y la capacidad de adsorción del contaminante por unidad de masa del adsorbente. Y estas son definidas por las variables de concentración, temperatura, pH y cantidad adsorbida (Cárdenas et al., 2022).

En la siguiente tabla se describe los modelos utilizados para determinar la capacidad de adsorción:

Tabla 2. Modelos utilizados para determinar la capacidad de adsorción

MODELO DE EQUILIBRIO	FÓRMULA
Modelo de Langmuir	$q_e = \frac{q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e}$
Modelo de Freundlich	$q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}}$
Modelo de BET	$q_e = \frac{q_s * C_{BET} * C_e}{(C_s - C_e) * [1 + (C_{BET} - 1)(\frac{C_e}{C_s})]}$
Modelo de Temkin	$q_e = B_1 * \ln K_T + B_1 * \ln C_e$
Modelo de Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_d^{(-K_{ad} * \epsilon^2)}$

Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

4.1.1 Modelo de Langmuir

También conocido como isoterma o ecuación de Langmuir, relaciona la adsorción de moléculas presentes en una superficie de monocapa con la presión o concentración de un gas del medio a una temperatura constante (Langmuir, 1918). Las fuerzas electrostáticas o de Van der Waals ayudan a la atracción de iones del contaminante con la superficie del adsorbente dando paso al proceso de adsorción.

A continuación, se dan a conocer las consideraciones que Langmuir tomó para desarrollar su modelo isotérmico:

- La superficie de adsorción es geométrica y energéticamente homogénea.
- La adsorción de moléculas se limita a la formación de una monocapa.
- Todas las moléculas adsorbidas siguen el mismo mecanismo.
- No existen interacciones entre moléculas adsorbidas

Varios trabajos realizados sobre la adsorción de fármacos como ciprofloxacina y diclofenaco utilizaron materiales porosos como el carbón activado, biocarbón, entre otros, donde mostraron que el proceso de adsorción se dio en los sitios homogéneos del adsorbente y la temperatura fue un factor independiente de la adsorción (Afzal et al., 2018; Avcu et al., 2021). Tomando esto en cuenta, este modelo se ajusta de manera correcta a la isoterma de tipo 1 descrita por BET.

A continuación, se describe la ecuación no linealizada para la obtención de la isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e}$$

Ecuación 1. Ecuación no linealizada de Langmuir.

Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

Donde:

q_m = Máxima capacidad de adsorción (mg/g)

K_L = Constante de Langmuir (L/mg)

4.1.2 Modelo de Freundlich

Este modelo matemático empírico propuesto por Freundlich en 1906, describe una superficie del adsorbente heterogénea con una distribución de calor de absorción tiene distintas afinidades, con el inconveniente de que no conduce a una adsorción finita, sino que proporcionalmente aumenta cuando mayor es la concentración en el equilibrio (Ezzati, 2020).

En primer lugar, en el proceso de adsorción, los puntos con mayor afinidad en la superficie del adsorbente serán los primeros en ocuparse y posteriormente se irán ocupando los de menor afinidad (Chung et al., 2015). Para aplicar este modelo se deben tener en cuenta las siguientes hipótesis:

- No se dará un proceso de quimisorción, ya que no existe un cambio en la configuración de las moléculas cuando son adsorbidas, por lo tanto, será válida cuando esta sea un proceso meramente físico (Coles y Yong, 2006).
- Las moléculas después de ser adsorbidas en la superficie del material no existirán una asociación entre estas (Peruchi et al., 2015).

Este modelo se ha utilizado ampliamente para determinar tanto la absorción como adsorción de algunos contaminantes como los metales pesados entre los que están el cobre, el zinc y el plomo. Además de CE como son los compuestos farmacéuticos (Mesquita y Vieira, 2002)

La ecuación que representa a este modelo se da a conocer a continuación:

$$q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}}$$

Ecuación 2. Ecuación no linealizada de Freundlich

Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

Donde:

K_F = contante de Freundlich (L/mg)

n = constante de intensidad relativa de adsorción (adimensional)

4.1.3 Modelo de BET

Modelo descrito por Brunauer, Emmett y Teller en 1938, el cual para varios autores es considerado el modelo básico y más popular para la fisisorción. Utiliza las mismas suposiciones de Langmuir, (1918) donde la superficie es geométrica y energéticamente homogénea, todas las moléculas adsorbidas siguen el mismo mecanismo, no existen interacciones entre moléculas adsorbidas.

Pero no toma en cuenta la limitación a una monocapa, aplicándolo a sistemas de adsorción multicapa, ya que propone la formación de una multicapa donde su calor de adsorción varía de la primera capa.

Este modelo fue realizado en primer lugar para gases, pero se ha ido adaptando para líquidos, es por esto, que, para Ramírez. (2012), es el método más utilizado para la caracterización de la sorción de agua en alimentos. Además, mediante el modelo de BET se realiza la caracterización de adsorbentes basándose en la adsorción del nitrógeno a baja temperatura (Flores et al., 2016; Mirzaee y Sartaj, 2022).

La ecuación que representa al modelo de BET se da a conocer a continuación:

$$q_e = \frac{q_s * C_{BET} * C_e}{(C_s - C_e) * [1 + (C_{BET} - 1)(\frac{C_e}{C_s})]}$$

Ecuación 3. Ecuación no linealizada de BET

Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

Donde:

q_s = capacidad de adsorción teórica en la primera capa (mg/g)

C_s = concentración de saturación de la monocapa (mg/L)

C_{BET} = constante de BET (L/mg)

4.1.4 Modelo de Temkin

Este modelo supone que la entalpía de adsorción disminuye en forma lineal conforme aumenta el grado de saturación del adsorbente, debido a las interacciones adsorbente-adsorbato, hasta en cierta energía de enlace máxima (Figuerola et al., 2015).

A sí mismo, sugiere que se puede obtener en base de la isoterma de Langmuir ya que debido a estas interacciones el calor de todas las moléculas en la capa de adsorción debería disminuir linealmente con la cobertura (Chun et al., 2005).

Esta ecuación se ha empleado para la adsorción de compuestos de fósforos en los suelos. Bache y Williams. (1971), obtuvieron líneas ligeramente curvas cuando lo aplicaron en 42 suelos (Cabrera, 1975).

La ecuación que representa a este modelo es la siguiente:

$$q_e = B_1 * \ln K_T + B_1 * \ln C_e$$

Ecuación 4. Ecuación no linealizada de Temkin

Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

Donde:

B_1 = Constante relativa al calor de adsorción

K_T = constante térmica de Temkin (L/mg)

C_e = concentración en equilibrio (mg/L)

4.1.5 Modelo de Dubinin-Radushkevich

Este modelo describe el proceso de adsorción con una distribución de energía gaussiana en una superficie heterogénea, el modelo se ajusta bastante bien para procesos de adsorción de alto soluto y con un rango intermedio de concentraciones teniendo a la temperatura como un factor independiente del proceso de adsorción (Dada et al., 2012).

Originalmente, este modelo se desarrolló para describir la adsorción de gases y vapores, pero se modificó para la predicción del proceso de adsorción de bisolutos en una solución (Jaroniec y Deryło, 1981).

Tomando en cuenta esta consideración, un estudio realizado por Hung y Lin. (2007), pretende utilizar modelo de Dubinin-Radushkevich basado en la teoría potencial de adsorción física de Polanyi para determinar la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos volátiles (COV) mediante adsorbentes microporosos como el carbón activado.

Además de aplicarlo a sólidos microporosos como es el caso del carbón activado, Muedi et al. (2021), utilizaron hidróxido de óxido férrico para la eliminación del arseniato, posteriormente ajustaron los datos de equilibrio mediante el modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich dando como resultado una capacidad de adsorción muy favorable para el As (V).

La ecuación que representa al modelo de Dubinin-Radushkevich se da a conocer a continuación:

$$q_e = q_d^{(-K_{ad} * \varepsilon^2)}$$

Ecuación 5. Ecuación no linealizada de D-R
Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

Donde:

q_d = máxima capacidad de adsorción (mg/g)

K_{ad} = coeficiente de actividad relacionado con la energía libre media de adsorción (mol/kj)

ε = potencial de Polanyi (kj/mol)

4.2 Modelos cinéticos

Es considerado que la cinética de adsorción se puede describir mediante modelos basados en la cinética de reacciones químicas. En donde la velocidad del proceso es un factor muy importante para el diseño y control operacional. Además, se describen con diferentes

adsorbatos no solo compuestos orgánicos sino también metales pesados utilizando principalmente adsorbentes alternativos o de bajo costo (Zhou et al., 2022).

Para el estudio de adsorción, los modelos cinéticos se convierten en una herramienta importante ya que describen el comportamiento de los contaminantes que son adsorbidos en un periodo de tiempo (Protsenko y Danilov, 2022).

Según Cortés. (2017), se mencionan varios mecanismos del control de la velocidad que son los siguientes:

- Difusión en los poros.
- Transferencia total externa (difusión en la película).
- Difusión superficial.
- Reacciones químicas intrínsecas.

4.2.1 Modelo de Lagergren

Conocido como modelo de pseudo primer orden, fue la primera ecuación de velocidad para la adsorción en un sistema líquido basado en la capacidad de un sólido, fue desarrollado por Lagergren en el año 1898. Y se basa en que la adsorción del contaminante sigue una ley de velocidad de primer orden, aunque también pueden darse reacciones de pseudo orden que tengan grados mayores (Salgado, 2011).

Se puede aplicar a varias tasas de descomposición, ya que se expresa en una ecuación diferencial el decaimiento a una tasa exponencial y evalúa la descomposición de la radiactividad y las reacciones químicas. También la ecuación permite insertar diferentes variables (Zavaleta, 2015).

Y, por lo tanto, esta expresa la tasa de adsorción por unidad de tiempo y considerando que una de las sustancias utilizadas está en menor concentración que el otro (Preciado, 1989).

La ecuación del modelo de pseudo primer orden se da a conocer a continuación:

$$\frac{dq}{dt} = K_1 * (q_e - q_t)$$

Ecuación 6. Ecuación no linealizada de pseudo primer orden
Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

Donde:

q_t = capacidad de adsorción en el tiempo (mg/g*min).

K_1 = constante de velocidad del modelo de pseudo primer orden (min^{-1})

4.2.2 Modelo de Ho and Mckay

Modelo desarrollado por Ho and McKay en el año de 1999, donde describen que las partículas adsorbidas se adsorben en dos sitios activos del adsorbente, dicho modelo cinético se obtiene de la modificación de la ecuación de segundo orden (Cortés et al., 2010).

Según Revellame et al. (2020), para explicar la cinética de adsorción varios trabajos de investigación emplean el modelo de pseudo segundo orden ya que lo consideran un modelo superior capaz de representar varios sistemas de adsorción.

Es por eso que Robati. (2013), para la modelación del sistema de adsorción para la eliminación de iones de plomo utilizó 3 modelos cinético: pseudo primer orden, pseudo segundo orden lineal y difusión intrapartícula determinando que el modelo de pseudo segundo orden explica de una manera más efectiva la cinética de adsorción del plomo.

La ecuación que trata sobre el modelo de pseudo segundo orden se representa de la siguiente manera:

$$\frac{d_q}{d_t} = K_2 * (q_e - q_t)^2$$

Ecuación 7. Ecuación no linealizada de pseudo segundo orden

Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

Donde:

K_2 = constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden ($\text{mg/g} \cdot \text{min}$).

Capítulo 5

5. Materiales y Métodos

5.1 Adsorbentes utilizados

5.1.1 Preparación y origen

Las bentonitas cálcica B.C y sódica B.S usadas en este trabajo, fueron proporcionadas por Ecu minerales y pertenecen al lote de malla 400-marzo 2021 para la bentonita cálcica y malla 100-marzo 2021 para la bentonita sódica, por último, la zeolita fue suministrada por la minera Jairo Vallejo proveniente del cantón Oña. Estos materiales se muestran en las Figuras 13,14 y 15.

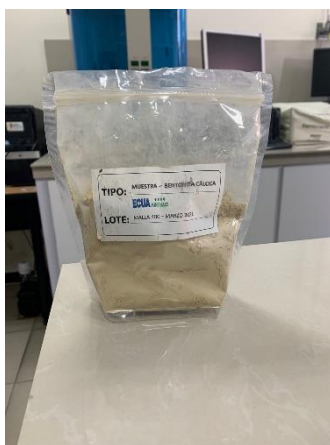


Figura 13. Bentonita cálcica natural utilizada para el proceso de adsorción de los compuestos farmacéuticos
Fuente: Elaboración propia.

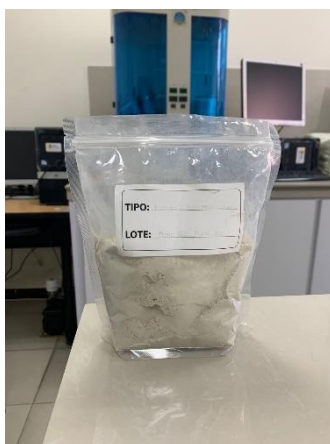


Figura 14. Bentonita sódica natural utilizada para el proceso de adsorción de los compuestos farmacéuticos
Fuente: Elaboración propia.

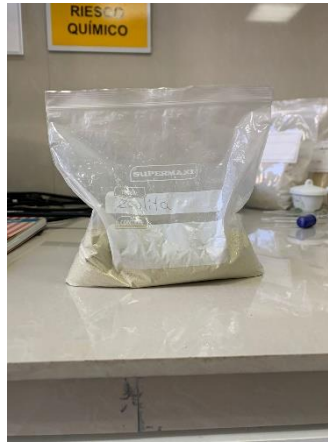


Figura 15. Zeolita natural utilizada para el proceso de adsorción de los compuestos farmacéuticos.

Fuente: Elaboración propia

5.2 Caracterización de arcillas

5.2.1 Método de BET

El principal equipo utilizado para la obtención del área superficial de las arcillas se presenta en la Figura 16.

Otros materiales empleados en el método son:

- Balanza electrónica.
- Espátula.
- Arcillas naturales y modificadas.
- Equipo BET (Equipo Quantachrome Nova 2200E).
- Celdas.
- Varillas.
- Nitrógeno líquido y gaseoso.
- Computadora.
- Software de Quantachrome.
- Equipo de bioseguridad del laboratorio.

Para la determinación del área superficial de las arcillas naturales y modificadas se desarrolló por el método de Brunauer, Emmett y Teller o conocido como S_{BET} , el siguiente procedimiento que se describe a continuación:

La muestra analizada debe estar previamente pulverizada y es desgasificada a 300°C debido a que las arcillas son muestras orgánicas, este proceso de desgasificación se lo realiza por un período de 24 horas en el equipo BET con el fin de eliminar las impurezas de la muestra antes de obtención de las isothermas de adsorción con N₂.

Se debe pesar la muestra antes de realizar el procedimiento de gasificación para luego comparar el peso después de la gasificación y ver la cantidad eliminada de impurezas.

Posteriormente se deben trabajar en la cámara de BET colocando muestras por duplicado para la obtención de las isothermas de adsorción, la muestra se debe sumergir en el DEWARD con nitrógeno líquido considerando 14 puntos para la desorción y 55 puntos para la adsorción si es material microporoso. Se considera 25 puntos si es mesoporoso tomando en cuenta 25 puntos de adsorción y 19 de desorción.



Figura 16. Equipo Quantachrome Nova 2200E utilizado para determinar por el método BET el área específica de los adsorbentes.

Fuente: Elaboración propia

5.2.2 FTIR

Materiales usados en el proceso de obtener los grupos funcionales mediante el método FTIR

- Espátula
- Arcillas tratadas y naturales.
- Computadora.
- Metanol.
- Espectrómetro NICOLET IS5 FTIR.
- Papel absorbente.

- Software Thermo Scientific™ OMNIC™.
- Equipo de bioseguridad del laboratorio.

Para la determinación de los grupos funcionales presentes en las arcillas naturales y tratadas, se procedió de la siguiente manera:

Se tomó una muestra considerable la cual fue puesta en el lector infrarrojo del espectrofotómetro, antes de su medición es importante dispersar uniformemente la muestra por todo el lector para obtener un resultado confiable.

La muestra presente en el lector se encuentra sometida a la presencia de un haz infrarrojo el cual es absorbido por el material examinado, originando vibraciones donde cada una de ellas genera un rango de longitud de onda, que representa cada grupo funcional compuesto en el material. Todo este proceso es captado por el software Thermo Scientific™ OMNIC™ y dando como resultado un espectro infrarrojo el cual posteriormente debe ser analizado.

Para el análisis de los grupos funcionales se toma en consideración la frecuencia de absorbancia medidos en número de onda o cm^{-1} y mediante la siguiente tabla se determinará los rangos de longitud de onda de cada grupo funcional encontrado en la literatura.

Para este trabajo de titulación la caracterización de los grupos funcionales presentes en las arcillas analizadas se tendrá en cuenta mediante los cambios entre estados de energía vibracionales gracias a los datos obtenidos por el equipo que se presenta en la Figura 17.

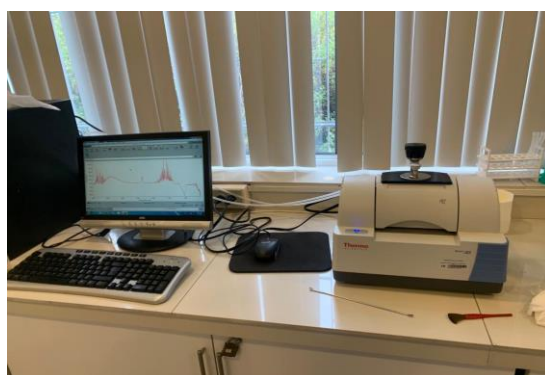


Figura 17. Explicación gráfica del proceso realizado mediante FTIR.
Fuente: (ANDREAH, 2020)

Tabla 3. Frecuencia de absorción de los grupos funcionales para su análisis.

Grupos funcionales	Frecuencia de absorbancia o longitud de onda (cm-1)	Descripción
Estiramiento C-C	400-700	Grupos aromáticos
C-Cl	709-843	
C-H	700-900	
Estiramiento C-O-C	915-940	
Flexión CCC, Estiramiento simétrico COC	959-969	
Si-O	650-1100	Enlace de silicato
CO	1034-1240	Tensión por el enlace carbono-oxígeno
—NH ₂	1210-1320	Amida III
R-C-N	1235-1245	Nitrilo
C-O	1370	anhídrido carboxílico
C-H	1460-1470	Flexión del Alquilo
N-O	1513-1545	
C=C	1535-1595	Alqueno
C=O	1710-1725	Carbonilo (Cetonas)
CNH ₃ ⁺	1959	Olefinas
C—N	2100-2200	Ciano
C-H	2830-2960	Estiramiento del Alquilo
CO ₂	2857-2924	Carbonílico

Fuente: (Petit y Puskar, 2018)

5.2.3 Punto de carga cero (PCC)

Materiales empleados en el proceso para la obtención del PCC de las arcillas naturales y modificadas

- Equipo pH metro modelo PH838 Dr meter.
- Balanza.
- Espátula.
- Probetas.
- Vasos de precipitación.
- Balones de aforo.
- Agua destilada.
- Sustancias químicas para modificar el pH (0,1 N de HCl y 0,1 N de NaOH).
- Arcillas naturales y modificadas.
- Pipeta de vidrio y plástico.
- Pera de succión
- Agitador magnético Mtops HS 180 PID.
- Equipo de bioseguridad del laboratorio.
- Filtros marca CHMLAB Papel filtro cuantitativo (42) 125 MM.

El punto de carga cero (PCC) señala el intervalo más adecuado de pH cuando los sitios positivos y negativos son neutros para alcanzar la remoción eficiente de un determinado contaminante, en este caso de los fármacos ciprofloxacina y diclofenaco (Amaringo, 2013).

Se empleó la metodología detallada por Antunes et al. (2012), para la determinación del punto de carga cero de los 9 biosorbentes.

Se añade 0,5 gr de la arcilla en 50 ml de solución de agua destilada a diferentes valores de pH (2,4,6,8 y 10). Los ajustes de pH se realizan con soluciones 0.1 mol L⁻¹ de NaOH y HCl.

- Se utiliza un agitador magnético durante una hora a una temperatura de 20°C.
- Para la separación de la muestra añadida de la solución se utiliza un filtro circular de marca CHMLAB Papel filtro cuantitativo (42) 125 MM y finalmente se mide el pH de cada solución.

- El PCC se define mediante el punto de convergencia de las gráficas dadas con el valor del pH inicial (antes de la agitación) frente al valor del pH final (después de la agitación) de cada solución.

Para determinar el pH de cada solución se utilizó un pH-metro previamente calibrado marca (pH metro modelo PH838 Dr meter) que se muestra en la Figura 18, con buffer de pH 7,00 y pH 4,01.



Figura 18. pH metro marca PH 838 Dr. meter usado en el PCC.
Fuente: Elaboración propia

5.3 Preparación de las soluciones

5.3.1 Muestras sintéticas

Materiales empleados en el proceso de preparación de muestras sintéticas

- Vasos de precipitación.
- Probetas.
- Balones de aforo.
- Varilla.
- Metanol 0.1 M
- Ácido Clorhídrico 0.1 M
- Agua destilada.
- Balanza eléctrica.

- Espátula.
- Equipo pH metro modelo PH838 Dr. meter.
- Fármacos de grado analítico (ciprofloxacina y diclofenaco).
- Espectrofotómetro UV-Vis marca Genesys 180.
- Celdas de cuarzo marca Lifestyle Visions.
- Pipeta de vidrio y de plástico.
- Pera de succión
- Equipo de bioseguridad del laboratorio.

Las muestras empleadas en el laboratorio se prepararon con agua destilada en un volumen de 100 ml donde 98 ml son de agua y 2 ml de metanol.

Todas las soluciones se ajustaron a un pH entre un rango de 6,4 a 7. Este ajuste al pH se realizó con soluciones 0.1 mol L^{-1} de NaOH y HCl.

Se preparó una solución madre para cada fármaco con una concentración de 100ppm, de la cual se obtuvo nuevas soluciones con una concentración menor.

Se caracterizaron las soluciones obtenidas mediante su concentración a través del espectrofotómetro marca (Genesys 180) que se muestra en la Figura 19 y considerando su pH final utilizando el equipo descrito en la Figura 18 empleado para la determinación del punto de carga cero.



Figura 19. Equipo Espectrofotómetro UV-Vis marca Genesys 180 utilizado para determinar las muestras sintéticas.

Fuente: Elaboración propia

5.4 Metodología de cuantificación

5.4.1 Descripción del método analítico

Materiales empleados en el proceso de obtención de las muestras sintéticas

- Vasos de precipitación.
- Balones de aforo.
- Probetas.
- Agua destilada
- Balanza eléctrica.
- Espátula.
- Pipetas de vidrio
- Pera de succión
- Espectrofotómetro UV-Vis marca Genesys 180.
- Celdas de cuarzo de la marca Lifestyle Visions.
- Metanol.
- Fármacos de grado analítico (ciprofloxacina y diclofenaco).
- Vasos para las muestras.
- Equipo de bioseguridad del laboratorio.

La concentración de las soluciones de los fármacos luego de su agitación se determinó mediante espectrofotometría de luz visible ultravioleta. La misma que estudia la interacción del rayo de luz emitido, el cual se absorbe por las partículas y en función de la longitud de onda del fármaco se determina la cantidad de luz absorbida para identificar las sustancias y concentraciones de las soluciones luego de su agitación.

Se decidió utilizar celdas de cuarzo de la marca Lifestyle Visions que se muestra en la Figura 20 con las siguientes características descritas en la Tabla 4.



Figura 20. Celdas de cuarzo de la marca Lifestyle Vision utilizado en el fotómetro U-V.

Fuente: Elaboración propia

Tabla 4. Descripción de las características de la celda de cuarzo marca Lifestyle Visions.

Altura	1.25 centímetros
Ancho	1.25 centímetros
Capacidad	3.5 milímetros

Fuente: Elaboración propia

Ya que es un material que no influye en la medición final, para obtener un dato real de la adsorción. Se comparó con un blanco de una solución con un volumen final de 100 ml, 98 ml de agua destilada con 2 ml de metanol.

Se prepararon diferentes soluciones de los fármacos de grado analítico a distintas concentraciones (1, 5, 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L), posteriormente se mide su absorbancia y se construye la curva de calibración mediante el espectrofotómetro UV considerando el rango de espectro máximo de longitud de onda de cada fármaco, la construcción de las curvas de calibración se detalla en el siguiente apartado.

5.5 Ensayos de adsorción

5.5.1 Sistemas y condiciones de experimentación en discontinuo

Materiales empleados para encontrar las condiciones de experimentación en discontinuo

- Vasos de precipitación
- Balones de aforo

- Varilla
- Balanza eléctrica
- Espátula
- Metanol 0.1 M
- Ácido Clorhídrico 0.1 M
- Agitador magnético Mtops HS 180 PID.
- Embudo de filtración al vacío.
- Pera de succión
- Matraz ERLENMEYER para vacío.
- Motor marca Millipore
- Celdas de cuarzo de la marca Lifestyle Vision.
- Papel filtro circular cuantitativo (42) 125 MM marca CHMLAB.
- Fármacos de grado analítico (ciprofloxacina y diclofenaco).
- Vasos para las muestras.
- Equipo de bioseguridad del laboratorio.

Los experimentos realizados en el proceso de adsorción se realizaron de forma discontinua para determinar la capacidad, cinética y equilibrio en el proceso de adsorción.

Para el estudio del proceso de adsorción se puso en contacto las arcillas con la solución de los distintos fármacos con un volumen de 50 mL de las distintas soluciones de cada fármaco en un vaso con un volumen total de 200 mL que se muestra en la Figura 21.



Figura 21. Vaso utilizado para las soluciones de las muestras para su agitación.
Fuente: Elaboración propia

Todo este proceso se realiza en un agitador magnético de la marca Mtops HS 180 PID, a una temperatura constante de 20°C y a una velocidad de 150 rpm, el equipo se presenta en la Figura 10.

Mediante este proceso se determina la influencia de algunas variables como la cantidad de adsorbente óptimo para la máxima eliminación de los fármacos empleados, tiempo de contacto adecuado para determinar el equilibrio de adsorción, concentración de fármacos y pH. Es importante que para el estudio de cada variable se debe considerar los demás parámetros como constantes. Los experimentos se realizaron por duplicado para verificar los resultados obtenidos.

Las condiciones fijas del estudio de cada variable se describen en la Tabla 5.

Tabla 5. Descripción de las condiciones utilizadas en el laboratorio.

Condiciones fijas utilizadas en el trabajo de titulación	
pH	6,5
Concentraciones de las soluciones de los fármacos	20 mg/L
Velocidad de agitación	150 rpm
Composición del blanco utilizado	2 ml metanol 98 ml destilada
Composición de sustancias químicas utilizadas	0,1 M de HCl 0,1 M de NaOH
Materiales usados en el laboratorio	Celdas de cuarzo Filtros Circulares

Fuente: Elaboración propia

La Ecuación 8 se utiliza para calcular la capacidad de adsorción del fármaco por cada gramo de adsorbente luego de su agitación y se la conoce como capacidad de adsorción en equilibrio (q_e), misma que se presenta a continuación:

$$q_t = \left(\frac{C_o - C_t}{m} \right) * v$$

Ecuación 8. Ecuación utilizada para el cálculo de la capacidad de adsorción del fármaco.

Fuente: (Foo y Hameed, 2010).

Donde:

q_t = cantidad de CPX-DCF removida

C_o = concentración inicial (mg/L)

C_t = concentración después de un tiempo determinado (mg/L)

m = constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden (mg/g*min).

v = volumen de solución (L)

Mediante la Ecuación 9 se determina el porcentaje de eliminación del fármaco obtenido luego de su agitación.

$$\%Eliminación = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) * 100$$

Ecuación 9. Ecuación para determinar el porcentaje de eliminación del fármaco luego de su agitación.

Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

Donde:

C_o = concentración inicial (mg/L)

C_t = concentración después de un tiempo determinado (mg/L)

5.6 Metodología empleada para los tratamientos físico-químicos a fin de mejorar la capacidad de adsorción de las arcillas

5.6.1 Calcinación

Materiales empleados para tratar las arcillas con el proceso de calcinación

- Balanza eléctrica.

- Bentonitas.
- Zeolitas.
- Mufla.
- Crisol.
- Equipo de bioseguridad del laboratorio.

Para realizar el proceso de calcinación se utilizó una metodología simple, detallada a continuación:

Se comenzó pesando una muestra considerable de arcilla, la cual fue depositada en un crisol.

Posteriormente, el crisol fue llevado a una mufla para realizar el proceso de calcinación a una temperatura de 500 °C por un período de 3 horas, al finalizar la muestra fue recolectada y con la ayuda de un mortero se consigue una muestra fina y uniforme para el proceso de adsorción.

5.6.2 Pilarización

Materiales empleados para tratar las arcillas con el proceso de pilarización

- Tetracloruro de titanio
- Ácido clorhídrico 1 M
- Bentonitas
- Zeolita
- Probetas
- Espátula
- Mortero
- Crisol
- Balanza eléctrica
- Pipeta de vidrio
- Pera de succión

- Pipeta de plástico
- Soporte universal
- Agitador magnético Mtops HS 180 PID.
- Embudo de filtración al vacío
- Matraz ERLENMEYER para vacío.
- Motor marca
- Papel filtro circular cuantitativo (42) 125 MM marca CHMLAB.
- Lunas de vidrio
- Estufa
- Campana de extracción.
- Equipo de bioseguridad del laboratorio.

La metodología utilizada para la preparación del agente de pilarización es de sol-gel, primero se añadió gota a gota el tetraisopropóxido de titanio a una solución acuosa de HCl 1 M bajo agitación continua durante un período de 3 horas a 50°C hasta obtener una solución clara.

La relación molar de HCl/Ti fue igual a 4 y la cantidad de Titanio fue de 10 mmol por cada gramo de arcilla.

El sol de hidrato de titanio obtenido fue añadido gota a gota en una suspensión de arcilla en agua (1% en peso) seguido de un período de agitación de 17 horas.

Posteriormente, con el equipo de filtración se procede a filtrar la solución obtenida y la arcilla conservada en el papel filtro circular es sometida a una secuencia de lavado con agua destilada y reposada en la luna de vidrio.

Las muestras obtenidas en la luna de vidrio fueron puestas en la estufa a una temperatura de 40°C para su secado durante 72 horas y finalmente las arcillas se calcinan en una mufla a 500 °C durante 3 horas.

Es importante que con la ayuda de un mortero obtener una muestra uniforme y fina para utilizarla posteriormente en todo el proceso de adsorción.

5.6.3 Hidrólisis Ácida

Materiales empleados para tratar las arcillas con el proceso de hidrólisis ácida.

- Ácido cítrico 2N.
- Ácido nítrico 2N.
- Balanza eléctrica.
- Matraz de 200 ml.
- Pera de succión.
- Pipeta de vidrio.
- Vaso precipitado.
- Espátula.
- Zeolita.
- Bentonita cálcica y sódica.
- Agua destilada.
- Agitador magnético Mtops HS 180 PID.
- Motor.
- Matraz ERLENMEYER para vacío.
- Embudo.
- Papel filtro circular cuantitativo (42) 125 MM marca CHMLAB
- Lunas de vidrio.
- Estufa.
- Mortero
- Crisoles
- Equipo de bioseguridad del laboratorio.

Para desarrollar el tratamiento de hidrólisis ácida, se debe pesar inicialmente 5 gramos de una muestra de las arcillas tratadas con el fin de realizar las pruebas piloto y verificar si el tratamiento es efectivo en el proceso de adsorción de los compuestos farmacéuticos.

Luego de evidenciar la capacidad de adsorción se tratará uniformemente una cantidad considerable de arcilla con el fin de realizar el estudio completo con las variables utilizadas en el proceso de las arcillas naturales.

Para este proceso se deberá realizar una solución donde se hará la siguiente relación:

- Cada gramo que se quiera tratar de cada arcilla debe tener 10 ml del ácido ya sea cítrico o nítrico.

La solución se agita a una temperatura de 80°C y con una velocidad de agitación entre 70 a 80 rpm en un periodo de 2 horas.

Luego se procede a lavar y filtrar las arcillas, para lo cual se lava con agua destilada por 5 veces durante el proceso de filtrado.

Las arcillas hidrolizadas previamente lavadas se disponen en lunas de vidrio como se indica en la Figura 22 y secada en la estufa a una temperatura de 45°C por 24 horas.

Después del proceso de secado, las arcillas son trituradas para obtener la misma granulometría de las arcillas no tratadas.

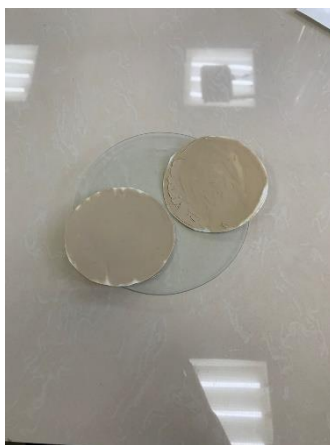


Figura 22. Lunas de vidrio con arcillas hidrolizadas.
Fuente: Elaboración propia

5.7 Modelos de equilibrio

Para el estudio de equilibrio, los datos experimentales obtenidos se ajustaron a las ecuaciones linealizadas de los modelos de Freundlich, Langmuir, Brunauer, Emmett y Teller (BET), Temkin, Dubinin-Radushkevich.

5.7.1 Modelo de Langmuir

La ecuación de Langmuir linealizada para la modelación de los datos experimentales se obtuvo de la Ecuación 1 y se presenta a continuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b * Q_o} + \frac{C_e}{Q_o}$$

Ecuación 10. Ecuación linealizada de Langmuir.
Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

Donde:

b = Es la intersección de la recta $y = mx + b$

Q_o = Capacidad de adsorción experimental en (mg/g)

Para la obtención de sus constantes se gráfica $\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e , mediante una regresión lineal dada por la misma gráfica.

5.7.2 Modelo de Freundlich

La ecuación linealizada que se utilizó para la modelación de los datos experimentales del modelo de Freundlich, se obtuvo de la Ecuación 2 y se describe a continuación:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Ecuación 11. Ecuación linealizada de Freundlich.
Fuente. (Foo y Hameed, 2010)

Donde:

K_F = constante de Freundlich (mg/g) (L/mg)

n = constante de intensidad relativa de adsorción (adimensional)

Para la obtención de las constantes del modelo nombrado anteriormente se gráfica el $\log q_e$ vs $\log C_e$ para obtener los valores usando la regresión lineal dada por la gráfica.

5.7.3 Modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET)

El modelo linealizado de BET que es derivado de la Ecuación 3 para la obtención de la capacidad de adsorción de este modelo, se describe a continuación:

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_s C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1)}{q_s C_{BET}} * \frac{C_e}{C_s}$$

Ecuación 12. Ecuación linealizada de BET
Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

Donde:

q_s = capacidad de adsorción teórica en la primera capa (mg/g)

C_s = concentración de saturación de la monocapa (mg/L)

C_{BET} = constante de BET (L/mg)

Para la obtención de sus constantes se gráfica con respecto a los siguientes ejes:

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} \text{ vs } \frac{C_e}{C_s}$$

Ecuación 13. Ejes para la obtención de las constantes de BET.

Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

5.7.4 Modelo de Temkin

La ecuación linealizada del modelo de Temkin fue obtenida de la ecuación no linealizada 4 y se presenta a continuación:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln C_e$$

Ecuación 14. Ecuación linealizada de Temkin

Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

Donde:

q_e = concentración del contaminante en el sólido en equilibrio ((J * mol⁻¹) / (mg * g⁻¹)).

b_T = parámetro que mide la variación de energía de adsorción ((J * mol⁻¹) / (mg * g⁻¹)).

C_e = concentración del contaminante en la disolución en equilibrio (mg/L)

Para la obtención de las constantes del modelo de Temkin, se gráfica con respecto a q_e vs $\ln C_e$ mediante una regresión lineal.

5.7.5 Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)

El modelo linealizado de D-R derivado de la Ecuación 5 se presenta a continuación:

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - K_{ad} * \epsilon^2$$

Ecuación 15. Ecuación linealizada de D-R.

Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

Donde:

q_s = máxima capacidad de adsorción (mg/g)

K_{ad} = coeficiente de actividad relacionado con la energía libre media de adsorción (mol/kj)

ε = potencial de Polanyi (kj/mol)

Y para el cálculo de la constante ε se usó la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = R_g T \ln 1 + \left(\frac{1}{C_e} \right)$$

Ecuación 16. Ecuación utilizada para el cálculo del potencial de Polanyi.

Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

Según Yu et al. (2016), el modelo nos permite conocer el tipo de adsorción que se presenta luego de su agitación, teniendo en cuenta los siguientes rangos para determinar su forma de adsorción:

- Adsorción física para valores menores de $E < 8$ KJ/mol.
- Intercambio iónico en el rango de 8 a 16 KJ/mol.
- Adsorción química cuando los valores de E se encuentran entre 20 y 40 KJ/mol

5.8 Modelos cinéticos

5.8.1 Modelo de Lagergren

La forma linealizada del modelo de pseudo primer orden se obtuvo de la Ecuación 6 y se describe a continuación:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

Ecuación 17. Ecuación linealizada de pseudo primer orden.

Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

Donde:

q_t = capacidad de adsorción en el tiempo (mg/g*min)

K_1 = constante de velocidad del modelo de pseudo primer orden (min⁻¹)

t = tiempo de adsorción (min)

5.8.2 Modelo de Ho and McKay

La forma linealizada del modelo de pseudo segundo orden se obtuvo de la Ecuación 7 y se da a conocer a continuación:

$$\frac{t}{d_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{2}{q_e} t$$

Ecuación 18. Ecuación linealizada de pseudo segundo orden.
Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

Donde:

K_2 = constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden (min⁻¹).

Para la obtención de la constante q_e se gráfica t vs $\frac{t}{d_t}$ mediante una gráfica de regresión lineal.

5.9 Métodos estadísticos de validación de resultados

Los experimentos realizados en el estudio de adsorción se llevaron a cabo por duplicado con el fin de determinar la validación de los datos obtenidos experimentalmente.

Para evaluar el ajuste de los datos experimentales a los modelos matemáticos cinéticos y de equilibrio usados en el proceso de discontinuo se utilizaron dos parámetros: el coeficiente de determinación (R^2) y la desviación estándar porcentual de Marquardt (MPSD).

En la siguiente ecuación se representa el MPSD usado en el estudio de adsorción:

$$MPSD = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left(\frac{q_e - q_i}{q_e} \right)^2}$$

Ecuación 19. Ecuación para determinar la desviación estándar porcentual de Marquardt.
Fuente: (Foo y Hameed, 2010)

Donde:

N = número de ensayos realizados

q_e = capacidad de adsorción en el equilibrio (experimental)

q_i = capacidad de adsorción calculada por el modelo

La regresión lineal se usó para determinar el coeficiente de desviación (r) mediante las gráficas que se presentan en cada modelo usado.

Capítulo 6

6. Resultados y discusión

6.1 Caracterización de los adsorbentes

6.1.1 Área específica BET

Las isotermas de adsorción de N_2 de las arcillas se realizaron a partir de la metodología descrita en el apartado 2.6.3. Estas isotermas de N_2 representan en el eje de las abscisas la presión relativa y en el eje de las ordenadas el volumen adsorbido mostrando cómo varía el volumen de gas adsorbido con el aumento de la presión.

Las Figuras 23, 24, 25, 26, 27 describen las diferentes isotermas obtenidas para cada una de las arcillas experimentales:

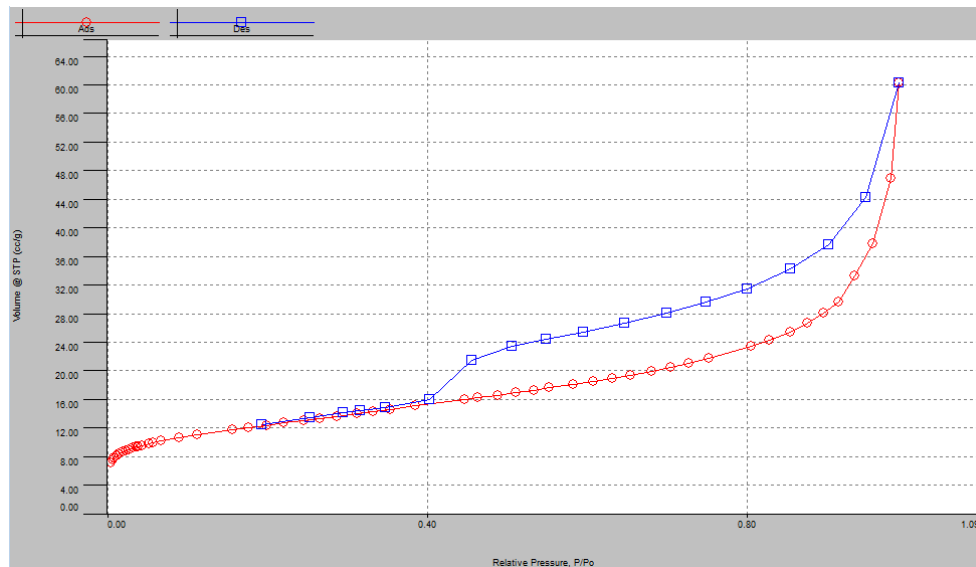


Figura 23. Isoterma de adsorción de N_2 de bentonita cálcica natural.
Fuente: Elaboración propia

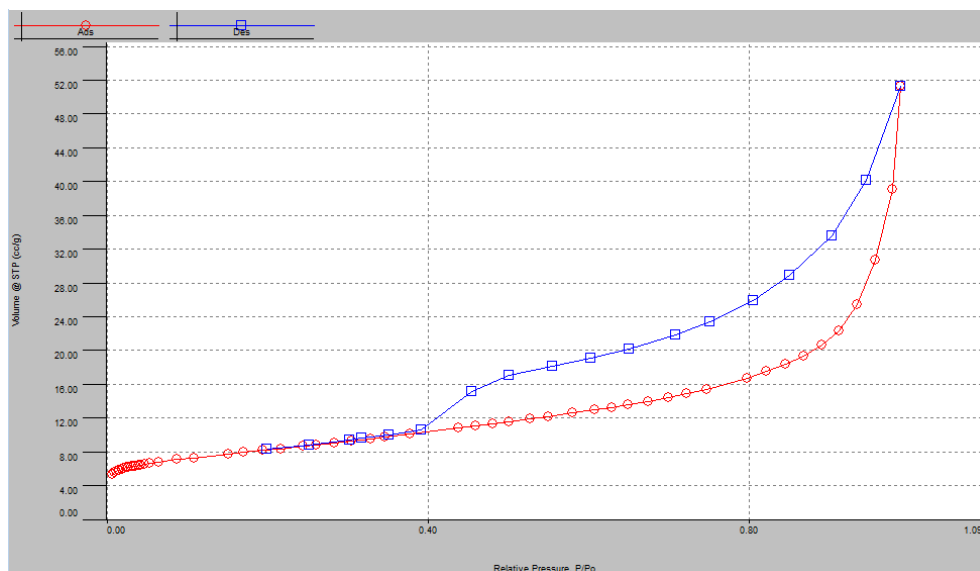


Figura 24. Isotherma de adsorción de N_2 de bentonita sódica natural.
Fuente: Elaboración propia

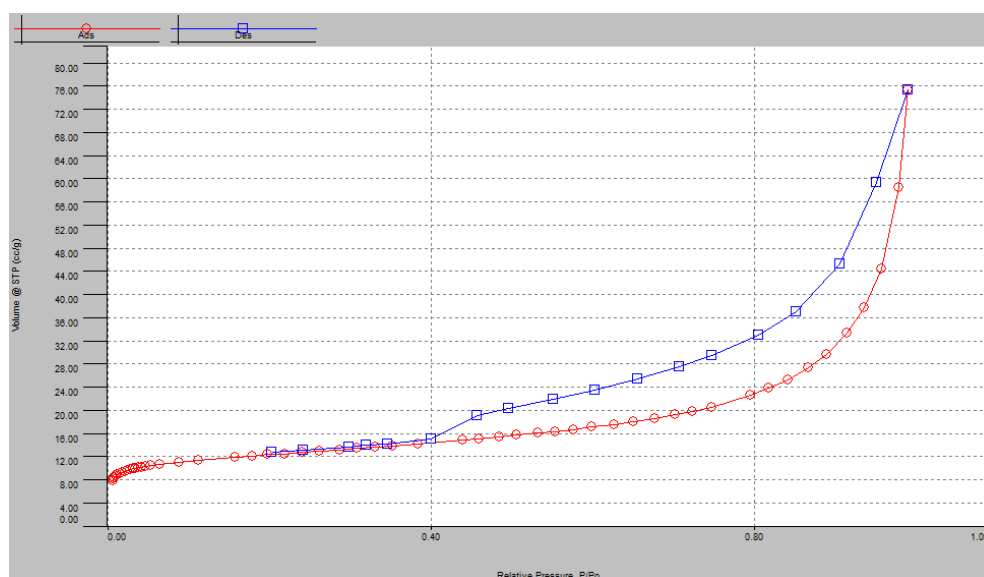


Figura 25. Isotherma de adsorción de N_2 de zeolita natural.
Fuente: Elaboración propia.

Las arcillas estudiadas presentan la forma de la isoterma tipo IV, descrita por el método BET de Brunauer Emmett y Teller en el año 1938, Este tipo de isoterma corresponde a sólidos porosos o mesoporosos y con formación de multicapa.

Los valores de la superficie específica de las arcillas obtenidos mediante el método BET, se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Superficie específica de las arcillas naturales y modificadas.

Material	Superficie Específica (método SBET)
bentonita cálcica natural	42.326 m ² /g
bentonita sódica natural	28.249 m ² /g
zeolita natural	40.654 m ² /g
bentonita sódica con ácido cítrico	56.113 m ² /g
bentonita sódica con ácido nítrico	69.566 m ² /g
zeolita con ácido cítrico	72.755 m ² /g
zeolita con ácido nítrico	89.033 m ² /g

Fuente: Elaboración propia

De acuerdo a las Figuras 23, 24 y 25, se puede observar una microporosidad no muy marcada con una distribución ancha de poros, esto nos indica la presencia de mesoporos, característico de sólidos poco porosos, con meso y macroporosidad. Como se observa en las isotermas, las arcillas presentan una histéresis H₃ lo que, según la clasificación de la IUPAC 2015 indica que los poros tienen forma de rendija u hojas, cuya distribución no es uniforme.

La Tabla 6 muestra que la mayor área específica de las arcillas naturales la presenta la bentonita cálcica con un valor de 42.326 m²/g y la arcilla con menor área fue la bentonita sódica natural con 28.249 m²/g. Estos valores son un poco más bajos que los reportados por Kausar et al. (2018) y por Santos y Boaventura, (2008) usadas para la adsorción de colorantes, donde Wang et al. (2013), obtuvo un área superficial de 38.6 m²/g para una bentonita usada para adsorber un poly alcohol. Según Tahir y Rauf, (2006) el bajo valor de superficie de la bentonita significa que la mayor parte de la superficie potencial del mineral no puede ser alcanzada por el nitrógeno.

Luego del tratamiento ácido realizado a las arcillas naturales se pudo observar un aumento en las superficies específicas de las mismas. Este resultado indica que el tratamiento ácido influyen en la formación de la estructura de nuevos poros, lo que se refleja en un aumento de superficie específica. Este mismo comportamiento fue observado en el trabajo realizado por Nguyen et al. (2023), donde hubo una activación de poros con el ácido fosfórico,

favoreciendo su capacidad de adsorción debido al aumento de la superficie específica, y el trabajo de Kumar et al. (2014) que demuestra la aparición e incremento de poros por acción del ácido sulfúrico sobre la superficie del adsorbente.

Como se observa en la Tabla 6, la superficie específica aumenta gracias al tratamiento ácido entre el 40 y 60 % tomando como referencia las arcillas naturales.

6.2 Espectro Infrarrojo FTIR

El análisis FTIR muestra los grupos funcionales presentes en los adsorbentes.

Los espectros FTIR obtenidos de los adsorbentes estudiados, utilizando el procedimiento descrito en el apartado 2.6.1, se observan en las Figuras 26, 27 y 28. Se puede observar diferencia en los grupos funcionales antes y después del tratamiento.

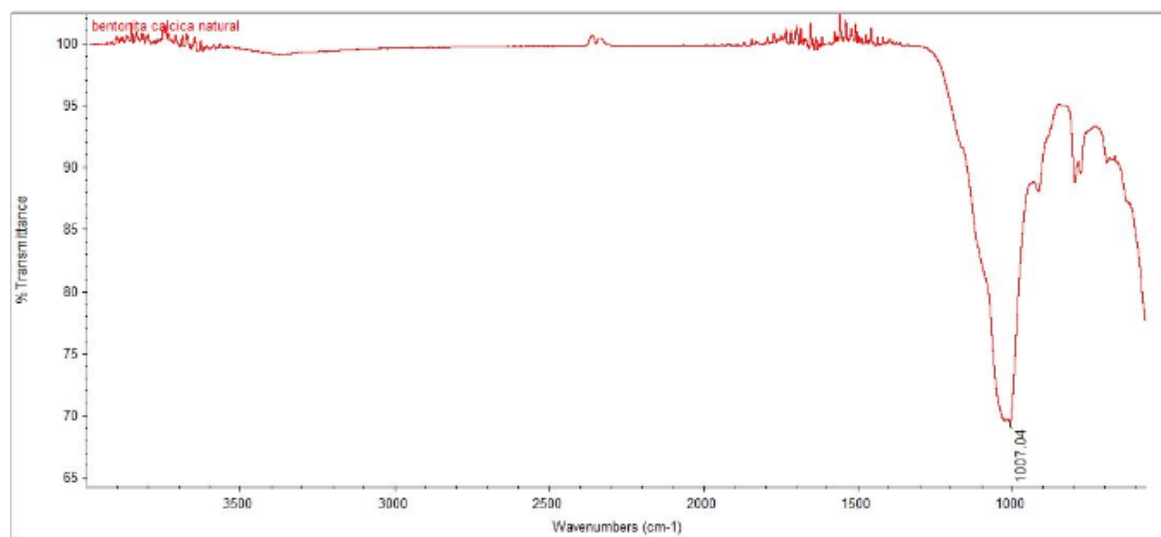


Figura 26. Espectro infrarrojo de bentonita cálcica natural.
Fuente: Elaboración propia.

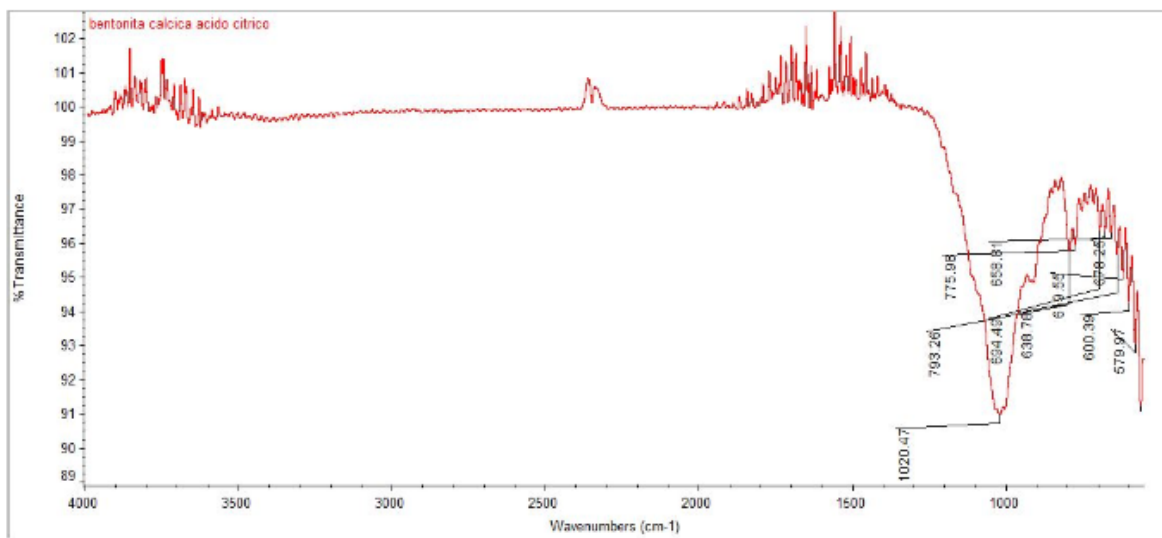


Figura 27. Espectro Infrarrojo de bentonita cálcica con ácido cítrico.
Fuente: Elaboración propia

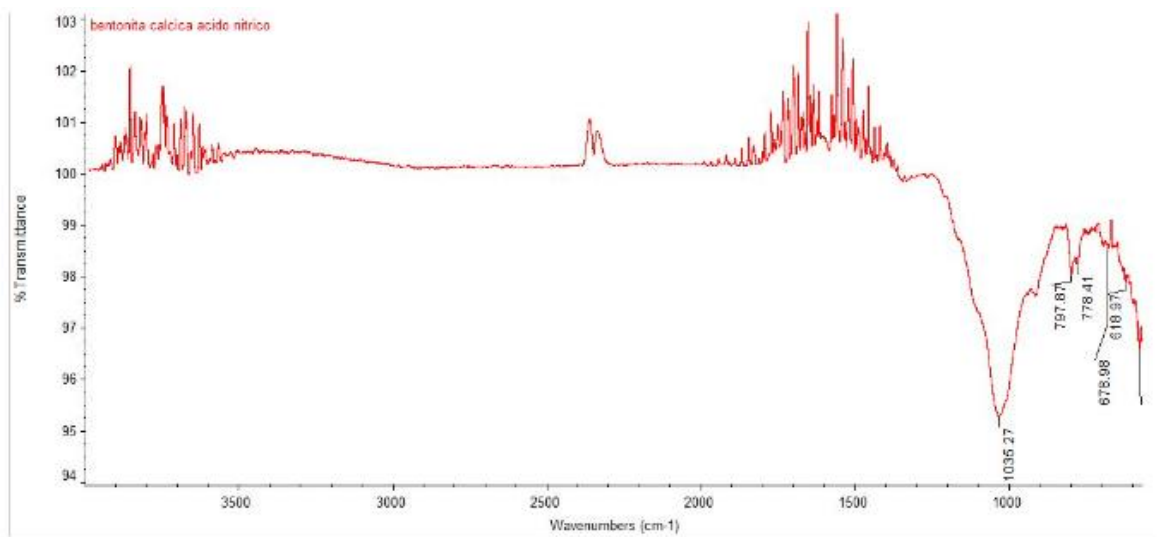


Figura 28. Espectro infrarrojo de bentonita cálcica con ácido nítrico.
Fuente: Elaboración propia.

En las Figuras 26, 27 y 28 se muestran los espectros infrarrojos obtenidos para la bentonita cálcica natural, y la tratada mediante hidrólisis ácida con ácido cítrico y nítrico respectivamente. En la Tabla 7 se describen los principales grupos funcionales obtenidos en las vibraciones de los espectros infrarrojos.

Tabla 7. Descripción de los grupos funcionales de bentonita cálcica natural y modificadas.

Grupos Funcionales	Longitud de Onda (cm^{-1})	Tipo de Arcilla
Al-Al-OH, Si—O	1100 - 650	bentonita cálcica natural
C-H	700-900	
Estiramiento C-C	400-700	
Estiramiento C-C	400-700	bentonita cálcica con ácido cítrico
C-H C=O	700-900	
Si—O	1100 - 650	
Estiramiento C-C	400-700	bentonita cálcica con ácido nítrico
C-H	700-900	
Si—O	1100 – 650	
C-O	1034-1240	

Fuente: Elaboración propia

Según Oye. (2022), la región entre 1100 y 650 cm^{-1} se caracteriza por la presencia de enlaces Si-O de silicatos como el cuarzo y filosilicatos, para Kausar et al. (2018) se incluyen grupos funcionales como Al-Al-OH, C-H y estiramiento C-C. Para la bentonita cálcica con ácido cítrico los picos obtenidos son de 1020, 793.26, 775.98, 694.49, 658.81, 635.76, 619.55, 600.39, 678.26, 579.97 cm^{-1} que corresponden a 4 grupos funcionales de C-H, estiramiento C-C, enlaces Si-O y por el tratamiento ácido se presentó más picos dando como resultado la presencia del grupo funcional C=O, descrito por Liu et al. (2013). Mientras que para la bentonita cálcica con ácido nítrico los picos obtenidos fueron 1035.27, 797.87, 778.41, 678.98, 618.97 cm^{-1} que corresponde a 4 grupos funcionales de C-O. C-H, estiramiento C-C y enlaces Si-O (Bilba y Ouesanga, 1996). Además se presenció el desplazamiento del pico hacia la izquierda, puede deberse a la unión del nitrógeno del ácido con la arcilla tratada (Peng et al., 2015).

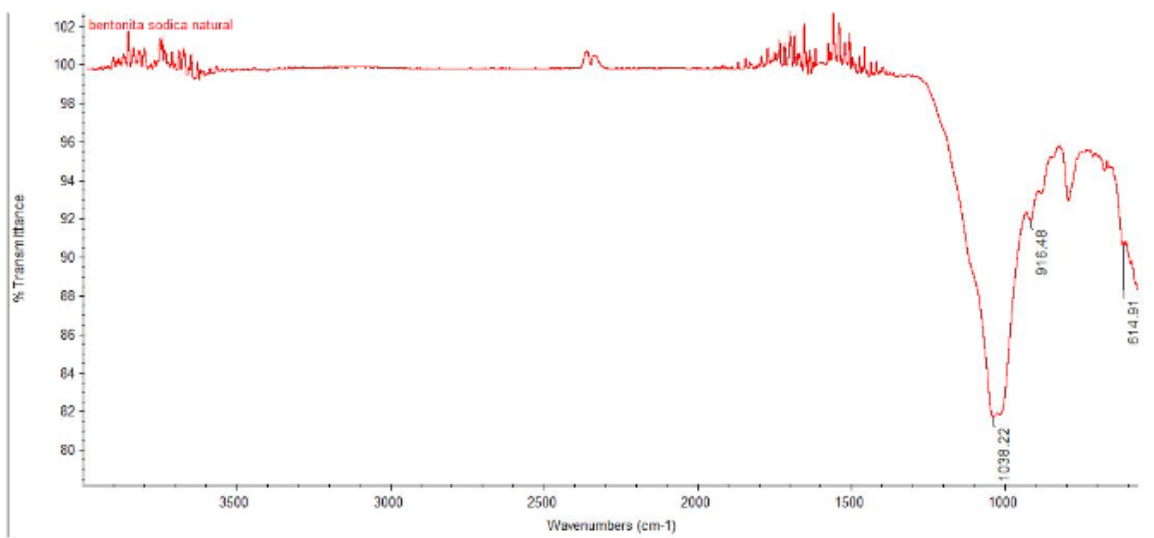


Figura 29. Espectro infrarrojo de bentonita sódica natural.
Fuente: Elaboración propia.

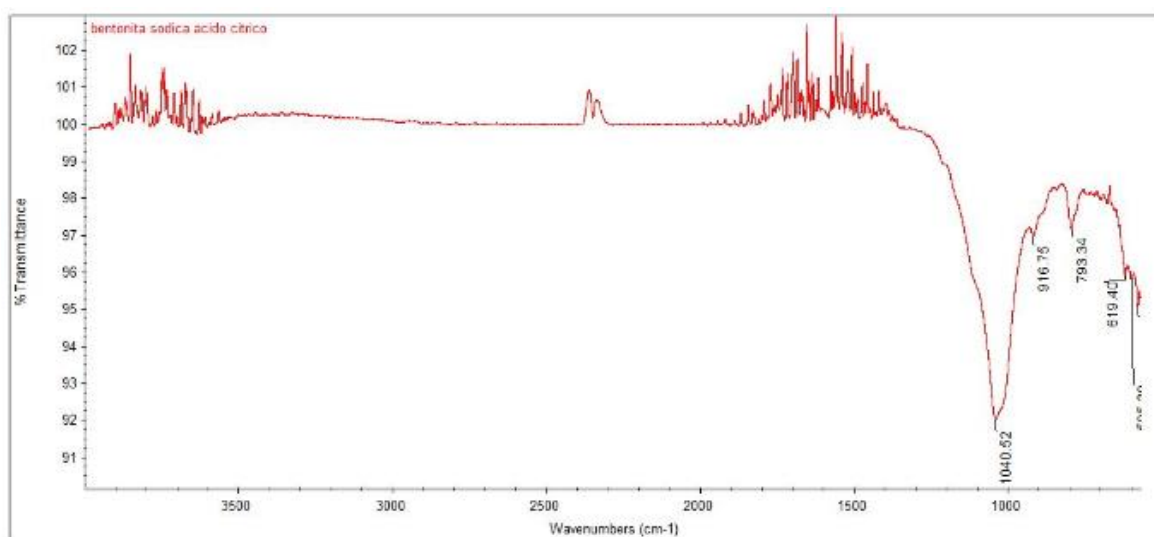


Figura 30. Espectro infrarrojo de bentonita sódica con ácido cítrico.
Fuente: Elaboración propia

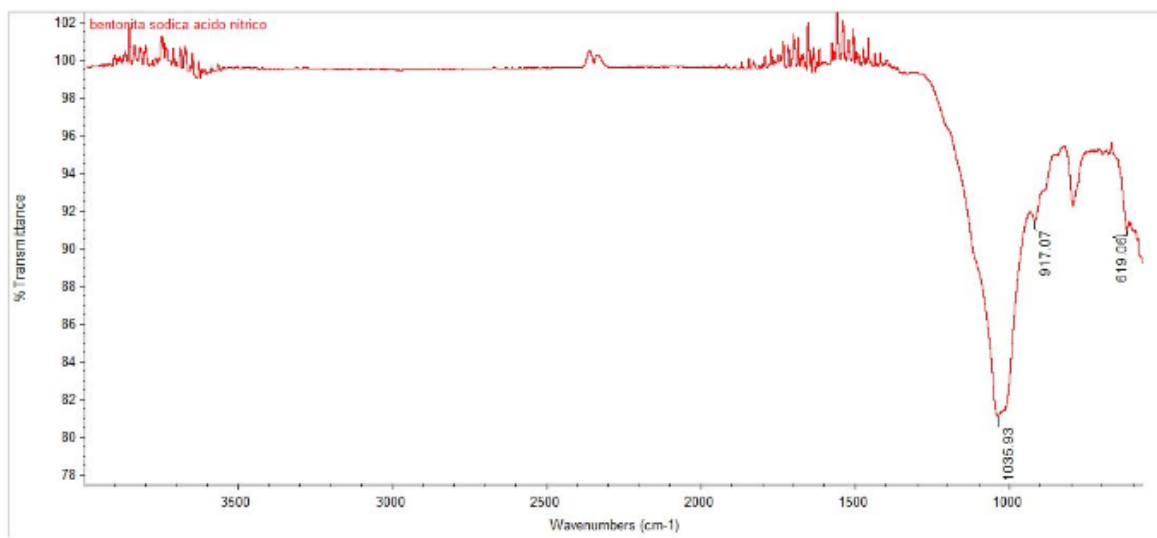


Figura 31. Espectro infrarrojo de bentonita sódica con ácido nítrico.
Fuente: Elaboración propia.

En las Figuras 29, 30 y 31 se muestran los espectros infrarrojos de la bentonita sódica, bentonita sódica con ácido cítrico y bentonita sódica con ácido nítrico respectivamente. En la Tabla 8 se muestran los grupos funcionales presentes en las vibraciones de cada espectro infrarrojo.

Según Bilba y Ouesanga. (1996), los grupos funcionales obtenidos en los picos encontrados en el FTIR y descritos en la Tabla 2 para la bentonita sódica natural son de 1038.22, 926.48, 614.91 que corresponden a C-O, estiramiento C-O-C, enlaces Si-O y Al-Al-OH, estiramiento C-C respectivamente. Para la bentonita sódica con ácido cítrico los valores de los picos son los siguientes 1040.52, 916.75, 793.34 y 619.40 mismos que corresponden a los siguientes grupos funcionales: C-O, Estiramiento C-O-C, CH, Si-O y Estiramiento C-C respectivamente, y como en la bentonita anterior se presenta la aparición del grupo funcional C=O. Finalmente, para la bentonita sódica con ácido nítrico los valores obtenidos en el espectro infrarrojo son los siguientes: 1035.93, 917.07 y 619.06 que corresponden a los grupos funcionales de C-O, enlace Si-O, Estiramiento C-O-C y Estiramiento C-C. De igual forma, existe un desplazamiento del pico debido a la unión del nitrógeno del ácido nítrico.

Tabla 8. Descripción de los grupos funcionales de bentonita sódica natural y modificadas.

Grupos funcionales	Longitud de onda (cm ⁻¹)	Tipo de arcilla
Estiramiento C-C	400-700	bentonita sódica natural
C-H	700-900	
Estiramiento C-O-C Reparto del grupo OH entre Fe y Al en hojas octaédricas	915-940	
Al-Al-OH, Si—O	1100 - 650	
C-O	1034-1240	
Estiramiento C-C	400-700	bentonita sódica con ácido cítrico
C-H C=O	700-900	
Estiramiento C-O-C	915-940	
Si—O	1100 - 650	
CO	1034-1240	
Estiramiento C-C	400-700	bentonita sódica con ácido nítrico
Estiramiento C-O-C	915-940	
Si—O	1100 - 650	
C-O	1034-1240	

Fuente: Elaboración propia

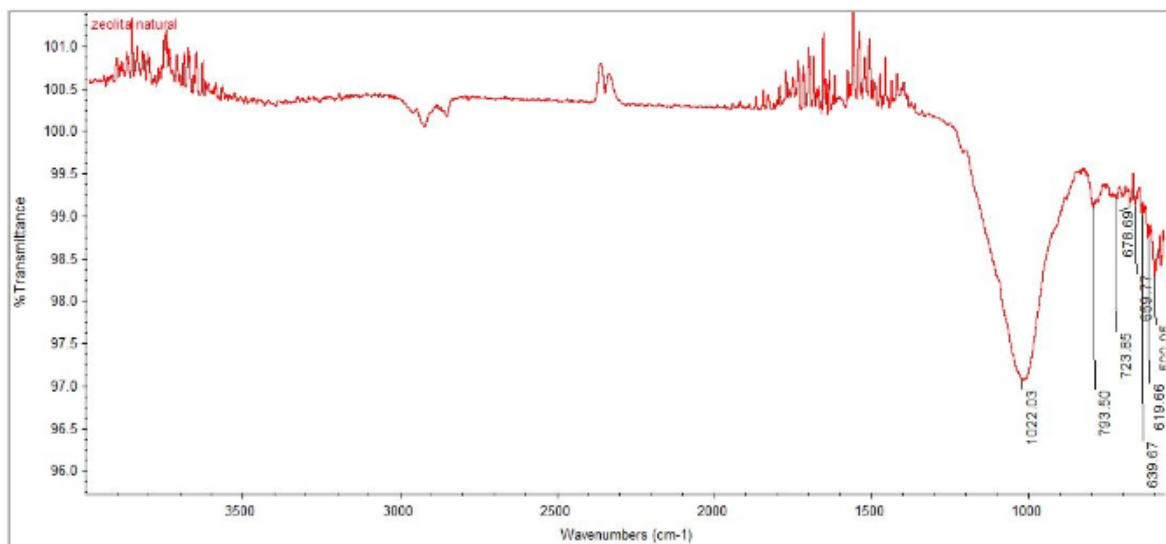


Figura 32. Espectro infrarrojo de zeolita natural.
Fuente: Elaboración propia

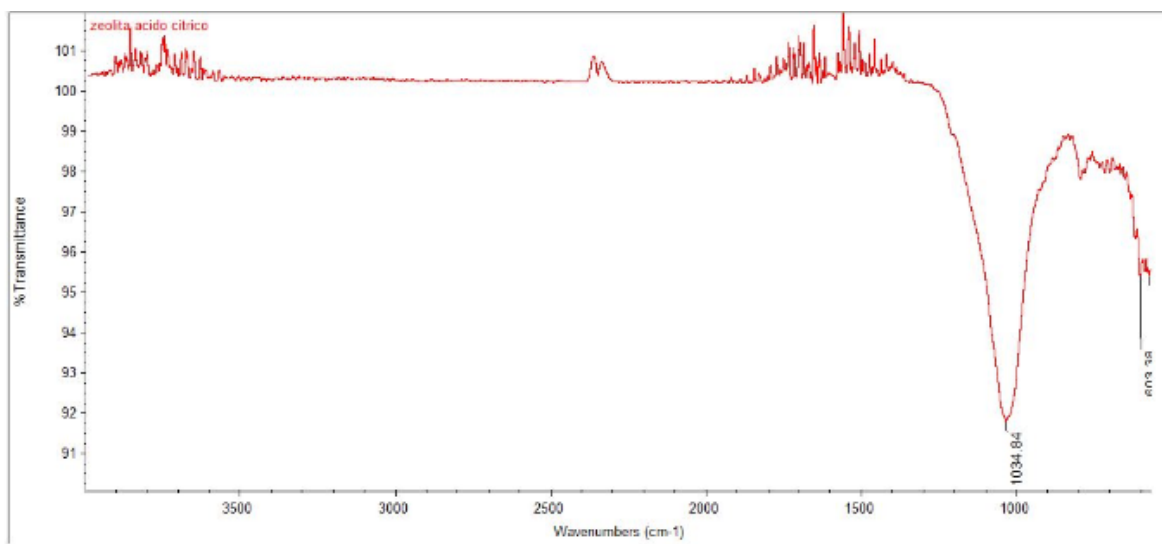


Figura 33. Espectro infrarrojo de zeolita con ácido cítrico.
Fuente: Elaboración propia

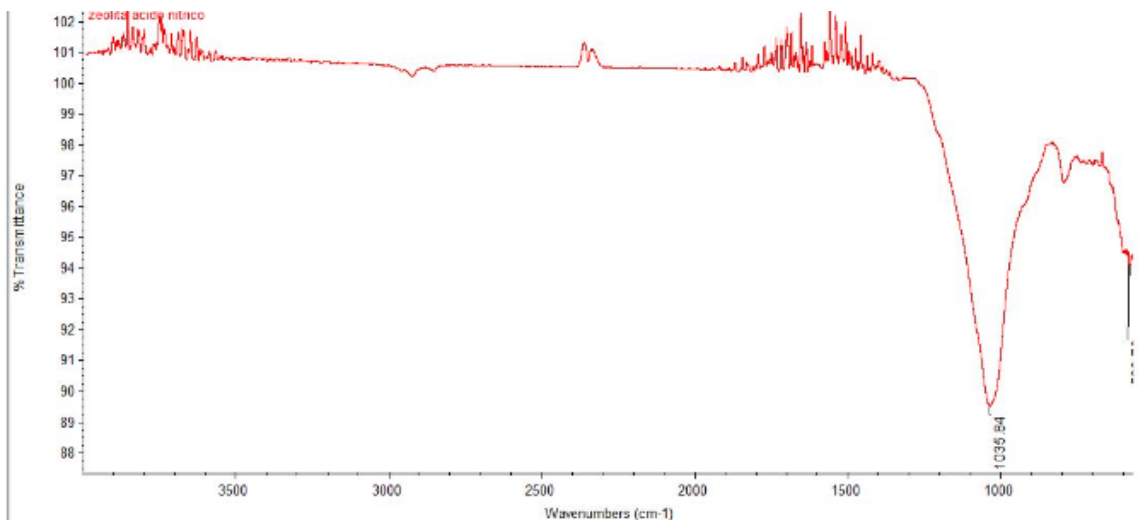


Figura 34. Espectro infrarrojo de zeolita con ácido nítrico.
Fuente: Elaboración propia.

En las Figuras 32, 33 y 34 se muestran los espectros infrarrojos obtenidos de la zeolita natural, y la tratada con hidrólisis ácida usando ácido cítrico y nítrico respectivamente. En la Tabla 9 se describen los principales grupos funcionales obtenidos en las vibraciones de los espectros infrarrojos.

Tabla 9. Descripción de los grupos funcionales de zeolita natural y modificadas.

Grupo funcionales	Longitud de onda (cm ⁻¹)	Tipo de arcilla
Estiramiento C-C	400-700	zeolita natural
C-H Reparto del grupo OH entre Fe y Al en hojas octaédricas	700-900	
Modo vibracional AlMgOH o AlOH	850	
Si—O CO	1100 - 650	
CO	1034-1240	zeolita con ácido cítrico
Si—O	1100 - 650	
CO	1034-1240	zeolita con ácido nítrico
Si—O	1100 - 650	

Fuente: Elaboración propia

Según Bilba y Ouesanga. (1996), los grupos funcionales obtenidos en los picos encontrados en el FTIR para la zeolita natural es de 1022.03, 794.50, 723.85, 678.69, 659.77, 639.67, 619.86 que corresponde a los grupos funcionales de C-H, estiramiento C-C y Si-O. Para la zeolita con ácido cítrico el pico obtenido es de 1034.84 que corresponde al grupo funcional de C-O y Si-O. Para la zeolita con ácido nítrico el pico obtenido fue 1035.84, que corresponde al grupo funcional de C-O y Si-O, se observó un desplazamiento mayor debido a la unión con el nitrógeno (Peng., et al 2015). Además, en las dos arcillas tratadas en el rango de 900-400 se eliminaron los picos, por lo que la presencia de los grupos funcionales en las zeolitas tratadas es nula (Bastardo y Bellorín, 2018; Hernawan et al., 2015).

Esta región es conocida como “huella dactilar” que va inferior desde los 1500 cm^{-1} y se describieron los rangos en la Tabla 3.

6.3 Punto de Carga Cero (PCC)

Según la metodología descrita en el apartado 2.6.2, se representan los valores obtenidos del pH inicial versus los valores del pH final para determinar el punto de carga cero de cada arcilla utilizada.

Tabla 10. Resultados obtenidos experimentalmente para el PCC de las arcillas naturales.

Arcilla	Punto de carga cero (PCC)
bentonita cálcica natural	7.80
bentonita sódica natural	9.85
zeolita natural	7.60

Fuente: Elaboración propia

Los adsorbentes estudiados se comportan diferentes al momento de equilibrar el pH. Para bentonita cálcica natural y la zeolita el punto de carga cero a ser cercano a 7, mientras que la bentonita sódica tiene un punto de carga cero básico, como se puede observar en la Tabla 10.

La Figura 35 muestra el punto de carga cero de las arcillas naturales:

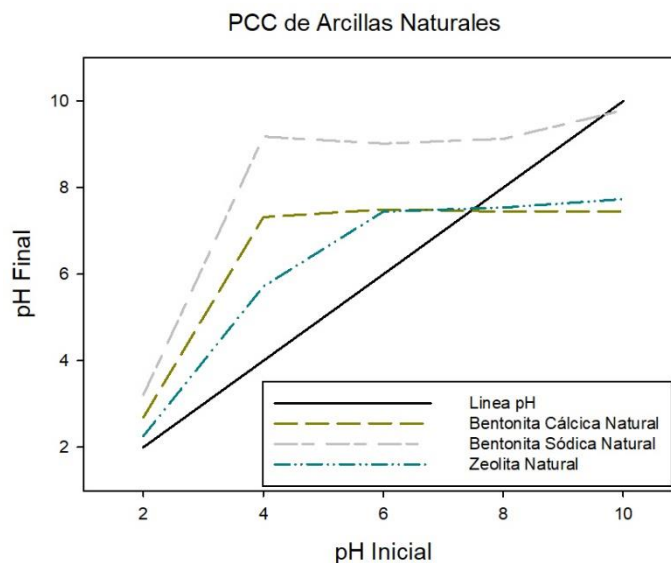


Figura 35. Determinación del punto de carga cero de los adsorbentes naturales.
Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 11 se muestran los puntos de carga cero obtenidos experimentalmente para las arcillas hidrolizadas con ácido cítrico:

Tabla 11. Resultados obtenidos experimentalmente para el PCC de las arcillas hidrolizadas con ácido cítrico.

Arcilla	Punto de carga cero (PCC)
bentonita cálcica con ácido cítrico	3.00
bentonita sódica con ácido cítrico	2.70
zeolita con ácido cítrico	2.5

Fuente: Elaboración propia

El pH punto de carga cero es el pH al cual el adsorbente es neutro, es decir tiene el mismo número de cargas positivas y negativas, presentándose en el caso de las arcillas tratadas con ácido cítrico la disminución del PCC a valores muy ácidos. Como se observa en la Figura 36.

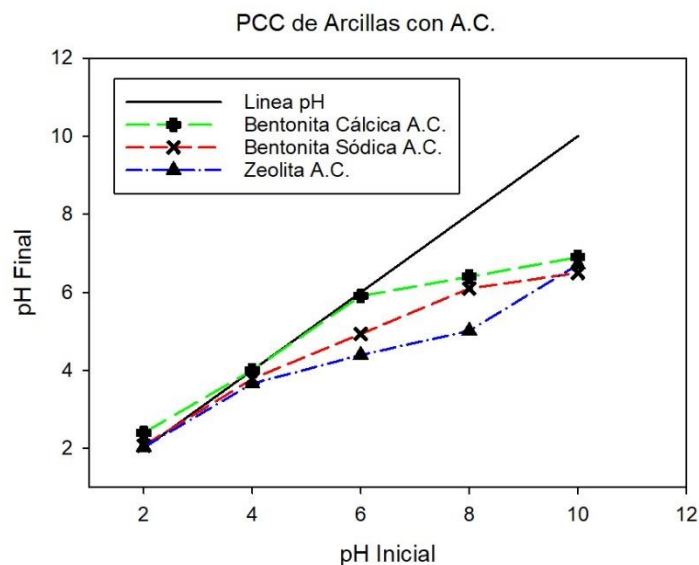


Figura 36. Determinación del punto de carga cero de los adsorbentes tratados con ácido cítrico.

Fuente: Elaboración propia

A continuación, en la Tabla 12 se detallan los puntos de carga cero obtenidos experimentalmente para las arcillas hidrolizadas con ácido nítrico:

Tabla 12. Resultados obtenidos experimentalmente para el PCC de las arcillas hidrolizadas con ácido nítrico.

Arcilla	Punto de carga cero (PCC)
bentonita cálcica con ácido nítrico	2.80
bentonita sódica con ácido nítrico	2.3
zeolita con ácido nítrico	2.2

Fuente: Elaboración propia

Como en el caso anterior, también se observó una disminución del PCC con las arcillas tratadas con ácido nítrico, pero a valores de pH más bajo debido a que se utilizó un ácido más fuerte. Como se puede observar en la Figura 37.

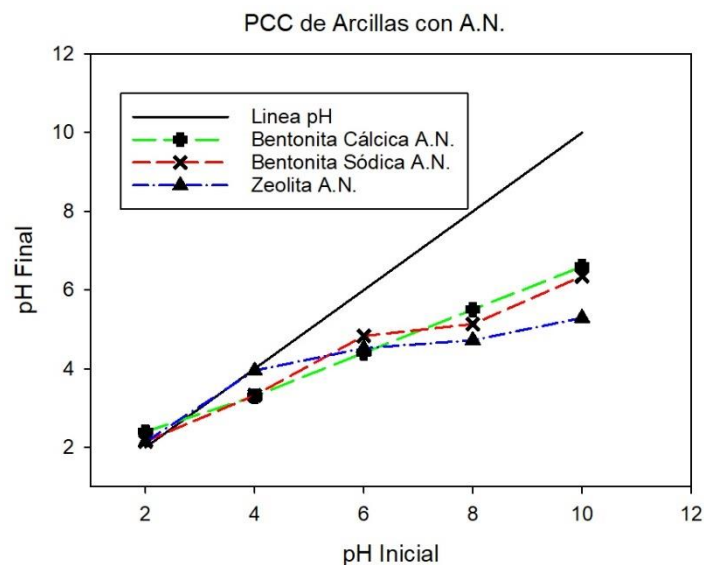


Figura 37. Determinación del punto de carga cero de los adsorbentes tratados con ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

Como se mencionó anteriormente, existe una disminución en el PCC de las arcillas tratadas, este comportamiento se observó en los siguientes estudios donde:

- Villa y Anaguano. (2013), presentaron inicialmente un valor de PCC para la cascarilla de arroz y la corteza de coco, de 5.40 y 4.61 respectivamente.
- Y gracias al tratamiento con ácido fosfórico el PCC de la cascarilla de arroz disminuyó a 3.19 (Eggs et al., 2012) , mientras que para la corteza de coco el PCC bajó a 2.95 con una activación termoácida (Silva et al., 2014).

6.4 Estudio de las variables de los adsorbentes

6.4.1 Dosis del adsorbente

Evalúa la dosis de cada adsorbente para lograr el máximo porcentaje de adsorción de fármacos. Para ello se mantuvo constante la concentración de la solución de 20 mg/L y se varió la cantidad de adsorbente utilizado en cada prueba, el rango de pesos utilizados va desde 0.008 a 0.15 gr.

Para ello, se realizan experimentos variando el peso de arcilla a utilizar, y se usó una concentración del fármaco inicial constante de 20 mg/L a un pH de 6.5, el tiempo de contacto entre la solución es de 60 min y una velocidad de agitación de 150 rpm.

Como se observa en las Figuras 38, 40, 41 y 42 el porcentaje de fármaco eliminado aumenta al aumentar la cantidad de adsorbente, esto debido a que existe una mayor cantidad de sitios activos en los cuales se deposita el fármaco ya que a menor cantidad de

adsorbente estos sitios activos son menores. El mismo comportamiento fue observado por Bhadra et al, (2017).

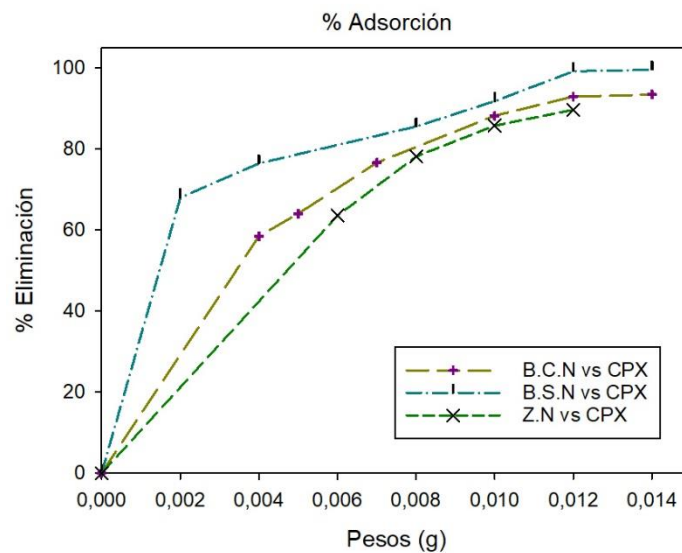


Figura 38. Porcentaje de CPX eliminado con diferentes dosis de arcillas naturales.
Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 39 se da a conocer los porcentajes de eliminación para cada arcilla natural con su dosis óptima para el fármaco CPX:

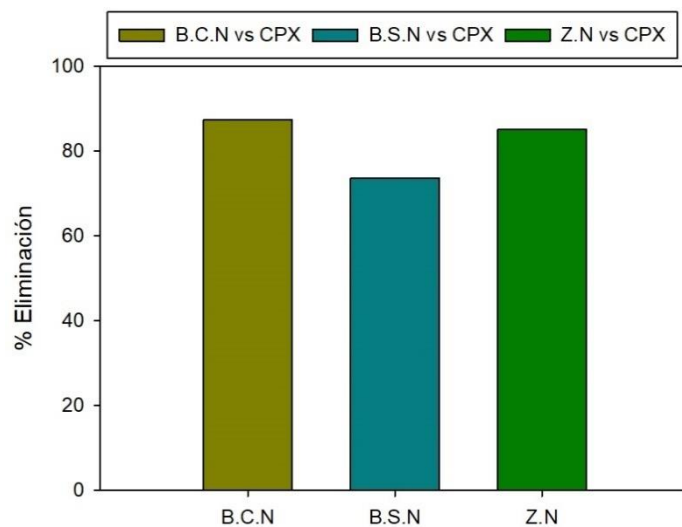


Figura 39. Porcentaje de CPX eliminado con los pesos óptimos de las arcillas naturales
Fuente: Elaboración propia

Con respecto al fármaco CPX:

Como se observa en la Figura 38, para un peso constante de 0.012 gr de arcilla la bentonita cálcica natural alcanza un máximo porcentaje de 92.20 %, mientras que el porcentaje de eliminación máximo obtenido con la bentonita sódica natural es del 99.2 % y, por último, el porcentaje de eliminación es de 90 % para la zeolita natural.

Por lo expuesto se tomó como dosis óptima para el CPX 0.012 g de arcilla en 50 mL de solución, lo que representa una dosis de adsorbente de 0.00024 g/L. Esta cantidad es similar a la utilizada con carbones activos y mucho menor a la cantidad de residuos agrícolas para la remoción de CPX.

Para el caso de la adsorción del DCF, las bentonitas cálcica y sódica naturales no adsorbieron el fármaco en los rangos de cantidad de adsorbente estudiado, por lo que no se presentan los datos experimentales, sin embargo, las bentonitas con tratamiento ácido mejoraron significativamente la adsorción del DCF.

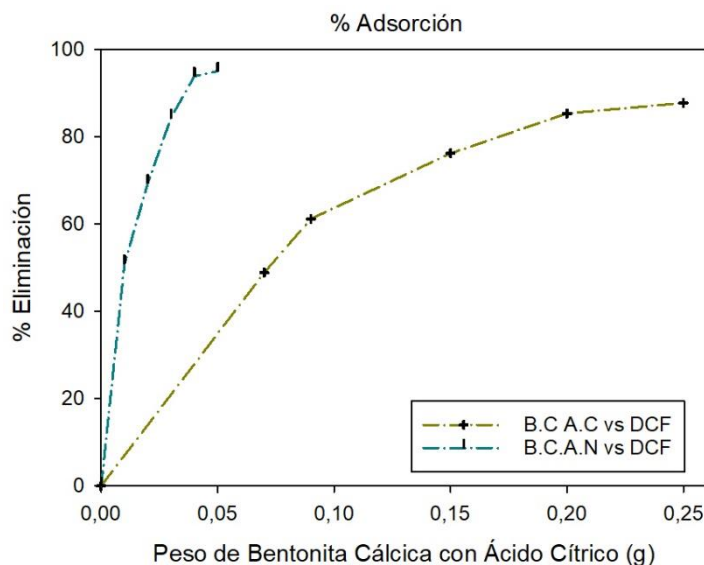


Figura 40. Porcentaje de DCF eliminado con diferentes dosis de bentonita cálcica con ácido cítrico y ácido nítrico

Fuente: Elaboración propia.

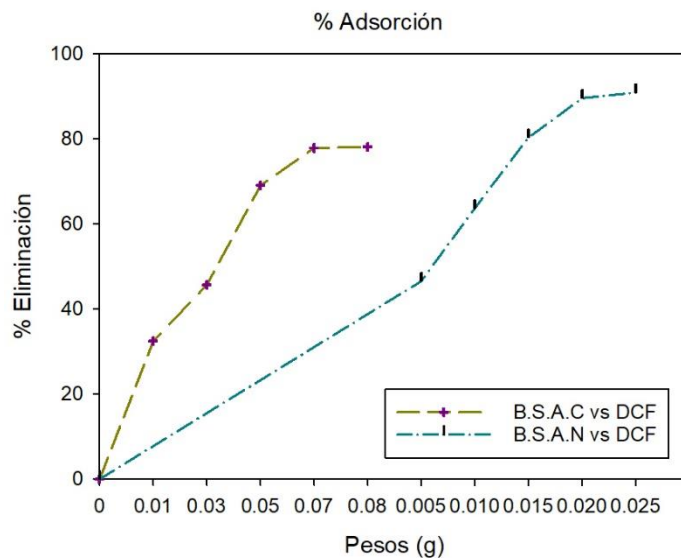


Figura 41. Porcentaje de DCF eliminado con diferentes dosis de bentonita sódica con ácido cítrico y ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

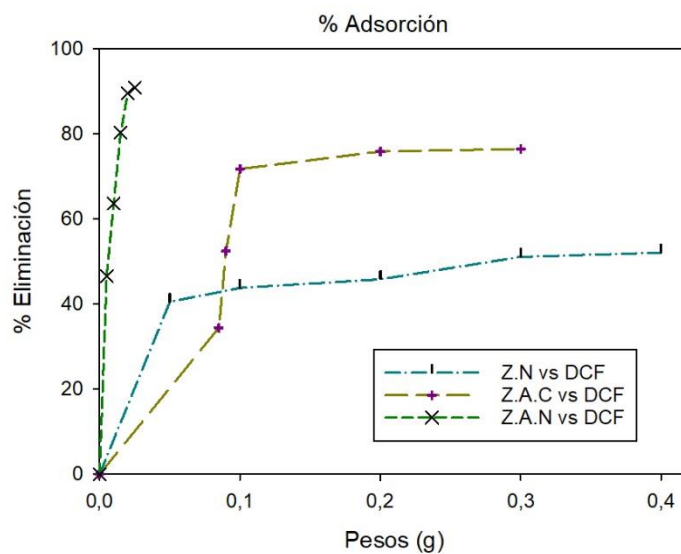


Figura 42. Porcentaje de DCF eliminado con diferentes dosis de zeolita con ácido cítrico y ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

En la Figura 43 se presentan los porcentajes de eliminación de DCF para cada arcilla natural y modificada con su dosis óptima:

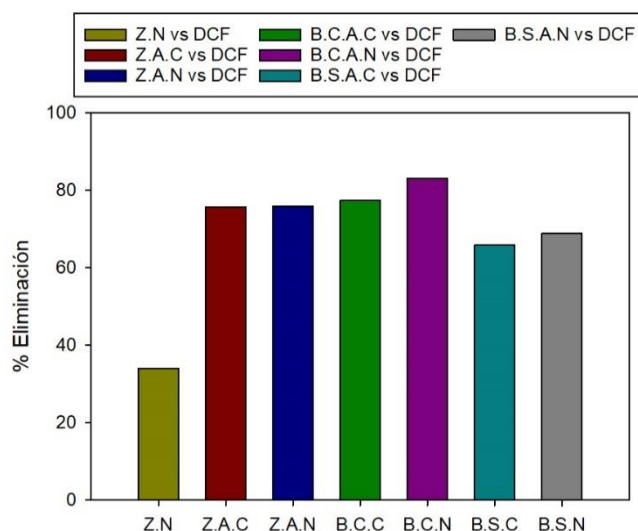


Figura 43. Porcentaje de DCF eliminado con los pesos óptimos de las arcillas naturales y modificadas.

Fuente: Elaboración propia

Con el fármaco DCF:

- Se observa en la Figura 42 que el porcentaje máximo de eliminación con la zeolita natural es de 51.13 % aproximadamente con un peso de 0.3 gr.
- Con las bentonitas Ca y Na natural la adsorción fue de menos del 10 % con cantidades de hasta 1 g de adsorbente.
- En la Figura 40 se muestra que la bentonita cálcica con ácido cítrico y ácido nítrico aumentan la adsorción de DCF hasta un 85.43 % aproximadamente con un peso de 0.2 gr y 93.98% aproximadamente con un peso de 0.04 gr respectivamente.
- El porcentaje máximo de eliminación con bentonita sódica con ácido cítrico y ácido nítrico es de 78 % aproximadamente con un peso de 0.07 gr y de 77 % aproximadamente con un peso de 0.009 gr respectivamente, tal y como se observa en la Figura 41, lo que indica que la adsorción mejor con el tratamiento ácido.
- Con respecto a la zeolita con ácido cítrico la adsorción es de aproximadamente 75% con un peso de 0.2 gr. Y con zeolita con ácido nítrico es de aproximadamente 90% con un peso de 0.020 gr, estos valores se corroboran en la Figura 42.

La Figura 43 muestra los máximos porcentajes de adsorción de cada adsorbente con las dosis óptimas seleccionadas.

Las cantidades de arcillas necesarias para la remoción de fármacos son mucho menores que las necesarias para remover estos fármacos con residuos (Antunes et al., 2012;

Peñafiel et al., 2019) y parecidas a las cantidades usando carbones activos (Peng et al., 2015; Song et al., 2017)

En la Tabla 13, se dan a conocer las dosis óptimas empleadas en cada arcilla para este estudio ya sea natural o modificada con hidrólisis ácida con cada fármaco.

Tabla 13. Porcentaje de eliminación y capacidad de adsorción alcanzados para determinar la dosis óptima seleccionada en el estudio de adsorción para una concentración del fármaco a 20 mg/L

Adsorbente	Fármaco	Dosis óptima (gr)	Dosis óptima (g/L)	% Eliminación	Capacidad de adsorción (mg/g)
bentonita cálcica natural	CPX	0.01	0.2	87.39	92.2
bentonita sódica natural	CPX	0.005	1.00	73.61	159
zeolita natural	CPX	0.01	0.2	85.21	90.75
	DCF	0.1	2.00	33.95	3.65
bentonita cálcica con ácido cítrico	DCF	0.15	3.00	77.34	5.25
bentonita cálcica con ácido nítrico	DCF	0.03	0.6	83.10	27.95
bentonita sódica con ácido cítrico	DCF	0.05	1.00	65.83	13.45
bentonita sódica con ácido nítrico	DCF	0.008	0.16	68.84	88.12
zeolita con ácido cítrico	DCF	0.1	2.00	75.70	7.62
zeolita con ácido nítrico	DCF	0.015	0.03	75.94	51.13

Fuente: Elaboración propia

El peso óptimo de las arcillas para lograr el máximo porcentaje de eliminación en cada caso es menos que la utilizada con otros materiales para adsorber CPX y DCF. Por ejemplo, Jauris et al. (2016) usó 1.5 g/L de grafeno para remover DCF alcanzando una capacidad de adsorción de 59,6 mg/g. Así mismo, el estudio realizado por Rigueto et al. (2021), donde utilizaron una dosis 2 g/L de perlas formadas a partir de nanotubos de carbono con una concentración de 100 mg/L de DCF, consiguiendo una capacidad de adsorción de 26,97

mg/g. Y por último en el estudio de Yang et al. (2022), usaron 2,5 g/L de biocarbón de fibra de coco con una concentración de 160 mg/L de CPX, con una capacidad de adsorción de 27.752 mg/g.

En la Tabla 14 se demuestran los resultados experimentales obtenidos con los procesos de adsorción con las arcillas piralización y calcinación.

Tabla 14. Porcentaje de eliminación y capacidad de adsorción alcanzados para determinar la dosis óptima seleccionada en el estudio para una concentración del fármaco a 20 mg/L modificadas mediante pilarización y calcinación.

Adsorbente	Fármaco	Dosis óptima (gr)	% Eliminación	Capacidad de adsorción (mg/g)
bentonita cálcica piralizada	CPX	0.01	33.83	35.00
bentonita sódica piralizada	CPX	0.005	27.50	60.00
bentonita cálcica calcinada	CPX	0.01	54.28	56.4
bentonita sódica calcinada	CPX	0.05	56.87	117.8

Fuente: Elaboración propia

Como se observa en la Tabla 14 el porcentaje de adsorción con las arcillas pilarizadas y calcinadas disminuye con respecto a los valores obtenidos con las arcillas naturales y con tratamiento ácido. Por lo que, considerando estos resultados, el costo y el tiempo para la pilarización y calcinación se consideró no seguir con su estudio.

La eficiencia obtenida en las arcillas con modificación ácida con el fármaco CPX no mostraron una mejora significativa en la remoción. Por lo cual, no se realizó el estudio completo de adsorción en este caso.

Por último, la implementación del tratamiento de hidrólisis ácida para mejorar la adsorción del diclofenaco consideró lo siguiente:

- Se observó en el trabajo realizado por Hseu et al. (2013), donde implementan una reacción con dos tensoactivos catiónicos como bencildimetiltetradecilamonio (BDTA) y hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) para modificar la carga de la superficie de la bentonita, con el fin de que exista una fuerza electrostática que favorezca la adsorción. De igual forma, un estudio realizado por Sun et al. (2017), utilizó

surfactante para la modificación de la zeolita, con el propósito de obtener una mejor atracción electrostática entre la zeolita y DCF.

Y a través de estos estudios, se relacionó el efecto positivo que tiene el realizar un tratamiento posterior (hidrólisis ácida), para mejorar las propiedades de los adsorbentes, con el fin de eliminar el contaminante del medio.

6.4.2 Tiempo de contacto

Es importante determinar el tiempo de contacto en el cual se alcanzan las condiciones de equilibrio, es decir, cuando la cantidad de fármaco adsorbido permanece constante en el tiempo. Para este estudio el tiempo de contacto varió de 5 a 120 min, utilizando una solución con una concentración inicial de 20 mg/L para cada fármaco, a un pH de 6,5, una velocidad de agitación de 150 rpm y se utilizaron las dosis óptimas para cada adsorbente presentadas en la Tabla 13.

El proceso de adsorción llega al equilibrio cuando ya no existe un aumento significativo del porcentaje de eliminación con respecto al tiempo. Varios estudios han determinado que la mayoría de fármacos presentan una mayor adsorción en los primeros minutos del proceso (Meneau et al., 2021; Ortizet al., 2022).

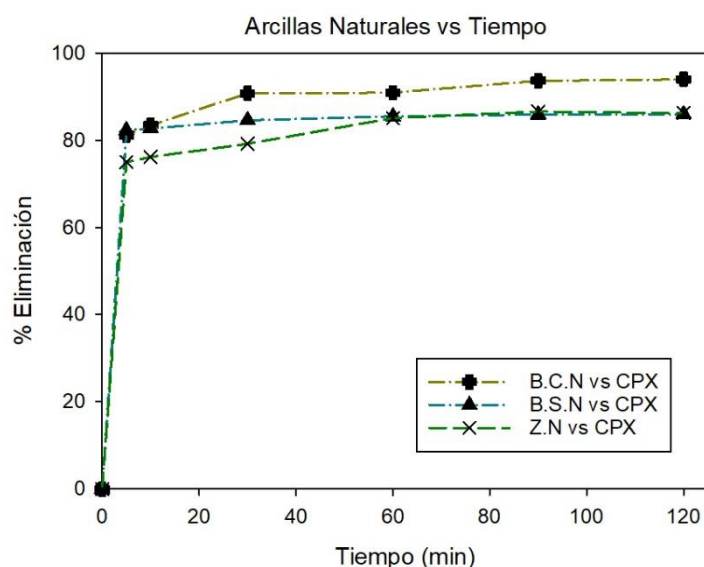


Figura 44. Tiempo de equilibrio en la adsorción de CPX a una $C_0 = 20$ mg/L con arcillas naturales.
Fuente: Elaboración propia

Con respecto al fármaco CPX gracias a la Figura 44, podemos decir que:

- Se muestra que el tiempo para alcanzar el equilibrio con bentonita cálcica natural es de 30 min, debido a que el porcentaje de eliminación entre 60 y 120 min no tiene una mejora significativa, sino que permanece casi constante.

- Se demuestra que el tiempo para alcanzar el equilibrio con bentonita sódica natural es de 5 min, debido a que el porcentaje de eliminación entre 10 y 120 min no tiene un aumento significativo.
- Con zeolita natural es de 5 min, debido a que el porcentaje de eliminación entre 10 y 120 min permanece constante.

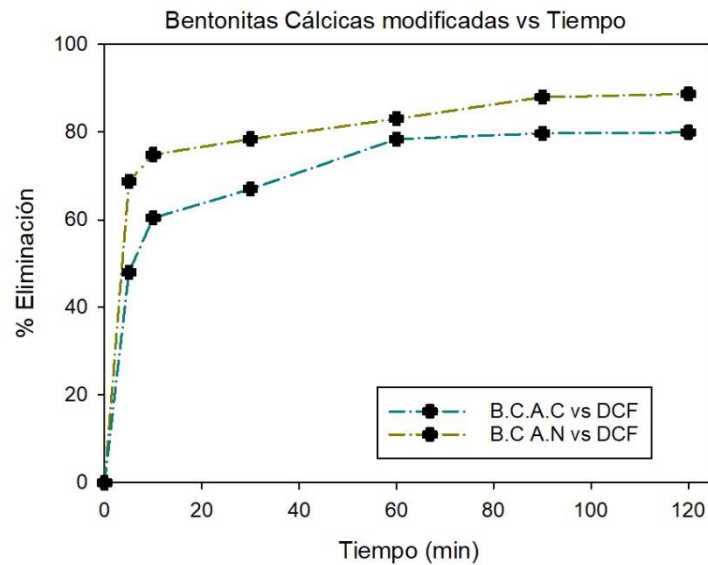


Figura 45. Tiempo de equilibrio en la adsorción de DCF a una $C_0 = 20$ mg/L con bentonita cálcica con ácido cítrico y ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

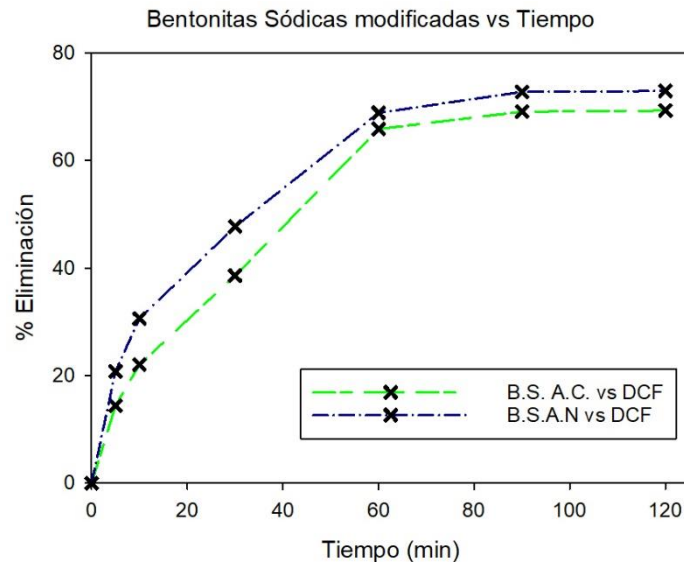


Figura 46. Tiempo de equilibrio en la adsorción de DCF a una $C_0 = 20$ mg/L con bentonita sódica con ácido cítrico y nítrico.

Fuente: Elaboración propia.

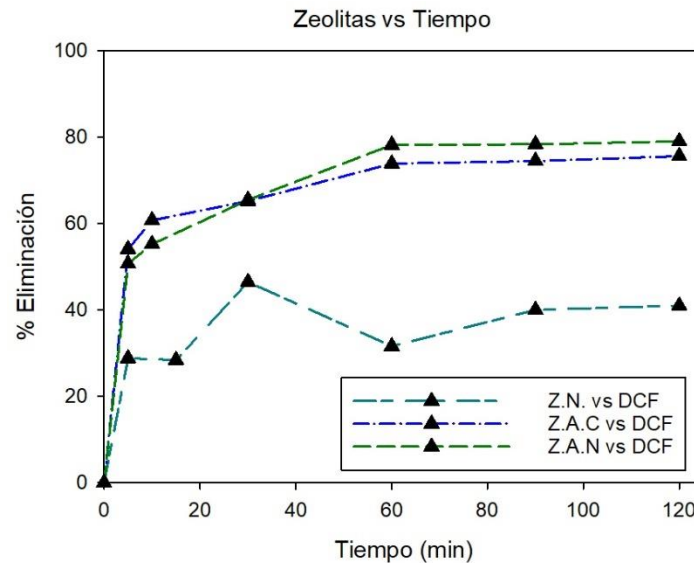


Figura 47. Tiempo de equilibrio en la adsorción de DCF a una $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ con zeolita natural, zeolita con ácido cítrico y ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

Con respecto al DCF:

- En la Figura 45 se observa que el equilibrio de la adsorción del DCF sobre bentonita cálcica con ácido cítrico es de 60 min con un porcentaje de eliminación de 75 %.
- Se demuestra que el tiempo para alcanzar el equilibrio con la bentonita sódica con ácido cítrico y nítrico es de 60 min, con un porcentaje de eliminación de 65 % y 70 % respectivamente, como se observa en la Figura 46
- Para la zeolita natural el tiempo de equilibrio es de 30 min, tal y como se presenta en la Figura 47 con un porcentaje de eliminación de 37 %.
- Por último, en la Figura 47 se presenta el mismo tiempo de 60 min para llegar al equilibrio con la zeolita tratada con ácido cítrico y ácido nítrico alcanzando porcentajes de eliminación de 68 % y 72 % respectivamente.

A partir de este estudio se determina que:

- Con el CPX podemos decir que, la remoción sobre las tres arcillas naturales fue rápida, alcanzando aproximadamente una remoción 80 % y 75 % a los 5 min, tanto para las bentonitas como para la zeolita respectivamente. A los 10 minutos ya se alcanza al equilibrio.

- Con respecto al fármaco DCF sus resultados fueron variando dependiendo del adsorbente. Con la zeolita natural el equilibrio se alcanzó con remoción aproximada del 40 % en 90 minutos. Con la bentonita cálcica tratada con ácido cítrico se llegó al equilibrio en un tiempo de 60 minutos con un máximo de remoción de 80 %. Mientras que con la bentonita cálcica con ácido nítrico el máximo de eliminación en el equilibrio fue de 74.6 % en un tiempo de 10 minutos.
- Para remoción del DCF con bentonita sódica con tratamientos ácidos, el porcentaje de eliminación para los dos casos, con ácido cítrico y nítrico, llegó al equilibrio en un tiempo de 60 minutos siendo aproximadamente de 65 %, pero considerando que la dosis óptima de la bentonita sódica con ácido nítrico fue 0.008 gr mientras que la dosis de la bentonita con ácido cítrico es de 0.05 gr.
- Para la zeolita con ácido cítrico y con ácido nítrico el tiempo de equilibrio fue de 60 minutos, además sus porcentajes máximos alcanzados en el equilibrio para la zeolita con ácido nítrico fue de 80% y ácido cítrico fue de 75%.

6.4.3 pH de la solución

El pH de la solución es uno de los principales factores que influyen en el proceso de adsorción. Debido a que la carga de la superficie del adsorbente varía dependiendo del pH de la solución y de su punto de carga cero. Además, afecta la carga de los grupos funcionales del adsorbente y su disociación en los sitios activos del mismo, otras propiedades que alteran el pH es la solubilidad de la solución y su grado de ionización (Khokhar et al., 2018).

Para determinar la influencia del pH en el proceso de adsorción se llevaron a cabo experimentos con variaciones de pH de 2, 4, 6, 8 y 10 utilizando una solución con una concentración inicial de 20 mg/L para cada fármaco, a una velocidad de agitación de 150 rpm y se utilizaron las dosis óptimas para cada adsorbente según la Tabla 13.

Para el análisis de la influencia del pH en el estudio de adsorción se utilizan los diagramas de especiación de la CPX y DCF.

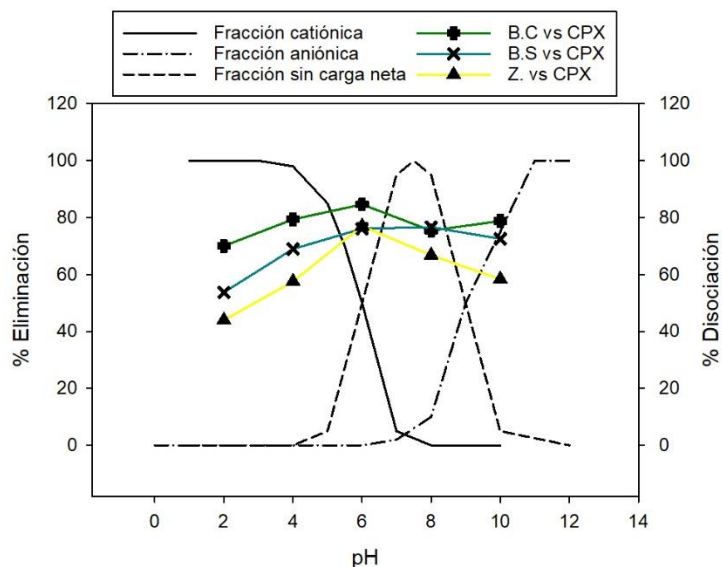


Figura 48. Influencia del pH de la solución en la adsorción de CPX a una $Co = 20$ mg/L con bentonita cálcica natural, bentonita sódica natural y zeolita natural.

Fuente: Elaboración propia

Teniendo en cuenta que la ciprofloxacina es un fármaco zwitteriónico que posee una región con carga positiva y otra con carga negativa, con los valores de pK_a son de 5.9 y 8.8 (Peng et al., 2016), se determina que para el CPX:

- A valores de pH inferiores a 5.9 el fármaco posee una carga positiva y para valores superiores a 8.8 poseen carga negativa. Para las tres arcillas naturales, tal y como se observa en la Figura 48, el CPX alcanza un porcentaje de eliminación igual o mayor a 65 % a pH 6 y 8, donde el CPX se encuentra dentro de la zona zwitteriónica favoreciendo las atracciones electrostáticas de los cargas positivas y negativas del fármaco y de la arcilla. A pH 6 el CPX se encuentra neutro, mientras que las arcillas tienen ligeramente carga positiva.
- El porcentaje de CPX adsorbido con las arcillas naturales disminuye a pH 4 y 2, debido a que tanto el CPX como las arcillas tienen cargas positivas, lo que favorece la repulsión electrostática. La solubilidad del CPX en medio ácido afecta el proceso, disminuyendo la capacidad de adsorción.
- A pH mayores a 8 la adsorción también disminuye, ya que en este caso el fármaco y las arcillas están cargados negativamente, favoreciendo la repulsión electrostática.
- Esta variación de la adsorción de la ciprofloxacina a diferentes valores de pH ha sido observada anteriormente por investigadores como Afzal et al. (2018) y Chen et al. (2015).

Para Yu et al. (2016), el flúor presente en la CPX es el responsable de las altas capacidades de adsorción que presenta el CPX, debido a la alta electronegatividad del flúor.

El DCF presenta un punto de disociación de 4.2, a valores inferiores tendrán carga catiónica, mientras que valores mayores a éste, estarán cargados negativamente, por lo que existe una influencia del pH del medio en la adsorción sobre las distintas arcillas.

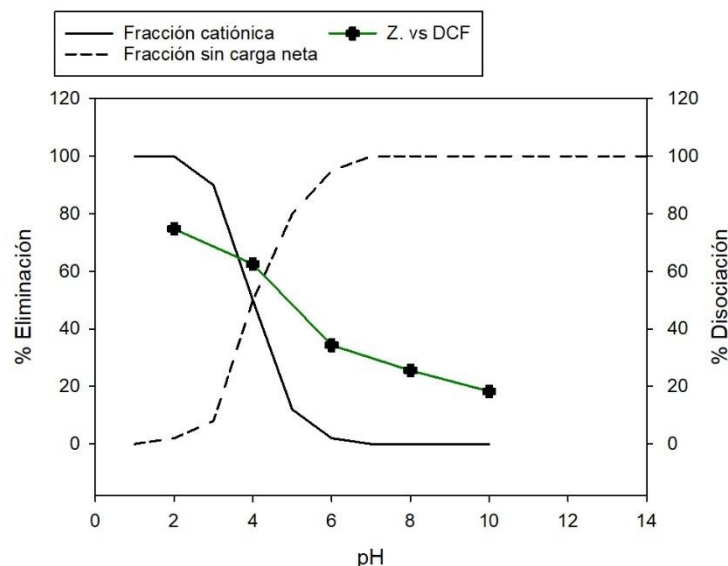


Figura 49. Influencia del pH de la solución en la adsorción de DCF a una $Co = 20$ mg/L con zeolita natural.
Fuente: Elaboración propia

Con respecto a la Figura 49:

- En la adsorción del DCF sobre la zeolita natural, el mayor porcentaje de remoción se dio a pH bajos, debido a una baja solubilidad del diclofenaco en medios ácidos, esto se da por un proceso de precipitación-redisolución y degradación del fármaco por su pK_a de 4.20 (Brillas et al., 2010).
- Mientras que a pH mayores a pK_a (4.20) del diclofenaco, el porcentaje de eliminación disminuye, esta disminución puede ser debido al grado de ionización del fármaco en contacto con el agua que favorece la solubilidad del diclofenaco.

La remoción del diclofenaco con las arcillas naturales solamente mostró resultados con la zeolita, ya que:

- Para MA et al. (2013), el uso de las bentonitas para la eliminación de compuestos aniónicos está limitado, debido a la presencia de una red superficial neta de carga negativa, provocando una repulsión electrostática con el diclofenaco, debido a que

en su composición existen cargas negativas, impidiendo la interacción del fármaco con la arcilla en el proceso de adsorción.

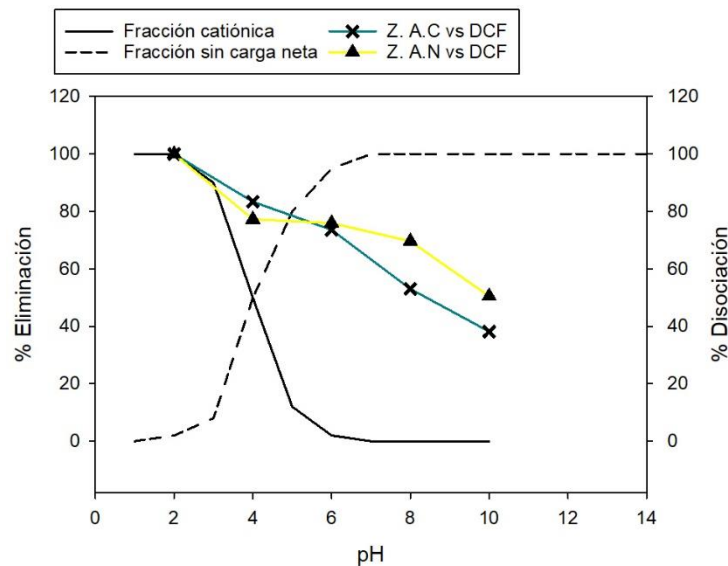


Figura 50. Influencia del pH de la solución en la adsorción de DCF a una $Co = 20 \text{ mg/L}$ con zeolita con ácido cítrico y zeolita con ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

Con respecto a la Figura 50, se determina que:

- Las zeolitas tratadas con ácido cítrico y nítrico siguen la misma tendencia que la zeolita natural a diferentes pH, es decir mayor adsorción a pH ácido y disminuyendo el porcentaje de eliminación a pH básicos. Aunque como se observa en las Figuras 49 y 50, el porcentaje de eliminación de las zeolitas tratadas es mayor que con la zeolita natural, esto debido a la mayor capacidad de adsorción que presentan las arcillas tratadas por un aumento de su superficie específica.

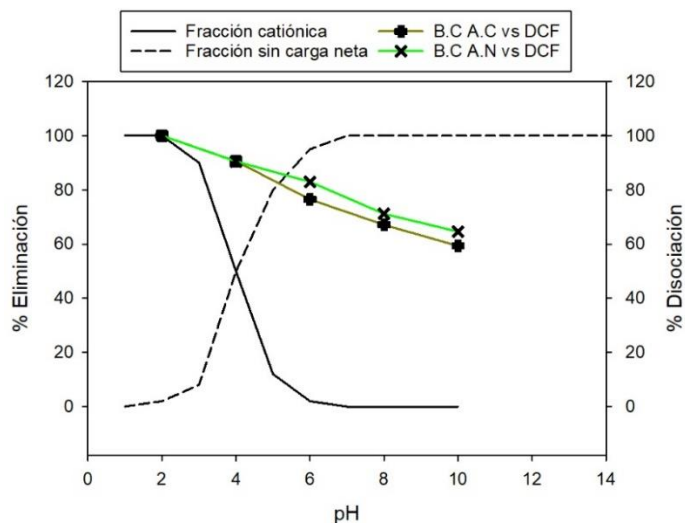


Figura 51. Influencia del pH de la solución en la adsorción de DCF a una $Co = 20$ mg/L con bentonita cálcica con ácido cítrico y bentonita cálcica con ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

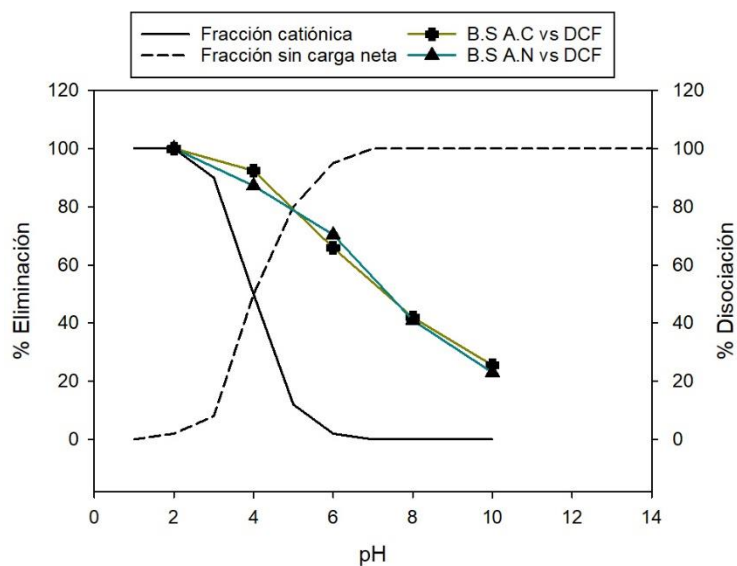


Figura 52. Influencia del pH de la solución en la adsorción de DCF a una $Co = 20$ mg/L con bentonita sódica con ácido cítrico y bentonita sódica con ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

Tomando como referencia la Figura 51 y 52, se determina:

- A pH 2 la adsorción del DCF sobre las bentonitas tratadas con ácido cítrico y nítrico alcanza su porcentaje máximo de adsorción a pesar de que las partículas del DCF y las bentonitas modificadas están cargados positivamente, lo que significa que existe una repulsión electrostática entre el adsorbato y adsorbente. Este resultado indica que la adsorción de DCF a este pH se debe casi exclusivamente a su baja

solubilidad a pH ácido y a la formación de puentes de hidrogeno entre las moléculas del fármaco y los grupos funcionales presentes en la superficie de las arcillas.

- La adsorción del DCF a pH 4 sobre las bentonitas modificadas se verá influenciada por dos factores: 1) existe una pequeña atracción electrostática debido a la diferencia de cargas entre el DCF que tiene ligera carga positiva (cerca de su punto de pKa) y los adsorbentes con ligera carga negativa, y 2) el fármaco sigue siendo soluble. Esto hace que la disminución del porcentaje de adsorción no sea tan marcada, tal como se observa en las Figuras 51 y 52.
- A pH mayores a 6 la adsorción del DCF con las bentonitas tratadas disminuye debido al incremento en la solubilidad del fármaco y la repulsión electrostática ya que estos pHs, tanto el DCF como las bentonitas tratadas tienen carga negativa.

De la influencia del pH en la adsorción de los fármacos en estudio sobre las arcilla naturales y tratadas, se puede decir que esta se debe principalmente a:

- Fuerzas de Van der Waals
- La formación de puentes de hidrógeno
- La atracción y repulsión electrostática
- Solubilidad del fármaco.
- El aumento de sitios activos en la superficie del adsorbente debido a la hidrólisis ácida (Tuesta et al., 2005).

6.4.4 Concentración del fármaco

Se analizó la influencia de la concentración inicial de cada fármaco realizando variaciones de concentración desde 5 a 50 mg/L a un pH de 6.5, con una velocidad de agitación de 150 rpm durante 60 minutos. utilizando las dosis óptimas para cada adsorbente presentadas en la Tabla 13.

Para la ciprofloxacina y diclofenaco la relación entre el porcentaje de eliminación y la capacidad de adsorción es inversamente proporcional, ya que a valores de concentración bajos del fármaco el porcentaje de eliminación es mayor, mientras que su capacidad de adsorción es menor, por lo que, al aumentar la concentración del fármaco su capacidad de adsorción aumentará y su porcentaje de eliminación disminuirá.

Esta tendencia de adsorción se ve reflejada en el trabajo realizado por Hao et al. (2021), donde la capacidad de adsorción aumenta junto con el aumento de la concentración inicial, esto se da porque existe una saturación de adsorción en los sitios activos del adsorbente utilizado.

En las Figuras 53, 54, 55 y 56 se presentan los resultados obtenidos de los diferentes adsorbentes utilizados, variando la concentración inicial de los fármacos.

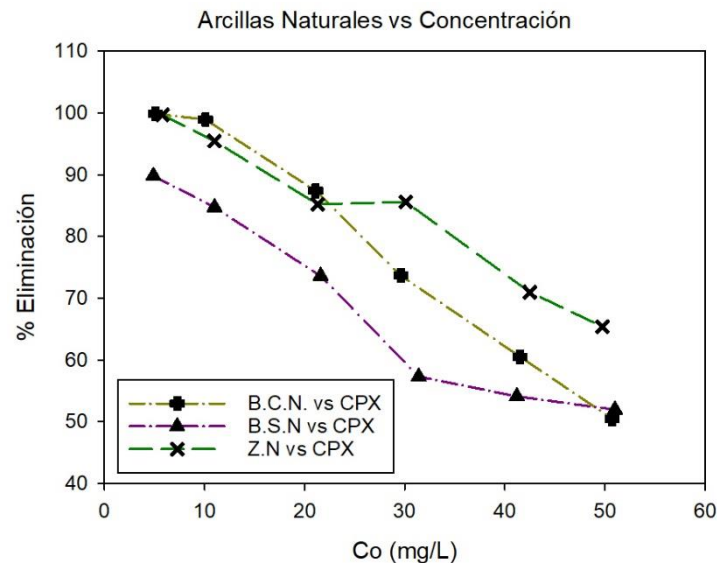


Figura 53. Variación en el % de eliminación de CPX a diferentes concentraciones con respecto a las arcillas naturales.

Fuente: Elaboración propia

Por lo tanto, a partir de este estudio se determina que:

- Con respecto al fármaco CPX podemos decir que en las tres arcillas naturales empleadas, la remoción en pequeñas concentraciones es cercana al 100 % mostrando la afinidad de este fármaco con los adsorbentes, mientras que cuando aumenta la concentración del CPX su porcentaje de eliminación tiende a disminuir debido a que los sitios activos del adsorbente se saturan, pero su capacidad de adsorción aumenta porque habrá una mayor cantidad de fármaco adsorbido por unidad de superficie de la arcilla empleada, como se observa en la Figura 53.

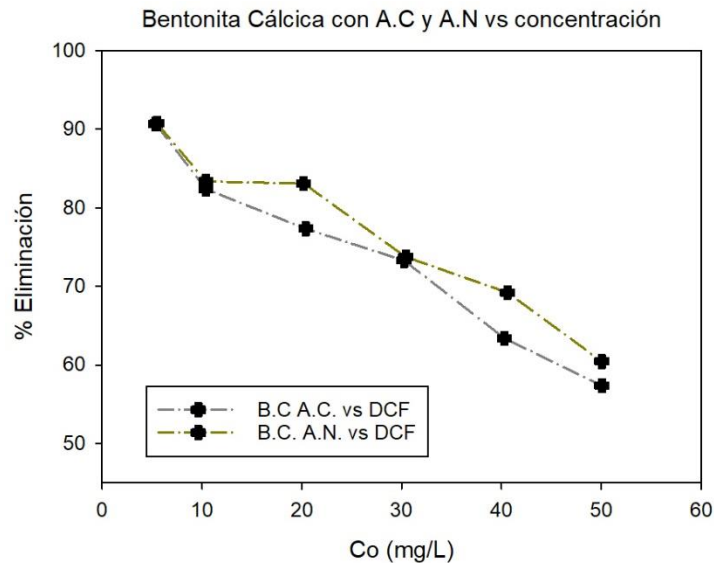


Figura 54. Variación en el % de eliminación del DCF a diferentes concentraciones con respecto a la bentonita cálcica con ácido cítrico y ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

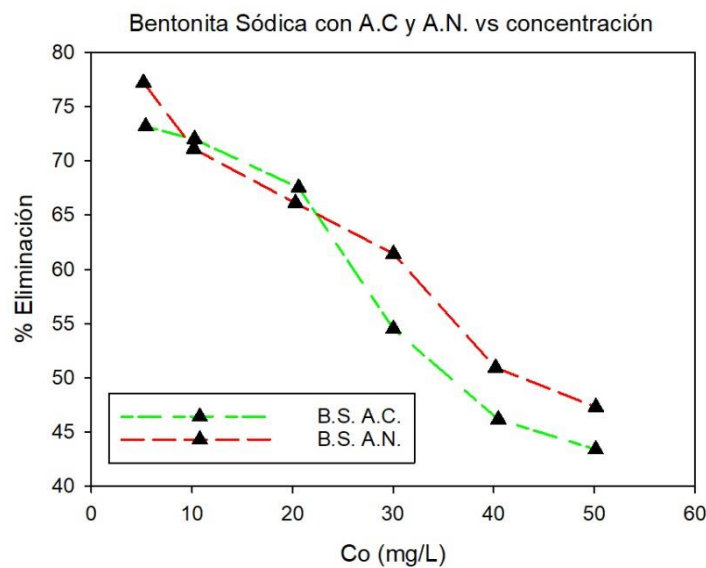


Figura 55. Variación en el % de eliminación del DCF a diferentes concentraciones con respecto a la bentonita sódica con ácido cítrico y ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia.

En las Figuras 54 y 55 se determinó lo siguiente:

- Para las bentonitas modificadas, la remoción del DCF a concentraciones bajas fue entre 70 - 90%, mientras que al aumentar la concentración del DCF este porcentaje de eliminación disminuye, este comportamiento se da igualmente por la saturación de los sitios activos presentes en la superficie de las bentonitas modificadas.

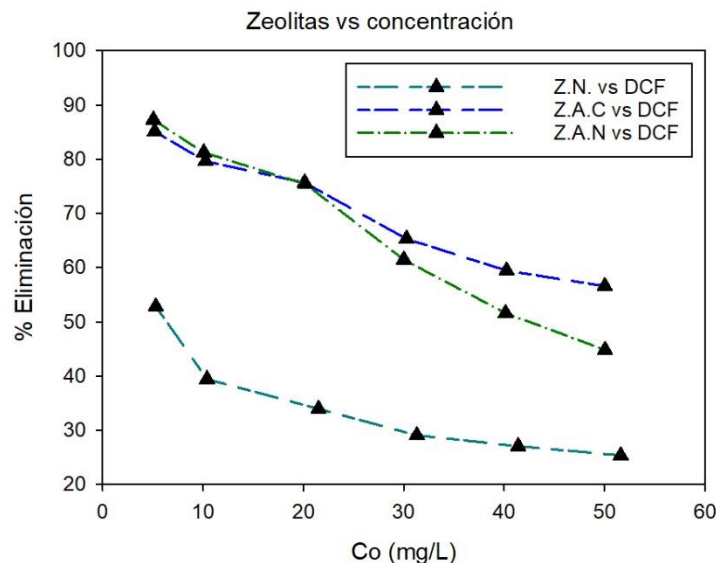


Figura 56. Variación en el % de eliminación de DCF a diferentes concentraciones con respecto a la zeolita natural, zeolita con ácido cítrico y ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

A partir de este estudio, se determina:

- En la Figura 56, la remoción del DCF con la zeolita natural a concentraciones bajas fue del 50%, mientras que para las zeolitas tratadas este porcentaje de eliminación aumentó significativamente a un 87% aproximadamente, gracias al aumento de sitios activos, pues como se ha indicado, el tratamiento acidó aumento la superficie específica de las arcillas tratadas.
- Las zeolitas siguen el mismo comportamiento descrito para las bentonitas.

El aumento de las superficies específicas para mejorar la adsorción del diclofenaco, se pudo demostrar por los siguientes casos de estudio:

- En el estudio realizado por Sun-Kou, (1999), la superficie específica inicial del caolín fue de 50 m²/g y después de la homoionización con ácido acético aumento a 89,3 m²/g (Torre et al., 2010).
- Este mismo comportamiento se vio reflejado en el trabajo realizado por Chen et al., (2023), donde inicialmente la superficie específica de los aerogeles era de 48,31 m²/g y gracias a la implementación de un tratamiento adicional su superficie específica aumento a 90.36 m²/g.

- El aumento de la superficie específica por la adición de tratamientos generan nuevos grupos activos superficiales, mejorando las propiedades de adsorción. Como se observó en el artículo realizado por Gülenay et al., (2022), donde la bentonita tratada obtuvo una mayor capacidad de adsorción de 388.1 mg/g para la eliminación de tetraciclina que la bentonita sin tratar de 156.7 mg/g.

En las Figuras 57, 58, 59 y 60 se muestran las isothermas obtenidas considerando su concentración final del fármaco después de la adsorción:

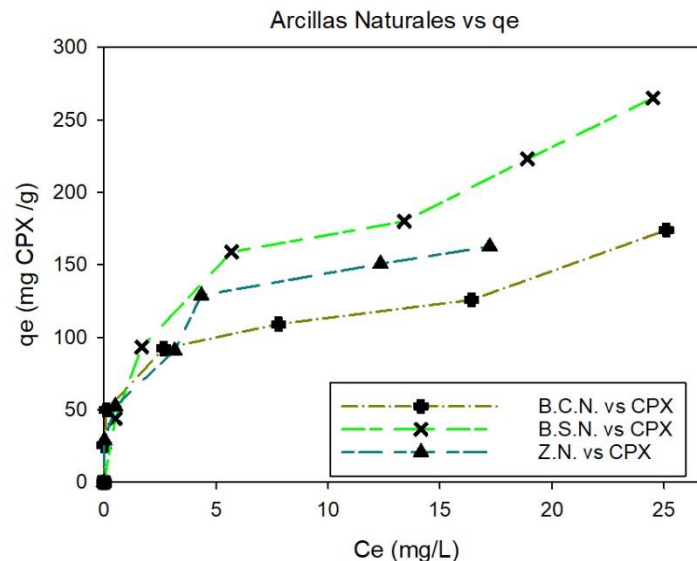


Figura 57. Isothermas de adsorción de CPX con las arcillas naturales.
Fuente: Elaboración propia

En relación a la Figura 57, con respecto al CPX se determinó:

- Todas las arcillas naturales presentan isothermas de tipo IV. Donde al inicio del proceso de adsorción se da una fisisorción y a grandes concentraciones su capacidad de adsorción aumenta, dando lugar a una adsorción física y química por la formación de multicapas. Este mismo resultado fue determinado por Meneau, (2021) y Roca et al. (2018) en sus trabajos de investigación.

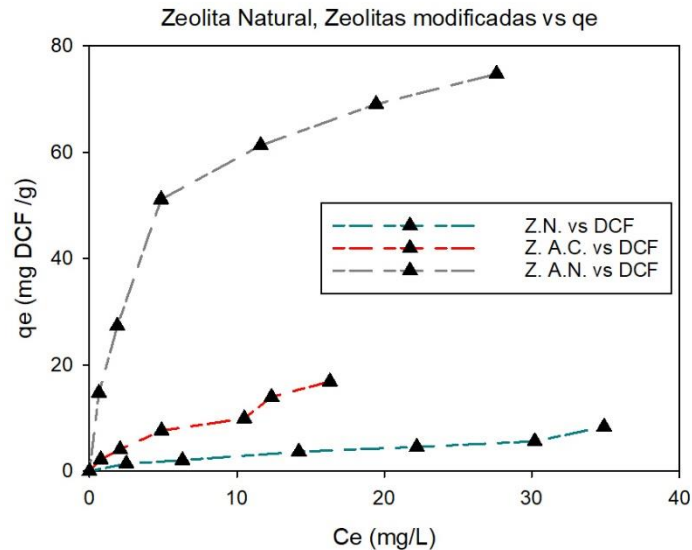


Figura 58. Isotermas de adsorción de DCF con la zeolita natural y sus modificaciones.
Fuente: Elaboración propia

En relación a la figura 58, se determinó lo siguiente con respecto al DCF:

- En la Figura 58, obtenida con la zeolita natural y zeolita modificada con ácido cítrico presentan una isoterma de tipo IV donde las partículas adsorbidas llegan al equilibrio formándose así una multicapa sobre una superficie heterogénea.
- La zeolita modificada con ácido nítrico presenta una isoterma de tipo I, con la diferencia que su capacidad de adsorción es mayor a la zeolita natural a bajas concentraciones. Además, a pequeñas concentraciones la remoción del fármaco es más efectiva. Este resultado se puede comparar con el obtenido por Obradović et al. (2022).

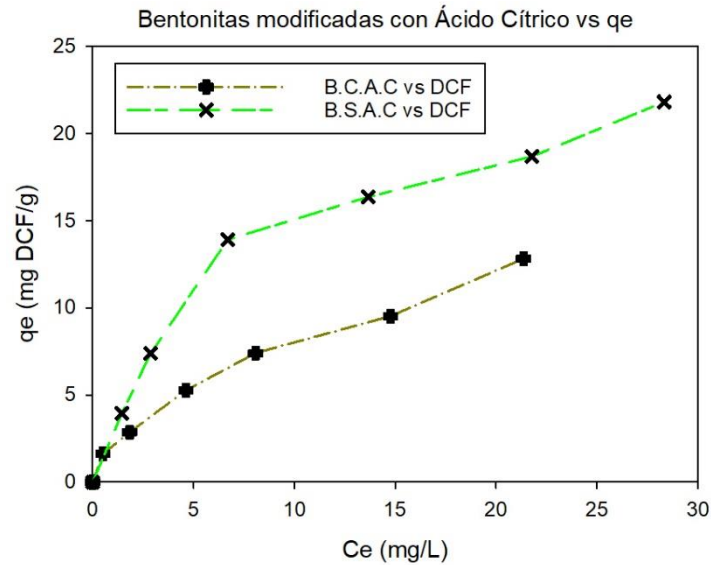


Figura 59. Isotermas de adsorción de DCF con las bentonitas modificadas con ácido cítrico.

Fuente: Elaboración propia

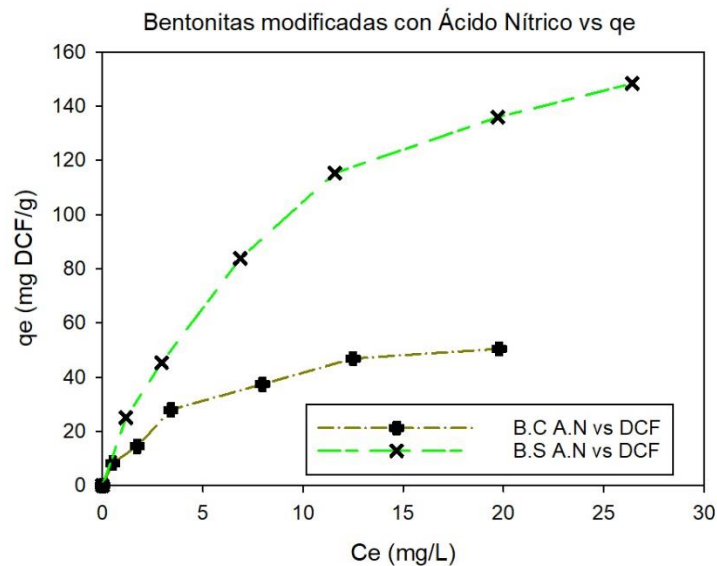


Figura 60. Isotermas de adsorción de DCF con las bentonitas modificadas con ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

➤ Con respecto al fármaco DCF:

- En la Figura 59, las bentonitas cálcica y sódica tratadas con ácido cítrico, presentan la isoterma de tipo IV, donde su comportamiento varía dando origen a la formación de multicapas con interacciones débiles, de igual forma que la de tipo II, pero siendo estas para materiales porosos y mesoporosos. Este resultado es similar al obtenido en el trabajo realizado por Zhuang et al. (2020).

- En la Figura 60, las bentonitas cálcica y sódica tratadas con ácido nítrico, presentan una isoterma de tipo I, dando origen a una monocapa, donde la adsorción es física, debido a que en su superficie existe una interacción débil de partículas, sin la formación de enlaces químicos. En el estudio realizado por Correia et al. (2017), se encontró la misma tendencia de la bentonita cálcica con diclofenaco presentando una isoterma de tipo I.

6.5 Modelado cinético

El modelado cinético nos permite conocer la velocidad con la que los contaminantes son absorbidos, además de los mecanismos que controlan el proceso de adsorción.

Los datos obtenidos experimentalmente en el estudio realizado de la influencia del tiempo de contacto se ajustaron a dos modelos cinéticos, los cuales son: el de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, descritos en el apartado 4.2.1 y 4.2.2 del Capítulo 4.

6.5.1 Ajuste al modelo de pseudo primer orden

Se presentan en las Tablas 15, 16 y 17 los valores de los parámetros obtenidos de los datos experimentales ajustados al modelo de pseudo primer orden para los fármacos CPX y DCF con las bentonitas y zeolitas naturales y modificadas.

Como se aprecia en las Figuras 61, 62, 63 y 64, los datos experimentales del CPX y DCF no se ajustaron correctamente a este modelo. Este hecho se puede corroborar con los valores obtenidos del coeficiente de correlación R^2 mostrados en las Tablas 15, 16 y 17.

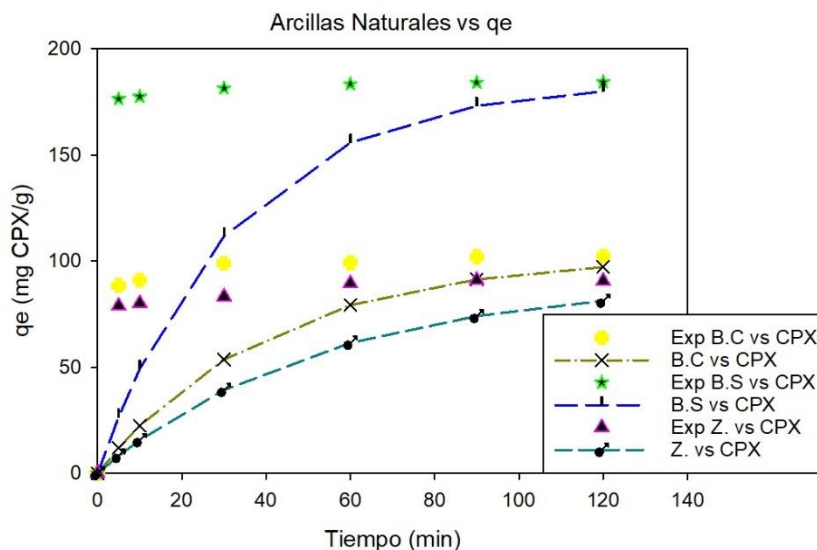


Figura 61. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo primer orden en la adsorción de CPX con respecto a bentonita cálcica natural, bentonita sódica natural y zeolita natural.

Fuente: Elaboración propia.

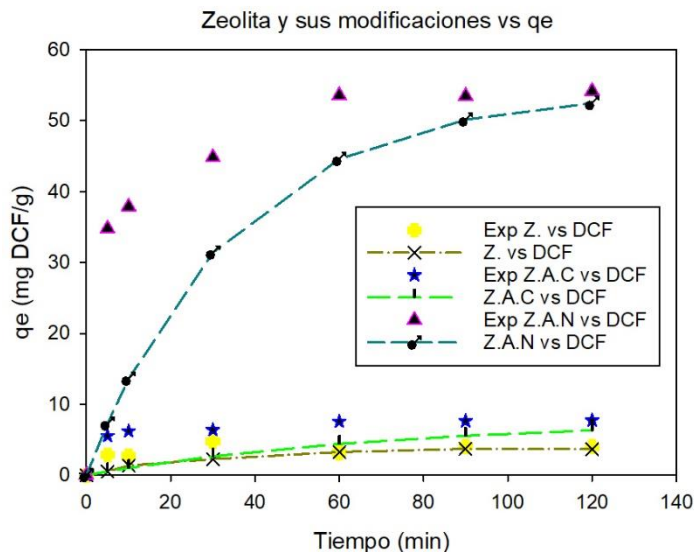


Figura 62. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo primer orden en la adsorción de DCF con respecto a zeolita natural, zeolita con ácido cítrico y zeolita con ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

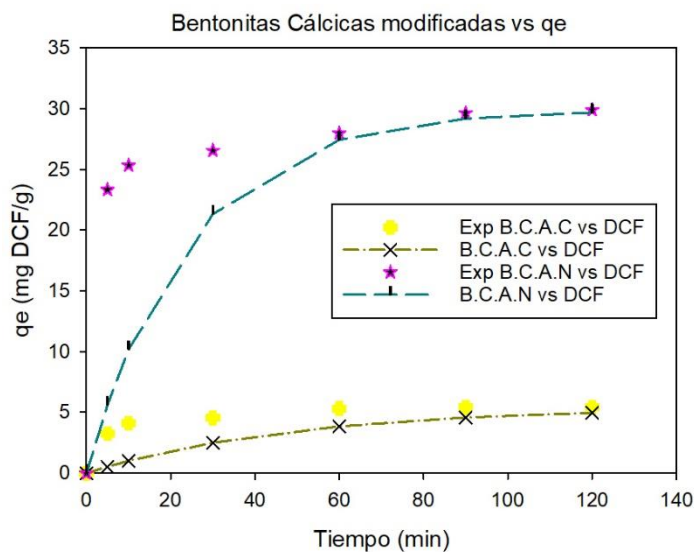


Figura 63. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo primer orden en la adsorción de DCF con respecto a bentonita cálcica con ácido cítrico y bentonita cálcica con ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

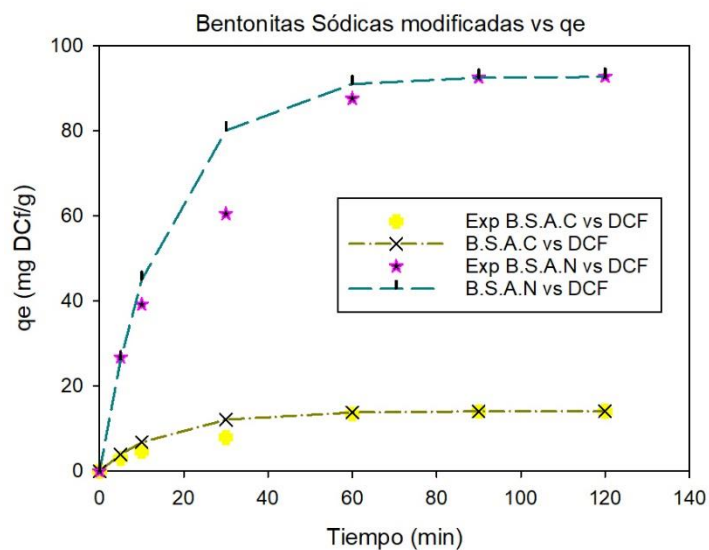


Figura 64. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo primer orden en la adsorción de DCF con respecto a bentonita sódica con ácido cítrico y bentonita sódica con ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

Tabla 15. Parámetros del modelo de pseudo primer orden para la bentonita cálcica natural y sus modificaciones.

FÁRMACO	bentonita cálcica natural				bentonita cálcica ácido cítrico				bentonita cálcica ácido nítrico			
	K ₁ (min-1)	q _e (mg/g)	R ²	MPSD	K ₁ (min-1)	q _e (mg/g)	R ²	MPSD	K ₁ (min-1)	q _e (mg/g)	R ²	MPSD
CPX	-0.0247	102.45	0.3904	0.56235	-	-	-	-	-	-	-	-
DCF	-	-	-	-	-0.0206	5.42	0.2766	0.56205	-0.0417	29.88	0.9752	0.4410

Fuente: Elaboración propia

Tabla 16. Parámetros del modelo de pseudo primer orden para la bentonita sódica Natural y sus modificaciones.

FÁRMACO	bentonita sódica natural				bentonita sódica ácido cítrico				bentonita sódica ácido nítrico			
	K ₁ (min-1)	q _e (mg/g)	R ²	MPSD	K ₁ (min-1)	q _e (mg/g)	R ²	MPSD	K ₁ (min-1)	q _e (mg/g)	R ²	MPSD
CPX	-0.0311	184.3	0.6244	0.53244	-	-	-	-	-	-	-	-
DCF	-	-	-	-	-0.0654	14.08	0.9548	0.3471	0.0664	92.75	0.9409	0.16057

Fuente: Elaboración propia

Tabla 17. Parámetros del modelo de pseudo primer orden para la zeolita natural y sus modificaciones.

F Á R M A C O	zeolita natural				zeolita ácido cítrico				zeolita ácido nítrico			
	K ₁ (min-1)	q _e (mg/g)	R ²	MPSD	K ₁ (min-1)	q _e (mg/g)	R ²	MPSD	K ₁ (min-1)	q _e (mg/g)	R ²	MPSD
CPX	-0.0189	90.55	0.3055	0.61231	-	-	-	-	-	-	-	-
DCF	-0.0271	4.05	0.3418	0.49213	-0.014	7.75	0.2999	0.65542	-0.0289	54.16	0.3945	0.48133

Fuente: Elaboración propia

6.5.2 Ajuste al modelo de pseudo segundo orden

En las Tablas 18, 19 y 20 se presentan los parámetros obtenidos de los datos experimentales y en las Figuras 65, 66, 67 y 68 se observan sus curvas correspondientes al modelo de pseudo segundo orden.

Tabla 18. Parámetros del modelo de pseudo segundo orden para la bentonita cálcica natural y sus modificaciones.

F Á R M A C O	bentonita cálcica natural				bentonita cálcica ácido cítrico				bentonita cálcica ácido nítrico			
	K ₂ (g/mg* min)	q _e (mg/g)	R ²	MPSD	K ₂ (g/mg* min)	q _e (mg/g)	R ²	MPSD	K ₂ (g/mg* min)	q _e (mg/g)	R ²	MPSD
CPX	0.007	103.31	0.9699	0.03724	-	-	-	-	-	-	-	-
DCF	-	-	-	-	0.039	5.64	0.9991	0.05778	0.011	30.36	0.9624	0.08627

*Fuente: Elaboración propia***Tabla 19.** Parámetros del modelo de pseudo segundo orden para la bentonita sódica natural y sus modificaciones.

F Á R M A C O	bentonita sódica natural				bentonita sódica ácido cítrico				bentonita sódica ácido nítrico			
	K ₂ (g/mg* min)	q _e (mg/g)	R ²	MPSD	K ₂ (g/mg* min)	q _e (mg/g)	R ²	MPSD	K ₂ (g/mg* min)	q _e (mg/g)	R ²	MPSD
CPX	0.013	184.86	1.00	0.01412	-	-	-	-	-	-	-	-
DCF	-	-	-	-	0.0019	17.87	0.9636	0.09924	0.0005	107.97	0.9812	0.07697

*Fuente: Elaboración propia***Tabla 20.** Parámetros del modelo de pseudo segundo orden para zeolita natural y sus modificaciones.

FÁRMACO	zeolita natural				zeolita ácido cítrico				zeolita ácido nítrico			
	K_2 (g/mg* min)	q_e (mg/g)	R^2	MPSD	K_2 (g/mg* min)	q_e (mg/g)	R^2	MPSD	K_2 (g/mg* min)	q_e (mg/g)	R^2	MPSD
CPX	0.006	91.956	0.9996	0.06033	-	-	-	-	-	-	-	-
DCF	0.075	3.95	0.9497	0.18435	0.033	7.96	0.9983	0.09909	0.0037	56.32	0.9978	0.08514

Fuente: Elaboración propia

Los datos experimentales en todos los casos se ajustan mejor al modelo de pseudo segundo orden, lo que se demuestra con valores altos de R^2 y valores menores de Marquardt (MPSD). Un ajuste a este modelo significa que la adsorción del fármaco está controlada por múltiples procesos, es decir que la velocidad de adsorción depende de interacciones físicas y químicas (Afolabi et al., 2020; Antunes et al., 2012).

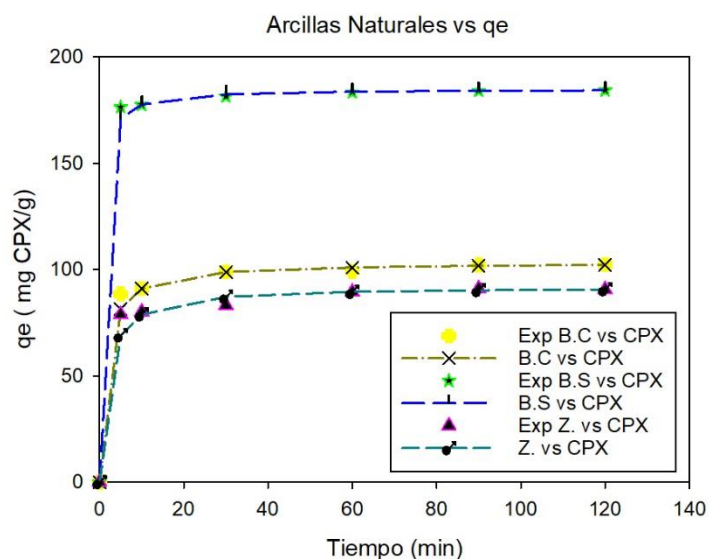


Figura 65. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden en la adsorción de CPX con respecto a bentonita cálcica natural, bentonita sódica natural y zeolita natural.
Fuente: Elaboración propia

Como se observa en la Figura 65, para la adsorción del CPX sobre las bentonitas y zeolita naturales, los datos experimentales se ajustan a la cinética de pseudo segundo orden. Esto se puede corroborar con los valores obtenidos de los coeficientes de correlación (R^2), ya que son superiores a los obtenidos para el modelo de pseudo primer orden y de la desviación estándar porcentual de Marquardt (MSPD) cuyos valores son inferiores.

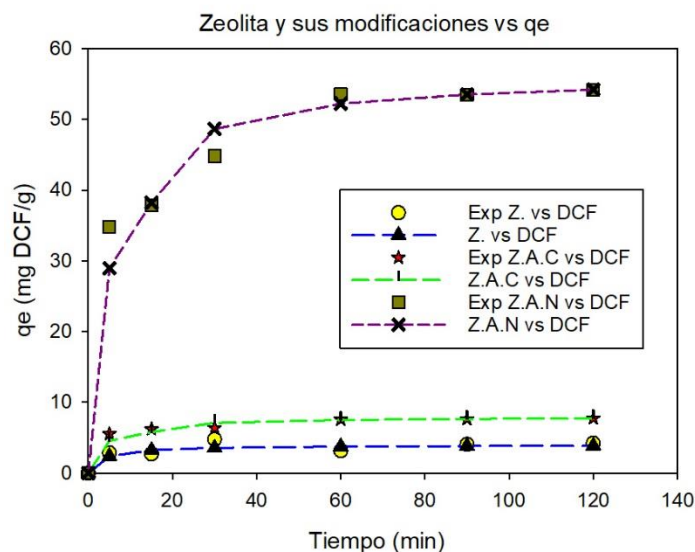


Figura 66. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden en la adsorción de DCF con respecto a zeolita natural, zeolita con ácido cítrico y zeolita con ácido nítrico.
Fuente: Elaboración propia

Las constantes cinéticas K_2 obtenidas para el caso de la zeolita con ácido cítrico y nítrico con el DCF, son mayores que las obtenidas para el DCF con zeolita natural, indicando una rápida adsorción para estas modificaciones, mejorando en el proceso de eliminación del fármaco. Esto se corroboró en el apartado 6.4.2 sobre el estudio de tiempo de contacto, donde el equilibrio se dio en menor tiempo.

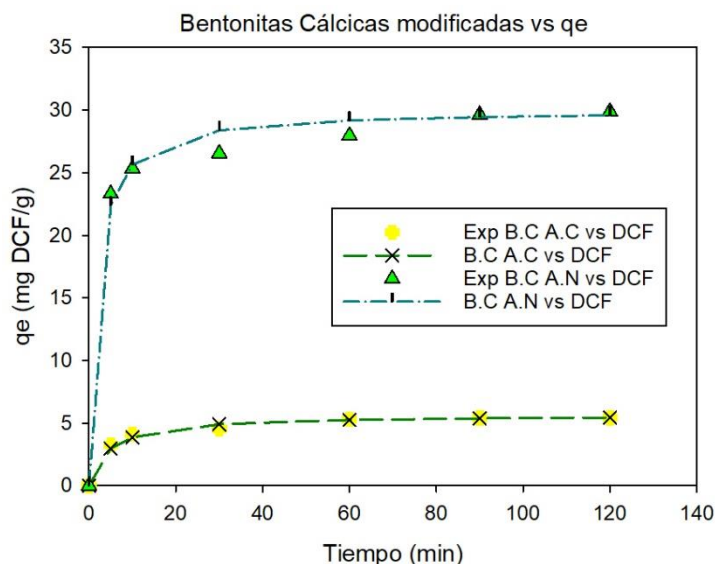


Figura 67. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden en la adsorción de DCF con respecto bentonita cálcica ácido cítrico y bentonita cálcica ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

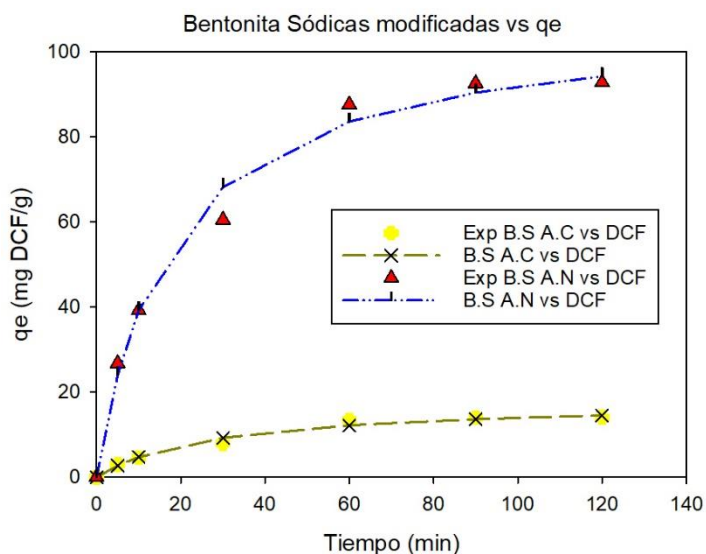


Figura 68. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden en la adsorción de DCF con respecto bentonita sódica ácido cítrico y bentonita sódica ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

La adsorción del DCF sobre las bentonitas tratadas presenta el mismo comportamiento que con el CPX, lo que se observa en las Figuras 67 y 68. Esto es, un ajuste al modelo de pseudo segundo orden, aunque en el caso del DCF el tiempo para llegar al equilibrio fue mayor.

Varias investigaciones de adsorción demuestran que el modelo de pseudo segundo orden presenta un mejor ajuste con los datos experimentales cinéticos en la adsorción del CPX. Este ajuste se observa en los trabajos de Avcı et al. (2020), usando nanotubos de carbono multipared, y de Yang et al. (2022), empleando biocarbón de copirólisis de fibra de coco y lodos de depurador para la biosorción de CPX.

Además, también se demostró para el ajuste de datos experimentales al modelo de pseudo segundo orden en la de biosorción de DCF, por ejemplo, lo expuesto por Younes et al. (2022) utilizando estructuras organometálicas basadas en zirconio modificadas para su eliminación. También un estudio realizado por Obradović et al. (2022), presenta un mejor ajuste a los datos experimentales a la ecuación de pseudo segundo orden utilizando bentonita, caolín y zeolita modificadas con surfactante catiónico para la adsorción del DCF.

6.6 Modelado del equilibrio

Las isotermas experimentales obtenidas en la adsorción del CPX y DCF sobre las arcillas naturales y modificadas se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich, BET, Dubinin y Temkin. Los datos experimentales fueron obtenidos con concentraciones iniciales desde 5 hasta 50 mg/L, con un tiempo de equilibrio de 1 hora y velocidad de 150 rpm.

Los resultados obtenidos experimentalmente para las arcillas naturales y sus modificaciones se han ajustado mediante regresión lineal a los modelos de Langmuir, Freundlich, BET, Dubinin y Temkin. Las curvas de adsorción obtenidos con los ajustes y parámetros para cada modelo se muestran a continuación:

6.6.1 Arcillas naturales - CPX

En la Tabla 21 se presentan los resultados de modelos utilizados en las isotermas de adsorción obtenidas experimentalmente en la remoción de CPX sobre arcillas naturales, con sus respectivos valores de R^2 y MPSPD:

Tabla 21. Modelos empleados en la adsorción de CPX sobre arcillas naturales

Fármaco	CPX														
Modelo	Langmuir			Freundlich				BET			D-R			Temkin	
Arcilla	K_L (L/mg)	R^2	MPSD	K_F (L/mg)	n	R^2	MPSD	C_{BET}	R^2	MPSD	q_s	R^2	MPSD	R^2	MPSD
B.C.N	1.63	0.996	0.506	72.21	5.05	0.992	0.055	145	0.982	0.280	104.26	0.869	0.263	0.986	0.110
B.S.N	0.248	0.956	0.174	69.27	2.37	0.973	0.120	3.87	0.714	0.178	188.08	0.838	0.289	0.953	0.123
Z.N	0.776	0.984	0.434	74.97	1.58	0.967	0.124	29.33	0.960	0.341	112.32	0.692	0.464	0.878	0.356

Fuente: Elaboración propia

*B.C.N = bentonita cálcica natural

*B.S.N = bentonita sódica natural

*Z.N = zeolita natural

Las isothermas de Freundlich y Langmuir presentaron coeficientes de correlación similares (cercanos a la unidad). Sin embargo, en relación a la función de error se observó que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de Freundlich, como se observa en la Figura 69.

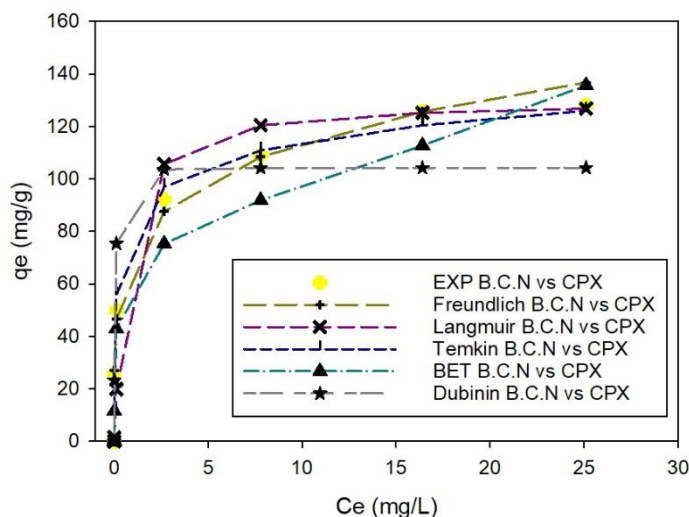


Figura 69. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de CPX con respecto a la bentonita cálcica natural
Fuente: Elaboración propia

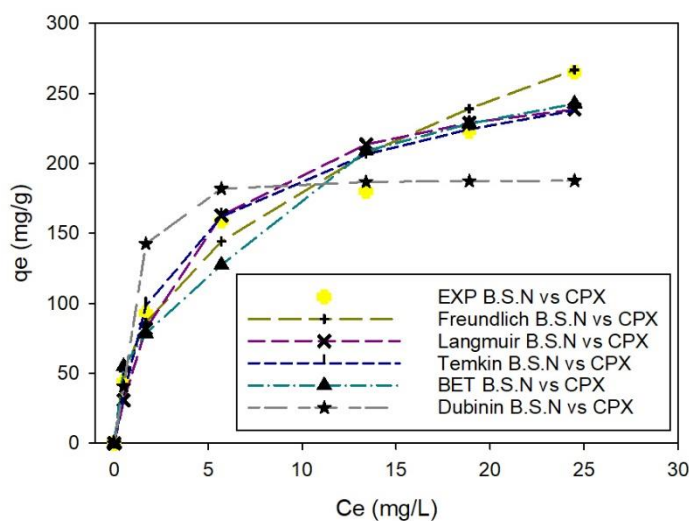


Figura 70. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de CPX con respecto a la bentonita sódica natural
Fuente: Elaboración propia

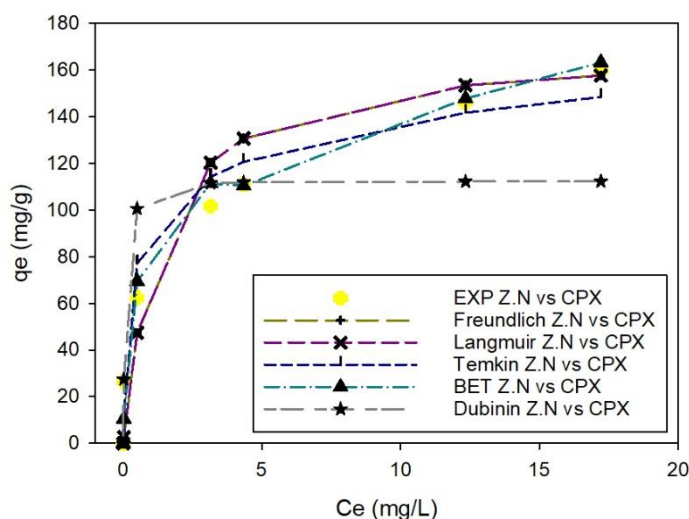


Figura 71. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de CPX con respecto a la zeolita natural

Fuente: Elaboración propia

Los resultados mostrados en la Figura 70 y en la Tabla 21 confirman el ajuste al modelo de Freundlich de la adsorción del CPX sobre la bentonita sódica, igual al resultado obtenido por bentonita cálcica.

Como se indicó para el caso de las bentonitas, y como se observa en la Figura 71, el modelo de Freundlich fue el que mejor se ajustó para la adsorción sobre zeolita natural. Los valores de R^2 de 0.9927, 0.9735 y 0.9679 y valores de MPSD de 0.0551, 0.1205 y 0.1249 obtenidas para la bentonita cálcica, sódica y zeolita respectivamente, confirman lo expuesto. Este modelo sugiere una adsorción en multicapas sobre una superficie heterogénea. Los valores de n mayores a 1 en todos los casos muestran una adsorción favorable. Además, los valores de las constantes de Freundlich (K_F) determinó una afinidad existente entre las arcillas naturales y el CPX

La adsorción en multicapa con un ajuste al modelo de Freundlich fue observado por otros investigadores como el realizado por Yang et al., (2022), donde obtuvo un mejor ajuste de las isothermas de adsorción al modelo de Freundlich, para la biosorción de CPX con biocarbón de fibra de coco. Magesh et al., (2022), utilizando carbón activado preparado a partir de la cáscara de fruta de yaca, mostró una gran capacidad de adsorción de CPX y un ajuste al modelo de Freundlich.

6.6.2 Zeolita natural - DCF

Tal y como se observa en la Tabla 22, el mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos en la adsorción de DCF sobre zeolita natural es al modelo de Freundlich, que muestra un mayor valor de R^2 y menor valor de MPSD que los demás modelos:

Tabla 22. Modelos empleados en la adsorción de DCF sobre zeolita natural.

Fármaco	DCF														
Modelos	Langmuir			Freundlich				BET			D-R			Temkin	
Arcillas	K_L (L/mg)	R^2	MPSD	K_F (L/mg)	n	R^2	MPSD	C_{BET}	R^2	MPSD	q_s	R^2	MPSD	R^2	MPSD
Z.N	0.035	0.934	0.174	0.710	1.585	0.992	0.098	0.08	0.515	0.302	4.80	0.707	0.406	0.9365	0.321

Fuente: Elaboración propia

*Z.N = zeolita natural

En la Figura 72 se muestran la isoterma experimental y las calculadas con los distintos modelos de equilibrio utilizados. Aquí se puede observar el mejor ajuste al modelo de Freundlich, con valores de R^2 de 0.9926 y MPSPD de 0.0980. Al igual que para el CPX, el valor de n muestra una adsorción favorable, ya que tiene un valor de n de 1.58 mayor a 1. El ajuste a este modelo, muestra una adsorción en multicapa sobre una superficie heterogénea.

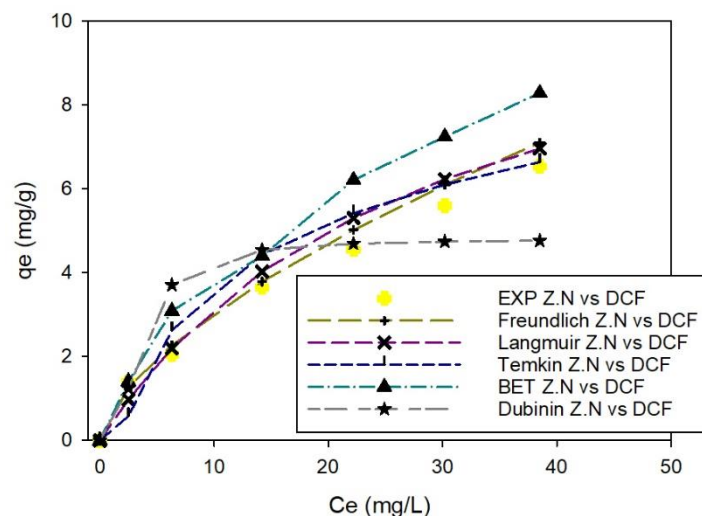


Figura 72. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de DCF con respecto a la zeolita natural.
Fuente: Elaboración propia

6.6.3 Arcillas modificadas - DCF

La adsorción del DCF sobre la zeolita, bentonitas cálcica y sódica modificadas con ácido cítrico se ajusta mejor al modelo de Freundlich como se observa en los resultados presentados en la Tabla 23 y de acuerdo a los valores de R^2 y MPSD.

Tabla 23. Modelos empleados en la adsorción de DCF sobre arcillas tratadas con ácido cítrico.

Fármaco	DCF														
Modelos	Langmuir			Freundlich				BET			D-R			Temkin	
Arcillas	K_L (L/mg)	R^2	MPSD	K_F (L/mg)	n	R^2	MPSD	C_{BET}	R^2	MPSD	q_s	R^2	MPSD	R^2	MPSD
Z.A.C	0.153	0.980	0.090	2.72	1.823	0.986	0.077	6.00	0.880	0.107	9.89	0.804	0.361	0.977	0.194
B.C.A.C	26.73	0.986	0.156	3.86	2.018	0.984	0.086	11.75	0.920	0.162	17.19	0.743	0.431	0.961	0.254
B.S.A.C	0.218	0.986	0.068	2.29	1.918	0.986	0.055	11.48	0.891	0.669	6.71	0.905	0.494	0.943	0.148

Fuente: Elaboración propia

*Z.A.C = Zeolita con ácido cítrico

*B.C.A.C = bentonita cálcica con ácido cítrico

*B.S. A.C = bentonita sódica con ácido cítrico

En las Figuras 73, 74 y 75 se visualizan las isothermas encontradas a través de los modelos de equilibrio en la adsorción de DCF sobre las arcillas tratadas con ácido cítrico:

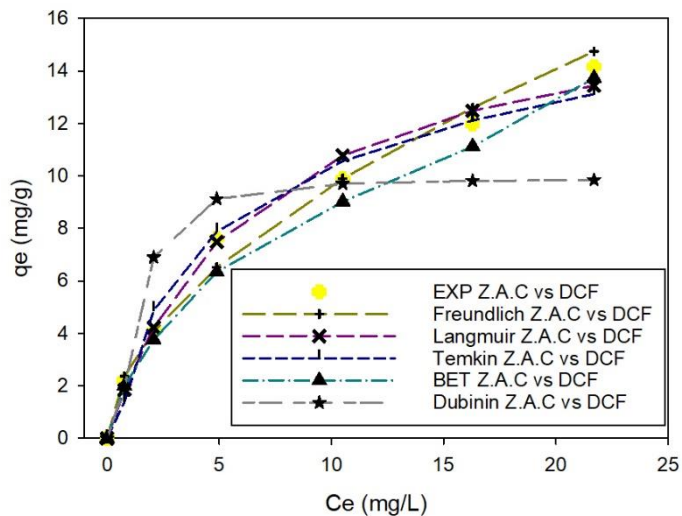


Figura 73. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de DCF con respecto a la zeolita con ácido cítrico.

Fuente: Elaboración propia

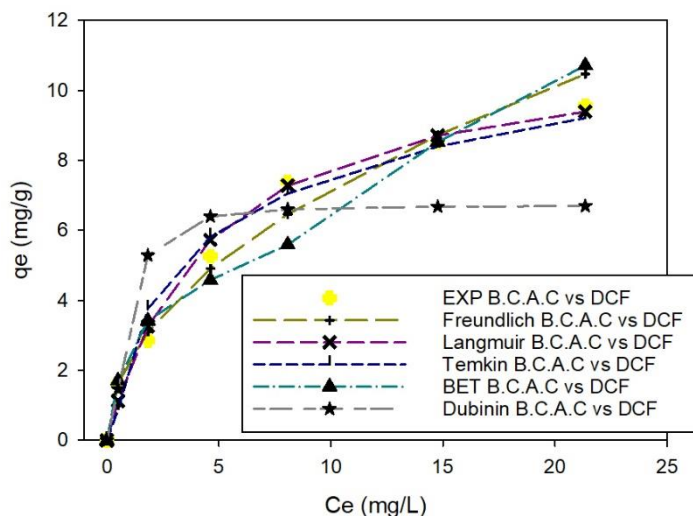


Figura 74. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de DCF con respecto a la bentonita cálcica con ácido cítrico.

Fuente: Elaboración propia

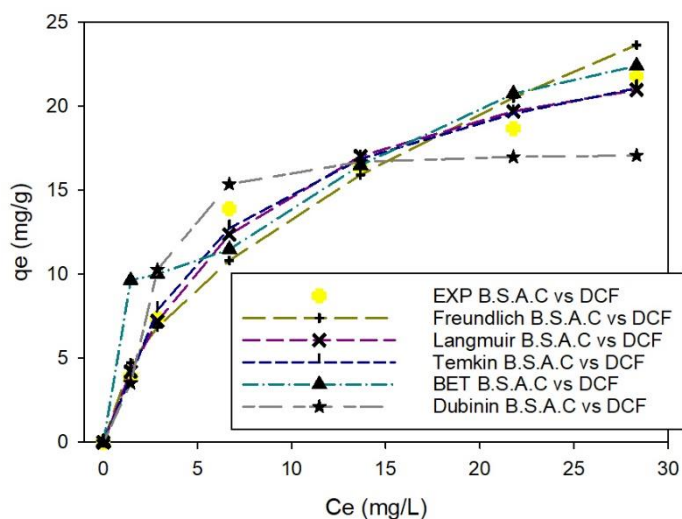


Figura 75. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de DCF con respecto a la bentonita sódica con ácido cítrico.

Fuente: Elaboración propia

En las Figuras 73, 74 y 75 se muestran el ajuste de los datos experimentales a los distintos modelos. Se observa en ellos el mejor ajuste de las isothermas experimentales al modelo propuesto por Freundlich. Este resultado como ya se indicó sugiere una adsorción en multicapa y sobre una superficie heterogénea en el rango de concentraciones estudiado.

En la Tabla 24 se presentan los valores de las constantes, R^2 y MPSP encontrados para el ajuste a los modelos de equilibrio en la adsorción de DCF sobre arcillas modificadas con ácido nítrico:

Tabla 24. Modelos empleados en la adsorción de DCF sobre arcillas tratadas con ácido nítrico.

Fármaco	DCF														
Modelos	Langmuir			Freundlich				BET			D-R			Temkin	
Arcillas	K_L (L/mg)	R^2	MPSP	K_F (L/mg)	n	R^2	MPSP	C_{BET}	R^2	MPSP	q_s	R^2	MPSP	R^2	MPSP
Z.A.N	82.64	0.997	0.070	20.33	2.325	0.952	0.134	44.05	0.871	0.068	58.93	0.843	0.296	0.987	0.259
B.C.A.N	0.115	0.986	0.142	24.49	1.928	0.972	0.117	87.71	0.874	0.166	108.62	0.752	0.439	0.965	0.257
B.S.A.N	0.225	0.990	0.059	12.18	1.728	0.979	0.097	133.33	0.837	0.140	35.89	0.810	0.352	0.979	0.170

Fuente: Elaboración propia

*Z.A.N = Zeolita con ácido nítrico

*B.C.A.N = bentonita cálcica con ácido nítrico

*B.S. A.N = bentonita sódica con ácido nítrico

En este caso se observa que la adsorción del DCF sobre arcillas modificadas con ácido nítrico presentan un mejor ajuste al modelo de Langmuir en el intervalo de concentraciones estudiadas, según los resultados R^2 y MSPD. Este modelo sugiere una adsorción en monocapa sobre una superficie más homogénea.

Este cambio en el tipo de isoterma que presenta la adsorción del DCF sobre las arcillas modificadas con ácido nítrico se puede deber a aumento considerable de su superficie específica, que da la posibilidad de una mayor cantidad de fármaco adsorbido en una sola capa. (datos del área)

En las Figuras 76, 77 y 78 se observan las diferentes isotermas obtenidas mediante los modelos de equilibrio para la adsorción de DCF sobre arcillas modificadas con ácido nítrico:

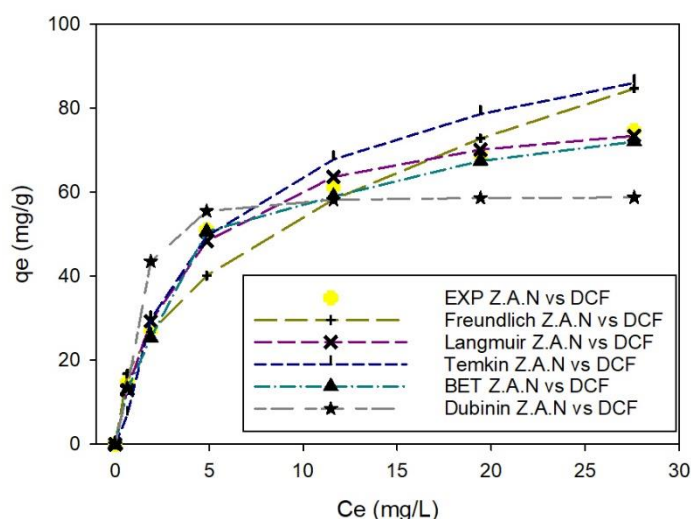


Figura 76. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de DCF con respecto a la zeolita con ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

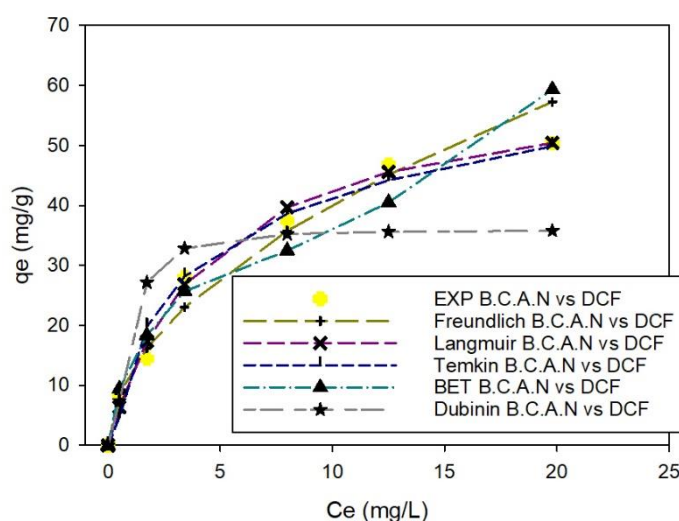


Figura 77. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de DCF con respecto a la bentonita cálcica con ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

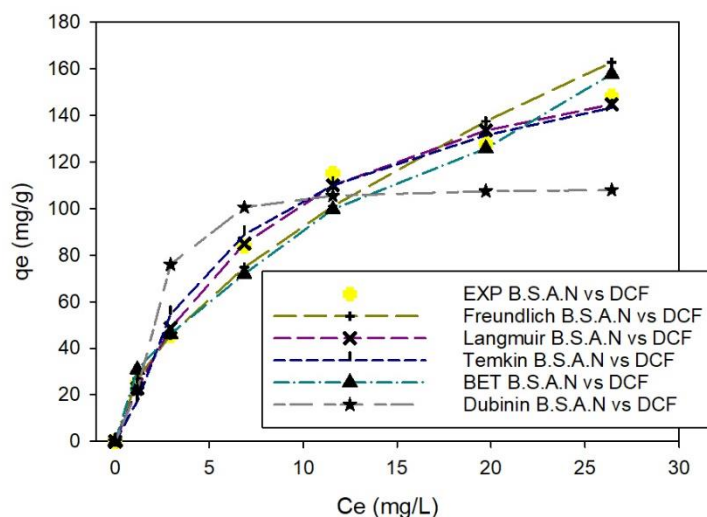


Figura 78. Ajuste del dato experimental a los modelos empleados en la adsorción de DCF con respecto a la bentonita sódica con ácido nítrico.

Fuente: Elaboración propia

En las Figuras 76, 77 y 78 el modelo que mejor se ajustó para la adsorción de DCF sobre las arcillas tratadas con ácido nítrico, fue la isoterma de Langmuir con valores de R^2 de 0.9776, 0.9866 y 0.9905 y valores de MPSP de 0.0701, 0.1422 y 0.0599 respectivamente. Lo que significa que el proceso de adsorción se desarrolló en monocapa sobre una superficie homogénea.

Por último, para este fármaco de grado analítico, el modelo que mejor describió o se ajustó al proceso de adsorción fue el Langmuir, utilizando la zeolita con ácido nítrico como

adsorbente, dando un valor de R^2 0.9976 y un MPSD de 0.0701. Asimismo, Abu et al. (2019), determinaron que el modelo de Langmuir, describió de mejor manera el proceso de adsorción para la remoción de DCF, con nanocristales y nanofibras de celulosa extraídos de cigarrillos desechados. El mismo resultado encontraron Al-Rimawi et al. (2022), para la adsorción de diclofenaco utilizando como adsorbente el grafito de lápiz sintetizado a partir de Fe.

Capítulo 7

7. Conclusiones

De los resultados obtenidos en este trabajo se concluye que la remoción de los fármacos, ciprofloxacina y diclofenaco mediante adsorción en vasos agitados sobre zeolitas, bentonitas cálcica y sódica es posible.

La adsorción de ciprofloxacina sobre los materiales arcillosos alcanzó un porcentaje de eliminación de 99.2 % y una capacidad de adsorción 88.45 mg/g. Mientras la mayor capacidad de remoción del diclofenaco se logró con la bentonita cálcica con ácido nítrico alcanzando una capacidad de remoción de 19.23 mg/g y porcentaje de eliminación de 98.12 %.

La caracterización de las arcillas mostró la presencia sobre su superficie de grupos funcionales como Al-OH, Si-OH, C-H y C-O-C. El análisis BET mostró una mesoporosidad de las arcillas naturales con superficies específicas entre 28.249 m²/g y 42.326 m²/g.

El tratamiento ácido, tal como se esperaba, aumentó la superficie de las arcillas mejorando así la capacidad de adsorción de las mismas, sobre todo del diclofenaco. El aumento en la superficie específica fue mayor en las arcillas tratadas con ácido nítrico que en las que fueron tratadas con ácido cítrico. De igual manera el tratamiento ácido de las arcillas modificó el pH de punto de carga cero de las mismas, pasando de ligeramente alcalinas (7,4 aproximadamente) a un pH de punto de carga cero ácido.

El estudio mostró la influencia de algunas variables en el proceso de adsorción y en las capacidades y porcentajes de eliminación. La cantidad de arcilla necesaria para la adsorción fue diferente en la mayoría de los casos, dependiendo sobre todo del fármaco que se desea adsorber. La cantidad necesaria es semejante a valores usados de carbones activos en la adsorción de fármacos. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción fue de aproximadamente 1 hora, aunque se muestra una adsorción rápida que se da mayoritariamente en los primeros 5 min, especialmente en la adsorción de la ciprofloxacina.

La variación del pH en el proceso de adsorción mostró que la CPX se adsorbe mejor a pH neutros, disminuyendo la adsorción a pH ácidos debido principalmente a la mayor solubilidad del fármaco a pH bajo y a las repulsiones electrostáticas; mientras que la adsorción del DCF fue favorecida a pH ácidos debido a la baja solubilidad de este fármaco a valores bajos de pH.

Los resultados mostraron que la adsorción de los fármacos sobre las arcillas se debe principalmente a interacciones con los grupos funcionales, las atracciones electrostáticas,

las solubilidad y afinidad del fármaco y especialmente al mayor o menor superficie específica del adsorbente.

A bajas concentraciones de la solución del fármaco la capacidad de adsorción es menor, pero su porcentaje de eliminación es alto, esto debido que, a medida que aumenta la concentración del compuesto farmacéutico en la solución los sitios activos de la superficie de adsorbente se saturan. Se puede concluir entonces que, la adsorción de CPX y DCF es favorable a concentraciones bajas.

En relación a los estudios cinéticos, el modelo de pseudo segundo orden fue el que describió de mejor manera la cinética de adsorción de los datos experimentales, para los fármacos CPX y DCF. Indicando una mayor adsorción en cortos períodos de tiempo. Teniendo la mejor capacidad de adsorción con el CPX la bentonita cálcica con un valor de 103.31 mg/g. Mientras que para el DCF fue la bentonita sódica con ácido nítrico de 107.97 mg/g. Concluyendo que, si hay una eliminación efectiva de estos fármacos y que esta es comparable con la obtenida por otros materiales preparados como nanomateriales.

La isoterma de Freundlich fue el modelo de equilibrio que mejor se ajustó al CPX con los datos experimentales tanto de la zeolita como de las bentonitas. Para la adsorción del CPX, el mejor adsorbente fue la bentonita cálcica natural con un porcentaje de eliminación de 87.39 % en relación a su peso óptimo de bentonita de 0.2 g/L.

En cambio, para el DCF la isoterma que mejor se ajustó a los datos experimentales fue la de Langmuir, donde la zeolita con ácido nítrico obtuvo un porcentaje de eliminación de 75.94 % con respecto a su peso óptimo de zeolita de 0.03 g/L.

Cabe mencionar que, en la adsorción de la CPX, las arcillas naturales presentaron excelentes resultados de remoción, por lo tanto, no fue necesario modificarlas teniendo en cuenta aspectos como el tiempo, eficiencia y costos. Además, se determinó que el tratamiento empleado con hidrólisis ácida fue eficaz en comparación con los tratamientos de piralización y calcinación que fueron probados y no mejoraron la capacidad de adsorción de las arcillas.

Gracias a este estudio se identificó el valor que tienen estas arcillas como adsorbentes de fármacos en agua contaminada, dando bases para futuras investigaciones y futuras soluciones ambientales para la remoción de contaminantes emergentes como los fármacos, mediante un método económico y amigable con el ambiente.

Capítulo 8

8. Recomendaciones

Realizar estudios con otros fármacos y contaminantes emergentes que sean considerados como una posible amenaza para el medio ambiente, como los que constan en la lista de observación de la Unión Europea, así como estudios en multicomponentes.

Emplear las arcillas naturales e hidrolizadas en la remoción de fármacos en efluentes hospitalarios y de la industria farmacéutica, ya que estos contienen altas concentraciones de fármacos como diclofenaco, ciprofloxacina y otros.

Utilizar otras arcillas para la remoción de estos fármacos y también probar nuevas modificaciones ácidas y básicas que permitan mejorar las atracciones electrostáticas y mejorar la capacidad de adsorción.

Desarrollar estudios con nuevas variables como: temperatura (termodinámica) y velocidad de agitación (energía necesaria).

Por último, utilizar otros modelos cinéticos y de equilibrio con el fin de verificar si existe un mejor ajuste entre las arcillas y los fármacos estudiados.

Capítulo 9

9. Referencias

- Abu-Danso, E., Bagheri, A., y Bhatnagar, A. (2019). Facile functionalization of cellulose from discarded cigarette butts for the removal of diclofenac from water. *Carbohydrate Polymers*, 219, 46–55. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2019.04.090>
- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., y Meyer, M. (2002). Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes. *Journal of Environmental Engineering*, 128(3), 253–260. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2002\)128:3\(253\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:3(253))
- AEP. (2020). *Ciprofloxacino* | Asociación Española de Pediatría. <https://www.aeped.es/comite-medicamentos/pediamecum/ciprofloxacino>
- Afolabi, I. C., Popoola, S. I., y Bello, O. S. (2020). Modeling pseudo-second-order kinetics of orange peel-paracetamol adsorption process using artificial neural network. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 203, 104053. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOLAB.2020.104053>
- Afzal, M. Z., Sun, X. F., Liu, J., Song, C., Wang, S. G., y Javed, A. (2018). Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/biochar hydrogel beads. *Science of The Total Environment*, 639, 560–569. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.05.129>
- Aguilar, H. R. (2019). *Utilización de la Moringa oleifera como coagulante para remoción de arsénico en el agua de los pozos del centro poblado Cruz de Mórrope*. 23. https://repositorio.ucv.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12692/39485/Aguilar_DHR.pdf?sequence=1&isAllowed=&
- Ahmed, M., Zhou, J., Ngo, H. H., y Guo, W. (2015). Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. *Science of The Total Environment*, 532, 112–126. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2015.05.130>
- Ahmed, S. F., Mofijur, M., Nuzhat, S., Chowdhury, A. T., Rafa, N., Uddin, M. A., Inayat, A., Mahlia, T. M. I., Ong, H. C., Chia, W. Y., y Show, P. L. (2021). Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125912. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.125912>
- AlTowyan, L., AlSagabi, S., AlAjyan, T., AlSulami, K., y Goumri-Said, S. (2022). The removal of manganese ions from industrial wastewater using local Saudi and commercial bentonite clays. *Groundwater for Sustainable Development*, 19, 100821. <https://doi.org/10.1016/J.GSD.2022.100821>
- Amaringo, F. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes - Dialnet. 2, 4, 27–36. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5344979>
- ANDREA H. (2020). https://www.fisica.unam.mx/andreah/tecnicas_equipos/ftir.html

- Antunes, M., Esteves, V. I., Guégan, R., Crespo, J. S., Fernandes, A. N., y Giovanela, M. (2012). Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chemical Engineering Journal*, 192, 114–121. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.03.062>
- Avcı, A., İnci, İ., y Baylan, N. (2020). Adsorption of ciprofloxacin hydrochloride on multiwall carbon nanotube. *Journal of Molecular Structure*, 1206, 127711. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2020.127711>
- Avcu, T., Üner, O., y Geçgel, Ü. (2021). Adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution onto sycamore ball activated carbon – isotherms, kinetics, and thermodynamic study. *Surfaces and Interfaces*, 24, 101097. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2021.101097>
- Baile, P., Vidal, L., y Canals, A. (2019). A modified zeolite/iron oxide composite as a sorbent for magnetic dispersive solid-phase extraction for the preconcentration of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in water and urine samples. *Journal of Chromatography A*, 1603, 33–43. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2019.06.039>
- Barbieri, D. M., Lou, B., Dyke, R. J., Chen, H., Zhao, P., Memon, S. A., y Hoff, I. (2022a). Calcium bentonite and sodium bentonite as stabilizers for roads unbound. *Cleaner Engineering and Technology*, 6, 100372. <https://doi.org/10.1016/J.CLET.2021.100372>
- Barbieri, D. M., Lou, B., Dyke, R. J., Chen, H., Zhao, P., Memon, S. A., y Hoff, I. (2022b). Dataset regarding calcium bentonite and sodium bentonite as stabilizers for roads unbound. *Data in Brief*, 41, 107898. <https://doi.org/10.1016/J.DIB.2022.107898>
- Barón, E., Gago-Ferrero, P., Gorga, M., Rudolph, I., Mendoza, G., Zapata, A. M., Díaz-Cruz, S., Barra, R., Ocampo-Duque, W., Páez, M., Darbra, R. M., Eljarrat, E., y Barceló, D. (2013). Occurrence of hydrophobic organic pollutants (BFRs and UV-filters) in sediments from South America. *Chemosphere*, 92(3), 309–316. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.03.032>
- Bastardo, E., y Bellorín, M. (2018). Síntesis y caracterización de zeolitas ZSM-5 preparadas a partir de una arcilla caolinita activada con ácido. 1, 15–20. <https://www.redalyc.org/journal/933/93357682007/html/>
- Bell, K. Y., Wells, M. J. M., Traexler, K. A., Pellegrin, M.-L., Morse, A., y Bandy, J. (2011). Emerging Pollutants. *Water Environment Research*, 83(10), 1906–1984. <https://doi.org/10.2175/106143011X13075599870298>
- Bhadra, B. N., Ahmed, I., Kim, S., y Jhung, S. H. (2017). Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon. *Chemical Engineering Journal*, 314, 50–58. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.12.127>
- Bilba, K., y Ouesanga, A. (1996). Fourier transform infrared spectroscopic study of the thermal degradation of sugar cane bagasse. *Elsevier*, 38, 61–73. [https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(96\)00952-7](https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/S0165-2370(96)00952-7)
- Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., y Ruiz-Núñez, L. F. (2005). Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. *Process Biochemistry*, 40(8), 2649–2654. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2004.11.007>
- Bouchenafa-Saïb, N., Issaadi, R., y Grange, P. (2004). Hydroconversion of n-heptane: a comparative

- study of catalytic properties of Pd/Sulfated Zr-pillared montmorillonite, Pd/Sulfated zirconia and Pd/ γ -alumina. *Applied Catalysis A: General*, 259(1), 9–15. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2003.09.021>
- Brand Romero, D. L. (2019). Efectos de los tensoactivos en el medio ambiente. *Gerencia Ambiental y Desarrollo Sostenible Empresarial*, 1–15. <https://repository.usc.edu.co/handle/20.500.12421/623>
- Briceño, M. A., y Casas, M. F. (2020). Evaluación de la remoción de amoxicilina mediante el uso de bentonita modificada por la técnica de delaminación. *Sustainability (Switzerland)*, 4(1), 1–9. <https://pesquisa.bvsalud.org/portal/resource/en/mdl-20203177951%0Ahttp://dx.doi.org/10.1038/s41562-020-0887-9%0Ahttp://dx.doi.org/10.1038/s41562-020-0884-z%0Ahttps://doi.org/10.1080/13669877.2020.1758193%0Ahttp://serisc.org/journals/index.php/IJAST/article>
- Brillas, E., Garcia-Segura, S., Skoumal, M., y Arias, C. (2010). Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*, 79(6), 605–612. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2010.03.004>
- Bueno, M. J. M., Gomez, M. J., Herrera, S., Hernando, M. D., Agüera, A., y Fernández-Alba, A. R. (2012). Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution*, 164, 267–273. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2012.01.038>
- Bullen, J. C., Saleesongsom, S., Gallagher, K., y Weiss, D. J. (2021). A Revised Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Adsorption, Sensitive to Changes in Adsorbate and Adsorbent Concentrations. *Langmuir*, 37(10), 3189–3201. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00142>
- Cabrera, F. (1975). *Estudio de la adsorción isoterma de aniones ortofosfato por óxidos metálicos existentes en la naturaleza*. 1, 54. [http://digital.csic.es/bitstream/10261/78057/1/Estudio de la adsorción.pdf](http://digital.csic.es/bitstream/10261/78057/1/Estudio%20de%20la%20adsorción.pdf)
- Çalışkan, E., y Göktürk, S. (2010). Adsorption characteristics of sulfamethoxazole and metronidazole on activated carbon. *Separation Science and Technology*, 45(2), 244–255. <https://doi.org/10.1080/01496390903409419>
- Carbonel Ramos, D. (2018). Adsorción de Cadmio, Cobre y Plomo en Bentonita, Caolín y Zeolita Naturales y Modificadas: Una Revisión de los Parámetros de Operación, Isotermas y Cinética. *Ingeniería*, 23(3), 252–273. <https://doi.org/10.14483/23448393.13418>
- Cardenas, C., Farrusseng, D., Daniel, C., y Aubry, R. (2022). Modeling of equilibrium water vapor adsorption isotherms on activated carbon, alumina and hopcalite. *Fluid Phase Equilibria*, 561, 113520. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2022.113520>
- Caro, R. (2014). *Estudio de aplicación de Biorreactores de Membrana (MBR) en la depuración de las aguas residuales Memoria presentada por el Licenciado en Ciencias*. [http://rodin.uca.es/xmlui/bitstream/handle/10498/16511/Proyecto fin de Máster GIA 2010.pdf?sequence=1](http://rodin.uca.es/xmlui/bitstream/handle/10498/16511/Proyecto%20fin%20de%20Máster%20GIA%202010.pdf?sequence=1)

- Carretero, M. I., y Pozo, M. (2009). Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications. *Applied Clay Science*, 46(1), 73–80. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2009.07.017>
- Carrión, C. (2016). *Utilización de diferentes niveles de bentonita para la clarificación de vino de uva*. <http://dspace.esPOCH.edu.ec/handle/123456789/6070>
- Castañeta, G., Gutiérrez, A. F., Nacaratte, F., y Manzano, , Carlos A. (2020). MICROPLASTICS: A CONTAMINANT THAT GROWS IN ALL ENVIRONMENTAL AREAS, ITS CHARACTERISTICS AND POSSIBLE RISKS TO PUBLIC HEALTH FROM EXPOSURE. *Revista Boliviana de Química*, 37(3). <https://doi.org/10.34098/2078-3949.37.3.4>
- Chen, H., Gao, B., y Li, H. (2015). Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 282, 201–207. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.03.063>
- Chen, J. P., Hausladen, M. C., y Yang, R. T. (1995). Delaminated Fe₂O₃-Pillared Clay: Its Preparation, Characterization, and Activities for Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃. *Journal of Catalysis*, 151(1), 135–146. <https://doi.org/10.1006/JCAT.1995.1016>
- Chen, M., Yan, Z., Luan, J., Sun, X., Liu, W., y Ke, X. (2023). π - π electron-donor-acceptor (EDA) interaction enhancing adsorption of tetracycline on 3D PPY/CMC aerogels. *Chemical Engineering Journal*, 454, 140300. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.140300>
- Cheng, Y., Shiota, K., Kusakabe, T., Oshita, K., y Takaoka, M. (2020). Characterizing the mechanisms of gas-phase elemental mercury adsorption with iodine-impregnated activated carbons using Brunauer-Emmett-Teller analysis, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray absorption near-edge structure analysis. *Chemical Engineering Journal*, 402, 126225. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.126225>
- Chun, J. H., Jeon, S. K., Kim, N. Y., y Chun, J. Y. (2005). The phase-shift method for determining Langmuir and Temkin adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H₂ evolution reaction at the poly-Pt/H₂SO₄ aqueous electrolyte interface. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(13–14), 1423–1436. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2004.12.005>
- Chung, H. K., Kim, W. H., Park, J., Cho, J., Jeong, T. Y., y Park, P. K. (2015). Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 241–246. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2015.02.021>
- Coles, C. A., y Yong, R. N. (2006). Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments. *Engineering Geology*, 85(1–2), 19–25. <https://doi.org/10.1016/J.ENGGEOL.2005.09.023>
- Contreras, A. (2016). *El Diclofenaco en especies salvajes: situación actual*. https://dehesa.unex.es/flexpaper/template.html?path=https://dehesa.unex.es/bitstream/10662/4430/1/TFGUEx_2016_Contreras_Carvajal.pdf#page=24
- Córdova, V., Garcell, L. R., y Rodríguez, I. (2018). Remoción del cromo de residuales alcalinos con zeolita natural, en una columna de adsorción de lecho fijo. *Tecnología Química*, 38(2), 210–

222. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852018000200001&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Cornejo, P. (2017). Depósitos minerales no metálicos del Ecuador. *Escuela Politécnica Nacional*, June, 37. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.24008.11523>
- Coronel, V. (2017). BIOSORCIÓN DE CIPROFLOXACINA CON BAGAZO DE CAÑA Y MAZORCA. [http://dspace.ucuenca.edu.ec/jspui/bitstream/123456789/28825/1/Trabajo de Titulación.pdf](http://dspace.ucuenca.edu.ec/jspui/bitstream/123456789/28825/1/Trabajo%20de%20Titulaci%C3%B3n.pdf)
- Corrales, C. (2013). *Estudio del encapsulamiento de metales en zeolita ZSM-5*. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/11971>
- Correia, A., Subero, N., Manganiello, L., y Marcano, L. (2017). Determination of the adsorption capacity of ibuprofen and diclofenac in agricultural venezuelan soils. *Revista Ingeniería Universidad de Carabobo*, 24(1), 63–72. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=70750544009%0ACómo>
- Cortés, R., Martínez, V., Solache, M., y García, I. (2010). Evaluation of Natural and Surfactant-Modified Zeolites in the Removal of Cadmium from Aqueous Solutions. *Https://Doi.Org/10.1081/SS-200026766*, 39(11), 2711–2730. <https://doi.org/10.1081/SS-200026766>
- Cortés, Raúl. (2017). Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. *Journal of Hazardous Materials*, 83(2), 342–352. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.104%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.024%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2016.12.006%0Ahttps://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.04.059%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.064%0Ahttp://b>
- Cosenza, A., Maida, C. M., Piscionieri, D., Fanara, S., Di Gaudio, F., y Viviani, G. (2018). Occurrence of illicit drugs in two wastewater treatment plants in the South of Italy. *Chemosphere*, 198, 377–385. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.01.158>
- Curi, A., Granda, W. J. V., Lima, H. M., y Sousa, W. T. (2006). Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. *Información Tecnológica*, 17(6), 111–118. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642006000600017>
- Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A., y Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38–45. <https://doi.org/10.9790/5736-0313845>
- De Los Santos, C., Fernández, J., Pérez, G., Hernández, M. Á., y Díaz, L. L. (2019). Adsorción de cobre (II) y cadmio (II) en suspensiones acuosas de CaCO₃ biogénico nanoestructurado. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 58(1), 2–13. <https://doi.org/10.1016/J.BSECV.2018.05.003>
- Del Carpio, L., y De Celis, L. (2019). *Tratamiento Físicoquímico y su Posible Reúso del Agua Residual Proveniente del Lavado De Fibras Proteicas para Cumplir con los VMA*. 266.
- Díaz, E., Alvarado, A., y Camacho, K. (2012). *Disponible en:*

- <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=40123894005>. 1–21.
<https://www.redalyc.org/pdf/401/40123894005.pdf>
- Díaz, F. J., y Toro, A. I. (2020). SARS-CoV-2/COVID-19: el virus, la enfermedad y la pandemia. *Medicina y Laboratorio*, 24(3), 183–205. <https://doi.org/10.36384/01232576.268>
- Díaz, M., y Méndez, A. (2015). Construcción y Validación Experimental de un Biorreactor Artesanal Tipo Tanque Agitado para Fermentaciones Sumergidas a Escala de Laboratorio. *Tecnología Química*, 35(3), 362–375. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852015000300010&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Donohue, M. D., y Aranovich, G. L. (1998). Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76–77, 137–152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X)
- Dubey, M., Rajpal, A., Vellanki, B. P., y Kazmi, A. A. (2022). Occurrence, removal, and mass balance of contaminants of emerging concern in biological nutrient removal-based sewage treatment plants: Role of redox conditions in biotransformation and sorption. *Science of The Total Environment*, 808, 152131. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.152131>
- Dzombak, D., y Morel, F. (1990). *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. A Wiley-Interscience publication. 393. <https://www.wiley.com/en-us/Surface+Complexation+Modeling%3A+Hydrous+Ferric+Oxide-p-9780471637318>
- Eggs, N., Salvarezza, S., Azario, R., Fernández, N., y García, M. del C. (2012). ADSORCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN LA CÁSCARA DE ARROZ MODIFICADA QUÍMICAMENTE. *Avances En Ciencias e Ingeniería*, 3(3), 141–151. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323627687014>
- Ela, W. P., Sedlak, D. L., Barlaz, M. A., Henry, H. F., Muir, D. C. G., Swackhamer, D. L., Weber, E. J., Arnold, R. G., Ferguson, P. L., Field, J. A., Furlong, E. T., Giesy, J. P., Halden, R. U., Henry, T., Hites, R. A., Hornbuckle, K. C., Howard, P. H., Luthy, R. G., Meyer, A. K., ... Wiesner, M. R. (2011). Toward identifying the next generation of superfund and hazardous waste site contaminants. *Environmental Health Perspectives*, 119(1), 6–10. <https://doi.org/10.1289/EHP.1002497>
- Ezzati, R. (2020). Derivation of Pseudo-First-Order, Pseudo-Second-Order and Modified Pseudo-First-Order rate equations from Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 392, 123705. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.123705>
- Fadário, M., Dias, M., Silva, C., y Alves, S. (2014). Environmental contamination by fluoroquinolones fluoroquinolones. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 50(1), 41–54. <https://doi.org/10.1590/S1984-82502011000100004>
- Farré, M. la, Pérez, S., Kantiani, L., y Barceló, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(11), 991–1007. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2008.09.010>
- Fazal, S., Zhang, B., Zhong, Z., Gao, L., Chen, X., Fazal, S., Zhang, B., Zhong, Z., Gao, L., y Chen, X. (2015). Industrial Wastewater Treatment by Using MBR (Membrane Bioreactor) Review Study. *Journal of Environmental Protection*, 6(6), 584–598. <https://doi.org/10.4236/JEP.2015.66053>
- Fernandes, D., Dimastrogiovanni, G., Blázquez, M., y Porte, C. (2013). Metabolism of the polycyclic

- musk galaxolide and its interference with endogenous and xenobiotic metabolizing enzymes in the European sea bass (*Dicentrarchus labrax*). *Environmental Pollution*, 174, 214–221. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2012.11.033>
- Fernández, A., Letón, P., Rosal, R., Dorado, M., Villar, S., y Sanz, J. (2006). Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. In *Proceedings of the Air & Waste Management Association's Annual Meeting & Exhibition*.
- Figuerola, D., Moreno, A., y Angelina, A. (2015). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 14(26), 105–120. <https://doi.org/10.22395/rium.v14n26a7>
- Flores, G., Martínez, A., Cruz, B., García, L., y López, C. (2016). Síntesis de silicatos de calcio por el método Pechini e intercambio iónico de alginato de sodio-cloruro de calcio. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 55(6), 239–245. <https://doi.org/10.1016/J.BSECV.2016.05.002>
- Foo, K. Y., y Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Franks, G. V., y Meagher, L. (2003). The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214(1–3), 99–110. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00366-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00366-7)
- Gad-Allah, T. A., Ali, M. E. M., y Badawy, M. I. (2011). Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 751–755. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.11.066>
- Galeano, L. A., Molina, R., y Moreno, S. (2007). SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS PILARIZADAS CON ALUMINIO: EFECTO DE LA CARGA INTERLAMINAR SOBRE LA MODIFICACIÓN POR INTERCALACIÓN-PILARIZACIÓN Por QUÍMICA. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, 31(121), 521–528. <https://www.researchgate.net/publication/229060148>
- Goggin, P., Ho, E. M. L., Gnaegi, H., Searle, S., Oreffo, R. O. C., y Schneider, P. (2020). Development of protocols for the first serial block-face scanning electron microscopy (SBF SEM) studies of bone tissue. *Bone*, 131, 115107. <https://doi.org/10.1016/J.BONE.2019.115107>
- Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V. K., Tushara Chaminda, G. G., An, A. K., y Kumar, M. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development*, 6, 169–180. <https://doi.org/10.1016/J.GSD.2017.12.009>
- Gondi, R., Kavitha, S., Yukesh Kannah, R., Parthiba Karthikeyan, O., Kumar, G., Kumar Tyagi, V., y Rajesh Banu, J. (2022). Algal-based system for removal of emerging pollutants from wastewater: A review. *Bioresource Technology*, 344, 126245. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.126245>
- González-Fernández, L. A., Medellín-Castillo, N. A., Ocampo-Pérez, R., Hernández-Mendoza, H., Berber-Mendoza, M. S., y Aldama-Aguilera, C. (2021). Equilibrium and kinetic modelling of triclosan adsorption on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106382. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.106382>

- Green, R. E., Taggart, M. A., Senacha, K. R., Raghavan, B., Pain, D. J., Jhala, Y., y Cuthbert, R. (2007). Rate of Decline of the Oriental White-Backed Vulture Population in India Estimated from a Survey of Diclofenac Residues in Carcasses of Ungulates. *PLOS ONE*, 2(8), 686. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0000686>
- Gubitosa, J., Rizzi, V., Cignolo, D., Fini, P., Fanelli, F., y Cosma, P. (2022). From agricultural wastes to a resource: Kiwi Peels, as long-lasting, recyclable adsorbent, to remove emerging pollutants from water. The case of Ciprofloxacin removal. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 29, 100749. <https://doi.org/10.1016/J.SCP.2022.100749>
- Guerrero, M. A. (2016). Adsorción y fotodegradación del complejo de Gadolinio DOTA. *Exploraciones, Intercambios y Relaciones Entre El Diseño y La Tecnología*, 57–79. <https://doi.org/10.16/CSS/JQUERY.DATATABLES.MIN.CSS>
- Guggenheim, S., Martin, R. T., Alietti, A., Drits, V. A., Formoso, M. L. L., Galán, E., Köster, H. M., Morgan, D. J., Paquet, H., Watanabe, T., Bain, D. C., Ferrell, R. E., Bish, D. L., Fanning, D. S., Guggenheim, S., Kodama, H., y Wicks, F. J. (1995). Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, 43(2), 255–256. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430213>
- Gülenay, G., Mejías, C., Martín, J., Santos, J. L., Aparicio, I., y Alonso, E. (2022). Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: A comprehensive review. *Journal of Environmental Management*, 317, 115397. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.115397>
- Han, Z., Xu, Y., Tian, H., Liang, J., y Sun, D. (2021). Enhanced ammonia adsorption and separation by a molecularly imprinted polymer after acid hydrolysis of its ester crosslinker. *Journal of Hazardous Materials*, 412, 125145. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.125145>
- Hao, B., Wang, F., Huang, H., Wu, Y., Jia, S., Liao, Y., y Mao, H. (2021). Tannin foam immobilized with ferric ions for efficient removal of ciprofloxacin at low concentrations. *Journal of Hazardous Materials*, 414, 125567. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.125567>
- Hernawan, Wahono, S. K., Maryana, R., y Pratiwi, D. (2015). Modification of Gunungkidul Natural Zeolite as Bioethanol Dehydrating Agents. *Energy Procedia*, 65, 116–120. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2015.01.042>
- Higgins, S. T., DeSarno, M., Davis, D. R., Nighbor, T., Streck, J. M., Adise, S., Harfmann, R., Nesheim-Case, R., Markesich, C., Reed, D., Tyndale, R. F., Gaalema, D. E., Heil, S. H., Sigmon, S. C., Tidey, J. W., Villanti, A. C., Lee, D., Hughes, J. R., y Bunn, J. Y. (2020). Relating individual differences in nicotine dependence severity to underpinning motivational and pharmacological processes among smokers from vulnerable populations. *Preventive Medicine*, 140, 106189. <https://doi.org/10.1016/J.YPMED.2020.106189>
- Hseu, Z. Y., His, H. C., Syu, J. S., y Wang, L. C. (2013). Development of Porous Template Carbons from Montmorillonite Clays and Evaluation of Their Toluene Adsorption Behaviors. *Aerosol and Air Quality Research*, 13(6), 1779–1789. <https://doi.org/10.4209/AAQR.2012.11.0301>
- Hu, B., Cheng, Y., Wang, L., Zhang, K., He, X., y Yi, M. (2021). Experimental study on influence of adsorption equilibrium time on methane adsorption isotherm and Langmuir parameter.

- Advanced Powder Technology*, 32(11), 4110–4119.
<https://doi.org/10.1016/J.APT.2021.09.015>
- Huang, X., y Netravali, A. N. (2006). Characterization of nano-clay reinforced phytagel-modified soy protein concentrate resin. *Biomacromolecules*, 7(10), 2783–2789.
<https://doi.org/10.1021/BM060604G/ASSET/IMAGES/MEDIUM/BM060604GN00001.GIF>
- Húmpola, P. D. (2015). Estudio de la adsorción de compuestos biorrefractarios en solución acuosa. *Fabibib*, 18, 248–251. <https://doi.org/10.14409/fabibib.v18i0.4866>
- Hung, H. W., y Lin, T. F. (2007). Prediction of the adsorption capacity for volatile organic compounds onto activated carbons by the Dubinin-Radushkevich-Langmuir model. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 57(4), 497–506. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.57.4.497>
- Ihaddaden, S., Aberkane, D., Boukerroui, A., y Robert, D. (2022). Removal of methylene blue (basic dye) by coagulation-flocculation with biomaterials (bentonite and *Opuntia ficus indica*). *Journal of Water Process Engineering*, 49, 102952.
<https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.102952>
- Ito, S., Tachibana, S., Takeyama, T., y Iizuka, A. (2022). Constitutive model for swelling properties of unsaturated bentonite buffer materials during saturation. *Soils and Foundations*, 62(4), 101161. <https://doi.org/10.1016/J.SANDF.2022.101161>
- Ivar Do Sul, J. A., y Costa, M. F. (2014). The present and future of microplastic pollution in the marine environment. *Environmental Pollution*, 185, 352–364.
<https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2013.10.036>
- Jaroniec, M., y Deryło, A. (1981). Application of Dubinin—Radushkevich—type equation for describing bisolute adsorption from dilute aqueous solutions on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 84(1), 191–195. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90274-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90274-5)
- Jauris, I. M., Matos, C. F., Saucier, C., Lima, E. C., Zarbin, A. J. G., Fagan, S. B., Machado, F. M., y Zanella, I. (2016). Adsorption of sodium diclofenac on graphene: a combined experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(3), 1526–1536.
<https://doi.org/10.1039/C5CP05940B>
- K'oreje, K. O., Kandie, F. J., Vergeynst, L., Abira, M. A., Van Langenhove, H., Okoth, M., y Demeestere, K. (2018). Occurrence, fate and removal of pharmaceuticals, personal care products and pesticides in wastewater stabilization ponds and receiving rivers in the Nzoia Basin, Kenya. *The Science of the Total Environment*, 637–638, 336–348.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.04.331>
- Kassab, N. M., Singh, A. K., Kedor-Hackmam, E. R. M., y Rocha, M. I. (2005). Quantitative determination of ciprofloxacin and norfloxacin in pharmaceutical preparations by high performance liquid chromatography. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 41(4), 507–513. <https://doi.org/10.1590/S1516-93322005000400014>
- Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Nazli, Z. i. H., Bhatti, H. N., y Nouren, S. (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 395–407.
<https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2018.02.034>

- Khokhar, T. S., Memon, F. N., Memon, A. A., Durmaz, F., Memon, S., Panhwar, Q. K., y Muneer, S. (2018). Removal of ciprofloxacin from aqueous solution using wheat bran as adsorbent. *Https://Doi.Org/10.1080/01496395.2018.1536150*, 54(8), 1278–1288. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1536150>
- Kooijman, G., de Kreuk, M. K., Houtman, C., y van Lier, J. B. (2020). Perspectives of coagulation/flocculation for the removal of pharmaceuticals from domestic wastewater: A critical view at experimental procedures. *Journal of Water Process Engineering*, 34, 101161. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2020.101161>
- Langmuir. (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Mica. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 467–475. <https://doi.org/10.1021/ja01269a066>
- Lazo, J. C., Navarro, A. E., Sun-Kou, M. R., y Llanos, B. P. (2008). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 74(1), 3–19. http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2008000100002&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Li, H., Wu, W., Hao, X., Wang, S., You, M., Han, X., Zhao, Q., y Xing, B. (2018). Removal of ciprofloxacin from aqueous solutions by ionic surfactant-modified carbon nanotubes. *Environmental Pollution*, 243, 206–217. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2018.08.059>
- Li, M., Zhang, C., Fang, H., Du, M., Su, Z., y Wang, F. (2021). Effects of water content on shear properties of bentonite–polymer composite structure. *Engineering Geology*, 287, 106098. <https://doi.org/10.1016/J.ENGGEOL.2021.106098>
- Li, Y., Ma, H., Wen, L., Yuan, J., Zhang, Y., Li, Y., Zhou, H., y Chen, J. (2022). Influence of pore size distribution on concrete cracking with different AEA content and curing age using acoustic emission and low-field NMR. *Journal of Building Engineering*, 58, 105059. <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2022.105059>
- Li, Z., Zhang, J., Mo, X., Xu, X., Zhang, Y., Wang, D., Tong, Z., y Tang, X. (2022). Adsorption behaviors of near-critical carbon dioxide on organic-rich shales: Modeling, multifractality, and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 428, 132526. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.132526>
- Lierz, M. (2003). Avian renal disease: pathogenesis, diagnosis, and therapy. *The Veterinary Clinics of North America. Exotic Animal Practice*, 6(1), 29–55. [https://doi.org/10.1016/S1094-9194\(02\)00029-4](https://doi.org/10.1016/S1094-9194(02)00029-4)
- Liu, C., Gu, J., Zhou, S., Qian, B., Etschmann, B., Liu, J. Z., Yu, D., y Zhang, L. (2022). Silica-assisted pyro-hydrolysis of CaCl₂ waste for the recovery of hydrochloric acid (HCl): Reaction pathways with the evolution of Ca(OH)Cl intermediate by experimental investigation and DFT modelling. *Journal of Hazardous Materials*, 439, 129620. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2022.129620>
- Liu, H., Yuan, P., Qin, Z., Liu, D., Tan, D., Zhu, J., y He, H. (2013). Thermal degradation of organic matter in the interlayer clay–organic complex: A TG-FTIR study on a montmorillonite/12-aminolauric acid system. *Applied Clay Science*, 80–81, 398–406. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2013.07.005>
- Lu, D., Xu, S., Qiu, W., Sun, Y., Liu, X., Yang, J., y Ma, J. (2020). Adsorption and desorption behaviors

- of antibiotic ciprofloxacin on functionalized spherical MCM-41 for water treatment. *Journal of Cleaner Production*, 264, 121644. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.121644>
- MA, A., AM, Y., y MM, A.-A. (2013). Adsorption of Acid Dyes onto Bentonite and Surfactant-modified Bentonite. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques* 2013 4:4, 4(4), 1–7. <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000174>
- Magesh, N., Renita, A. A., Siva, R., Harirajan, N., y Santhosh, A. (2022). Adsorption behavior of fluoroquinolone(ciprofloxacin) using zinc oxide impregnated activated carbon prepared from jack fruit peel: Kinetics and isotherm studies. *Chemosphere*, 290, 133227. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.133227>
- Malayil, S., Surendran, A. N., Kate, K., y Satyavolu, J. (2022). Impact of acid hydrolysis on composition, morphology and xylose recovery from almond biomass (skin and shell). *Bioresource Technology Reports*, 19, 101150. <https://doi.org/10.1016/J.BITEB.2022.101150>
- Maldaner, L., y Jardim, I. C. S. F. (2012). Determination of some organic contaminants in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Talanta*, 100, 38–44. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2012.08.006>
- Marakatti, V. S., y Halgeri, A. B. (2015). Metal ion-exchanged zeolites as highly active solid acid catalysts for the green synthesis of glycerol carbonate from glycerol. *RSC Advances*, 5(19), 14286–14293. <https://doi.org/10.1039/C4RA16052E>
- Marson, E. O., Paniagua, C. E. S., Gomes Júnior, O., Gonçalves, B. R., Silva, V. M., Ricardo, I. A., Maria, M. C., Amorim, C. C., y Trovó, A. G. (2022). A review toward contaminants of emerging concern in Brazil: Occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices. *Science of The Total Environment*, 836, 155605. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.155605>
- Masukume, M., Eskandarpour, A., Onyango, M. S., Ochieng, A., y Otieno, F. (2011). Treating high nitrate groundwater using surfactant modified zeolite in fixed bed column. *Separation Science and Technology*, 46(7), 1131–1137. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.551246>
- Maziarka, P., Wurzer, C., Arauzo, P. J., Dieguez-Alonso, A., Mašek, O., y Ronsse, F. (2021). Do you BET on routine? The reliability of N₂ physisorption for the quantitative assessment of biochar's surface area. *Chemical Engineering Journal*, 418, 129234. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.129234>
- Meneau-hernández, R. (2021). *Adsorción de ciprofloxacina en materiales zeolíticos Ciprofloxacina*. 33(1), 167–190. https://www.mendeley.com/catalogue/a5a5c631-84c2-3c11-ae1f-2a70b0c4e572/?utm_source=desktop&utm_medium=1.19.8&utm_campaign=open_catalog&userDocumentId=%7B45ae728f-c97a-47f0-9e6a-a0b7fcf8ade3%7D
- Meneau-Hernández, R. I., Millán-Arrieta, J. A., Borrego-Morales, K., Alba, M. D., y Farías-Piñeira, T. (2021). *Adsorción de ciprofloxacina en materiales zeolíticos*. <https://digital.csic.es/handle/10261/236844>
- Meneguín, J. G., Moisés, M. P., Karchiyappan, T., Faria, S. H. B., Gimenes, M. L., de Barros, M. A. S. D., y Venkatachalam, S. (2017). Preparation and characterization of calcium treated bentonite clay and its application for the removal of lead and cadmium ions: Adsorption and

- thermodynamic modeling. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 244–252. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2017.07.005>
- Mesquita, M. E., y Vieira, J. M. (2002). Preliminary study of pH effect in the application of Langmuir and Freundlich isotherms to Cu–Zn competitive adsorption. *Geoderma*, 106(3–4), 219–234. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(01\)00125-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00125-2)
- Mijangos, L., Ziarrusta, H., Ros, O., Kortazar, L., Fernández, L. A., Olivares, M., Zuloaga, O., Prieto, A., y Etxebarria, N. (2018). Occurrence of emerging pollutants in estuaries of the Basque Country: Analysis of sources and distribution, and assessment of the environmental risk. *Water Research*, 147, 152–163. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.09.033>
- Mirzaee, E., y Sartaj, M. (2022). Activated carbon-based magnetic composite as an adsorbent for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous phase: Characterization, adsorption kinetics and isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 6, 100083. <https://doi.org/10.1016/J.HAZADV.2022.100083>
- Mkaddem, H., Rosales, E., Pazos, M., Ben Amor, H., Sanromán, M. A., y Mejjide, J. (2022). Anti-inflammatory drug diclofenac removal by a synthesized MgAl layered double hydroxide. *Journal of Molecular Liquids*, 359, 119207. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2022.119207>
- Montes-Grajales, D., Fennix-Agudelo, M., y Miranda-Castro, W. (2017). Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. *Science of The Total Environment*, 595, 601–614. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.03.286>
- Montes de Campo, N. (2016). *Eliminación de contaminantes (antibióticos) en sistemas de tratamiento de aguas residuales*. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=66772&info=resumen&idioma=SPA>
- Moreno, S., Sun Kou, R., y Poncelet, G. (1996). Hydroconversion of Heptane over Pt/Al-Pillared Montmorillonites and Saponites. A Comparative Study. *Journal of Catalysis*, 162(2), 198–208. <https://doi.org/10.1006/JCAT.1996.0277>
- Muedi, K. L., Brink, H. G., Masindi, V., y Maree, J. P. (2021). Effective removal of arsenate from wastewater using aluminium enriched ferric oxide-hydroxide recovered from authentic acid mine drainage. *Journal of Hazardous Materials*, 414, 125491. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.125491>
- Murugesan, S., y Scheibel, T. (2020). Copolymer/Clay Nanocomposites for Biomedical Applications. *Advanced Functional Materials*, 30(17). <https://doi.org/10.1002/ADFM.201908101>
- N.Al-Rimawi, L., Al-Jabari, M. H., Sulaiman, S. M., Nazal, M. K., y Idrees, A. S. (2022). Pencil graphite synergistic improvement of zero-valent iron composite for the removal of diclofenac sodium in aqueous solutions: Kinetics and comparative study. *Advanced Powder Technology*, 33(6), 103610. <https://doi.org/10.1016/J.APT.2022.103610>
- Narváez, J. F., Palacio, J. A., y Molina, F. J. (2012). *Persistencia de plaguicidas en el ambiente y su ecotoxicidad: Una revisión de los procesos de degradación natural*. 15(3), 27–38. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=169424893002>
- Nguyen, T.-K.-T., Nguyen, T.-B., Chen, W.-H., Chen, C.-W., Kumar Patel, A., Bui, X.-T., Chen, L.,

- Singhania, R. R., y Dong, C.-D. (2023). Phosphoric acid-activated biochar derived from sunflower seed husk: Selective antibiotic adsorption behavior and mechanism. *Bioresource Technology*, 371, 128593. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2023.128593>
- Ninwiwek, N., Hongswat, P., Punyapalakul, P., y Prarat, P. (2019). Removal of the antibiotic sulfamethoxazole from environmental water by mesoporous silica-magnetic graphene oxide nanocomposite technology: Adsorption characteristics, coadsorption and uptake mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 580, 123716. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2019.123716>
- Novikau, R., y Lujanienė, G. (2022). Adsorption behaviour of pollutants: Heavy metals, radionuclides, organic pollutants, on clays and their minerals (raw, modified and treated): A review. *Journal of Environmental Management*, 309, 114685. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.114685>
- Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., Shivaprasad, H. L., Ahmed, S., Chaudhry, M. J. I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A., y Khan, A. A. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature* 2004 427:6975, 427(6975), 630–633. <https://doi.org/10.1038/nature02317>
- Obradović, M., Daković, A., Smiljanić, D., Ožegović, M., Marković, M., Rottinghaus, G. E., y Krstić, J. (2022). Ibuprofen and diclofenac sodium adsorption onto functionalized minerals: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 335, 111795. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2022.111795>
- OMS. (2021, September 22). *Calidad del aire ambiente (exterior) y salud*. [https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)
- Opriş, O., Lung, I., Soran, M. L., Ciorîţă, A., y Copolovici, L. (2020). Investigating the effects of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) on the composition and ultrastructure of green leafy vegetables with important nutritional values. *Plant Physiology and Biochemistry*, 151, 342–351. <https://doi.org/10.1016/J.PLAPHY.2020.03.046>
- Ortega-Peña, M., y González-Cuevas, R. (2021). Fármacos de uso frecuente en dermatología como terapia para COVID-19. *Actas Dermo-Sifiliográficas*, 112(2), 118–126. <https://doi.org/10.1016/J.AD.2020.09.004>
- Ortiz-Ramos, U., Leyva-Ramos, R., Mendoza-Mendoza, E., y Aragón-Piña, A. (2022). Removal of tetracycline from aqueous solutions by adsorption on raw Ca-bentonite. Effect of operating conditions and adsorption mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 432, 134428. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.134428>
- Pal, A., He, Y., Jekel, M., Reinhard, M., y Hoong Gin, K. Y. (2014). Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environment International*, 71, 46–62. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2014.05.025>
- Pal, R., Megharaj, M., Kirkbride, K. P., y Naidu, R. (2013). Illicit drugs and the environment — A review. *Science of The Total Environment*, 463–464, 1079–1092. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2012.05.086>

- Patiño, Y., Díaz, E., y Ordóñez, S. (2014). Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323631115001>.
- PEDIAMECUM. (2021, April 1). *Azitromicina* | Asociación Española de Pediatría. 2021. <https://www.aeped.es/comite-medicamentos/pediamecum/azitromicina>
- Peña, C., Ulloa-Sánchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J., y Rodríguez-Pinzón, M. (2019). Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of Environmental Management*, 237, 408–423. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.02.100>
- Peñafiel, María E., Matesanz, J. M., Vanegas, E., Bermejo, D., Mosteo, R., y Ormad, M. P. (2021). Comparative adsorption of ciprofloxacin on sugarcane bagasse from Ecuador and on commercial powdered activated carbon. *Science of the Total Environment*, 750. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141498>
- Peñafiel, María Eulalia, Vanegas, E., Bermejo, D., Matesanz, J. M., y Ormad, M. P. (2019). Organic residues as adsorbent for the removal of ciprofloxacin from aqueous solution. *Hyperfine Interactions* 2019 240:1, 240(1), 1–13. <https://doi.org/10.1007/S10751-019-1612-9>
- Peng, C., Tan, H., Guo, Y., Wu, Y., y Chen, D. (2017). Emerging and legacy flame retardants in indoor dust from East China. *Chemosphere*, 186, 635–643. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.08.038>
- Peng, X., Hu, F., Huang, J., Wang, Y., Dai, H., y Liu, Z. (2016). Preparation of a graphitic ordered mesoporous carbon and its application in sorption of ciprofloxacin: Kinetics, isotherm, adsorption mechanisms studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 228, 196–206. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2016.03.047>
- Peng, X., Hu, F., Lam, F. L. Y., Wang, Y., Liu, Z., y Dai, H. (2015). Adsorption behavior and mechanisms of ciprofloxacin from aqueous solution by ordered mesoporous carbon and bamboo-based carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 460, 349–360. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2015.08.050>
- Peruchi, L. M., Fostier, A. H., y Rath, S. (2015). Sorption of norfloxacin in soils: Analytical method, kinetics and Freundlich isotherms. *Chemosphere*, 119, 310–317. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2014.06.008>
- Petit, T., y Puskar, L. (2018). FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation. *Diamond and Related Materials*, 89, 52–66. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2018.08.005>
- Postigo, C., y Barceló, D. (2015). Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater: Occurrence, fate and mitigation. *Science of The Total Environment*, 503–504, 32–47. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2014.06.019>
- Poveda, R. (2021). TRATAMIENTO FISICO QUIMICO Y SU POSIBLE REUSO DEL AGUA RESIDUAL PROVENIENTE DEL LAVADO DE FIBRAS PROTEICAS PARA CUMPLIR CON LOS VMA. *Repositorio Institucional de La Universidad Técnica de Ambato*, 593(03), 119.
- Prados, G. (2010). *Tratamiento de Aguas para la Eliminación de Antibióticos -Nitroimidazoles- mediante Adsorción sobre Carbón Activado y Tecnologías Avanzadas de Oxidación*.

<https://hera.ugr.es/tesisugr/18605138.pdf>

- Prakash, K., y Sridharan, A. (2021). Discussion on review and critical examination of fine-grained soil classification systems based on plasticity {Authored by Moreno-Maroto, J.M., Alonso-Azcárate, J. and O'Kelly, B.C., *Applied Clay Science*, vol. 200, No. 1, pp. 1 – 13}. *Applied Clay Science*, 206, 106008. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2021.106008>
- Prakash, V., Pain, D. J., Cunningham, A. A., Donald, P. F., Prakash, N., Verma, A., Gargi, R., Sivakumar, S., y Rahmani, A. R. (2003). Catastrophic collapse of Indian white-backed Gyps bengalensis and long-billed Gyps indicus vulture populations. *Biological Conservation*, 109(3), 381–390. [https://doi.org/10.1016/S0006-3207\(02\)00164-7](https://doi.org/10.1016/S0006-3207(02)00164-7)
- Preciado, J. (1989). *Estudio de una reacción de pseudo-primer orden en un reactor tubular de flujo de pistón, con mezclador dosificador* [Universidad Nacional Autónoma de México]. https://ru.dgb.unam.mx/handle/DGB_UNAM/TES01000129260
- Priyadarshini, M., Das, I., Ghangrekar, M. M., y Blaney, L. (2022). Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. *Journal of Environmental Management*, 316, 115295. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.115295>
- Protsenko, V. S., y Danilov, F. I. (2022). Kinetic model of composite coatings electrodeposition assuming irreversible adsorption of dispersed particles on a growing metal substrate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 918, 116463. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2022.116463>
- Ramírez, M. (2012). *Determinación de isothermas de sorción en harina de maíz a tre temperaturas y su ajuste a modelos matemáticos*.
- Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., y Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100032. <https://doi.org/10.1016/J.CLET.2020.100032>
- Ribeiro, H., Ramos, S., Homem, V., y Santos, L. (2017). Can coastline plant species be used as biosamplers of emerging contaminants? - UV-filters and synthetic musks as case studies. *Chemosphere*, 184, 1134–1140. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.06.084>
- Rigueto, C. V. T., Rosseto, M., Nazari, M. T., Ostwald, B. E. P., Alessandretti, I., Manera, C., Piccin, J. S., y Dettmer, A. (2021). Adsorption of diclofenac sodium by composite beads prepared from tannery wastes-derived gelatin and carbon nanotubes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 105030. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105030>
- Rivas, A., Granada, A., Jiménez, M., Olea, F., y Olea, N. (2005). Exposición humana a disruptores endocrinos | Ecosistemas. *Ecosistemas*, 13(3). <http://www.revistaecosistemas.net/index.php/ecosistemas/article/view/202>
- Robati, D. (2013). Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3(1). <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-55>
- Roca, M., Yanquin, k, Maggio, A., Sapag, K., y Baschini, M. (2018). ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES DE ARCILLAS PILAREADAS DE HIERRO EN SU CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE

CIPROFLOXACINA - PDF Free Download. *Docplayer*. <https://docplayer.es/98605964-Estudio-de-la-influencia-de-las-propiedades-de-arcillas-pilareadas-de-hierro-en-su-capacidad-de-remocion-de-ciprofloxacina.html>

- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., y Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361–380. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.04.106>
- Rodríguez, C. (2011). *Estudio comparativo entre los métodos de hidrólisis ácida y enzimática de banano (Musa cavendish) para la obtención de jarabe de glucosa*.
- Rosset, M., Sfreddo, L. W., Hidalgo, G. E. N., Perez-Lopez, O. W., y Féris, L. A. (2019). Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of diclofenac in wastewater. *Applied Clay Science*, 175, 150–158. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2019.04.014>
- Rytwo, G., Lavi, R., Rytwo, Y., Monchase, H., Dultz, S., y König, T. N. (2013). Clarification of olive mill and winery wastewater by means of clay–polymer nanocomposites. *Science of The Total Environment*, 442, 134–142. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2012.10.031>
- Saberi, M., y Rouhi, P. (2021). Extension of the Brunauer-Emmett-Teller (BET) model for sorption of gas mixtures on the solid substances. *Fluid Phase Equilibria*, 534, 112968. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2021.112968>
- Saha, T., Quiñones-Mateu, M. E., y Das, S. C. (2022). Inhaled Therapy for COVID-19: Considerations of Drugs, Formulations and Devices. *International Journal of Pharmaceutics*, 122042. <https://doi.org/10.1016/J.IJPHARM.2022.122042>
- Saidulu, D., Gupta, B., Gupta, A. K., y Ghosal, P. S. (2021). A review on occurrences, eco-toxic effects, and remediation of emerging contaminants from wastewater: Special emphasis on biological treatment based hybrid systems. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105282. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105282>
- Salgado, N. (2011). “SELECTIVIDAD DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE ROCA ZEOLÍTICA MODIFICADA CON BROMURO DE HEXADECILTRIMETILAMONIO FRENTE A CROMATOS Y DICROMATOS.”
- Sanchez, N. (2016). *Biosorción en tanque agitado de cd (II) y pb (II) con cáscara de cacao*.
- Sandoval, M. (2006). Aproximación teórica a la biosorción de metales pesados por medio de microorganismos. *CES Medicina Veterinaria y Zootecnica*, 1, 77–99. https://www.redalyc.org/pdf/3214/Resumenes/Resumen_321428096010_1.pdf
- Santos, S., y Boaventura, R. (2008). Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. *Applied Clay Science*, 42(1–2), 137–145. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2008.01.002>
- Sauvé, S., y Desrosiers, M. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 1–7. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15/FIGURES/2>
- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., y Negele, R. D. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, 68(2), 141–150. <https://doi.org/10.1016/J.AQUATOX.2004.03.014>

- Selatnia, A., Boukazoula, A., Kechid, N., Bakhti, M. Z., Chergui, A., y Kerchich, Y. (2004). Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. *Biochemical Engineering Journal*, 19(2), 127–135. <https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2003.12.007>
- Shi, R., Liu, T., Lu, J., Liang, X., Ivanets, A., Yao, J., y Su, X. (2022). Fe/C materials prepared by one-step calcination of acidified municipal sludge and their excellent adsorption of Cr(VI). *Chemosphere*, 304, 135303. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.135303>
- Silva, P., María, R., Lamela, C., Carmenaty, C., Adrián, D., y Naranjo, T. (2014). Adsorción de Cr(VI) por Cocos nucífera L. en aguas residuales de Fibrocemento en Santiago de Cuba. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 16(1), 9–18. <https://doi.org/10.15446/REV.COLOMB.BIOTE.V16N1.44183>
- Sinaluisa, M. (2013). “Estudio de factibilidad para la creación de una planta de producción de Cal Viva e Hidratada en la Parroquia San Juan.” *Escuela Superior Politécnica de Chimborazo*, 22–135. <http://dspace.esPOCH.edu.ec/bitstream/123456789/2456/1/85T00238.pdf>
- Song, C., Zhang, C., Fan, L., Qiu, L., Wu, W., Meng, S., Hu, G., Kamira, B., y Chen, J. (2016). Occurrence of antibiotics and their impacts to primary productivity in fishponds around Tai Lake, China. *Chemosphere*, 161, 127–135. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.07.009>
- Song, J. Y., Bhadra, B. N., y Jhung, S. H. (2017). Contribution of H-bond in adsorptive removal of pharmaceutical and personal care products from water using oxidized activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 221–228. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2017.02.024>
- Spindola, C. L., Bassin, J. P., y Peixoto, R. S. (2018). Water contamination by endocrine disruptors: Impacts, microbiological aspects and trends for environmental protection. *Environmental Pollution*, 235, 546–559. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2017.12.098>
- Starling, M. C. V. M., Amorim, C. C., y Leão, M. M. D. (2019). Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, 372, 17–36. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2018.04.043>
- Sugiura, M., Horii, M., Hayashi, H., Suzuki, T., Kamigaito, O., Nogawa, S., y Oishi, S. (1990). Deodorizing paper using B-sepiolite. *Proceedings of the 9th Int. Clay Conf., Strasbourg, 1989, V.C. Farmer, .Y. Tardy (Eds), Sci. Géol., Mém., 89, p. 91-100., V, 91–100.*
- Sun-Kou, M. R. (1999). Modificación de arcillas naturales para su posterior uso como adsorbentes. *Revista de Química*, 13(1), 7–21. <https://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/view/4699>
- Sun, K., Shi, Y., Wang, X., y Li, Z. (2017). Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactant. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 584–592. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2016.08.026>
- Swan, G. E., Cuthbert, R., Quevedo, M., Green, R. E., Pain, D. J., Bartels, P., Cunningham, A. A., Duncan, N., Meharg, A. A., Oaks, J. L., Parry-Jones, J., Shultz, S., Taggart, M. A., Verdoorn, G., y Wolter, K. (2006). Toxicity of diclofenac to Gyps vultures. *Biology Letters*, 2(2), 279–282. <https://doi.org/10.1098/RSBL.2005.0425>

- Tahir, S. S., y Rauf, N. (2006). Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*, 63(11), 1842–1848. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2005.10.033>
- Tejada, C., Quiñonez, E., y Peña, M. (2014). Contaminantes Emergentes en Aguas: Metabolitos de Fármacos. Una Revisión. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 10(1), 80. <https://doi.org/10.18359/RFCB.341>
- Torre, E., Cando, M., y Guevara, A. (2010). Desarrollo y caracterización de caolines modificados para aplicaciones industriales. *Revista Politécnica*, 29(1). https://revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/278
- Trujillo, D., Duque, L., Arcila, J., Rincon, A., Pacheco, S., y Herrera, O. (2014). Remoción de turbiedad en agua de una fuente natural mediante coagulación/floculación usando almidón de plátano. *Revista ION*, 27(1), 17–34. <https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistaion/article/view/4140>
- Tsotetsi, D., Dhlamini, M., y Mbule, P. (2022). Sol-gel derived mesoporous TiO₂: Effects of non-ionic co-polymers on the pore size, morphology, specific surface area and optical properties analysis. *Results in Materials*, 14, 100266. <https://doi.org/10.1016/J.RINMA.2022.100266>
- Tuesta, E. G., Vivas, M., Sun, R., y Gutarra, A. (2005). Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 71(1), 26–36. http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2005000100005&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Tursi, A., Beneduci, A., Chidichimo, F., De Vietro, N., y Chidichimo, G. (2018). Remediation of hydrocarbons polluted water by hydrophobic functionalized cellulose. *Chemosphere*, 201, 530–539. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.03.044>
- Uddin, F. (2018). Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization. *Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications*. <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.77987>
- Udenby, F. A. O., Almuhtaram, H., McKie, M. J., y Andrews, R. C. (2022). Adsorption of fluoranthene and phenanthrene by virgin and weathered polyethylene microplastics in freshwaters. *Chemosphere*, 307, 135585. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.135585>
- UNIVERSIDAD DE VALENCIA. (n.d.). *Caracterización y Análisis de Superficies*. Retrieved September 14, 2022, from <https://www.uv.es/uvweb/instituto-ciencia-materiales-icmuv/es/icmuv/tecnicas-disponibles/caracterizacion-analisis-superficies-1285931283308.html>
- Vasconcelos, T. G., Henriques, D. M., König, A., Martins, A. F., y Kümmerer, K. (2009). Photo-degradation of the antimicrobial ciprofloxacin at high pH: identification and biodegradability assessment of the primary by-products. *Chemosphere*, 76(4), 487–493. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2009.03.022>
- Vera, L., Ruigomez, I., González, E., Bodelón, P., y Rodríguez, J. (2014). Biorreactores de membrana anaerobios para tratamiento de aguas residuales domesticas. Estudio preliminar. *Avances En Ciencias e Ingeniería* -, 5(4), 1–15.

- Villa, F., y Anaguano, A. (2013a). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *RIAA, ISSN-e 2145-6453, Vol. 4, N°. 2, 2013, Págs. 27-36, 4(2), 27–36.* <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5344979&info=resumen&idioma=ENG>
- Villa, F., y Anaguano, A. (2013b). Determination of the point of zero charge and isoelectric point of two agricultural wastes and their application in the removal of colorants/Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes/Determinação do ponto de carga zero e ponto isoelétrico de dois resíduos agrícolas e sua aplicação na remoção de corantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental, 4(2), 27–37.* <https://go.gale.com/ps/i.do?p=IFME&sw=w&issn=21456097&v=2.1&it=r&id=GALE%7CA420325219&sid=googleScholar&linkaccess=fulltext>
- Wang, J., y Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere, 258, 127279.* <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127279>
- Wang, W., Zheng, B., Deng, Z., Feng, Z., y Fu, L. (2013). Kinetics and equilibriums for adsorption of poly(vinyl alcohol) from aqueous solution onto natural bentonite. *Chemical Engineering Journal, 214, 343–354.* <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.10.070>
- Wang, X., Lu, S., Chen, L., Li, J., Dai, S., y Wang, X. (2015). Efficient removal of Eu(III) from aqueous solutions using super-adsorbent of bentonite–polyacrylamide composites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 2015 306:2, 306(2), 497–505.* <https://doi.org/10.1007/S10967-015-4115-4>
- Wang, Y., Yu, W., Chang, Z., Gao, C., Yang, Y., Zhang, B., Wang, Y., y Xing, B. (2022). Effects of dissolved organic matter on the adsorption of norfloxacin on a sandy soil (fraction) from the Yellow River of Northern China. *Science of The Total Environment, 848, 157495.* <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.157495>
- Wu, S., Li, Y., Zhao, X., Du, Q., Wang, Z., Xia, Y., y Xia, L. (2015). Biosorption Behavior of Ciprofloxacin onto *Enteromorpha prolifera*: Isotherm and Kinetic Studies. *Http://Dx.Doi.Org/10.1080/15226514.2014.935288, 17(10), 957–961.* <https://doi.org/10.1080/15226514.2014.935288>
- Wu, Y., Lu, J., Meng, M., Dai, J., Lin, X., Gao, J., Li, C., y Yan, Y. (2017). Bioinspired synthesis of pDA/SiO₂-based porous ciprofloxacin-imprinted nanocomposite membrane by a polydopamine-assisted organic-inorganic method. *Chemical Engineering Journal, 309, 263–271.* <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.10.044>
- Xu, K., Li, L., Huang, Z., Tian, Z., y Li, H. (2022). Efficient adsorption of heavy metals from wastewater on nanocomposite beads prepared by chitosan and paper sludge. *Science of The Total Environment, 846, 157399.* <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.157399>
- Xu, S., Wang, Q., Wang, N., Song, Q., y Li, Y. (2022). Effects of natural zeolite replacement on the properties of superhydrophobic mortar. *Construction and Building Materials, 348, 128567.* <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.128567>

- Yang, H., Plank, J., y Sun, Z. (2019). Investigation on the optimal chemical structure of methacrylate ester based polycarboxylate superplasticizers to be used as cement grinding aid under laboratory conditions: Effect of anionicity, side chain length and dosage on grinding efficiency, mortar workability and strength development. *Construction and Building Materials*, 224, 1018–1025. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.08.011>
- Yang, Y., Luo, X., Zhang, J., Ma, X., Sun, P., y Zhao, L. (2022). Sewage sludge–coconut fiber co-pyrolysis biochar: Mechanisms underlying synergistic heavy metal stabilization and ciprofloxacin adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 375, 134149. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.134149>
- Younes, H. A., Taha, M., Mahmoud, R., Mahmoud, H. M., y Abdelhameed, R. M. (2022). High adsorption of sodium diclofenac on post-synthetic modified zirconium-based metal-organic frameworks: Experimental and theoretical studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 607, 334–346. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2021.08.158>
- Yu, F., Sun, S., Han, S., Zheng, J., y Ma, J. (2016). Adsorption removal of ciprofloxacin by multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 285, 588–595. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.10.039>
- Zavaleta, L. (2015). Valorización de residuos agroalimentarios para la eliminación de contaminantes en medios acuosos. *Superintendencia Nacional de Educación Superior Universitaria - SUNEDU*. <https://renati.sunedu.gob.pe/handle/sunedu/1608669>
- Zhang, C. L., Qiao, G. L., Zhao, F., y Wang, Y. (2011). Thermodynamic and kinetic parameters of ciprofloxacin adsorption onto modified coal fly ash from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 163(1), 53–56. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2011.07.005>
- Zhang, H., Ji, Y., Wu, Z., Peng, L., Bao, J., Peng, Z., y Li, H. (2022). Atmospheric volatile halogenated hydrocarbons in air pollution episodes in an urban area of Beijing: Characterization, health risk assessment and sources apportionment. *Science of The Total Environment*, 806, 150283. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.150283>
- Zhou, Q., Zhang, T., Su, Y., Zheng, L., Zeng, H., Ren, J., Yu, H., y Meng, P. (2022). Effective response of multiple kinetic models and DFT calculations to the ultrafast adsorption behaviors of cellulose-titanium dioxide composites. *Industrial Crops and Products*, 178, 114673. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2022.114673>
- Zhuang, S., Chen, R., Liu, Y., y Wang, J. (2020). Magnetic COFs for the adsorptive removal of diclofenac and sulfamethazine from aqueous solution: Adsorption kinetics, isotherms study and DFT calculation. *Journal of Hazardous Materials*, 385, 121596. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2019.121596>