

Lourdes Elizabeth Jara Cobos

Estudio de la remoción de
ciprofloxacina y diclofenaco por
arcillas pilarizadas y zeolitas
tratadas con ácido: comparación
con muestras naturales

Director/es

Pinos Velez, Veronica Patricia
Menéndez Sastre, Miguel Alejandro

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE
CIPROFLOXACINA Y DICLOFENACO POR
ARCILLAS PILARIZADAS Y ZEOLITAS TRATADAS
CON ÁCIDO: COMPARACIÓN CON MUESTRAS
NATURALES

Autor

Lourdes Elizabeth Jara Cobos

Director/es

Pinos Velez, Veronica Patricia
Menéndez Sastre, Miguel Alejandro

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

2024

Tesis Doctoral

Título de la tesis: Estudio de la remoción de ciprofloxacina y diclofenaco por arcillas pilarizadas y zeolitas tratadas con ácido: comparación con muestras naturales

Autor

Lourdes Elizabeth Jara Cobos

Director/es

Miguel Menéndez Sastre

Verónica Pinos Vélez

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente/ Escuela de Doctorado

2024

A *GRADDECIMIENTOS*

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a todas las personas e instituciones que han sido parte fundamental en la realización de esta tesis doctoral. Este logro no habría sido posible sin el apoyo y la dedicación de cada uno de ustedes.

En primer lugar, mi gratitud eterna al Dr. Miguel Menéndez, mi tutor, por aceptarme en su programa, por su inagotable paciencia, sabiduría y guía a lo largo de este proceso. Su compromiso y pasión por la investigación han sido una fuente constante de inspiración para mí. Gracias por creer en mí y por sus valiosos consejos que me han ayudado a creer tanto académica como personalmente.

A la Dra. Verónica Pinos, mi tutora en la Universidad de Cuenca, le debo un agradecimiento especial. Su orientación y apoyo han sido esenciales en cada etapa de esta tesis. Su dedicación a la enseñanza y la investigación ha dejado una huella indeleble en mi formación académica. Gracias por su tiempo, sus conocimientos y su confianza en mi capacidad para llevar a cabo este proceso.

A la Universidad de Cuenca, por ser mi segunda casa durante todos estos años. Agradezco profundamente el apoyo brindado, los recursos y las oportunidades que me han permitido desarrollarme como investigadora. La Universidad ha sido un pilar fundamental en mi trayectoria académica y siempre llevaré con orgullo el nombre de esa institución.

A la Dra. María Eulalia Peñafiel, por su invaluable ayuda en la parte experimental en el laboratorio. Su conocimiento y disposición para asistir en cada detalle han sido cruciales para el desarrollo de esta investigación. Gracias por su compromiso y por compartir su experiencia conmigo.

Agradezco al grupo de investigación IRCMA por su apoyo, tanto por su compañía como por proporcionar el laboratorio donde pude desarrollar toda la parte experimental y alcanzar mis objetivos.

A mi padre, que desde el cielo me ha guiado y apoyado en cada paso de mi vida. Aunque ya no esté físicamente, su amor y enseñanzas me han acompañado siempre. Este logro también es suyo.

A mi madre, mi pilar inquebrantable en toda esta travesía. Gracias por su amor incondicional, su fortaleza y por estar siempre a mi lado, brindándome el apoyo emocional y práctico que tanto he necesitado. Sus sacrificios y su fe en mí me han impulsado a seguir adelante.

A mis hijos, por su paciencia y por entender que en muchas ocasiones les he robado tiempo para dedicarlo a mis estudios. Gracias por su amor y comprensión. Cada sacrificio ha sido por ustedes y para ustedes.

A mi esposo, por su amor y apoyo incondicional. Gracias por estar a mi lado en los momentos difíciles, por celebrar cada pequeño logro conmigo y por ser mi compañero en este viaje. Sin su comprensión y ánimo, este sueño no habría sido posible.

A todos ustedes, mi más sincero agradecimiento. Esta tesis es un reflejo del esfuerzo conjunto y del amor que me han brindado. Gracias por ser parte de este camino y por hacer posible la realización de este sueño.

DEDICATORIA

A mis hijos, que son mis amores, han sido mi inspiración y motivo para seguir adelante, su alegría, amor y compañía me han dado la fuerza para superar cada obstáculo. Esta tesis es tanto de ustedes como mía y espero que siempre recuerden que con esfuerzo y dedicación todo es posible.

A mi esposo, mi compañero y el amor de mi vida. Gracias por su apoyo incondicional, su paciencia y por estar siempre a mi lado,

Lourdes

ÍNDICE DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE CONTENIDOS

JUSTIFICACIÓN.....	1
CONTAMINANTES EMERGENTES.....	3
ADSORBENTES USADOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.....	5
OBJETIVOS.....	7
BIBLIOGRAFÍA.....	8

CAPÍTULO 1 REMOCIÓN DE CIPROFLOXACINA USANDO ARCILLAS PILARIZADAS

1.1 INTRODUCCIÓN.....	14
1.2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	17
1.2.1 Adsorbato.....	17
1.2.2 Adsorbente.....	18
1.2.3 Pilarización de las arcillas.....	18
1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES.....	19
1.4 INVESTIGACIÓN DE ADSORCIÓN DE CIP.....	20
1.5 CAPACIDAD DE REMOCIÓN.....	20
1.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	21
1.6.1 Caracterización de bentonitas pilarizadas.....	21
1.6.2 Estudios de adsorción.....	25
1.6.2.1 Efecto de la dosis de bentonitas.....	25
1.6.2.2 Cinética de adsorción	28
1.7 BIBLIOGRAFÍA.....	33

CAPÍTULO 2 REMOCIÓN DE CIPROFLOXACINA EN SOLUCIÓN ACUOSA POR MEDIO DE LA ADSORCIÓN DE BENTONITAS NATURALES HIDROLIZADA

2.1 INTRODUCCIÓN.....	38
2.2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	40
2.3 ADSORBENTES.....	41
2.4 PRUEBA DE ADSORCIÓN.....	42
2.5 ESTUDIO CINÉTICO Y DE EQUILIBRIO.....	42
2.5.1 Evaluación del ajuste del modelo.....	44
2.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44

2.6.1	Caracterización de los adsorbentes.....	44
2.6.2	Dosis del adsorbente.....	47
2.6.3	Tiempo de contacto.....	48
2.6.4	Efecto del pH de la solución.....	51
2.6.5	Estudios de adsorción.....	53
2.7	Bibliografía.....	

CAPÍTULO 3 Mejoramiento en la adsorción para la eliminación de diclofenaco en solución acuosa. Evaluación del tratamiento con ácidos orgánicos e inorgánicos en la zeolita tipo Y

3.1	INTRODUCCIÓN.....	62
3.2	MATERIALES Y MÉTODOS.....	65
3.2.1	Sustancias químicas y reactivos.....	65
3.2.2	Preparación y caracterización del adsorbente.....	65
3.2.3	Experimentos de adsorción.....	66
3.2.3.1	Modelos cinéticos.....	67
3.2.3.2	Modelos de isothermas.....	68
3.2.3.3	Evaluación del ajuste del modelo.....	69
3.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	69
3.3.1	Caracterización de los adsorbentes.....	69
3.3.1.1	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	69
3.3.1.2	Propiedades texturales.....	71
3.3.1.3	Composición química.....	72
3.3.2	Estudios de adsorción del Diclofenaco.....	73
3.3.2.1	Porcentaje máximo de eliminación por adsorbentes.....	73
3.3.2.2	Efecto del pH sobre la adsorción de DFC.....	76
3.3.2.3	Estudios cinéticos de adsorción.....	78
3.3.2.4	Estudios de equilibrio de adsorción.....	81
3.3.2.5	Mecanismo de adsorción.....	82
3.4	BIBLIOGRAFÍA.....	85

CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES

4.1	CONCLUSIONES.....	90
-----	-------------------	----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Estructura y propiedades de la Ciprofloxacina.....	18
Tabla 1.2 Modelos para ajustar los datos cinéticos y las formas lineales.....	21
Tabla 1.3 Área superficial – Volumen de poro y radio del poro de las bentonitas cálcicas y sódicas naturales y pilarizadas.....	22
Tabla 1.4 Componentes cristalográficos de la Bentonita cálcica natural BCN y Bentonita cálcica pilarizada BCP.....	24
Tabla 1.5 Componentes cristalográficos de la Bentonita sódica natural BSN y Bentonita sódica pilarizada BSP.....	24
Tabla 1.6 Parámetros de los modelos de pseudo - primer orden y pseudo – segundo orden de BSP y BCP.....	29
Tabla 1.7 Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y BET.....	31
Tabla 2.1 Propiedades de la ciprofloxacina.....	41
Tabla 2.2 Área Superficial de bentonitas naturales e hidrolizadas.....	45
Tabla 2.3 Composición química de los adsorbentes naturales y tratados.....	46
Tabla 2.4 Parámetros de los modelos de pseudo – primer orden y pseudo – segundo orden.....	50
Tabla 2.5 Parámetros de las isothermas de adsorción de los modelos de Langmuir y Freundlich	55
Tabla 2.6 Comparación de la capacidad de adsorción de CIP en varios materiales.....	55
Tabla 3.1 Propiedades Físicoquímicas del diclofenaco.....	65
Tabla 3.2 Factor de Adsorción inicial (R_i).....	68
Tabla 3.3 Propiedades Físicoquímicas de los adsorbentes.....	71
Tabla 3.4 Composición química de los adsorbentes naturales y tratados.....	73
Tabla 3.5 Parámetros de los modelos de pseudo – primer orden y pseudo – segundo orden.....	79
Tabla 3.6 Parámetros de equilibrio en la adsorción de DFC sobre zeolita natural y tratada con ácido.....	80
Tabla 3.7 Comparación de la adsorción de DFC de algunas zeolitas modificadas según la literatura.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.a Estructura de la Bentonita sódica con adición de sustancia pilarizada.....	19
Figura 1.1.b Estructura de la Bentonita sódica pilarizada.....	19
Figura 1.2 a) Isoterma de adsorción – desorción de BSP y BCP. b) Isoterma de adsorción – desorción de BSN y BCN.....	22
Figura 1.3 Patrones XRD para bentonita cálcica pilarizada y bentonita sódica pilarizada.....	23
Figura 1.4 Patrones XRD para bentonita cálcica natural y bentonita sódica natural.....	24
Figura 1.5 Espectros FTIR a) Bentonita sódica Pilarizada y Bentonita sódica después de la adsorción de CIP. b) Bentonita cálcica pilarizada y Bentonita cálcica después de la adsorción de CIP.....	25
Figura 1.6 Dosis de BSP y BCP según el porcentaje de eliminación.....	27
Figura 1.7 Influencia del pH de la solución en la adsorción de CIP a $Co = 20mgL^{-1}$ con bentonita cálcica pilarizada y bentonita sódica pilarizada.....	27
Figura 1.8 Estructura de la Bentonita sódica pilarizada con ciprofloxacina.....	28
Figura 1.9 Comparación de datos experimentales con el pseudo – primer orden y pseudo – segundo orden de BSP y BCP.....	29
Figura 1.10 Las isotermas de adsorción de CIP en BCP y BSP y los datos de adsorción de equilibrio de CIP y su ajuste a los tres modelos: Langmuir, Freundlich y BET.....	30
Figura 2.1 Isotermas de adsorción a) Desorción de bentonita sódica natural y bentonita cálcica. b) Bentonita de sodio y calcio tratada con ácido nítrico.....	45
Figura 2.2 Espectro FTIR a) Bentonita sódica natural y con tratamientos ácidos. b) Bentonita cálcica natural y con tratamientos ácidos.....	46
Figura 2.3 Porcentaje de remoción de CIP de acuerdo a la dosis de cada adsorbente.....	47
Figura 2.4 Capacidad de adsorción comparativa entre bentonita cálcica y bentonita sódica natural con tratamiento ácido (20°C, pH 6.5, 150 rpm).....	48
Figura 2.5 Gráficas de linealización de la ecuación de pseudo – segundo orden en bentonitas de sodio y calcio naturales e hidrolizadas.....	49
Figura 2.6 Modelo de pseudo – primer orden y pseudo – segundo orden a) BSN y BSAN, b) BCN y BCAN.....	50
Figura 2.7 Gráfico del modelo de difusión intrapartícula a) BSN y BSAN b) BCN y BCAN.....	51
Figura 2.8 Ionización de la CIP.....	51

Figura 2.9 Efecto del pH en la BCN y la BCAN.....	53
Figura 2.10 Isotermas de Adsorción a)Bentonita sódica b)Bentonita cálcica.....	54
Figura 3.1 Espectros FTIR.....	70
Figura 3.2 Isotermas de adsorción / desorción de N_2	71
Figura 3.3 Reacción de desaluminización de la zeolita	73
Figura 3.4. (a). La capacidad de adsorción lograda por cada adsorbente con la dosis óptima (pH = 6, 20°C). (b) Influencia de la dosis en el porcentaje de eliminación de DCF de solución acuosa. (c) Comparación de la capacidad de adsorción estimada basada en el aumento del área superficial con la capacidad de adsorción experimental.....	75
Figura 3.5. Influencia del pH en la adsorción de DFC ($Co = 20 \text{ mg L}^{-1}$, 20°C), ZN (dosificación = 2 g L^{-1}), ZCA (dosificación = 1 g L^{-1}), ZNA (dosificación = 0.4 g L^{-1})	77
Figura 3.6 Influencia de la dosis en el porcentaje de eliminación de DFC de la solución acuosa.....	77
Figura 3.7 Posibles mecanismos de adsorción de DFC dadas las interacciones de sus grupos funcionales con las zeolitas.....	78
Figura. 3.8 a) Gráfico de ajuste de curvas en la ZN (Zeolina natural) de modelos cinéticos de estudios. Pseudo primer orden (—) y pseudo Segundo orden (---). b) Gráfico de ajuste de los modelos cinéticos en la ZNA (Zeolita con ácido nítrico) pseudo primer orden(-----) y psedudo segundo orden (- - -). c) Gráfico de ajuste de los modelos cinéticos en la ZCA (Zeolita con ácido cítrico) pseudo primer orden(-----) y psedudo segundo orden (- - -). d) Modelo de difusión intrapartícula. Trama de pseudo Segundo orden	80
Figura 3.9 Gráfico de ajuste de modelos de isotermas de estudios. a) Zeolita Natural, b) Zeolita ácido cítrico, c) Zeolita ácido nítrico. El gráfico del modelo D-R se presenta en el recuadro pequeño.....	82

RESUMEN

En esta investigación, se evaluaron bentonitas pilarizadas con Titanio para remover ciprofloxacina (CIP) de una solución acuosa, la bentonita sódica pilarizada (BSP) y la bentonita cálcica pilarizada (BCP) se prepararon mediante el método sol-gel utilizando tetraisopropóxido de titanio con calcinación durante 3 horas a 500°C, se caracterizaron utilizando el método BET para la adsorción de N_2 , difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Los resultados mostraron un aumento en el área superficial de las bentonitas pilarizadas, sobre todo en la bentonita sódica pilarizada ya que muestra una estructura más porosa, área superficial más grande y una mayor capacidad de adsorción que la bentónica cálcica pilarizada. La cinética de adsorción de la ciprofloxacina con las bentonitas pilarizadas se ajusta bien con el modelo de pseudo segundo orden. La isoterma de la BSP se ajusta al modelo de Freundlich, mientras que la BCP se ajusta al modelo BET, lo que sugiere una adsorción en multicapas. El modelo DR muestra principalmente adsorción física de CIP para los dos adsorbentes. Por otro lado, el análisis de la influencia del pH se observa que se adsorbe mejor a un pH entre 6 y 8.

Posteriormente las bentonitas fueron tratadas con ácido nítrico para la adsorción de ciprofloxacina, este estudio demostró que este tratamiento mejoró el área superficial y el volumen de poros para las dos bentonitas, la capacidad de adsorción para la bentonita sódica con tratamiento ácido fue mucho más eficiente que la bentonita cálcica con ácido nítrico. El mecanismo de adsorción de CIP en todos los adsorbentes estuvo gobernado por difusión externa, difusión interna y adsorción hasta alcanzar el equilibrio. El mejor resultado se obtuvo con bentonita sódica tratada con ácido nítrico, el estudio del pH mostró que el mecanismo de adsorción de CIP es mediante enlaces de hidrógeno e interacciones electrostáticas.

Dentro de este estudio se consideró el análisis de la capacidad de adsorción de la zeolita natural y las zeolitas tratadas con ácido nítrico y ácido cítrico para evaluar su eficacia en la eliminación de diclofenaco (DCF) del agua en experimentos por lotes. Se realizó la caracterización por medio de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, propiedades texturales y el área específica. Los resultados mostraron un aumento en el porcentaje de remoción de DCF cuando se utiliza zeolitas modificadas con ácido en comparación con las zeolitas naturales, de acuerdo a la cinética de adsorción se observó que el modelo de pseudo segundo orden proporciona el mejor ajuste para todos los adsorbentes. Las capacidades máximas de adsorción se encontraron en el siguiente orden: ZNA (Zeolita con ácido nítrico) > ZCA (Zeolita con ácido cítrico) > ZN (Zeolita natural).

ABSTRACT

In this research, titanium – pillared bentonites were evaluated to remove ciprofloxacin (CIP) from an aqueous solution. Pillared sodium bentonite (BSP) and pillared calcium bentonite (BCP) were prepared using the sol – gel method with titanium tetraisopropoxide and calcination for 3 hours at 500°C. They were characterized using the BET method for N₂ adsorption, X-ray diffraction, and Fourier transform infrared spectroscopy. The results showed an increase in the surface area of the pillared bentonites, especially in the case of BSP, which exhibited a more porous structure, larger Surface area and higher adsorption capacity than BCP. The adsorption kinetics of ciprofloxacin on the pillared bentonites fit well with the pseudo – second order model. The isotherm of BSP fit the Freundlich model, while that of BCP fit the BET model, suggesting multilayer adsorption. The DR model indicated mainly physical adsorption of CIP for both adsorbents. Furthermore, the pH influence study showed better adsorption at a pH range between 6 and 8.

Subsequently, the bentonites were treated with nitric acid for the adsorption of ciprofloxacin. This study demonstrated that this treatment improved the surface area and pore volume for both bentonites. The adsorption capacity of acid – treated sodium bentonite was much more efficient than that of acid treated calcium bentonite. The adsorption mechanism of CIP on all adsorbents was governed by external diffusion, internal diffusion, and adsorption until equilibrium was reached. The best result was obtained with nitric acid treated sodium bentonite. The pH study indicated that the adsorption mechanism of CIP involved hydrogen bonds and electrostatic interactions.

This study also considered the analysis of the adsorption capacity of natural zeolite and zeolites treated with nitric acid and citric acid to evaluate their effectiveness in removing diclofenac (DCF) from water in batch experiments. Characterization was performed using Fourier transform infrared spectroscopy, textural properties, and specific Surface area. The results showed an increase in the percentage of DCF removal when acid modified zeolites were used compared to natural zeolites. According to the adsorption kinetics, the pseudo second order model provided the best fit for all adsorbents. The maximum adsorption capacities were found in the following order: ZNA (nitric acid – treated zeolite) > ZCA (citric acid treated zeolite) > ZN (natural zeolite).

JUSTIFICACIÓN

Hoy en día el mundo enfrenta diferentes crisis que afectan negativamente a la humanidad y al medio ambiente, entre ellas la escasez del agua que es el componente esencial para la vida en la Tierra. El agua es un recurso natural invaluable para los seres humanos y necesario, que desempeña un papel muy importante dentro de la supervivencia humana, en el sostenimiento de los ecosistemas y en la economía global. Otros aspectos han impactado al agua como la crisis energética, el cambio climático y los conflictos predominantes, el COVID-19, entre otros. Por ello, en el 2015 las Naciones Unidas consideran al agua en los siguientes ODS (United Nations, n.d. 2015):

- ODS3: Buena salud y bienestar

La gestión inadecuada de las aguas residuales, especialmente las industriales, tiene impactos negativos en los ecosistemas. Además de las aguas residuales industriales, los residuos biofarmacéuticos vertidos de las aguas residuales de hospitales y centros sanitarios pueden provocar numerosas enfermedades infecciosas y miles de muertes graves cada año (Fan et al., 2023; Shehata et al., 2023).

- ODS6: Agua limpia y saneamiento

La gestión adecuada de los servicios de agua potable y saneamiento higiénico es vital para los seres humanos y los ecosistemas, la mala gestión de los recursos hídricos, el mal uso y la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas afecta negativamente a la salud humana, los recursos alimentarios y energéticos y las actividades económicas (Fan et al., 2023; Yusuf et al., 2020).

- ODS12: Producción y consumo responsables

El consumo interno de materiales se refiere al total de materiales que se utilizan directamente para cumplir con los requisitos económicos, el mayor consumo de recursos naturales aumentó la carga sobre las vidas humanas y sobre los ecosistemas, especialmente de aguas residuales (Fan et al., 2023; Yusuf et al., 2020).

Por lo mencionado anteriormente es primordial mantener la calidad del agua. Sin embargo, la producción de nuevas sustancias químicas en productos de consumo ha hecho que los contaminantes que llegan al agua sean cada vez más variados en estructura y complejidad lo que dificulta su remoción. A este coctel de contaminantes no regulados se los denomina contaminantes emergentes (CEs). Este término abarca muchas familias de contaminantes, que

son continuamente producidos, consumidos y vertidos a diferentes matrices ambientales, donde se destaca el agua. Por ejemplo, el consumo indiscriminado de productos farmacéuticos y químicos industriales nos ha llevado a que hoy en día tengamos una elevada concentración de contaminantes emergentes (CEs) en aguas residuales y el medio ambiente (Majumder et al., 2023). Varios tipos de contaminantes emergentes, como los antibióticos, se han propagado mundialmente tanto en aguas residuales como en el suelo mediante la aplicación de abono orgánico o/y por la reutilización de aguas residuales en el riego de cultivos (Hamdi et al., 2024), provocando graves daños que afectan al medio acuático y el ecosistema terrestre (Deng et al., 2023; Zuo et al., 2021). Este tipo de CEs plantean riesgos ambientales para la salud, no solo por su toxicidad aguda sino por su genotoxicidad, haciendo que se desarrolle resistencia a la presencia de patógenos y el riesgo de enfermedades endócrinas, lo que destaca la necesidad de una regulación más estricta y prácticas sostenibles (Hu et al., 2019).

En las últimas décadas, se han empleado diferentes métodos de tratamiento para eliminar cuidadosamente una variedad de antibióticos presentes en aguas residuales (Gu et al., 2019). Muchas de estas tecnologías son costosas, como ósmosis inversa, separación por membranas, precipitación química, intercambio iónico, procesos de oxidación avanzada, remediación biológica y electrodiálisis, entre otras (Chong et al., 2023; Crini et al., 2019); aunque poseen alta efectividad en la eliminación de varios CEs, utilizan productos químicos y consumen mucha energía, lo que las vuelve costosas; como alternativa tenemos a la adsorción, que tiene buena eficiencia pero a bajo costo operativo y de capital (Juera, 2022; Koh et al., 2020; Yang et al., 2022; Zhang et al., 2023), además, es un proceso respetuoso con el medio ambiente y la operación es sencilla (Chong et al., 2023).

Varios adsorbentes abundantes en la naturaleza y en nuestro propio entorno han sido exitosamente empleados para la remoción de CEs (Majumder et al., 2023; Zhang et al., 2023). Entre ellos, el carbón activado ha sido el material más utilizado para tratar agua contaminada (Burachevskaya et al., 2023; Yeo et al., 2023), sin embargo, han surgido materiales de menor complejidad para su obtención y activación como las arcillas y zeolitas, por lo que son denominadas adsorbentes de bajo costo (Benettayeb et al., 2024). En otras palabras, se ha demostrado que las arcillas y zeolitas son materiales adsorbentes prometedores y que se mejora su capacidad de adsorción cuando estas se modificaron con soluciones ácidas o en procesos de pilarización (R. K. Mishra et al., 2023; Yeo et al., 2023).

CONTAMINANTES EMERGENTES

Los contaminantes emergentes (CEs) se refieren a un grupo de sustancias químicas o biológicas, incluidos productos farmacéuticos y sus derivados, productos de cuidado personal, pesticidas, productos químicos industriales, contaminantes orgánicos persistentes (COP), microplásticos y nanopartículas (Mashile et al., 2020), aditivos alimentarios, conservantes de la madera, tensoactivos, plastificantes, retardantes de llama, etc. (Modekwe et al., 2024), que son descargados continuamente al ambiente en pequeñas cantidades pero pueden causar riesgos al ambiente y a la salud. Entre los contaminantes emergentes tenemos fármacos, entre los que tenemos a los disruptores endocrinos y antibióticos, los cuales requieren especial atención por los daños que pueden provocar (Crespi et al., 2023). Estos contaminantes emergentes no se encuentran regulados y han sido introducidos o detectados en el medio ambiente, mayoritariamente a través de actividades antropogénicas. Estos contaminantes tienden a presentar resistencia a los métodos de tratamiento convencionales y pueden persistir en el medio ambiente durante períodos prolongados, lo que plantea posibles efectos adversos sobre los ecosistemas y la salud humana (Zhao et al., 2024).

Estos contaminantes emergentes se encuentran en corrientes naturales y en aguas residuales provenientes de las industrias, hospitales y los hogares. Independientemente de las concentraciones en las cuales se presentan, la falta de tecnologías de reciclaje y recolección de desechos hace que el riesgo para la salud, la vida silvestre, animales acuáticos y el medio ambiente aumente, debido a acumulaciones resultantes de toxicidades a corto y largo plazo (Mishra et al., 2019; Narváez Valderrama et al., 2023).

Debido a su frecuente detección en aguas residuales y a causa de la complejidad de su estructura química, se debe prestar especial atención a fármacos como antiinflamatorios, analgésicos, antiepilépticos, hormonas y antibióticos (Landecker, 2021; Niemi et al., 2020). Los productos farmacéuticos se clasifican por su aplicación en: Agentes de contraste para rayos X, analgésicos, antibióticos, citostáticos, anticonvulsivos, betabloqueantes y reguladores de lípidos (A. Santos et al., 2019), además de esteroides, hormonas sintéticas, fragancias, reguladores de lípidos, analgésicos, champús y cosméticos (Chaturvedi et al., 2021; Van et al., 2021). Los procesos utilizados para la producción de estos medicamentos condicionan la naturaleza de los vertidos líquidos y sólidos, que tienen efectos no despreciables e impactos en el medio ambiente (Khalidi-Idrissi et al., 2023).

A menudo se detectan en bajas concentraciones en el agua de mar, el agua subterránea, el agua superficial e incluso el agua potable (Juma et al., 2020; Kovalakova et al., 2020; Szymańska et al.,

2019). Los residuos de antibióticos en el agua han demostrado su capacidad para inducir la proliferación de patógenos resistentes a los antibióticos a través de mutaciones genéticas y vectores de resistencia con tasas de transmisión extremadamente altas entre patógenos (Kusworo et al., 2024). Estos residuos farmacéuticos pueden causar alergias, enfermedades y tumores (Thakur & Kumar, 2024), dañar el crecimiento, el desarrollo, la reproducción o la vida, algunos afectan negativamente el desarrollo de las algas (Sosa-Hernández et al., 2021).

Entre los antibióticos más detectados está la ciprofloxacina (CIP). Este es un agente antibacteriano de amplio espectro, antibiótico fluoroquinolona genotóxico que pertenece a los compuestos activos farmacéuticos de segunda generación. La Organización Mundial de la Salud considera que el antibiótico CIP es esencial para tratar varias infecciones bacterianas de los seres humanos (Khan et al., 2024). La CIP está disponible en forma intravenosa y formulaciones orales; tiene una biodisponibilidad aproximada del 70-80% después de la administración oral y se concentra en diversos tejidos y fluidos corporales (Chin et al., 2023). La persistencia de niveles elevados de ciprofloxacina ($25 \mu\text{g L}^{-1}$) en el medio ambiente provoca la modificación de cepas bacterianas de *Salmonella typhimurium*, alertando la emergencia de este problema ambiental y la necesidad de buscar estrategias eficaces de remediación para aguas contaminadas con ciprofloxacina (Qalyoubi et al., 2022).

Otro contaminante emergente cuya presencia es importante dentro de las aguas residuales es el diclofenaco (DCF), es un fármaco antiinflamatorio no esteroideo (AINE) con la capacidad de bloquear o inhibir la ciclooxigenasa (Xie et al., 2023a), que es la enzima responsable de producir inflamación y dolor. Por ello, junto con otros fármacos antiinflamatorios, se utiliza habitualmente para aliviar el dolor y la inflamación. Sin embargo, su presencia en el medio ambiente puede provocar una toxicidad grave para algas, bacterias, invertebrados y peces debido a su capacidad para alterar el equilibrio hormonal y los procesos fisiológicos de estos organismos (Al-Hazmi et al., 2024; Costa et al., 2024). El riesgo se extiende a la salud humana cuando el diclofenaco sódico contamina las fuentes de agua utilizadas para beber, causando problemas renales, problemas cardiovasculares y trastornos gastrointestinales con una exposición prolongada (Al-Hazmi et al., 2024). El diclofenaco sódico (DCF) fue incluido en la lista de Vigilancia de la Unión Europea (UE) bajo la Directiva Marco del Agua de la UE establecido en marzo de 2015 mediante la Decisión de Implementación de la Comisión como un contaminante prioritario que puede poner en peligro las aguas superficiales (Shamsudin et al., 2022; Tan et al., 2024).

ADSORBENTES USADOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

En los procesos de adsorción para remover CE's como CIP y DCF, se han probado varios tipos de adsorbentes como los carbones activados y arcillas y zeolitas naturales o modificadas.

El uso de carbones activados ha sido habitual en los procesos de remoción por su excelente capacidad de adsorción en la eliminación de fármacos, debido a su gran área superficial, alta porosidad y adaptabilidad química de la superficie (Hanafy et al., 2021). Sin embargo, el carbón activado tiene varias desventajas, incluida una cinética de desorción retardada y dificultades de regeneración causadas por morfologías desiguales, poros complejos y redes de canales, que pueden afectar su eficacia contra biomoléculas voluminosas (Ahammad et al., 2021; Shamsudin et al., 2022).

Debido a estos inconvenientes se demostró que los materiales a base de arcilla y zeolita son potencialmente útiles y económicos por su accesibilidad y asequibilidad. Se consideran materiales respetuosos con el medio ambiente, que no presentan ningún riesgo ambiental cuando se utiliza en el tratamiento de aguas residuales, porque se obtienen de fuentes naturales (Biswas et al., 2019), dando grandes ventajas por su capacidad de intercambio iónico, estabilidad y superficies específicas que se pueden mejorar aplicando tratamientos secundarios. Sin embargo, la eficacia de la adsorción depende en gran medida de factores como las propiedades fisicoquímicas del adsorbente, el pH de la solución y los solutos, lo que implica la necesidad de sistemas de adsorción personalizados para lograr una eliminación eficiente de los fármacos (Ghosh et al., 2023).

En la superficie de las arcillas se puede observar que la fuerza de repulsión entre las cargas aniónicas y negativas se da de manera débil (Youssef Am & Al-Awadhi Mm, 2013). Para mejorar esta característica y por tanto el proceso de adsorción se les aplica procesos de pilarización o tratamientos ácidos (Huang et al., 2019). Arcillas y minerales arcillosos modificadas han ganado considerable atención en los últimos años debido a su mayor facilidad de recuperación de soluciones acuosas y propiedades fisicoquímicas mejoradas (Ewis et al., 2022), como es el caso de arcillas o zeolitas con tratamientos térmicos o procesos de pilarización que demostraron una mejora en la capacidad de adsorción (Antonelli et al., 2020; Chauhan et al., 2020). Sin embargo, las arcillas modificadas con ácido, especialmente con ácido nítrico, han sido poco estudiadas.

Por otra parte, la zeolita es un tipo de mineral que se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre, encontrándose importantes depósitos en rocas sedimentarias y volcánicas. Está compuesto por aluminosilicatos cristalinos, caracterizados por una red tridimensional de

SiO_4 y AlO_4 tetraédrico, unidos por enlaces de oxígeno. Esta estructura forma canales y cavidades de tamaño uniforme, lo que da como resultado una superficie específica alta y una distribución regular de los poros, debido a su gran superficie, excelente reactividad y alta estabilidad térmica y mecánica (Zubair Mohsin et al., 2023). Las zeolitas naturales no tienden a adsorber moléculas hidrófobas, por lo que la modificación con tensoactivos catiónicos cambia su superficie, produciendo compuestos nanoestructurados conocidos como zeolitas de superficie modificada (SMZ), que pueden aumentar la adsorción de moléculas en su superficie (Khaksarfard et al., 2023). Por ello, se han realizado varios estudios sobre zeolitas naturales y modificadas, especialmente como sustratos adsorbentes, tratamientos con plasma, recubiertas con hidróxidos dobles de Zn y pilarizadas logrando mejorar su capacidad de adsorción con una velocidad de eliminación rápida (Garcia et al., 2019; Sun et al., 2017; Zhang et al., 2020).

OBJETIVOS

En este trabajo de investigación se plantea como objetivo general la eliminación de fármacos como la Ciprofloxacina (CIP) y el del Diclofenaco (DCF), mediante el uso de materiales arcillosos y zeolitas naturales, pilarizadas o con tratamientos ácidos como adsorbentes.

Este objetivo general se apoya en los siguientes objetivos específicos:

1. Preparar materiales adsorbentes usando materiales arcillosos naturales a través de la modificación con ácidos o la pilarización con Titanio.
2. Estudiar la remoción por adsorción de ciprofloxacina usando bentonitas naturales y pilarizadas y determinar la cinética y equilibrio de este proceso.
3. Estudiar la remoción por adsorción del diclofenaco usando zeolitas naturales e hidrolizadas y determinar la cinética y equilibrio de este proceso.

Esta tesis doctoral está estructurada en 4 capítulos:

- En el Capítulo 1, se describe la metodología utilizada para modificar químicamente las arcillas con el fin de mejorar su capacidad de adsorción de ciprofloxacina en aguas residuales. Se detallan los mecanismos de remoción, así como los factores que influyen en su eficacia, como el pH, tiempo, peso y la concentración de la misma en el agua.
- En el capítulo 2 se estudia la remoción de ciprofloxacina en solución acuosa utilizando bentonitas naturales e hidrolizadas como adsorbentes. Se detallan los procesos de adsorción en las bentonitas naturales sódicas y cálcicas, así como en las bentonitas hidrolizadas. También se analizan los factores que influyen en la eficacia de la remoción y se describen los modelos matemáticos de equilibrio empleados, la cinética y los procesos de adsorción.
- En el capítulo 3 se evalúa el tratamiento de zeolita con ácidos orgánicos e inorgánicos. Se estudian los mecanismos de adsorción implicados en la adsorción de diclofenaco y se analizan los factores que influyen en la eficacia del tratamiento. Se analizan las condiciones óptimas para mejorar la eliminación por adsorción del diclofenaco de una solución acuosa. Además, se examinan los modelos matemáticos de equilibrio y la cinética de la reacción para comprender mejor el proceso de remoción del diclofenaco.
- En el capítulo 4 se dan las conclusiones generales de los estudios realizados.

BIBLIOGRAFÍA

- Ahammad, N. A., Zulkifli, M. A., Ahmad, M. A., Hameed, B. H., & Mohd Din, A. T. (2021). Desorption of chloramphenicol from ordered mesoporous carbon-alginate beads: Effects of operating parameters, and isotherm, kinetics, and regeneration studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 105015. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105015>
- Al-Hazmi, G. A. A. M., Alayyafi, A. A., El-Desouky, M. G., & El-Bindary, A. A. (2024). Guava seed activated carbon loaded calcium alginate aerogel for the adsorption of diclofenac sodium: Characterization, isotherm, kinetics, and optimization via Box-Behnken design. *International Journal of Biological Macromolecules*, 262, 129995. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129995>
- Antonelli, R., Malpass, G. R. P., Da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2020). Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104553. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104553>
- Benettayeb, A., Ahamadi, S., Ghosh, S., Malbenia John, M., Mitchel, C. R., & Haddou, B. (2024). Natural adsorbents for the removal of emerging pollutants and its adsorption mechanisms. In *Sustainable Technologies for Remediation of Emerging Pollutants from Aqueous Environment* (pp. 63–78). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-18618-9.00013-9>
- Biswas, B., Warr, L. N., Hilder, E. F., Goswami, N., Rahman, M. M., Churchman, J. G., Vasilev, K., Pan, G., & Naidu, R. (2019). Biocompatible functionalisation of nanoclays for improved environmental remediation. *Chemical Society Reviews*, 48(14), 3740–3770. <https://doi.org/10.1039/C8CS01019F>
- Burachevskaya, M., Minkina, T., Bauer, T., Lobzenko, I., Fedorenko, A., Mazarji, M., Sushkova, S., Mandzhieva, S., Nazarenko, A., Butova, V., Wong, M. H., & Rajput, V. D. (2023). Fabrication of biochar derived from different types of feedstocks as an efficient adsorbent for soil heavy metal removal. *Scientific Reports*, 13(1), 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-27638-9>
- Chaturvedi, P., Shukla, P., Giri, B. S., Chowdhary, P., Chandra, R., Gupta, P., & Pandey, A. (2021). Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants. *Environmental Research*, 194, 110664. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110664>
- Chauhan, M., Saini, V. K., & Suthar, S. (2020). Ti-pillared montmorillonite clay for adsorptive removal of amoxicillin, imipramine, diclofenac-sodium, and paracetamol from water. *Journal of Hazardous Materials*, 399, 122832. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122832>
- Chin, K. W., Michelle Tiong, H. L., Luang-In, V., & Ma, N. L. (2023). An overview of antibiotic and antibiotic resistance. *Environmental Advances*, 11, 100331. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100331>
- Chong, Z. T., Soh, L. S., & Yong, W. F. (2023). Valorization of agriculture wastes as biosorbents for adsorption of emerging pollutants: Modification, remediation and industry application. *Results in Engineering*, 17, 100960. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100960>
- Costa, H. P. D. S., Duarte, E. D. V., Da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2024). Adsorption of diclofenac and losartan using multi-walled carbon nanotubes functionalized with iron nanoparticles via the green route: Equilibrium, thermodynamics, and machine learning studies. *Journal of Water Process Engineering*, 58, 104923. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104923>

- Crespi, A. F., Zomero, P. N., Pérez, A. L., Brondino, C. D., Molina, A. I., Linck, Y. G., Monti, G. A., Fernández, M. A., Rodríguez-Castellón, E., & Lázaro-Martínez, J. M. (2023). Montmorillonite materials with paramagnetic metal complexes: Structural studies and catalytic degradation of emerging pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(6), 111420. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111420>
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Morin-Crini, N. (2019). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 195–213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>
- Deng, H., Wang, Y., Touqeer, A., Yi, H., Liu, Z., Liu, W., & Li, W. (2023). Adsorption mechanism and performance of tetracycline on different biochar-based amphoteric clays. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 129, 103352. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2022.103352>
- Ewis, D., Ba-Abbad, M. M., Benamor, A., & El-Naas, M. H. (2022). Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review. *Applied Clay Science*, 229, 106686. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106686>
- Fan, C., Yang, M., Mao, Y., Fang, B., He, Y., Li, R., & Qian, S. (2023). Impact of antimicrobial stewardship 2018 on severe pneumonia with bacterial infection in PICU. *Journal of Global Antimicrobial Resistance*, S2213716523001856. <https://doi.org/10.1016/j.jgar.2023.10.017>
- Garcia, J. J. M., Nuñez, J. A. P., Salapare, H. S., & Vasquez, M. R. (2019). Adsorption of diclofenac sodium in aqueous solution using plasma-activated natural zeolites. *Results in Physics*, 15, 102629. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102629>
- Ghosh, S., Pourebrahimi, S., Malloum, A., Ajala, O. J., AlKafaas, S. S., Onyeaka, H., Nnaji, N. D., Oroke, A., Bornman, C., Christian, O., Ahmadi, S., & Wani, M. Y. (2023). A review on ciprofloxacin removal from wastewater as a pharmaceutical contaminant: Covering adsorption to advanced oxidation processes to computational studies. *Materials Today Communications*, 37, 107500. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107500>
- Hamdi, S., Mosbahi, M., Issaoui, M., Barreiro, A., Cela-Dablanca, R., Brahmi, J., Tlili, A., Jamoussi, F., J. Fernández-Sanjurjo, M., Núñez-Delgado, A., Álvarez-Rodríguez, E., & Gharbi-Khelifi, H. (2024). Experimental data and modeling of sulfadiazine adsorption onto raw and modified clays from Tunisia. *Environmental Research*, 248, 118309. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118309>
- Hanafy, H., Li, Z., Sellaoui, L., Yazidi, A., Wang, H., Lima, E. C., Cimirro, N. F. G. M., Lamine, A. B., & Erto, A. (2021). Theoretical interpretation of the adsorption of amoxicillin on activated carbon via physical model. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(24), 30714–30721. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12696-1>
- Hu, S., Zhang, Y., Shen, G., Zhang, H., Yuan, Z., & Zhang, W. (2019). Adsorption/desorption behavior and mechanisms of sulfadiazine and sulfamethoxazole in agricultural soil systems. *Soil and Tillage Research*, 186, 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.still.2018.10.026>
- Huang, T., Yan, M., He, K., Huang, Z., Zeng, G., Chen, A., Peng, M., Li, H., Yuan, L., & Chen, G. (2019). Efficient removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic graphene oxide modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 543, 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.030>
- Juela, D. M. (2022). Promising adsorptive materials derived from agricultural and industrial wastes for antibiotic removal: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, 284, 120286. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120286>
- Juma, A., Lemoine, P., Simpson, A. B. J., Murray, J., O'Hagan, B. M. G., Naughton, P. J., Dooley, J. G., & Banat, I. M. (2020). Microscopic Investigation of the Combined Use of Antibiotics and Biosurfactants on Methicillin Resistant *Staphylococcus aureus*. *Frontiers in Microbiology*, 11, 1477. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.01477>

- Khaksarfard, Y., Bagheri, A., & Rafati, A. A. (2023). Synergistic effects of binary surfactant mixtures in the adsorption of diclofenac sodium drug from aqueous solution by modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 644, 186–199. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.04.044>
- Khalidi-Idrissi, A., Madinzi, A., Anouzla, A., Pala, A., Mouhir, L., Kadmi, Y., & Souabi, S. (2023). Recent advances in the biological treatment of wastewater rich in emerging pollutants produced by pharmaceutical industrial discharges. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(10), 11719–11740. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04867-z>
- Koh, K. Y., Zhang, S., & Paul Chen, J. (2020). Hydrothermally synthesized lanthanum carbonate nanorod for adsorption of phosphorus: Material synthesis and optimization, and demonstration of excellent performance. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122153. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122153>
- Kovalakova, P., Cizmas, L., McDonald, T. J., Marsalek, B., Feng, M., & Sharma, V. K. (2020). Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. *Chemosphere*, 251, 126351. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126351>
- Kusworo, T. D., Kumoro, A. C., Puspa, M. B., Citradhitya, P., & Utomo, D. P. (2024). Removal of ciprofloxacin-humic acid pollutant residue in wastewater through a hybrid treatment system consisting of pre-treatment with ozonation-AC/TiO₂/CeO₂ adsorption and degradation using PVDF/Ni-CeO₂@SiO₂ photocatalytic membrane. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(2), 112216. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112216>
- Landecker, H. (2021). La résistance aux antibiotiques et la biologie de l'Histoire. *Revue d'anthropologie Des Connaissances*, 15(3). <https://doi.org/10.4000/rac.22123>
- Majumder, S., Sharma, P., Singh, S. P., Nadda, A. K., Sahoo, P. K., Xia, C., Sharma, S., Ganguly, R., Lam, S. S., & Kim, K. H. (2023). Engineered biochar for the effective sorption and remediation of emerging pollutants in the environment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(2), 109590. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109590>
- Mashile, G. P., Mpupa, A., Nqombolo, A., Dimpe, K. M., & Nomngongo, P. N. (2020). Recyclable magnetic waste tyre activated carbon-chitosan composite as an effective adsorbent rapid and simultaneous removal of methylparaben and propylparaben from aqueous solution and wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101011. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101011>
- Mishra, R. K., Mentha, S. S., Misra, Y., & Dwivedi, N. (2023). Emerging pollutants of severe environmental concern in water and wastewater: A comprehensive review on current developments and future research. *Water-Energy Nexus*, 6, 74–95. <https://doi.org/10.1016/j.wen.2023.08.002>
- Mishra, S., Tiwary, D., Ohri, A., & Agnihotri, A. K. (2019). Impact of Municipal Solid Waste Landfill leachate on groundwater quality in Varanasi, India. *Groundwater for Sustainable Development*, 9, 100230. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100230>
- Modekwe, H. U., Ayeleru, O. O., & Olubambi, P. A. (2024). Adsorptive removal of emerging pollutants from water using graphene-oxide and graphene oxide-based composites and its adsorption mechanisms. In *Sustainable Technologies for Remediation of Emerging Pollutants from Aqueous Environment* (pp. 137–162). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-18618-9.00017-6>
- Mukherjee, A., Mullick, A., Moulik, S., & Roy, A. (2021). Oxidative degradation of emerging micropollutants induced by rotational hydrodynamic cavitating device: A case study with ciprofloxacin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105652. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105652>

- Narváez Valderrama, J. F., García, J. J., Gil R, D. H., Ríos S, R., Gonzalez, J. D., Porras, J., & Agudelo E, D. M. (2023). Adsorption of the emerging pollutants on Buena Vista landfill cover material and implications on regional aquatic pollution. *Groundwater for Sustainable Development*, 20, 100885. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2022.100885>
- Niemi, L., Taggart, M., Boyd, K., Zhang, Z., Gaffney, P. P. J., Pflieger, S., & Gibb, S. (2020). Assessing hospital impact on pharmaceutical levels in a rural 'source-to-sink' water system. *Science of The Total Environment*, 737, 139618. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139618>
- Nippes, R. P., Macruz, P. D., Da Silva, G. N., & Neves Olsen Scaliante, M. H. (2021). A critical review on environmental presence of pharmaceutical drugs tested for the covid-19 treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 152, 568–582. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.06.040>
- Qalyoubi, L., Al-Othman, A., & Al-Asheh, S. (2022). Removal of ciprofloxacin antibiotic pollutants from wastewater using nano-composite adsorptive membranes. *Environmental Research*, 215, 114182. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114182>
- Shamsudin, M. S., Azha, S. F., & Ismail, S. (2022). A review of diclofenac occurrences, toxicology, and potential adsorption of clay-based materials with surfactant modifier. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107541. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107541>
- Shehata, N., Egirani, D., Olabi, A. G., Inayat, A., Abdelkareem, M. A., Chae, K.-J., & Sayed, E. T. (2023). Membrane-based water and wastewater treatment technologies: Issues, current trends, challenges, and role in achieving sustainable development goals, and circular economy. *Chemosphere*, 320, 137993. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137993>
- Sosa-Hernández, J. E., Rodas-Zuluaga, L. I., López-Pacheco, I. Y., Melchor-Martínez, E. M., Aghalari, Z., Limón, D. S., Iqbal, H. M. N., & Parra-Saldívar, R. (2021). Sources of antibiotics pollutants in the aquatic environment under SARS-CoV-2 pandemic situation. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 4, 100127. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100127>
- Sun, K., Shi, Y., Wang, X., & 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>
- Szymańska, U., Wiergowski, M., Sołtyszewski, I., Kuzemko, J., Wiergowska, G., & Woźniak, M. K. (2019). Presence of antibiotics in the aquatic environment in Europe and their analytical monitoring: Recent trends and perspectives. *Microchemical Journal*, 147, 729–740. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.003>
- Tan, J., Kong, L., Fang, J., Liang, X., & Yin, Y. (2024). Synthesis of a starch-composite magnetic material modified with polyethyleneimine for enhanced adsorption of diclofenac sodium, methyl orange, Amaranth, and hexavalent chromium. *Environmental Advances*, 15, 100489. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2024.100489>
- Thakur, A., & Kumar, A. (2024). Unraveling the multifaceted mechanisms and untapped potential of activated carbon in remediation of emerging pollutants: A comprehensive review and critical appraisal of advanced techniques. *Chemosphere*, 346, 140608. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140608>
- United Nations. (n.d.). *The 17 Goals*. <https://sdgs.un.org/goals>
- Van, D.-A., Ngo, T. H., Huynh, T. H., Nakada, N., Ballesteros, F., & Tanaka, H. (2021). Distribution of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in aquatic environment in Hanoi and Metro Manila. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(12), 847. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09622-w>

- Xie, J., Liu, M., He, M., Liu, Y., Li, J., Yu, F., Lv, Y., Lin, C., & Ye, X. (2023a). Ultra-efficient adsorption of diclofenac sodium on fish-scale biochar functionalized with H₃PO₄ via synergistic mechanisms. *Environmental Pollution*, 322, 121226. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121226>
- Xie, J., Liu, M., He, M., Liu, Y., Li, J., Yu, F., Lv, Y., Lin, C., & Ye, X. (2023b). Ultra-efficient adsorption of diclofenac sodium on fish-scale biochar functionalized with H₃PO₄ via synergistic mechanisms. *Environmental Pollution*, 322, 121226. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121226>
- Yang, H., Cui, Y., Han, T., Sandström, L., Jönsson, P., & Yang, W. (2022). High-purity syngas production by cascaded catalytic reforming of biomass pyrolysis vapors. *Applied Energy*, 322, 119501. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119501>
- Yeo, J. Y. J., Khaerudini, D. S., Soetaredjo, F. E., Waworuntu, G. L., Ismadji, S., Putranto, A., & Sunarso, J. (2023). Experimental and modelling study of adsorption isotherms of amoxicillin, ampicillin and doripenem on bentonite-chitosan composite. *South African Journal of Chemical Engineering*, 43, 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.09.013>
- Youssef Am, A. M. & Al-Awadhi Mm. (2013). Adsorption of Acid Dyes onto Bentonite and Surfactant-modified Bentonite. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 04(04). <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000174>
- Yusuf, A., Sodiq, A., Giwa, A., Eke, J., Pikuda, O., De Luca, G., Di Salvo, J. L., & Chakraborty, S. (2020). A review of emerging trends in membrane science and technology for sustainable water treatment. *Journal of Cleaner Production*, 266, 121867. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121867>
- Zhang, X., Xue, Y., Gao, J., He, C., Ji, Y., & Dou, Y. (2020). Comparison of adsorption mechanisms for cadmium removal by modified zeolites and sands coated with Zn-layered double hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122578. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122578>
- Zhang, Z., Sun, L., Pei, Z., Li, H., Wang, L., Ma, J., Li, Y., Yang, R., & Zhang, Q. (2023). New insight into the adsorption of sulfadiazine on graphite-like biochars prepared at different pyrolytic temperatures. *Journal of Cleaner Production*, 413, 137468. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137468>
- Zhao, D. L., Zhou, W., Shen, L., Li, B., Sun, H., Zeng, Q., Tang, C. Y., Lin, H., & Chung, T.-S. (2024). New directions on membranes for removal and degradation of emerging pollutants in aqueous systems. *Water Research*, 251, 121111. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121111>
- Zubair Mohsin, M., Huang, J., Hammad Hussain, M., Qamar Zaman, W., Liu, Z., Salim-ur-Rehman, Zhuang, Y., Guo, M., & Mohsin, A. (2023). Revolutionizing bioremediation: Advances in zeolite-based nanocomposites. *Coordination Chemistry Reviews*, 491, 215253. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215253>
- Zuo, R., Liu, X., Zhang, Q., Wang, J., Yang, J., Teng, Y., Chen, X., & Zhai, Y. (2021). Sulfonamide antibiotics in groundwater and their migration in the vadose zone: A case in a drinking water resource. *Ecological Engineering*, 162, 106175. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2021.106175>



1. REMOCIÓN DE CIPROFLOXACINA USANDO ARCILLAS PILARIZADAS

1.1. INTRODUCCIÓN

La ciprofloxacina (CIP) ($C_{17}H_{18}FN_3O_3$) es una nueva generación de quinolonas fluoradas, relacionadas estructuralmente con el ácido nalidíxico (Chin et al., 2023; Zheng et al., 2022). La CIP es un agente antibacteriano de amplio espectro utilizado en el tratamiento de una gran variedad de infecciones, principalmente aquellas causadas por patógenos gramnegativos, como infecciones del tracto biliar, tracto respiratorio inferior, tracto urinario, enfermedades de transmisión sexual, infecciones de la piel y los huesos, infecciones gastrointestinales, infecciones del tracto respiratorio inferior, neutropenia febril, infecciones intraabdominales, y otitis externa maligna (Azriouil et al., 2022; Davis et al., 1996). CIP está disponible en forma intravenosa y formulaciones orales; tiene una biodisponibilidad aproximada del 70-80% después de la administración oral y se concentra en diversos tejidos y fluidos corporales. La CIP se excreta fundamentalmente sin metabolizar en la orina (40% a 50%) y heces (20% a 35%) en aproximadamente 3 o 5 h (Azriouil et al., 2022; Zheng et al., 2022).

Sus metabolitos son oxociprofloxacina, sulociprofloxacina, dietilenciprofloxacina y formilciprofloxacina; estos cuatro metabolitos representan el 15% de la dosis oral total (Carr et al., 2020). Por sus múltiples ventajas, a pesar de ser un medicamento que requiere prescripción médica, la CIP es uno de los antibióticos más utilizados en todo el mundo (Awad et al., 2019). El tratamiento oral dura de uno a dos semanas y se administra dos veces al día (Chin et al., 2023). Se utiliza tanto en humanos como en animales, y en ocasiones, la CIP también se encuentra en la leche y la carne de animales para consumo humano (Kürekci et al., 2021; Kutuzova et al., 2021).

Como se mencionó anteriormente, gran parte de este compuesto se excreta en la orina y las heces, terminando así en las aguas residuales (Ashfaq et al., 2016; Vélez et al., 2019). Considerando que presenta una alta solubilidad, de aproximadamente 30 gL^{-1} a 20°C (Carr et al., 2020), facilitando su movilidad en el agua, no es de extrañar que la CIP sea parte de los llamados contaminantes emergentes en el agua. La CIP fue encontrada en el agua superficial de 20 países en todo el mundo, con una concentración promedio de $19 \mu\text{gL}^{-1}$ (Kutuzova et al., 2021). Por ejemplo, la CIP se encontró en el 90% de las muestras con una concentración promedio de $93.3 \mu\text{gL}^{-1}$ en el Lago Bosten ubicado en el sistema Xinjiang (Loos et al., 2013).

Este es un motivo de grave preocupación porque la aparición de antibióticos en bajas concentraciones en las aguas se asocia con resistencia bacteriana (Alderton et al., 2021). Por esta razón, la ciprofloxacina debe ser considerada en los tratamientos de agua. Sin embargo,

debido a su compleja estructura química, los tratamientos convencionales no pueden eliminarla (Martins et al., 2008), y su presencia en el medio acuático podría presagiar una toxicidad grave para las especies de flora y fauna acuáticas (Igwegbe et al., 2021). Se han desarrollado muchas tecnologías, incluyendo la degradación microbiana y el tratamiento químico y físico, para eliminar antibióticos de las aguas residuales (Arcentales-Ríos et al., 2022; Vélez et al., 2019; Zheng et al., 2022). Existe una gran variedad de costosas tecnologías, como ósmosis inversa, separación por membranas, precipitación química, oxidación avanzada e intercambio iónico, sin embargo, uno de los métodos más prometedores es adsorción, particularmente debido a su bajo costo (Arcentales-Ríos et al., 2022; Pérez-González et al., 2021).

Se han probado varios tipos de adsorbentes poliméricos y de biomasa que han demostrado buenos resultados (Antunes et al., 2012; Dhiman, 2022; Ewis et al., 2022; Luo et al., 2022; Nguyen et al., 2022a; Tong et al., 2023; Yang et al., 2022). Entre ellas, las arcillas han mostrado resultados prometedores en la adsorción de antibióticos, principalmente CIP; los compuestos de arcillas y minerales arcillosos han ganado considerable atención en los últimos años debido a su mayor capacidad de adsorción, facilidad de recuperación de soluciones acuosas y propiedades fisicoquímicas mejoradas (Ewis et al., 2022). Destacan las bentonitas por su alta capacidad de adsorción, fácil disponibilidad y bajo costo (Pérez-González et al., 2021). Es un material arcilloso ampliamente distribuido resultante de la desvitrificación y alteración química de ceniza volcánica vítrea o toba. La bentonita se compone predominantemente de minerales de esmectita, principalmente montmorillonita. Sus minerales característicos son cristalinos con un carácter micáceo, alta birrefringencia y fácil división. Tiene alto poder de adsorción; esta propiedad depende principalmente de su forma física, es decir, de que proporciona una excelente superficie, textura y permite la permeabilidad. Los análisis de los minerales arcillosos de la bentonita indican que la montmorillonita es el más extendido, con la fórmula $(Mg, Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot nH_2O$ (Ross & Shannon, 1926).

Investigaciones han comprobado su capacidad para absorber antibióticos, como la CIP. Por ejemplo, un investigador logró utilizar bentonita natural para adsorber eficazmente CIP, encontrando que el modelo de pseudo segundo orden describía adecuadamente la cinética de adsorción para este adsorbente. En este estudio, la termodinámica de la adsorción de CIP muestra que la adsorción es endotérmica para bentonita y los valores negativos de la energía libre de Gibbs indica la naturaleza espontánea de la adsorción (Genç & Dogan, 2015) .

Otra investigación sobre el uso de bentonita para la absorción de CIP se llevó a cabo mediante experimentos por lotes bajo diversas condiciones. Los datos óptimos obtenidos para el tiempo,

pH, la velocidad de agitación y la dosis de adsorbente fueron 30 min, 4.5 pH, 150 rpm y 2.5 gL^{-1} , respectivamente. Los datos de adsorción isotérmica mostraron una buena concordancia con el modelo de Langmuir, así como con la cinética de pseudo segundo orden (Genç & Dogan, 2015). Sin embargo, su alta afinidad por el agua y la superficie específica relativamente baja limitan su uso y posterior separación de medios acuosos. Varios estudios han demostrado que las modificaciones de la arcilla, como la formación columnar, pueden alterar la porosidad aumentando así la superficie específica de las arcillas y su capacidad de adsorción. El objetivo es aumentar el espacio interlaminar entre las capas de arcilla, aumentando la superficie disponible para la adsorción de moléculas. La pilarización transforma un compuesto inorgánico cristalino en capas en un material con microporosidad y mesoporosidad (Schoonheydt et al., 1999). Tal es el caso de las arcillas pilarizadas con minerales de Fe y SiFe que aumentaron los valores de área superficial a 180 y $370 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente, obteniendo un porcentaje superior en la remoción con respecto a la arcilla natural (Maggio et al., 2022a) ; la adición de oligocaciones por pilarización en la arcilla mostró un incremento en la capacidad de adsorción (Haciosmanoğlu et al., 2022), por otro lado la arcilla con pilares de Al presentó una superficie porosa esencial para la adsorción de contaminantes orgánicos, tal como se da en la arcilla con pilares de Titanio en donde la estructura compacta de la arcilla se ve alterada para formar poros de varios tamaños, obteniendo un gran impacto en la estructura de su superficie y las propiedades físicas (Ewis et al., 2022).

Para realizar la pilarización de las bentonitas, se utiliza un agente, que normalmente es un compuesto inorgánico que se inserta entre las capas de arcilla. El agente de pilarización reemplaza los cationes en la estructura de bentonita, permitiendo una mayor expansión de las capas arcillosas, y por tanto una mayor capacidad de adsorción con pilares. Las arcillas pilarizadas (PILCs) se obtienen a partir de minerales arcillosos de esmectita que normalmente siguen este procedimiento de síntesis de tres pasos: a) polimerización de un catión multivalente (Mg^{+2} , Al^{+3} , Cr^{+3} y Fe^{+3} , entre otros), dando lugar a polihidroxocaciones; b) intercalación de estos policationes en el espacio entre capas de las arcillas, lo que implica la sustitución de cationes naturales intercambiables que compensan la carga; y c) calcinación a temperaturas moderadas que transforma los policationes en fases estables de oxi-hidróxido denominadas pilares. Estos pilares proporcionan una estructura estable y resistente que aumenta la superficie específica y la porosidad de la bentonita, mejorando su capacidad de absorción.

Las capacidades de adsorción de estos materiales los convierten en una alternativa ideal para tratar el agua contaminada con compuestos recalcitrantes, como los antibióticos (Gil et al.,

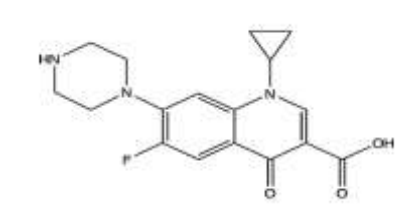
2011). Por ejemplo, se probaron arcillas pilarizadas de bajo costo y ecológicas con Al, Fe, Si y Zr en condiciones de pH básico, condiciones adecuadas para eliminar la CIP en su forma aniónica (CIP^-). Estudios con arcillas pilarizadas de Si y Fe mostraron las mayores capacidades de adsorción, el mecanismo de adsorción sugerido implica la formación de esferas internas complejas e interacciones de Van der Waals entre la CIP y los sitios disponibles de adsorción en las superficies de la arcilla con pilares (Hou et al., 2011). Otro trabajo utilizó Fe y SiFe para pilarizar las arcillas obtenidas de residuos de una industria mineral para adsorber con éxito CIP (Şahin et al., 2015). Otro estudio probó tres arcillas con pilares de sílice para la adsorción de CIP con un pH diferente, lo que demuestra que los cambios de pH influyen en la adsorción ya que la CIP cambia su forma iónica y gana o pierde solubilidad (Roca Jalil et al., 2017). Sin embargo, la mayoría de los estudios utilizaron arcillas pilarizadas como catalizadores, pero solo hay unos pocos estudios centrados en su capacidad adsorbente. Un trabajo con arcillas pilarizadas con Titanio aumentó la superficie específica de las mismas, proporcionando buenos resultados en la adsorción de varios fármacos (Chauhan et al., 2020). Además, Hamza et al. demostraron que los pilares con Ti aumentaban la superficie específica en un porcentaje mayor que pilares con Fe (W. Hamza et al., 2015). Los pilares así formados son rígidos y confieren a la arcilla porosidad mejorada y permanente, que le permite servir como un adsorbente eficaz (Desai et al., 2023). Teniendo en cuenta lo antes mencionado, el presente trabajo tuvo como objetivo pilarizar arcillas tipo bentonitas, una de sodio y otra de calcio, utilizando óxido de titanio, para mejorar su capacidad de adsorción para eliminar la ciprofloxacina. Se determinaron las mejores condiciones de pH, el tiempo y la dosis para obtener la máxima capacidad de adsorción de la CIP. Además, se estudió la cinética de adsorción y el equilibrio del proceso.

1.2 MATERIALES Y MÉTODOS

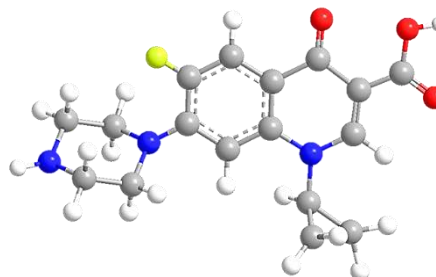
1.2.1. ADSORBATO

Ciprofloxacina (CAS: 85721-33-1), $\geq 98\%$ HPLC, grado analítico suministrado por Sigma Aldrich (Burlington, MA, EE. UU.). La tabla 1 muestra las propiedades de la ciprofloxacina.

Tabla 1.1 Estructura y propiedades de la ciprofloxacina



Estructura molecular†



CAS	85721-33-1
Peso molecular	331.46 gmol^{-1}
Solubilidad en agua*	30000 mgL^{-1} at 20 °C
ApKa*	6.16
Basicidad pKa*	8.62
log Kow*	0.28

†ChemDraw 18; *PUBCHEM

1.2.2 ADSORBENTE

Las arcillas de sodio y calcio fueron obtenidas de la Empresa ECUAMINERAL (Cuenca, Ecuador). La capacidad de intercambio catiónico de las arcillas es 202.55 $\text{meq } 100 \text{ g}^{-1}$ y 70.71 $\text{meq } 100 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

1.2.3 PILARIZACIÓN DE LAS ARCILLAS

Para realizar la pilarización, se ha seguido el método descrito por (Sterte, 1986), se utilizó tetraisopropóxido de titanio Sigma Aldrich $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ y cloruro de titanio Sigma Aldrich Cl_4Ti . El agente de pilarización se preparó utilizando el método sol-gel, que se basaba en la adición gota a gota de los reactivos tetraisopropóxido de titanio o cloruro de titanio en una solución acuosa de HCl 1 M en agitación continua durante 3 h a 50 °C hasta obtener una solución limpia (clara). La relación molar de HCl/Ti debe ser = 4 y la cantidad de titanio fue de 10 mmol por gramo de montmorillonita.

El sol de hidrato de titanio obtenido se añade gota a gota a una suspensión de montmorillonita, en agua (1% en peso) seguido de agitación durante 17 h y luego se procedió a una secuencia de lavado con agua destilada, centrifugación y secado a 40 °C durante 72 h. Finalmente, la arcilla modificada se calcinó a 500 °C durante 3 h, hasta obtener la arcilla pilarizada como se muestra en las Figuras 1.1a y 1.1b.

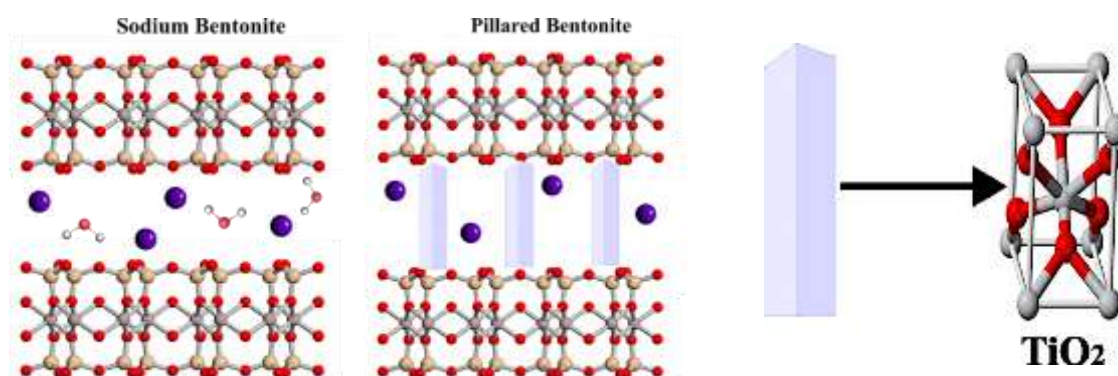


Figura 1.1a. Estructura de la Bentonita Sódica con adición de la sustancia pilarizante (fuente propia)

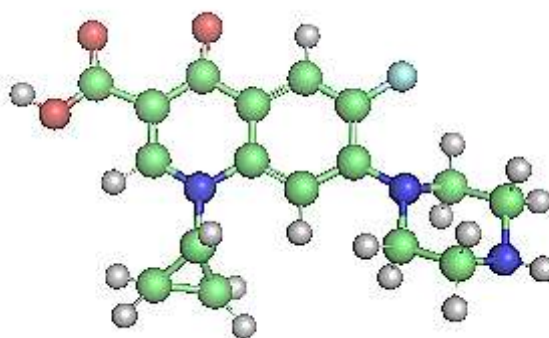


Figura 1.1b. Estructura de la Bentonita Sódica pilarizada (fuente propia)

1.3. CARACTERIZACIÓN DE ADSORBENTES

La superficie específica de la arcilla se determinó mediante el método BET en el equipo Micromeritics Autochem 2920. Antes y después del proceso de adsorción, los grupos químicos superficiales fueron analizados utilizando un espectrómetro FTIR PerkinElmer-Spectrum Two con un accesorio ATR. Se determinaron los valores de los puntos de pH de carga cero (pH_{pzc}) de adsorbentes pilarizados, utilizando un método de equilibrio en un sistema discontinuo (Antunes et al., 2012; Yang et al., 2022).

La determinación de los componentes con cristalización definida presentes en las muestras se realizó utilizando un Difractómetro D2 PHASER, con la ayuda del software Difrac plus para la medición, EVA y TOPAS 4.2 para la identificación y cuantificación de las fases cristalinas presentes en cada una de las muestras.

1.4. INVESTIGACIONES DE ADSORCIÓN DE CPX

La investigación de la adsorción de CIP en bentonitas pilarizadas se realizó en un agitador MaxQ4000 a 20 °C. Inicialmente, se preparó una solución madre de 20 mgL^{-1} ; de CIP, de la cual se tomaron 50 mL y se realizaron las pruebas, agregando diferentes pesos de la bentonita sódica pilarizada (BSP) y bentonita cálcica pilarizada (BCP).

El efecto del pH se estudió en un rango de 2 a 10 con una concentración inicial de solución de CIP de 20 mgL^{-1} . El pH se ajustó con HCl 0,1 N e NaOH 0,1 N. En la adsorción de CIP se estudió la cinética con la dosis óptima de cada adsorbente variando los tiempos entre 5 y 90 min, y la concentración inicial de CIP fue de 20 mgL^{-1} y pH 6.5.

Los datos del equilibrio de adsorción se recogieron en el rango de concentración de 5 a 60 mgL^{-1} ; . Las soluciones se filtraron usando papel de filtro Millipore 0.45 μm . Todos los experimentos se llevaron a cabo por triplicado y se tomaron los valores promedio.

1.5. CAPACIDAD DE REMOCIÓN

Las concentraciones iniciales y finales de CIP se determinaron utilizando un detector ultravioleta-visible con un espectrofotómetro de luz (UV-Vis), Thermo Scientific Genesys TM 10S (Waltham, MA, EE. UU.), midiendo a una absorbancia máxima de 273 nm.

La cantidad de CIP adsorbida (q_e) y las siguientes ecuaciones calcularon el porcentaje de eliminación (% R) en arcillas pilarizadas (Díez et al., 2023).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad (1)$$

$$\%R = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} 100 \quad (2)$$

Donde, C_o y C_e son la concentración de CIP en la solución inicial y la fase acuosa después de la adsorción (mgL^{-1}); respectivamente; V es el volumen de la solución (L); y m es la masa del adsorbente (g).

Se utilizaron las formas lineales de los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para ajustar los datos cinéticos, mientras que se modelaron las isotermas de adsorción con las formas lineales de las ecuaciones de Langmuir, Freundlich, BET y Dubinin –Radushkevich..

Tabla 1.2. Modelos para ajustar los datos cinéticos y las formas lineales.

Pseudo Primer Orden	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	(3)	(W. Hamza et al., 2015)
Pseudo Segundo Orden	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	(4)	(Desai et al., 2023)
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m}$	(5)	(Díez et al., 2023)
Freundlich	$\log q_e = \log k_F - \frac{1}{n} \log C_e$	(6)	(Díez et al., 2023)
Brunauer–Emmett–Teller	$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_s C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1)C_e}{q_s C_{BET} C_s}$	(7)	(Yuh-Shan, 2004)
Isoterma Dubinin–Radushkevich	$\ln q_e = \ln q_s - k_{ad} E^2$	(8)	(Ho & McKay, 1999)

Donde, C_e es la concentración de CIP (mgL^{-1}); q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio y q_t la capacidad de adsorción en cualquier momento (mgg^{-1}); q_m es la capacidad máxima de adsorción (mgg^{-1}); k_L es la constante de Langmuir (Lmg^{-1}); k_F es la constante de Freundlich, (mgL^{-1}) (mgg^{-1}) $^{-1/n}$, n se refiere a la intensidad de adsorción (adimensional); q_s es la capacidad de saturación teórica (mgg^{-1}); C_{BET} es la isoterma de adsorción BET (Lmg^{-1}), C_s es la concentración de saturación de monocapa del adsorbato (mgL^{-1}); k_{ad} es una constante relacionada con la energía libre media de adsorción (mg^2J^{-2}); E es el potencial de Polanyi ($Jmol^{-1}$).

1.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.6.1 CARACTERIZACIÓN DE BENTONITAS PILARIZADAS

Las isotermas de adsorción de N_2 se observan en la Figura 1.2a. La forma de las isotermas corresponde al tipo IV o una combinación de tipo I y tipo II, lo que significa que la adsorción multicapa ocurrió sobre materiales micro-mesoporosos con una estructura química ordenada.

La histéresis de ambos materiales es del tipo H_4 propia de materiales mesoporosos. La mayor cantidad de N_2 absorbida en la BSP evidencia una estructura más porosa, lo que sugiere que el proceso de pilarización es mejor en la BSP.

El análisis textural de las bentonitas pilarizadas muestra un aumento de las superficies con respecto a las bentonitas naturales Figura 1.2b y Tabla 1.3. La superficie de la bentonita cálcica natural aumentó de $42,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $63,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mientras que la bentonita sódica pasó de $28,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $162,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este aumento en el área se atribuye al aumento de los poros, como lo informó Roca (Roca Jalil et al., 2017), quien mostró una mayor superficie en las arcillas columnares, lo que finalmente condujo a una mejor adsorción.

Tabla 1.3. Área superficial - Volumen del poro y Radio del poro de las bentonitas cálcicas y sódicas naturales y pilarizadas

SUSTANCIA	ÁREA SUPERFICIAL $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	VOLUMEN DEL PORO $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	RADIO DEL PORO Å
Bentonita cálcica natural	42	0.07	15.075
Bentonita cálcica pilarizada	63	0.08	15.027
Bentonita sódica natural	28	0.09	16.433
Bentonita sódica pilarizada	162	0.21	15.995

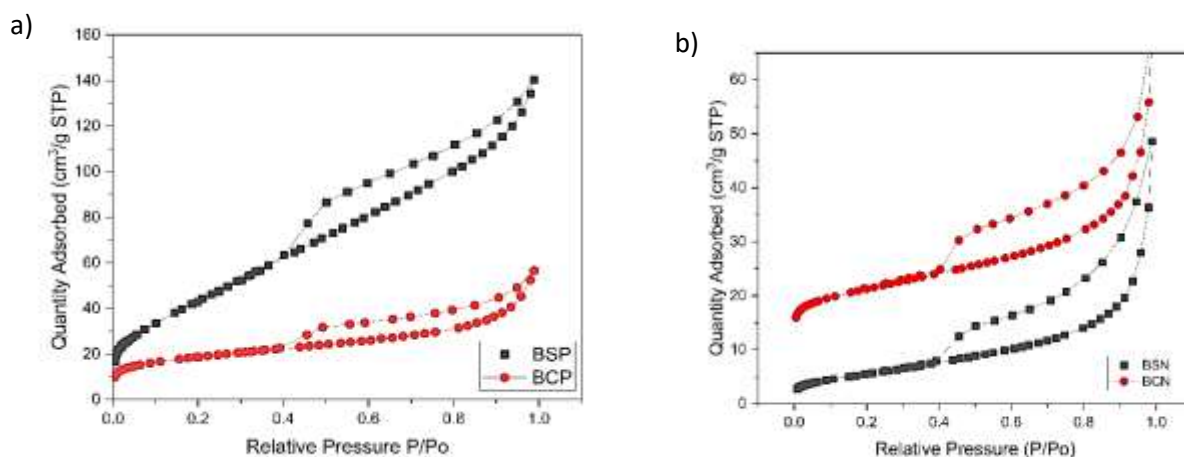


Figura 1.2. a) Isotherma de adsorción – desorción de BSP y BCP, b) Isotherma de adsorción – desorción de BSN y BCN

Los valores de pH del punto de carga cero (pH_{pzc}) para BCP y BSP fueron iguales a 4.2 y 4.1 respectivamente, esto indica que, luego del proceso de pilarización, las arcillas son ligeramente más ácidas que las naturales cuyo pH_{pzc} tiene valores de 7.80 y 9.85 para el BCP y BSP respectivamente.

La Figura 1.3 muestra el perfil de difracción de rayos X para BSP y BCP. El patrón XRD del BCP y BSP muestra una disminución significativa en el grado de cristalinidad después de la formación del pilar, especialmente en el BSP, que se debe a la introducción de TiO_2 amorfo en la estructura, la cual puede observarse en la Figura 1.4. La presencia de picos bien definidos en las posiciones 20° , 23° , 27° y 50° en 2θ del espectro BCP muestra una estructura más cristalina que BSP. La cantidad de SiO_2 como cuarzo e Illita es mayor en BCP que en BSP (Ebadi et al., 2009; Foo & Hameed, 2010). Estos resultados explican la menor superficie específica que presenta la BCP, como se observa en la Tabla 1.4 y Tabla 1.5.

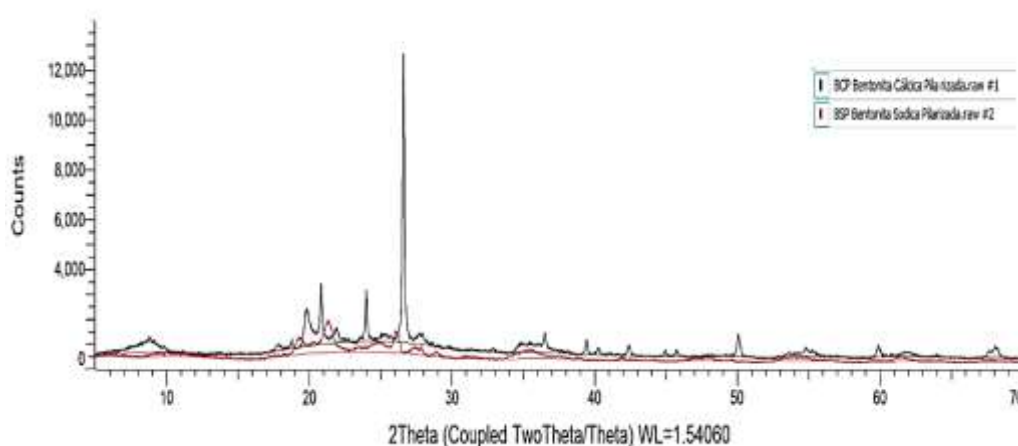


Figura 1.3. Patrones XRD para bentonita cálcica pilarizada y bentonita sódica pilarizada.

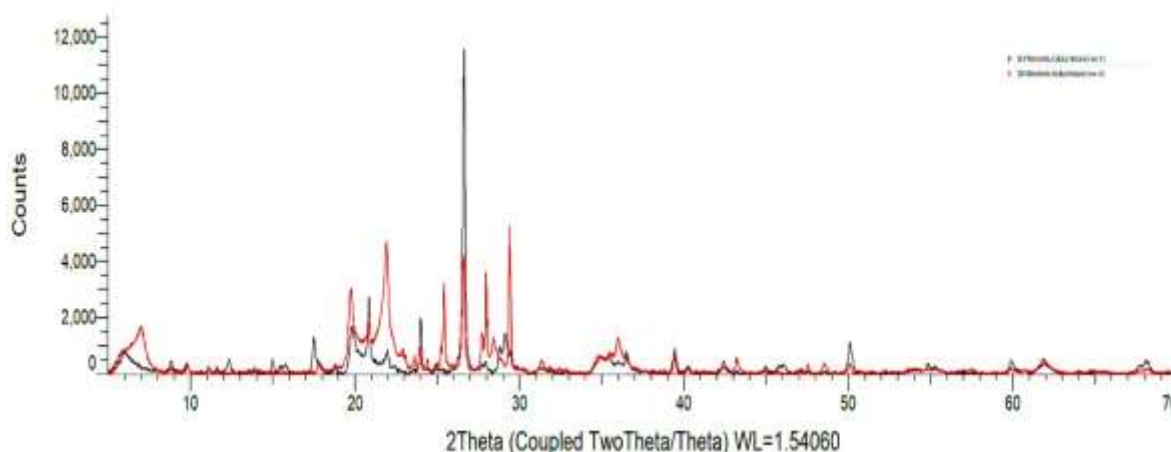


Figura 1.4. Patrones XRD para bentonita cálcica natural y bentonita sódica natural.

Tabla 1.4. Componentes cristalográficos de la Bentonita Cálcica natural BCN y la Bentonita Cálcica Pilarizada BCP

Mineral	Fórmula	BCN (%)	BCP(%)
Cuarzo	SiO_2	43.55	43.06
Illita	$(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}$	21.60	36.25
Moscovita	$kAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	8.51	4.60
Cristobalita	SiO_2	7.85	8.24
Vermiculita	$Mg_{0.7}(Mg, Fe, Al)_6(Si, Al)_8O_4 \cdot 8H_2O$	5.78	2.39
Calcita	$CaCO_3$	5.18	-
Hollandita	$(Ba, K, Ca, Sr)(Mn^{4+}, Mn^{3+}, Ti, Fe^{3+})_8O_{16}$	2.83	1.33
Hemimorphita	$Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot O_4 \cdot H_2O$	1.77	1.08
Hydrofilita	$CaCl$	1.41	-
Noseana	$Na_8(Si_6Al_6)O_{24}(SO_4) \cdot H_2O$	-	2.83
Componentes Minoritarios		1.52	0.22

Tabla 1.5. Componentes cristalográficos de la Bentonita sódica Natural BSN y la Bentonita sódica Pilarizada BSP

Mineral	Fórmula	BSN (%)	BSP(%)
Cristobalita	SiO_2	27.87	16.87
Illita	$(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}$	17.00	17.05
Vermiculita	$Mg_{0.7}(Mg, Fe, Al)_6(Si, Al)_8O_4 \cdot 8H_2O$	18.42	18.42
Moscovita	$kAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	12.59	12.59
Cuarzo	SiO_2	11.19	26.06
Calcita	$CaCO_3$	6.34	-
Fengita	$K(Fe, Mg)Al(Al, Si)Si_3O_{10}(OH, F)_2$	2.59	-
Hydrofilita	$CaCl$	2.02	2.02
Hollandita	$(Ba, K, Ca, Sr)(Mn^{4+}, Mn^{3+}, Ti, Fe^{3+})_8O_{16}$	-	1.33
Brochantita	$Cu_4SO_4(OH)_6$	1.20	1.20
Noseana	$Na_8(Si_6Al_6)O_{24}(SO_4) \cdot H_2O$	-	2.83
Componentes Minoritarios		2.80	1.63

Los resultados del espectro FTIR antes y después de la adsorción se muestran en la Figura 1.5. FTIR proporciona información sobre los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente. Los espectros BSP y BCP muestran las bandas de flexión de Al-OH-Al a 918 cm^{-1} y la banda más fuerte de vibración de estiramiento de Si-O-Si a 1029 cm^{-1} (Hou et al., 2011; Roca Jalil et al., 2017). Las vibraciones fuera del plano de Al-O y Si-O se muestran a 650 cm^{-1} , mientras que las longitudes de onda entre 500 y 800 pueden atribuirse a la presencia de cuarzo (Roca Jalil et al., 2017). La distribución del grupo OH entre Fe y Al se observa entre 700 y 900 cm^{-1} . Después de la adsorción aparecen nuevos picos, uno en la región de 1350 cm^{-1} que puede corresponder a la unión del grupo CIP N-H con el adsorbente y otro en la banda de 1620 cm^{-1} que es atribuido al grupo carboxilo CIP (Liao et al., 2013; Najafi et al., 2021).

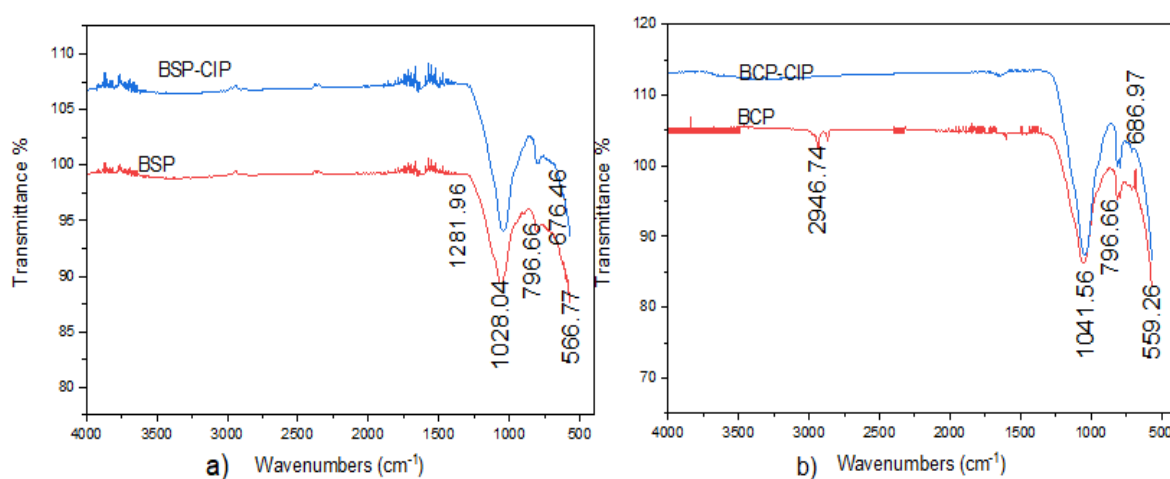


Figura 1.5. Espectros FTIR a) Bentonita sódica Polarizada y Bentonita Sódica después de adsorción de CIP. b) Bentonita cálcica pilarizada y bentonita cálcica después de la adsorción de CIP

1.6.2 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN

1.6.2.1 EFECTO DE LA DOSIS DE BENTONITAS

La cantidad de adsorbente a utilizar para la adsorción de un determinado adsorbato suele ser diferente para cada material y depende de sus características físicas y químicas. Como se observa en la Tabla 1.6, existe una diferencia significativa en el valor del área superficial de la BSP y BCP. La BSP tiene una superficie específica mayor. Una mayor cantidad de adsorbente aumenta el número de sitios activos disponibles para la adsorción, por lo que los porcentajes de eliminación de CIP son altos. Sin embargo, una cantidad elevada de adsorbente disminuye la capacidad de adsorción, porque por encima de una determinada dosis de adsorbente varios

sitios activos permanecen insaturados y el porcentaje de eliminación no aumenta. Por tanto, se debe encontrar la cantidad óptima de adsorbente con la que se consiga el mayor porcentaje de eliminación sin un consumo excesivo de adsorbente.

La Figura 1.6 muestra el efecto de la dosis de cada bentonita pilarizada sobre la adsorción de CIP. La dosis óptima para ambas bentonitas es de 0.2 g L^{-1} , con la cual se logra una remoción del 62.7% (69 mg g^{-1}) con BCP y del 70.5% (73.5 mg g^{-1}) con BSP. Esta dosis es inferior a la utilizada (2.5 g L^{-1}) con otras arcillas pilarizadas de Al y Zr (Ebadi et al., 2009; Foo & Hameed, 2010; Roca Jalil et al., 2017; Şahin et al., 2015).

La influencia del pH de la solución en la adsorción de CIP ha sido demostrada en varios estudios (Farajfaed et al., 2021; Ojima, 2003). Muestran que la CIP se adsorbe mejor a pH entre 6 y 8, rango en el que el fármaco se disocia presentando cargas tanto positivas como negativas. La Figura 1.7 muestra la influencia del pH en la adsorción de CIP en bentonitas pilarizadas. Se puede observar que las dos bentonitas presentan el mismo comportamiento con la variación del pH, y se puede observar que se obtuvo una alta cantidad de CIP adsorbida cerca del pH de 6. A pH 6, las bentonitas pilarizadas tienen carga negativa, mientras que la CIP tiene cargas positivas y negativas que ayudan a la atracción electrostática y aumentan la adsorción. A un pH inferior a pKa de 6.16 y valores superiores a pKa de 8.62, las repulsiones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato dificultan la adsorción. La mayor solubilidad de la CIP a pH ácido también influye en la disminución de la adsorción a pH bajo. La mayor adsorción a pH entre 6 y 8 sugiere que la adsorción se debe principalmente a la porosidad del material y a las interacciones con los sitios activos por las fuerzas de Van der Waals debido a interacciones electrostáticas. En el rango de pH de 6.0 a 8.7, el grupo carboxílico está desprotonado y cargado negativamente, mientras que el grupo amino está protonado y cargado positivamente. A un pH inferior a 6 y un pH superior a 8, las repulsiones electrostáticas disminuyen la adsorción (Peñafiel

et al., 2021). Estos resultados son interesantes para eliminar la CIP de aguas residuales, que generalmente tienen un pH entre 6 y 8.

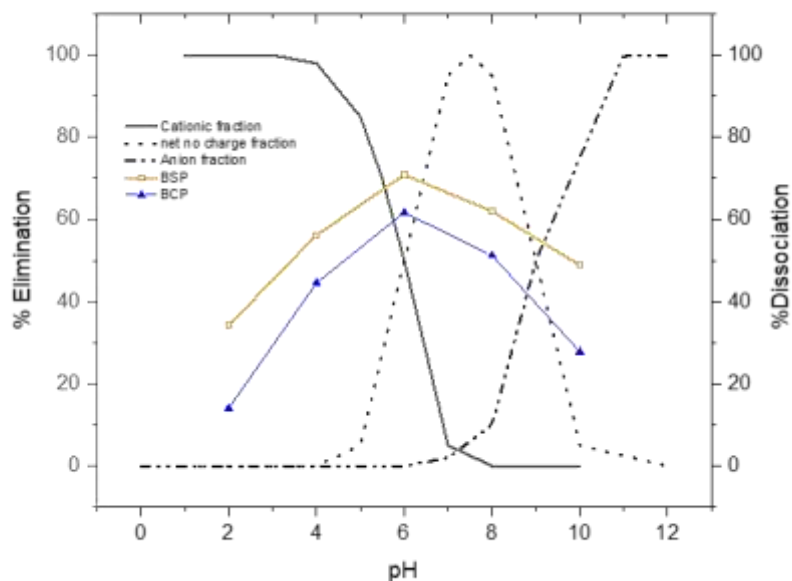


Figura 1.6. Dosis de BSP y BCP según el porcentaje de eliminación

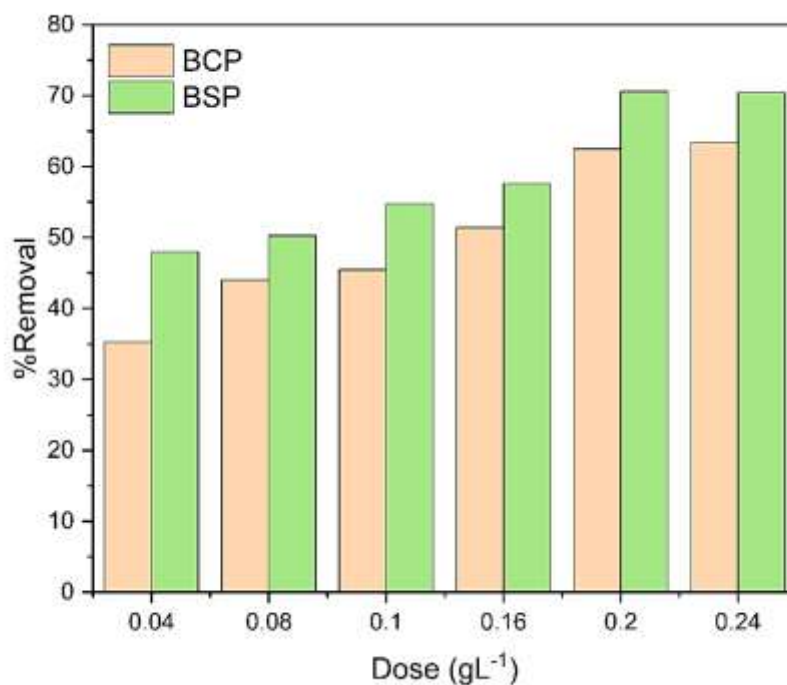


Figura 1.7 Influencia del pH de la solución en la adsorción de CIP a $Co = 20 \text{ mg L}^{-1}$ con bentonita cálcica pilarizada y bentonita sódica pilarizada

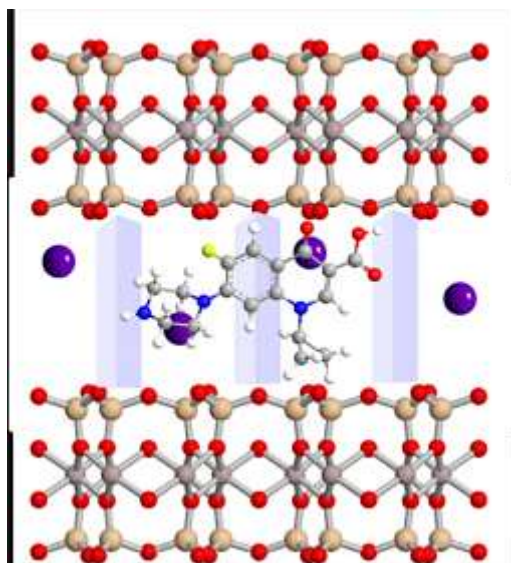


Figura 1.8. Estructura de la Bentonita sódica pilarizada con ciprofloxacina

El pH es un factor muy importante para identificar las interacciones químicas, de acuerdo al valor de pKa, el grupo carbonilo se desprotona a 5.9 y el grupo amina se protona a 8.9, dando propiedades a la ciprofloxacina de poder existir como catión, anión y zwitterion (Aycan et al., 2024), lo que le confiere propiedades de solubilidad y comportamiento químico independiente del pH del medio.

1.6.2.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Los estudios cinéticos para los dos adsorbentes se realizaron a una concentración inicial de 20 mg L^{-1} de CIP a pH 6.5. La adsorción aumenta considerablemente durante los primeros 15 min; el tiempo para alcanzar el equilibrio fue de 45 min para la BCP y 60 min para la BSP, similar al reportado en otros trabajos (Liao et al., 2013; Zhang et al., 2017). Estos resultados mostraron una rápida adsorción en comparación con otros materiales utilizados en la eliminación de CIP (Farajfaed et al., 2021). Los datos experimentales mostraron un mejor ajuste al modelo de pseudo segundo orden, lo que implica que la tasa de adsorción de BSP y BCP se vio afectada principalmente por la disponibilidad de sitios de adsorción activos al inicio del proceso (Khokhar et al., 2019), similar a otros trabajos para adsorción de CIP en diversos materiales (Liao et al., 2013; Ojima, 2003; Peng et al., 2016; Zhang et al., 2017). Los datos de los ajustes y los

parámetros de los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden se muestran en la Tabla 1.6 y Figura 1.9. Los valores k_2 para la BCP son ligeramente superiores a los de la BSP, lo que puede estar asociado con el menor tiempo requerido para que la BCP alcance el equilibrio.

Tabla 1.6. Parámetros de los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden de BSP y BCP

Modelo	Parámetros	BCP	BSP
Pseudo primer orden	$q_e (mg\ g^{-1})$	63.4	71.5
	$k_1 (min^{-1})$	0.046	0.054
	R^2	0.92	0.92
Pseudo segundo orden	$q_e (mg\ g^{-1})$	64.5	72.4
	$k_2 (gm\ g^{-1}min^{-1})$	0.007	0.006
	R^2	0.99	0.99

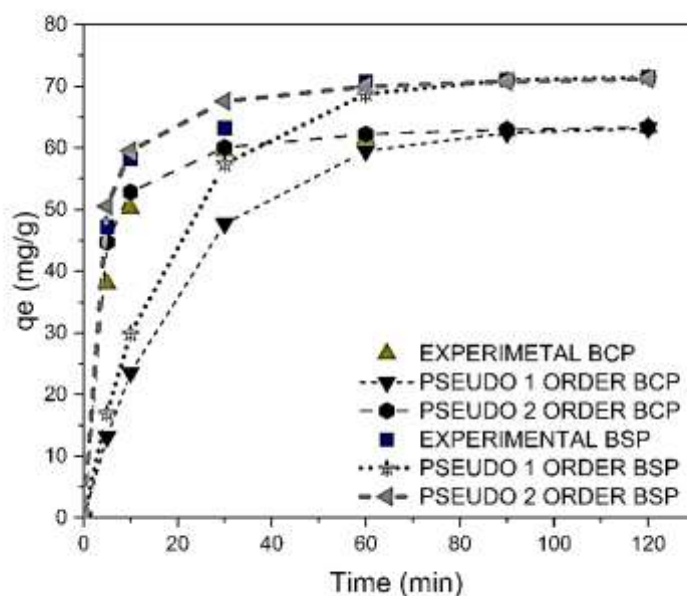


Figura 1.9. Comparación de datos experimentales con el pseudo primer orden y el pseudo segundo orden de BSP y BCP.

La Figura 1.10 muestra las isothermas de adsorción de CIP en BCP y BSP. La isoterma de adsorción de BSP en el rango de estudio se puede clasificar como tipo L grupo 2c según la clasificación de Giles. Este tipo de isoterma muestra una adsorción sobre materiales microporosos. La pendiente inicial muestra lo fácil que es para los solutos encontrar sitios activos; a medida que aumenta la concentración, la pendiente disminuye porque es más difícil encontrar sitios activos a medida que se alcanza el equilibrio. La isoterma que presenta la adsorción de CIP sobre BCP es del tipo L subgrupo 3, la cual se asocia con sólidos meso-microporosos y una posible adsorción multicapa, con un punto de inflexión que muestra la complejión de la monocapa (Yu et al., 2019). Estos resultados se explican por la diferencia en los valores de la mayor superficie específica para el BSP. BSP se comporta como un sólido microporoso, mientras que BCP tiene las características de un sólido mesoporoso.

La Figura 1.10 muestra el ajuste a los modelos Langmuir, Freundlich y BET. En el caso de la adsorción de BSP, el modelo de Freundlich se ajusta mejor a los datos experimentales, lo que indica una heterogeneidad en su superficie y posible adsorción multicapa. El ajuste de este modelo ha sido reportado por otros investigadores en la adsorción de CIP en varios adsorbentes (Peng et al., 2016; Turk Sekulic et al., 2019). El valor de ambos adsorbentes es mayor que 1, lo que significa adsorción favorable, aunque este modelo no encaja bien en la adsorción de BCP. El modelo de Langmuir sugiere una capacidad de adsorción de 196.1 mgg^{-1} para BSP; este resultado es mayor que el reportado en la adsorción de CIP en otras arcillas pilarizadas con Fe y Si que alcanzan una capacidad de 98.2 y 74.5 mgg^{-1} , respectivamente (Maggio et al., 2022a).

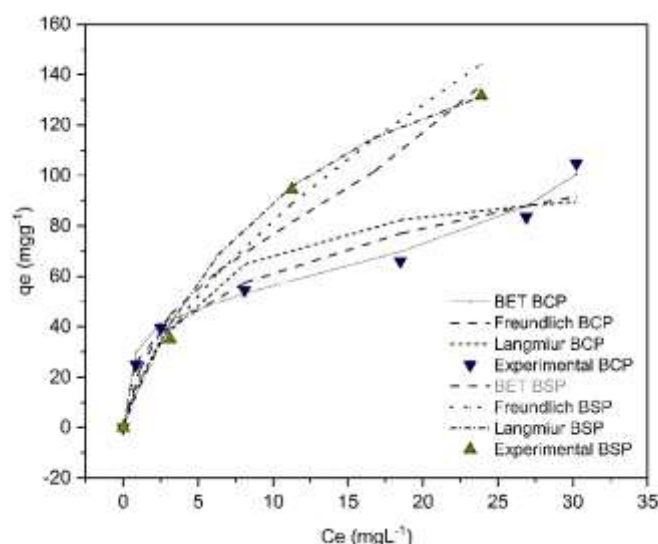


Figura 1.10. Las isothermas de adsorción de CIP en BCP y BSP, y los datos de adsorción de equilibrio de CIP y su ajuste a los tres modelos: Langmuir, Freundlich y BET.

Los valores de R^2 obtenidos en la linealización de los modelos mostrados en la Tabla 1.7 sugieren que el modelo BET se ajusta mejor a la isoterma de adsorción de la BCP, lo que sugiere una multicapa. La adsorción mejora al aumentar la concentración de la solución de CIP. El modelo BET supone que una vez que una molécula se adsorbe, actúa como un nuevo sitio de adsorción. Este resultado también se observó en la adsorción de CIP sobre residuos orgánicos, que son materiales macro y mesoporosos (Peñafiel et al., 2021).

Tabla 1.7. Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y BET

Modelo	Parámetros	BCP	BSP
Langmuir	$q_m (mgg^{-1})$	106.4	196.1
	$k_L (Lmg^{-1})$	0.189	0.084
	R^2	0.91	0.97
Freundlich	$k_F (mgg^{-1})$	27.7	18.7
	$N (gmg^{-1}min^{-1})$	2.77	1.55
	R^2	0.96	0.98
BET	$C_S (mgL^{-1})$	58.1	49.5
	$C_{BET}(Lmg^{-1})$	100.2	18.6
	$q_s (mgg^{-1})$	50.1	78.2
	R^2	0.99	0.93
	$q_d (mgg^{-1})$	106.5	230.1
	$k_{ad} (mol^2kJ^{-2})$	0.0064	0.013
	$E (kJmol^{-1})$	8.3	6.17
	R^2	0.95	0.97

El ajuste al modelo Dubinin-Raduskevich (D-R) puede determinar si se produce adsorción física o adsorción química en función del valor de la energía media de adsorción (E). El modelo indica que la adsorción es física si $E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$, los valores de intercambio iónico están entre 8 y 16 kJmol^{-1} y la adsorción química tienen valores superiores a 16 kJmol^{-1} (Giles et al., 1974; Yu et al., 2019). Los valores de E para la adsorción de CIP en BSP son inferiores a 8 kJmol^{-1} , lo que indica una situación que presenta una adsorción física, que puede darse por las fuerzas de Van der Waals que se producen debido a los anillos aromáticos y los enlaces de hidrógeno formados por los grupos F y NH de la CIP con los grupos funcionales del adsorbente. El valor E para la adsorción en BCP está cerca de 8 kJmol^{-1} , lo que implica que el intercambio iónico no es el principal proceso de adsorción.

La capacidad de adsorción de la CIP siguió el orden de $\text{BSP} > \text{BCP}$. Este resultado podría ser explicado por la mayor superficie específica de BSP. La CIP es un sólido poco soluble, por lo tanto, se adsorbe mejor en adsorbatos hidrofóbicos. Por otro lado, el pilotaje impide el hinchamiento de las arcillas al aumentar su hidrofobicidad (H. Chen et al., 2015; Helfferich & Helfferich, 1995; Peng et al., 2016), por lo que la hidrofobicidad de las bentonitas pilarizadas mejora la adsorción de CIP. La átomo de fluor contenido en la CIP actúa como aceptor de los electrones presentes en las arcillas pilarizadas. Los pilares con Ti mejoran las propiedades ácidas debido a la electropositividad del Ti. Las interacciones $\pi - \pi$ y las fuerzas de Van der Waals también son responsables de la adsorción de la CIP.

1.7 BIBLIOGRAFÍA

- Alderton, I., Palmer, B. R., Heinemann, J. A., Pattis, I., Weaver, L., Gutiérrez-Ginés, M. J., Horswell, J., & Tremblay, L. A. (2021). The role of emerging organic contaminants in the development of antimicrobial resistance. *Emerging Contaminants*, 7, 160–171. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2021.07.001>
- Antunes, M., Esteves, V. I., Guégan, R., Crespo, J. S., Fernandes, A. N., & 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>
- Arcentales-Ríos, R., Carrión-Méndez, A., Cipriani-Ávila, I., Acosta, S., Capparelli, M., Moulatlet, G. M., & Pinos-Vélez, V. (2022). Assessment of metals, emerging contaminants, and physicochemical characteristics in the drinking water and wastewater of Cuenca, Ecuador. *Journal of Trace Elements and Minerals*, 2, 100030. <https://doi.org/10.1016/j.jtemin.2022.100030>
- Ashfaq, M., Khan, K. N., Rasool, S., Mustafa, G., Saif-Ur-Rehman, M., Nazar, M. F., Sun, Q., & Yu, C.-P. (2016). Occurrence and ecological risk assessment of fluoroquinolone antibiotics in hospital waste of Lahore, Pakistan. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 42, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.12.015>
- Awad, A. M., Shaikh, S. M. R., Jalab, R., Gulied, M. H., Nasser, M. S., Benamor, A., & Adham, S. (2019). Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, 228, 115719. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>
- Aycan, T., Öztürk, F., & Doruk, T. (2024). Synthesis, XRD, spectroscopic (UV–Vis, IR, EPR) and biological evaluations of cobalt(II)-ciprofloxacin complex as antimicrobial agent: In silico molecular docking and ADME. *Journal of Molecular Structure*, 1306, 137865. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137865>
- Azriouil, M., Aghris, S., Matrouf, M., Loudiki, A., Laghrib, F., Farahi, A., Bakasse, M., Saqrane, S., Lahrich, S., & El Mhammedi, M. A. (2022). Efficacy of clay materials for ciprofloxacin antibiotic analysis in urine and pharmaceutical products. *Materials Chemistry and Physics*, 279, 125787. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125787>
- Carr, C. M., Clarke, D. J., & Dobson, A. D. W. (2020). Microbial Polyethylene Terephthalate Hydrolases: Current and Future Perspectives. *Frontiers in Microbiology*, 11, 571265. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.571265>
- Chauhan, M., Saini, V. K., & Suthar, S. (2020). Ti-pillared montmorillonite clay for adsorptive removal of amoxicillin, imipramine, diclofenac-sodium, and paracetamol from water. *Journal of Hazardous Materials*, 399, 122832. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122832>
- Chin, K. W., Michelle Tiong, H. L., Luang-In, V., & Ma, N. L. (2023). An overview of antibiotic and antibiotic resistance. *Environmental Advances*, 11, 100331. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100331>
- Davis, R., Markham, A., & Balfour, J. A. (1996). Ciprofloxacin: An Updated Review of its Pharmacology, Therapeutic Efficacy and Tolerability. *Drugs*, 51(6), 1019–1074. <https://doi.org/10.2165/00003495-199651060-00010>
- Dhiman, N. (2022). Analysis of non competitive and competitive adsorption behaviour of ciprofloxacin hydrochloride and ofloxacin hydrochloride from aqueous solution using oryza sativa husk ash (single and binary adsorption of antibiotics). *Cleaner Materials*, 5, 100108. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100108>

- Ebadi, A., Soltan Mohammadzadeh, J. S., & Khudiev, A. (2009). What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption*, 15(1), 65–73. <https://doi.org/10.1007/s10450-009-9151-3>
- Ewis, D., Ba-Abbad, M. M., Benamor, A., & El-Naas, M. H. (2022). Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review. *Applied Clay Science*, 229, 106686. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106686>
- Farajfaed, S., Sharifian, S., Asasian-Kolur, N., & Sillanpää, M. (2021). Granular silica pillared clay for levofloxacin and gemifloxacin adsorption from aqueous systems. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106306. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106306>
- Foo, K. 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>
- Gen. Secr. Counc. (2020). *EU Council Safe and Clean Drinking Water: Council Approves Provisional Deal Which Updates Quality Standards*, . vols, 1–2. <https://www.consilium.europa.eu/en/press/press-releases/2020/02/05/safe-and-clean-drinking-water-council-approves-provisional-deal-which-updates-quality-standards>
- Genç, N., & Dogan, E. C. (2015). Adsorption kinetics of the antibiotic ciprofloxacin on bentonite, activated carbon, zeolite, and pumice. *Desalination and Water Treatment*, 53(3), 785–793. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.842504>
- Gil, A., Korili, S. A., Trujillano, R., & Vicente, M. A. (2011). A review on characterization of pillared clays by specific techniques. *Applied Clay Science*, 53(2), 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.09.018>
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Hamza, W., Chtara, C., & Benzina, M. (2015). Characterization and application of Fe and iso-Ti-pillared bentonite on retention of organic matter contained in wet industrial phosphoric acid (54 %): Kinetic study. *Research on Chemical Intermediates*, 41(9), 6117–6140. <https://doi.org/10.1007/s11164-014-1726-2>
- Helfferich, F., & Helfferich, F. (1995). *Ion exchange*. Dover Publications.
- Hou, M.-F., Ma, C.-X., Zhang, W.-D., Tang, X.-Y., Fan, Y.-N., & Wan, H.-F. (2011). Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 1118–1123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.110>
- Igwegbe, C. A., Oba, S. N., Aniagor, C. O., Adeniyi, A. G., & Ighalo, J. O. (2021). Adsorption of ciprofloxacin from water: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 93, 57–77. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.023>
- Khokhar, T. S., Memon, F. N., Memon, A. A., Durmaz, F., Memon, S., Panhwar, Q. K., & Muneer, S. (2019). Removal of ciprofloxacin from aqueous solution using wheat bran as adsorbent. *Separation Science and Technology*, 54(8), 1278–1288. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1536150>
- Kürekci, C., Aydın, M., Tekeli, İ. O., Ambarcıoğlu, P., Şengül, S. A., & Sakin, F. (2021). Occurrence and characterization of ciprofloxacin-resistant *ESCHERICHIA COLI* from bovine and ovine bulk tank milk samples in Turkey. *Journal of Food Safety*, 41(2), e12881. <https://doi.org/10.1111/jfs.12881>
- Kutuzova, A., Dontsova, T., & Kwapinski, W. (2021). Application of TiO₂-Based Photocatalysts to Antibiotics Degradation: Cases of Sulfamethoxazole, Trimethoprim and Ciprofloxacin. *Catalysts*, 11(6), 728. <https://doi.org/10.3390/catal11060728>
- Liao, P., Zhan, Z., Dai, J., Wu, X., Zhang, W., Wang, K., & Yuan, S. (2013). Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch

- and fixed-bed column study. *Chemical Engineering Journal*, 228, 496–505. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.118>
- Loos, R., Carvalho, R., António, D. C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R. H., Schwesig, D., & Gawlik, B. M. (2013). EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 47(17), 6475–6487. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.024>
- Luo, H., Ni, C., Zhang, C., Wang, W., Yang, Y., Xiong, W., Cheng, M., Zhou, C., Zhou, Y., Tian, S., Lin, Q., Fang, G., Zeng, Z., & Zeng, G. (2022). Lignocellulosic biomass derived N-doped and CoO-loaded carbocatalyst used as highly efficient peroxymonosulfate activator for ciprofloxacin degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 610, 221–233. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.196>
- Maggio, A. A., Jalil, M. E. R., Villarroel-Rocha, J., Sapag, K., & Baschini, M. T. (2022a). Fe- and SiFe-pillared clays from a mineralogical waste as adsorbents of ciprofloxacin from water. *Applied Clay Science*, 220, 106458. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106458>
- Maggio, A. A., Jalil, M. E. R., Villarroel-Rocha, J., Sapag, K., & Baschini, M. T. (2022b). Fe- and SiFe-pillared clays from a mineralogical waste as adsorbents of ciprofloxacin from water. *Applied Clay Science*, 220, 106458. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106458>
- Martins, A. F., Vasconcelos, T. G., Henriques, D. M., Frank, C. D. S., König, A., & Kümmerer, K. (2008). Concentration of Ciprofloxacin in Brazilian Hospital Effluent and Preliminary Risk Assessment: A Case Study. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 36(3), 264–269. <https://doi.org/10.1002/clen.200700171>
- Najafi, H., Farajfaed, S., Zolgharnian, S., Mosavi Mirak, S. H., Asasian-Kolur, N., & Sharifian, S. (2021). A comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 147, 8–36. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.028>
- Nguyen, T.-B., Truong, Q.-M., Chen, C.-W., Chen, W.-H., & Dong, C.-D. (2022a). Pyrolysis of marine algae for biochar production for adsorption of Ciprofloxacin from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 351, 127043. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127043>
- Nguyen, T.-B., Truong, Q.-M., Chen, C.-W., Chen, W.-H., & Dong, C.-D. (2022b). Pyrolysis of marine algae for biochar production for adsorption of Ciprofloxacin from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 351, 127043. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127043>
- Ojima, J. (2003). Determining of Crystalline Silica in Respirable Dust Samples by Infrared Spectrophotometry in the Presence of Interferences. *Journal of Occupational Health*, 45(2), 94–103. <https://doi.org/10.1539/joh.45.94>
- Peñafiel, M. E., Matesanz, J. M., Vanegas, E., Bermejo, D., Mosteo, R., & 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, 141498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141498>
- Peng, X., Hu, F., Huang, J., Wang, Y., Dai, H., & 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>
- Pérez-González, A., Pinos-Vélez, V., Cipriani-Avila, I., Capparelli, M., Jara-Negrete, E., Alvarado, A., Cisneros, J. F., & Tripaldi, P. (2021). Adsorption of Estradiol by Natural Clays and *Daphnia magna* as Biological Filter in an Aqueous Mixture with Emerging Contaminants. *Eng*, 2(3), 312–324. <https://doi.org/10.3390/eng2030020>

- Qalyoubi, L., Al-Othman, A., & Al-Asheh, S. (2022). Removal of ciprofloxacin antibiotic pollutants from wastewater using nano-composite adsorptive membranes. *Environmental Research*, 215, 114182. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114182>
- Roca Jalil, M., Baschini, M., & Sapag, K. (2017). Removal of Ciprofloxacin from Aqueous Solutions Using Pillared Clays. *Materials*, 10(12), 1345. <https://doi.org/10.3390/ma10121345>
- Ross, C. S., & Shannon, E. V. (1926). THE MINERALS OF BENTONITE AND RELATED CLAYS AND THEIR PHYSICAL PROPERTIES ¹. *Journal of the American Ceramic Society*, 9(2), 77–96. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1926.tb18305.x>
- Şahin, Ö., Kaya, M., & Saka, C. (2015). Plasma-surface modification on bentonite clay to improve the performance of adsorption of methylene blue. *Applied Clay Science*, 116–117, 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.015>
- Sterte, J. (1986). Synthesis and Properties of Titanium Oxide Cross-Linked Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 34(6), 658–664. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1986.0340606>
- Schoonheydt, R. A., Pinnavaia, T., Lagaly, G., & Gangas, N. (1999). Pillared Clays and Pillared Layered Solids. *Pure and Applied Chemistry*, 71(12), 2367–2371. <https://doi.org/10.1351/pac199971122367>
- Tong, F., Liu, D., Zhang, Z., Chen, W., Fan, G., Gao, Y., Gu, X., & Gu, C. (2023). Heavy metal-mediated adsorption of antibiotic tetracycline and ciprofloxacin on two microplastics: Insights into the role of complexation. *Environmental Research*, 216, 114716. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114716>
- Turk Sekulic, M., Boskovic, N., Slavkovic, A., Garunovic, J., Kolakovic, S., & Pap, S. (2019). Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms. *Process Safety and Environmental Protection*, 125, 50–63. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.007>
- Vélez, V. P. P., Esquivel-Hernández, G., Cipriani-Avila, I., Mora-Abril, E., Cisneros, J. F., Alvarado, A., & Abril-Ulloa, V. (2019). Emerging Contaminants in Trans-American Waters. *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 14(6), 1. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2436>
- Yang, H., Cui, Y., Han, T., Sandström, L., Jönsson, P., & Yang, W. (2022). High-purity syngas production by cascaded catalytic reforming of biomass pyrolysis vapors. *Applied Energy*, 322, 119501. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119501>
- Yu, F., Sun, Y., Yang, M., & Ma, J. (2019). Adsorption mechanism and effect of moisture contents on ciprofloxacin removal by three-dimensional porous graphene hydrogel. *Journal of Hazardous Materials*, 374, 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.021>
- Zhang, B., Han, X., Gu, P., Fang, S., & Bai, J. (2017). Response surface methodology approach for optimization of ciprofloxacin adsorption using activated carbon derived from the residue of desilicated rice husk. *Journal of Molecular Liquids*, 238, 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.022>
- Zhang, L., Fu, Y., Wang, Z., Zhou, G., Zhou, R., & Liu, Y. (2021). Removal of diclofenac in water using peracetic acid activated by zero valent copper. *Separation and Purification Technology*, 276, 119319. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119319>
- Zhang, X., Xue, Y., Gao, J., He, C., Ji, Y., & Dou, Y. (2020). Comparison of adsorption mechanisms for cadmium removal by modified zeolites and sands coated with Zn-layered double hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122578. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122578>
- Zhang, Z., Sun, L., Pei, Z., Li, H., Wang, L., Ma, J., Li, Y., Yang, R., & Zhang, Q. (2023). New insight into the adsorption of sulfadiazine on graphite-like biochars prepared at different

- pyrolytic temperatures. *Journal of Cleaner Production*, 413, 137468.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137468>
- Zheng, D., Wu, M., Zheng, E., Wang, Y., Feng, C., Zou, J., Juan, M., Bai, X., Wang, T., & Shi, Y. (2022). Adsorption and oxidation of ciprofloxacin by a novel layered double hydroxides modified sludge biochar. *Journal of Colloid and Interface Science*, 625, 596–605.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.06.080>

CAPITULO 2

**REMOCION DE CIPROFLOXACINA EN SOLUCIÓN
ACUOSA POR MEDIO DE LA ADSORCIÓN DE
BENTONITAS NATURALES E HIDROLIZADAS**

2. REMOCION DE CIPROFLOXACINA EN SOLUCIÓN ACUOSA POR MEDIO DE LA ADSORCIÓN DE BENTONITAS NATURALES E HIDROLIZADAS

2.1 INTRODUCCIÓN

Los productos farmacéuticos tienen un consumo masivo para la preservación de la salud humana y animal, su uso es global y muchos de ellos se administran sin receta médica. Debido a este consumo masivo se reportan residuos de fármacos en las aguas residuales tales como el diclofenaco, ibuprofeno, ciprofloxacina y paracetamol, siendo estos considerados contaminantes emergentes con un índice alto en dichas aguas (Ibarra et al., 2024). La presencia de los CE en las aguas residuales es un grave problema que sigue aumentando, según la UNESCO el 80% de las aguas residuales a nivel mundial no tienen el tratamiento adecuado para remover estos contaminantes, los CE son sustancias químicas legalmente restringidas y desconocidas para su consumo o descarga (Cipriani-Avila et al., 2023). En el Ecuador, se puede observar que las concentraciones de parámetros fisicoquímicos del agua del río superan los límites permitidos, solamente las tres ciudades principales están acreditadas para cumplir los estándares internacionales de calidad de agua potable (Arcentales-Ríos et al., 2022). por otro lado las plantas de tratamiento de aguas residuales existentes dan un acondicionamiento primario y secundario logrando eliminar metales pesados, pesticidas, contaminantes microbianos y nutrientes; en cuanto a los CE, se puede decir que no existen tratamientos en la actualidad (Capparelli et al., 2021). La ciprofloxacina (CIP) es uno de los antibióticos más utilizados en los últimos 5 años, el consumo de ciprofloxacina oral ha aumentó en un 30% (Velusamy et al., 2021). Aunque se reconoce que la ciprofloxacina es peligrosa para la salud humana y el medio ambiente, su presencia en las fuentes de agua y su eliminación en las aguas residuales no están reguladas eficazmente (Shamsudin et al., 2022), forma parte de la lista de la UE bajo estándares de Calidad Ambiental para aguas superficiales (Gen. Secr. Counc., 2020), y su incidencia se ha detectado en países tales como Malasia, Mexico, Bangkok, Turquía, Italia y Ecuador (Haciosmanoğlu et al., 2022, Martínez-Orgániz et al., 2021).

Se sabe que la ciprofloxacina es altamente soluble en agua (aproximadamente 1.35 gL^{-1}) en diferentes condiciones de pH y altamente estable en aguas residuales y en el suelo (Al-Jubouri et al., 2022). Por esta razón, las concentraciones en las que encontramos la ciprofloxacina están en el rango de 100 ngL^{-1} a $10 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$ en aguas residuales y de 100 a 500 mgL^{-1} en efluentes industriales y hospitalarios (Antonelli et al., 2020).

Se han probado varias tecnologías para eliminar los contaminantes emergentes; una de estas tecnologías es por medio de los procesos de oxidación avanzada (AOPs), los cuales son considerados excelentes por su efectividad en la eliminación de varios CE. El principal inconveniente de los procesos actuales de los AOPs es que son costosos, utilizan productos químicos y consumen mucha energía (Correa-Sanchez & Peñuela, 2022). Otros procesos, como ozonización, requieren equipos costosos y podrían llevar a la generación de bromato como subproducto, que es mucho más agresivos que los iniciales y se ha demostrado que actúa como un carcinógeno (Cuerda-Correa et al., 2019). Según esas consideraciones, la adsorción parece prometedora gracias a su eficiencia y funcionamiento sencillo. Es un fenómeno superficial ampliamente reconocido por su proceso efectivo para la eliminación de contaminantes provenientes de aguas residuales. Sus ventajas son de bajo costo, simple diseño, facilidad de uso e insensibilidad a sustancias nocivas (Kumar et al., 2021; Rath et al., 2021).

El costo relacionado con el proceso de adsorción depende principalmente del adsorbente utilizado. Las arcillas se consideran una alternativa potencial de adsorbentes debido a su abundancia, alta superficie específica, bajo costo y capacidad de intercambio catiónico (Antonelli et al., 2020; Leyva-Ramos et al., 2021). Se consideran materiales respetuosos con el medio ambiente que no presentan ningún riesgo ambiental cuando se utiliza en el tratamiento de aguas residuales porque se obtienen de fuentes naturales (Biswas et al., 2019). El uso de carbones activados y arcillas como adsorbentes materiales es casi tan antiguo como la tecnología de adsorción para eliminación de contaminantes. Entre los materiales utilizados se encuentran zeolitas, bentonitas y caolinitas. A pesar del uso dominante de carbones activados microporosos y otros materiales adsorbentes sofisticados como nanomateriales, todavía existe un gran interés en el uso de arcillas modificadas con ácido, no sólo por su abundancia y bajo costo sino también porque la estructura y dimensión de sus poros parecen adecuados en comparación con las arcillas naturales y residuos orgánicos, este último se ha utilizado en los últimos años como adsorbentes de bajo costo. La utilización de los diferentes materiales adsorbentes está estrechamente relacionada con sus propiedades superficiales, que dependen de la modificación que se realice en la misma.

Se han sugerido varios métodos para mejorar las propiedades superficiales de la arcilla, que incluyen, entre otros, modificación térmica, que alcanzó una máxima capacidad de adsorción de 114.4 mg g^{-1} de CIP (Antonelli et al., 2020), y pilarización de arcilla para eliminar amoxicilina (Chauhan et al., 2020). Polímeros sintéticos y tensoactivos, también se utilizan ampliamente

para la modificación de arcilla (Chen et al., 2023; Sun et al., 2017). Estos métodos son eficientes pero costosos, lo que puede limitar su uso a escala real.

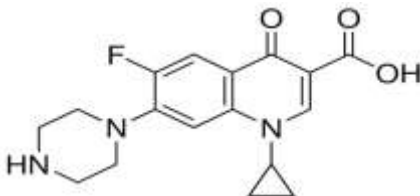
En Ecuador y otros países de América Latina las arcillas son abundantes y de bajo costo. Son materiales utilizados en la industria cerámica especialmente, sin embargo, su uso para otros fines puede ser favorable. Además, el principal objetivo es tener un sistema posible utilizando materiales locales abundantes y de bajo costo para la eliminación de microcontaminantes. Por otro lado, los estudios han demostrado que los materiales arcillosos son eficaces para eliminar contaminantes emergentes (De Farias et al., 2022; Ortiz-Ramos et al., 2022; Pérez-González et al., 2021; Rizzi et al., 2020; Roshanfekar Rad & Anbia, 2021).

En este capítulo se estudió el comportamiento de la adsorción de CIP por medio de bentonitas de sodio y calcio que fueron modificadas químicamente y se compararon con las bentonitas naturales. El objetivo fue identificar el pH óptimo, evaluar la cinética de adsorción y establecer las condiciones de equilibrio más efectivas para la aplicación de estas arcillas para la eliminación de la droga.

2.2 MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó Ciprofloxacina (CAS: 85721-33-1), $\geq 98\%$ HPLC de grado analítico, suministrada por Sigma-Aldrich. Muestras de ciprofloxacina se prepararon con 100 mg de ciprofloxacina en agua ultrapura que contiene 1% de metanol como solución madre a un volumen de 1.000 mililitros. El pH de las soluciones se ajustó usando HCl e NaOH 0.1 N, suministrado por Merck. La tabla 2.1 muestra las propiedades de ciprofloxacina. La determinación de las concentraciones de ciprofloxacina se realizó con un Thermo Scientific GENESYS™ 10S Espectrofotómetro de luz ultravioleta-visible (UV-Vis), las mediciones se realizaron frente a un blanco de metanol-agua al 1% a una longitud de onda de 274 nm.

Tabla 2.1 Propiedades de la Ciprofloxacina

COMPUESTO	CIPROFLOXACINA	
Fórmula Molecular	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$	
Peso Molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	331.34	
pH	3 - 4.5	
Solubilidad en agua ($mg \cdot ml^{-1}$)	< 1	
Diámetro efectivo en el agua	$d_e = 0.065MW^{0.438}$	
Constante de disociación pKa	$pK_{a1} = 6.1$	$pK_{a2} = 8.7$
Estructura 2D		
Estructura 3D		

2.3 ADSORBENTES

Las arcillas de sodio y calcio se obtuvieron de la Empresa ECUAMINERAL. La capacidad de intercambio catiónico es de $202 \text{ meq } g^{-1}$ y $70 \text{ meq } g^{-1}$, respectivamente. Estos materiales adsorbentes se utilizaron en el proceso de adsorción sin ningún tipo de tratamiento y tratado en un proceso de hidrólisis ácida utilizando ácido nítrico (reactivo Sigma-Aldrich ACS, 70%).

El tratamiento ácido se llevó a cabo a una temperatura de $90^{\circ}C$ y se agitó durante 3 h; La filtración y el lavado se realizaron para eliminar los residuos ácidos y, finalmente, se secaron en una estufa a una temperatura de $40^{\circ}C$ durante 24 h. Se utiliza una amplia variedad de ácidos para esta reacción, siendo el más común el HCl; sin embargo, se debe evitar su uso ya que es un reactivo de uso controlado (Liu et al., 2013). Según Eggs, la modificación química de cáscaras de arroz con ácido fosfórico produjo un aumento en la adsorción de cromo hexavalente en aproximadamente un 100 % (Eggs, N., et al., 2012).

Los materiales fueron caracterizados por Brunauer-Emmett-Teller (BET) para determinar la superficie específica de las arcillas utilizando el instrumento Quantachrome QUADRASORB SI. NOVA 2200 a una temperatura de 77 K. Antes de comenzar el análisis, cada una de las muestras fue sometida a desgasificación a $300^{\circ}C$ durante 3 h para eliminar posibles contaminantes. Los grupos funcionales de la superficie de los materiales adsorbentes utilizados se determinaron

mediante FTIR, con el espectrómetro FTIR Nicolet IS5. El punto de carga cero de los adsorbentes se determinó aplicando la metodología utilizada por Antunes et al., (2012).

2.4 PRUEBA DE ADSORCIÓN

Se realizó cada prueba con cada adsorbente natural o tratado, con variaciones en los pesos de adsorbente, concentraciones de solución de CIP, tiempo de adsorción y valor de pH para determinar las condiciones óptimas del proceso. Todas las pruebas se realizaron por triplicado y en este trabajo se reportan valores promedio.

La cantidad de adsorción q_e ($mg g^{-1}$) de las muestras fue calculado aplicando la siguiente fórmula (El Azzouzi et al., 2022):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{m} \quad (1)$$

La eficiencia de la adsorción puede expresarse como:

$$\% R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 10 \quad (2)$$

Donde C_o y C_e son las concentraciones de CIP inicial y de equilibrio ($mg L^{-1}$) respectivamente, V es el volumen de la solución (mL) y m es la masa del adsorbente (mg).

2.5 ESTUDIO CINÉTICO Y DE EQUILIBRIO.

Para el estudio cinético, los datos experimentales se obtuvieron con una solución de CIP de $20 mg L^{-1}$ en tiempos de 5 a 120 min, se ajustaron a los modelos cinéticos para investigar los mecanismos de adsorción y los posibles pasos determinantes de la velocidad según los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Weber y Morris.

El modelo de pseudo primer orden (Antonelli et al., 2020):

$$q = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

Donde q , q_e son las cantidades de CIP adsorbidas ($\mu mol g^{-1}$), t es el tiempo (h) y k_1 es la constante de velocidad (h^{-1}).

El Modelo de pseudo segundo orden:

$$\frac{q}{q_e} = \frac{k_2 q_e t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (4)$$

Donde k_2 es la constante de velocidad ($\text{g}\mu\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}$)

El modelo de difusión intraparticular (Weber and Morris model) se expresa como

$$q_t = K_d t^{0.5} + C \quad (5)$$

K_d es la constante de difusión intraparticular ($\text{mgg}^{-1}\text{min}^{1/2}$); C es la intersección de la gráfica con el eje vertical (mgg^{-1}).

Las isothermas experimentales se ajustaron a los modelos de Freundlich, Langmuir y Brunauer, Emmett y Teller (BET) y Dubinin-Radushkevich (D-R) (Chung et al., 2015):

$$q_e = k_f (C_e)^{1/n} \quad (6)$$

Donde k_f es la constante de Freundlich y n es la constante empírica que indica el tipo de isoterma de adsorción.

Modelo de Langmuir segun Chung:

$$q_e = \frac{q_{max} k_l C_e}{(1 + k_l C_e)} \quad (7)$$

Donde q_{max} es la máxima cantidad de CIP adsorbida relacionada con la formación de monocapas y k_l es la constante de Langmuir.

El modelo BET es (Foo & Hameed, 2010).

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_s C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1)}{q_s C_{BET}} \quad (8)$$

Donde q_s es la capacidad teórica de adsorción en la primera capa (mgg^{-1}), C_s es la concentración de saturación de la monocapa (mgL^{-1}) y C_{BET} es la constante BET (Lmg^{-1}).

El modelo D – R según Foo (2010) es:

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - K_{ad} * \varepsilon^2 \quad (9)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}} \quad (10)$$

Donde: q_s es la capacidad máxima de adsorción ($mg g^{-1}$), K_{ad} es el coeficiente de actividad relacionado con la energía libre media de adsorción ($mol kJ^{-1}$), ε potencial de Polanyi ($kJ mol^{-1}$). E es la energía de adsorción promedio ($kJ mol^{-1}$).

2.5.1 EVALUACIÓN DEL AJUSTE DEL MODELO

Los datos obtenidos fueron evaluados utilizando el coeficiente de determinación (R^2) y la desviación estándar porcentual de Marquardt (MPSD) (Foo & Hameed, 2010).

$$MPSD = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left(\frac{q_e - q_i}{q_e} \right)^2} \quad (11)$$

2.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.6.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES

Las isothermas de la bentonita sódica natural (BSN) y la bentonita sódica hidrolizada con ácido nítrico (BSAN), que se muestran en la Figura 2.1a y la isoterma de la bentonita cálcica natural (BCN) y la bentonita cálcica hidrolizada con ácido nítrico (BCAN) que se muestran en la Figura 2.1b, pertenecen al tipo IV en la clasificación de Brunauer, Emmett y Teller (Brunauer et al., 1938). Este tipo de isoterma corresponde a sólidos porosos o mesoporosos y adsorción con formación multicapa y presenta isothermas de adsorción de Langmuir (tipo I) en la región de baja presión relativa, indicando la presencia de microporos. Además, los bucles de histéresis de estas isothermas se asignan al tipo H3 en la clasificación IUPAC, que es representativo de poros en forma de hendidura en materiales en capas y también está relacionado con la naturaleza no rígida del adsorbente (Sing & Williams, 2004).

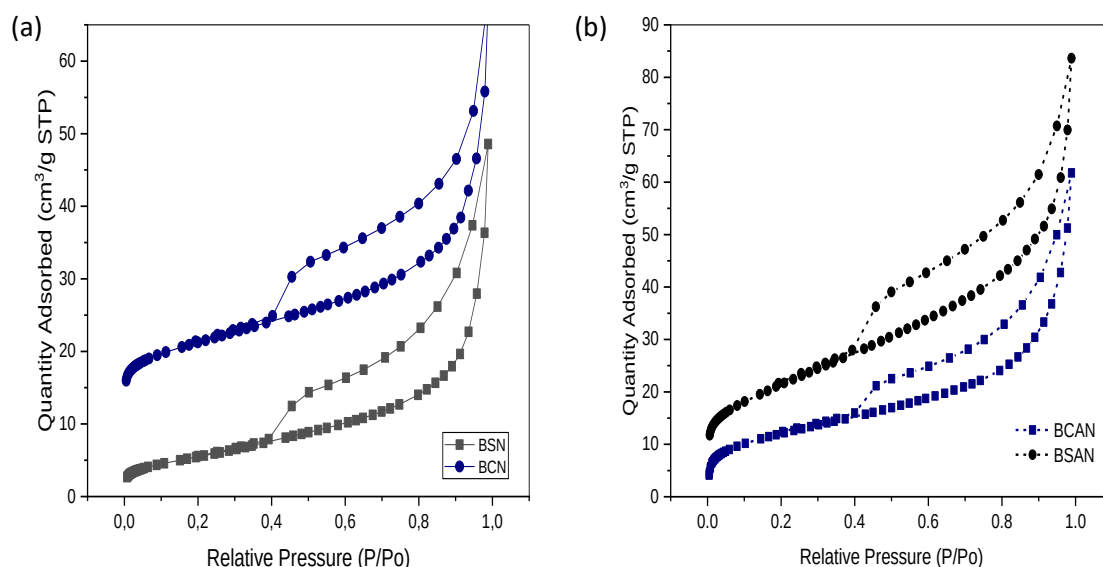


Figura 2.1. Isotermas de adsorción. (a) Desorción de bentonita sódica natural y bentonita cálcica. (b) Bentonita de sodio y calcio tratada con ácido nítrico

Tabla 2.2. Área superficial de bentonitas naturales e hidrolizadas

Material	Superficie específica m^2g^{-1}	Volumen de poro cm^3g^{-1}	Tamaño de Poro nm	pH P_{cc}
BCN	42	0.07	8.5	7.8
BSN	28	0.09	9.3	9.8
BSAN	70	0.32	3.7	2.7
BCAN	54	0.22	4.3	2.2

En la Tabla 2.2 se puede observar que el área superficial y el volumen de poro aumentan con el tratamiento ácido, mientras que el tamaño de poro disminuyó 1.97 veces para la bentonita de calcio y 2.51 veces para la bentonita de sodio. Es una indicación importante de que las arcillas modificadas tendrán propiedades mejoradas y una mejor capacidad de adsorción para el tratamiento de aguas residuales, como informaron Ding et al.(2008), para arcillas modificadas con ácido acético y ácido clorhídrico. La activación de un carbón mediante tratamiento con ácido fosfórico favoreció la capacidad de adsorción debido a su aumento en el área superficial (Nguyen et al., 2022a).

En la Tabla 2.3 se muestra la composición química de las bentonitas naturales de sodio y calcio y sus correspondientes formas hidrolizadas en porcentaje de óxidos. Se observa una disminución en el contenido de algunos óxidos, sin embargo la relación $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ aumenta en todos los casos, lo que puede deberse a impurezas en el material arcilloso (Sivrikaya et al., 2017). El tratamiento ácido elimina estas impurezas, por lo que los valores de esta relación disminuyen. También se observa un aumento en la relación $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, indicando que los cationes intercambiables han sido reemplazados por cationes H^+ (Díez et al., 2023).

Tabla 2.3. Composición Química de los adsorbentes naturales y tratados.

	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	MgO %	CaO %	Na_2O %	K_2O %
BCN	60.50	17.59	6.22	1.05	2.84	1.00	1.25
BCAN	57.90	16.15	6.02	0.77	1.53	0.70	0.92
BSN	63.64	14.46	3.41	1.48	1.03	2.80	0.50
BSAN	63.61	14.33	2.93	0.90	0.27	0.72	0.45

Los adsorbentes estudiados se comportan de manera diferente a la hora de equilibrar el pH. Para la bentonita de calcio natural, el punto de carga cero es 7.8, como se muestra en la Tabla 2.1, mientras que la bentonita de sodio tiene un punto de carga cero mucho más básico (9.8). Después del tratamiento ácido, se observó una disminución en el pH_{ZPC} . La disminución en el punto de carga cero se debería a la presencia de una mayor cantidad de H^+ . Otros estudios demostraron la disminución en el valor de pH_{ZPC} , tal es el caso de la cáscara de arroz y la cáscara de coco, en los que disminuyó su punto de carga cero debido al tratamiento con ácido fosfórico (Eggs, N., et al., 2012; Freddy , Anaguano, 2013).

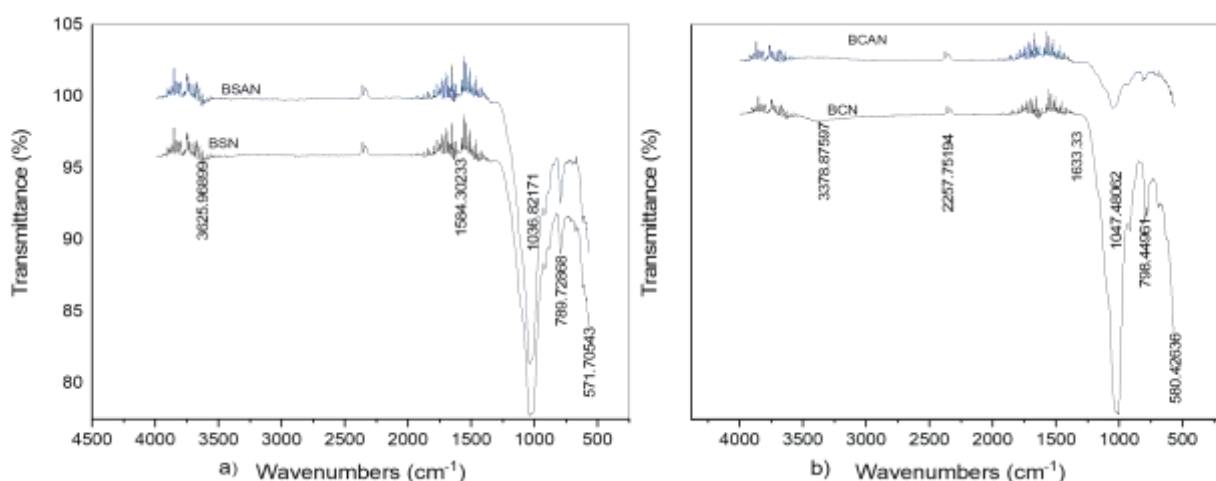


Figura 2.2. Espectro FTIR a) bentonita sódica natural y con tratamientos ácidos b) bentonita cálcica natural y con tratamientos ácidos.

Los espectros FTIR de las muestras de arcilla, que se muestran en la Figura 2.2, se obtuvieron de la región del infrarrojo medio entre 4000 y 400 cm^{-1} . La mayoría de las bandas de IR que aparecen en esta región se deben a minerales/inorgánicos (Pejicic et al., 2021). Para las arcillas cálcicas y sódicas, tanto naturales como tratadas, se puede observar que presentan picos entre 1250 y 950 cm^{-1} , que corresponden al enlace Si-O-Si y Si-O-Al. Según Oye, la región entre 1100 y 650 cm^{-1} se caracteriza por la presencia de enlaces Si-O de silicatos como cuarzo y filosilicatos (Oye, 2022). Según Kausar, incluye grupos funcionales como el estiramiento Al-Al-OH, C-H y C-C (Kausar et al., 2020). Se puede observar que los espectros de las bentonitas tratadas mostraron picos menos intensos que los de las correspondientes arcillas originales. La aparición de un pico a 1370 cm^{-1} puede deberse al tratamiento con ácido nítrico.

2.6.2 DOSIS DEL ADSORBENTE

Se evaluó la dosis de cada adsorbente para lograr el máximo porcentaje de adsorción de CIP. Para esto se agitaron 50 mL de una solución de CIP de 20 mgL^{-1} durante 120 min y a 20°C con diferentes cantidades de adsorbente en cada prueba, el rango de pesos utilizado fue de 0.04 a 0.24 gL^{-1} .

El porcentaje de fármaco eliminado con cada adsorbente aumenta a medida que aumenta la cantidad de adsorbente. Esto se debe a que existe una mayor cantidad de sitios activos en los que se deposita el fármaco. Según los resultados obtenidos, la adsorción máxima estuvo relacionada con una dosis de 0.1 gL^{-1} para BSN y BSNA y 0.2 gL^{-1} para BCN y BCNA, como se puede observar en la Figura 2.S1. Estas dosis se utilizaron en todas las pruebas de adsorción.

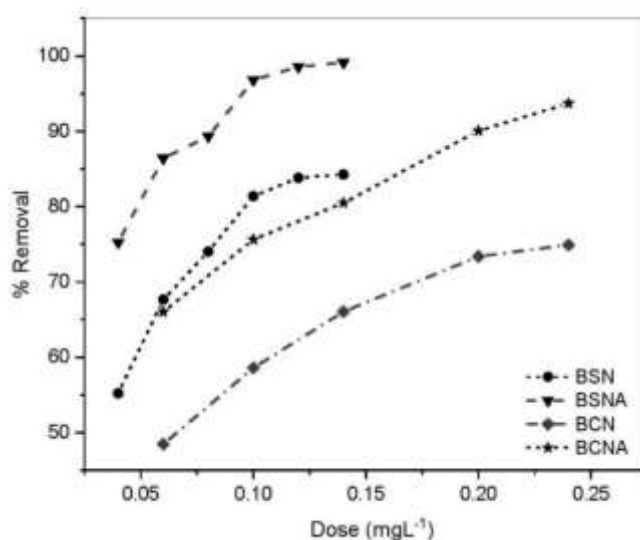


Figura 2.3. Porcentaje de remoción de CIP de acuerdo a la dosis de cada adsorbente

Esta dosis es menor que la necesaria para alcanzar el porcentaje máximo de adsorción de CIP sobre otros adsorbentes; por ejemplo Gulen & Demircivi, 2020 utilizaron una dosis de 2 gL^{-1} de montmorillonita, mientras que Peñafiel et al. (2021) utilizaron una dosis de 0.3 gL^{-1} para un carbón activado comercial y 3 gL^{-1} para bagazo de caña de azúcar. Yang et al., (2022) utilizaron 2.5 gL^{-1} de biocarbón de fibra de coco.

Los resultados muestran una mayor capacidad de adsorción de CIP en BSN y BSAN que en BCN y BCAN; Además, como se observa en la Figura 2.4, la capacidad de adsorción en cada caso aumenta con el tratamiento ácido, aproximadamente un 20%. La capacidad de adsorción sigue el orden $\text{BSAN} > \text{BSN} > \text{BCAN} > \text{BCN}$. Además, el porcentaje de adsorción aumentó del 78% al 99% con el tratamiento ácido para bentonita sódica y del 72% al 90% con el tratamiento para bentonita cálcica.

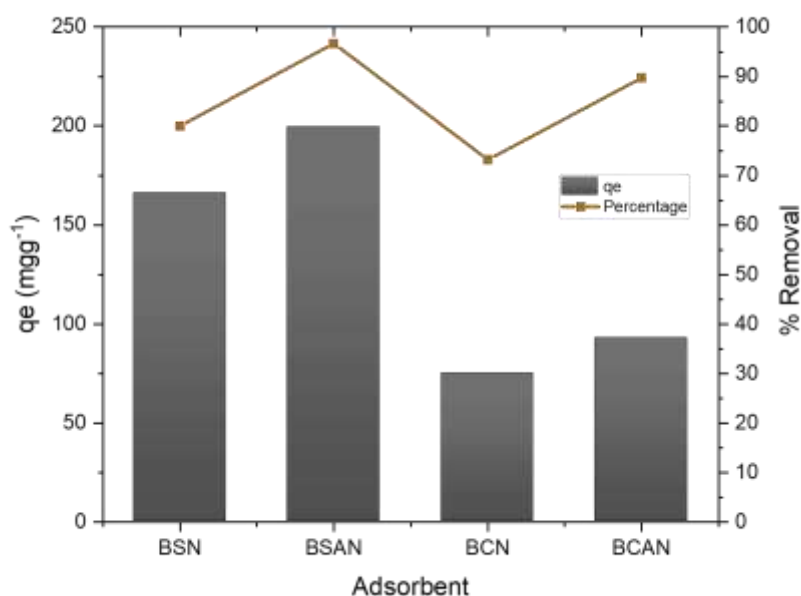


Figura 2.4 Capacidad de adsorción comparativa entre bentonita cálcica y bentonita sódica natural y con tratamiento ácido (20°C , pH 6.5, 150 rpm).

2.6.3 TIEMPO DE CONTACTO

El tiempo es un factor muy importante para alcanzar las condiciones de equilibrio. El efecto causado por el tiempo de exposición del adsorbente en la solución de ciprofloxacina facilita la determinación de la eficiencia de adsorción y el tiempo de equilibrio (Aminu et al., 2020).

Para este estudio, el tiempo de contacto varió de 5 a 120 min, utilizando una solución de 20 mgL^{-1} de solución de CIP, a un pH de 6.5 y una velocidad de agitación de 150 rpm, se utilizaron las dosis óptimas para cada adsorbente. Los resultados se muestran en la Figura 2.5.

Las constantes de ajuste a los modelos cinéticos se muestran en la Tabla 2.4. La cantidad de CIP adsorbida por BSAN fue 199 mg g^{-1} y 166.20 mg g^{-1} por BSN, ambas en 80 min. Después de ese tiempo, la cantidad absorbida no aumentó. Por lo tanto, este tiempo se considera el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. La BCN alcanzó su máxima adsorción de 75 mg g^{-1} en 60 min, mientras que BCAN alcanzó 92.5 mg g^{-1} en el mismo tiempo. La adsorción en todos los adsorbentes es rápida y se consigue en los primeros 10 min. El tiempo para llegar al equilibrio es menor que el encontrado por Bhadra et al. (2017), 3h, sobre una estructura organometálica y por Hu et al. (2019) en adsorción de CIP sobre un tipo de biocarbón.

El proceso de adsorción en todas las bentonitas naturales y tratados con ácido nítrico, siguieron una cinética de pseudo segundo orden desde los coeficientes de determinación (R^2) que estaban cerca de 1. Las gráficas de linealización de la ecuación de pseudo segundo orden se muestran en Figura 2.5. Yang et al. (2022) demostraron que el modelo de pseudo segundo orden presenta un mejor ajuste de la cinética en los datos experimentales sobre la adsorción de CIP con fibra de coco. Según Awad et al. (2019), la cinética de adsorción sigue predominantemente el modelo de pseudo segundo orden para arcillas naturales e hidrolizadas.

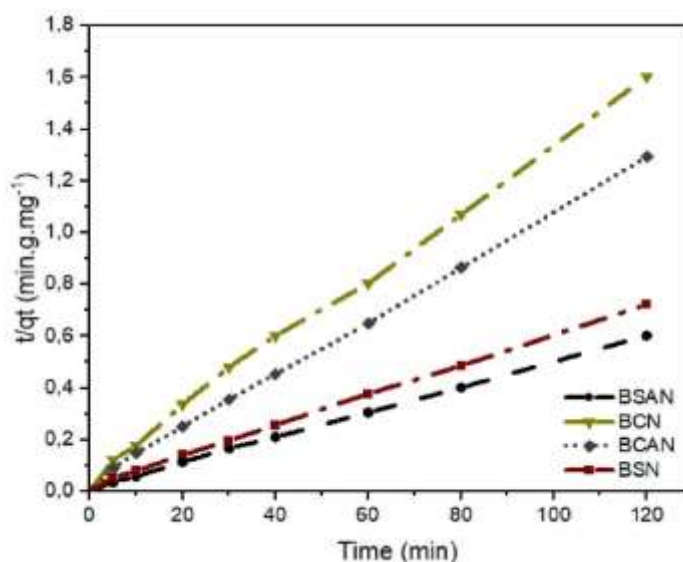


Figura 2.5. Gráficas de linealización de la ecuación de pseudo segundo orden en bentonitas de sodio y calcio naturales y las hidrolizadas.

Tabla 2.4. Parámetros de los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden

Modelo	Parámetros	BCN	BCAN	BSN	BSAN
Pseudo primer orden	q_e (mgg ⁻¹)	74.8	92.7	166.0	199.4
	k_1 (min ⁻¹)	0.088	0.087	0.047	0.069
	R^2	0.91	0.95	0.93	0.94
Pseudo segundo orden	q_e (mgg ⁻¹)	78.4	96.1	169.5	204.0
	k_2 (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	0.002	0.002	0.002	0.002
	R^2	0.99	0.99	0.99	0.99

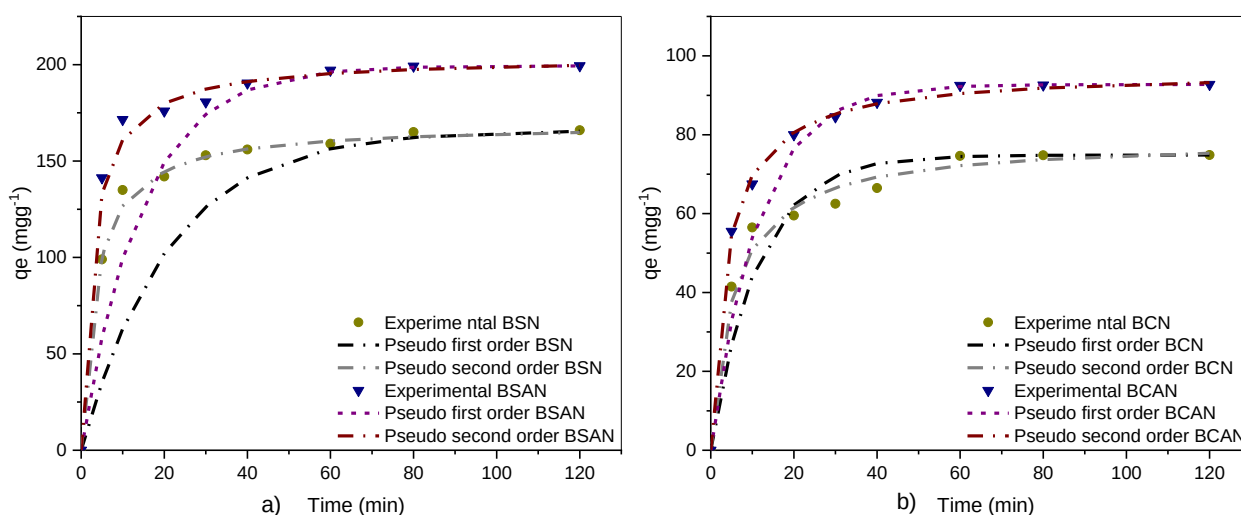


Figura 2.6. Modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden. a) BSN y BSAN. b) BCN y BCAN

La ecuación de difusión intrapartícula de Weber y Morris permite identificar los mecanismos de difusión implicados en la adsorción. La figura 2.7 muestra la gráfica de $t^{1/2}$ vs. q_e , y se puede observar que ninguno de los gráficos de difusión intrapartícula pasa por el origen; por lo tanto, esta no es la única etapa que controla el proceso de adsorción. Todos los gráficos presentan tres porciones en la adsorción de CIP lo cual indica que hay tres etapas sucesivas hasta llegar al equilibrio: 1) Difusión externa, que en todos los casos es muy rápida y ocurre en los primeros 10 min y donde se da la mayor parte de la adsorción. 2) Difusión interna o transporte hacia la partícula adsorbente. Este proceso es más largo; para BCN y BCAN, fue de 10 a 40 min, y fue de

10 a 60 min para BSN y BSAN. 3) Adsorción para alcanzar la saturación (Kumar & Gaur, 2011; Suriyanon et al., 2013).

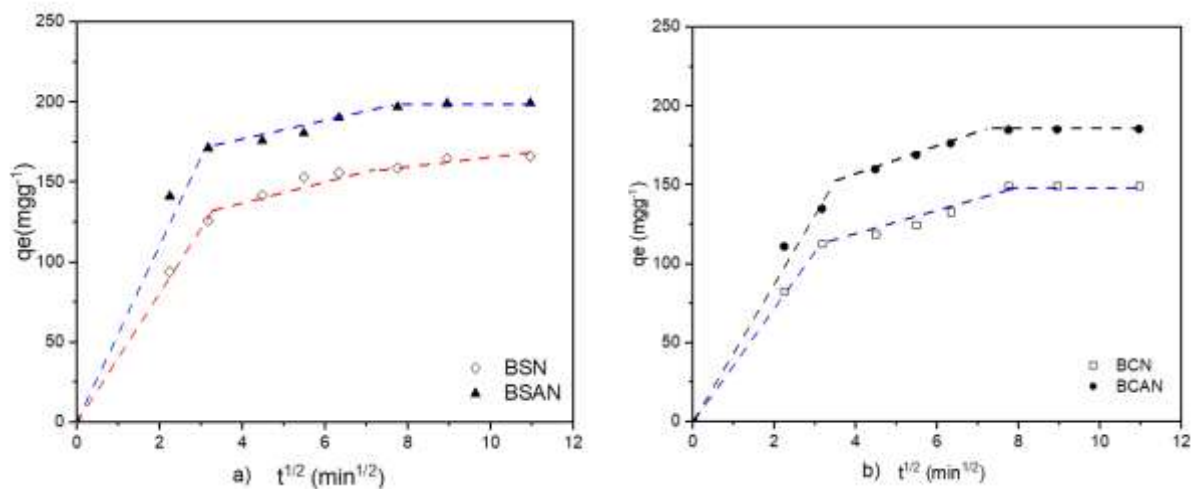


Figure 2.7. Gráfico del modelo de difusión intrapartícula a) BSN y BSAN b) BCN y BCAN

2.6.4 EFECTO DEL PH DE LA SOLUCIÓN

El pH de la solución es uno de los principales factores que influyen en el proceso de adsorción, porque la carga en la superficie del adsorbente varía dependiendo del pH de la solución y 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 son la solubilidad de la solución y su grado de ionización (Khokhar et al., 2019).

La ciprofloxacina es una molécula zwitteriónica entre sus valores de pKa; es decir, a valores de pH 6 y pH 9, la CIP se ioniza positivamente y negativamente. La Figura 2.8 muestra la ionización de la CIP.

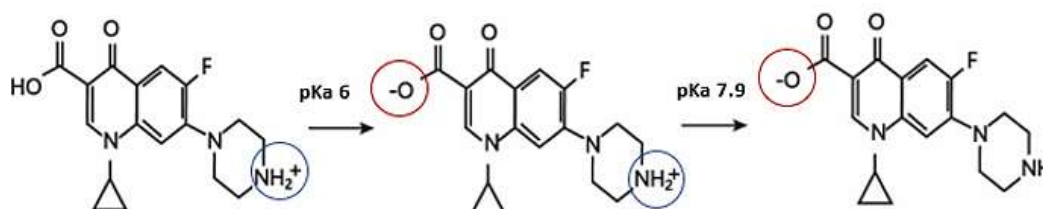


Figura 2.8. Ionización de la CIP

El comportamiento de la BCN y BCAN con la variación del pH de la solución se muestra en la Figura 2.9. La BCN tiene un pH neutro con un pH_{PZC} de 7.8, tiene una carga positiva en valores más bajos y tiene una carga negativa a valores de pH más altos. En valores inferiores a 6, la CIP es catiónica por las repulsiones electrostáticas y disminuye la cantidad de CIP adsorbida. En valores superiores a 8, tanto los adsorbentes como los adsorbatos tienen cargas negativas, que también favorecen la repulsión. Al igual que otros adsorbentes, la CIP se adsorbe mejor a valores de pH entre 6 y 8 en su estado zwitteriónico. Esto puede deberse a que, a estos valores de pH, las cargas positivas y negativas de la CIP interactúan con los grupos funcionales de los adsorbentes, formando enlaces de hidrógeno. El tratamiento ácido disminuye el pH_{PZC} en la BCAN de 7.8 a 4.3 (Tabla 2.2). A valores de pH inferiores a 4.3, tanto la BCAN y CIP tienen carga positiva y la repulsión electrostática influye en la adsorción. A pH 5, la BCAN tiene carga negativa y la CIP tiene carga positiva, lo que provoca un aumento en la adsorción de CIP en comparación con BCN. Los mismos resultados se observaron en la adsorción de CIP utilizando BSN y BSAN. La mayor capacidad de adsorción de la CIP mostrada por la BSN durante el proceso de adsorción de la BCN puede explicarse por la mayor atracción electrostática. La BSN tiene un pH_{PZC} de 9.8, por lo que cualquier valor inferior a este valor de pH tendrá una carga positiva al interactuar con las cargas de CIP.

Además de las interacciones electrostáticas, hubo otras Interacciones entre bentonita natural, la bentonita tratada y la CIP.

Estos mecanismos pueden ser los siguientes:

- 1) La átomo de fluor contenido en la CIP actúa como receptor de los electrones (Al^+) presentes en la naturaleza y las bentonitas tratadas con ácido. Como se ve en la Tabla 2.3, la composición de las bentonitas naturales cambia con el tratamiento ácido, principalmente la reducción del contenido de Al_2O_3 , contribuyó a la lixiviación de Al^+ (Panda et al., 2010). El aumento de Al^+ en las bentonitas hidrolizadas aumentó la adsorción de CIP.
- 2) Las moléculas de F y N pueden formar enlaces de hidrógeno con O en las bentonitas. El aumento de grupos hidroxilo en bentonitas después del tratamiento ácido aumenta la posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno.
- 3) Interacciones $\pi - \pi$ entre Al y Si y el anillo aromático en la CIP.
- 4) Interacciones dipolares entre el N del grupo amida con sitios ácidos en bentonitas (Chauhan et al., 2020). Se obtuvieron resultados similares en otros estudios. De acuerdo a Akhtar, la cantidad de ciprofloxacina adsorbida en arcilla montmorillonita fue casi constante para el rango de pH de 3 a 8 (Akhtar et al., 2016). Peñafiel et al.(2021) informaron una capacidad máxima de

adsorción a pH = 6 sobre bagazo de caña de azúcar.

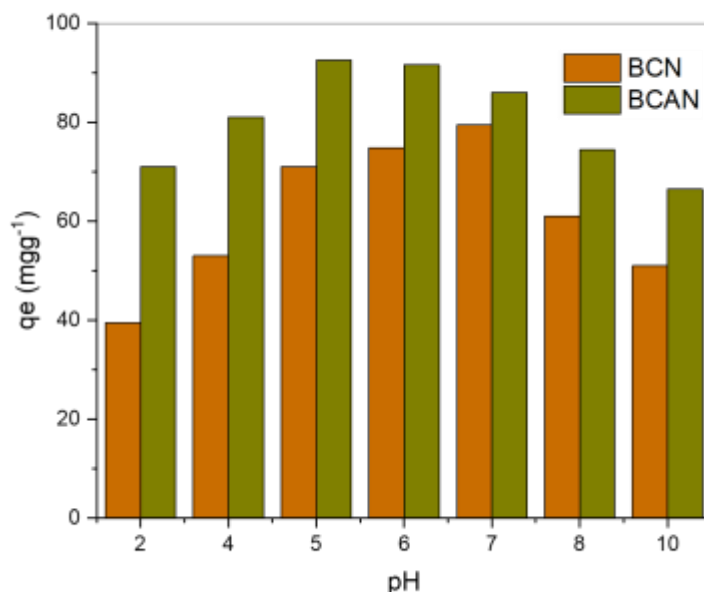


Figura 2.9. Efecto del pH en la BCN y la BCAN.

2.6.5 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN

Para obtener las isotermas de equilibrio, se utilizan diferentes concentraciones de la solución de CIP (5 a 50 mgL⁻¹), se mezclaron con la dosis óptima de solución de cada adsorbente y se agitó a 150 rpm durante 100 min a un pH 6.5.

La Figura 2.10 muestra isotermas experimentales que comparan la adsorción de CIP sobre bentonitas naturales y tratadas con ácido. Tres modelos isotérmicos se utilizaron para ajustar los datos experimentales: Modelos de Langmuir, Freundlich y BET. Como se observa en Figura 2.10, las isotermas experimentales para los cuatro adsorbentes son de tipo II, que corresponden a la adsorción física en multicapa. Los valores relativamente altos de R^2 de los modelos sugieren varios mecanismos en los procesos de adsorción. Los valores más altos de R^2 se presentaron con el modelo BET, que describirá la adsorción multicapa. De acuerdo con el Modelo de Freundlich, la adsorción es favorable en todos los casos con valores de n mayor que 1. El valor K_L indica la afinidad del adsorbato con el sorbente; cuanto mayor sea su valor, mayor será su afinidad. El valor de K_L es el siguiente: BSAN > BSN > BCAN > BCN. Los valores de las constantes se muestran en la Tabla 2.5. Según el Modelo Langmuir, se consigue la máxima capacidad de adsorción con BSAN de 416.6 mgg⁻¹, mientras que la BSN alcanzó 294.1 mgg⁻¹, mostrando un aumento de 1.4 veces. Sin embargo, el aumento de la capacidad de adsorción en la BCN fue de

164.0 a 175.4 mg g⁻¹ que no mostró un aumento significativo. Este resultado puede ser porque el Na tiene una mayor capacidad de intercambio que el Ca (Won et al., 2023).

Los valores de energía de adsorción (E), calculados por la ecuación D-R fueron 8.6, 8.3, 8.5 y 8.1 kJ mol⁻¹ para BSAN, BSN, BCAN y BCN respectivamente. Según el modelo D-R la energía de adsorción entre 8 y 16 kJ mol⁻¹ muestra una energía de intercambio iónico, mientras que los valores inferiores a 8 kJ mol⁻¹ indican adsorción. Los valores de adsorción de CIP están cercanos a 8 kJ mol⁻¹, indicando tanto adsorción física como intercambio iónico.

En la Tabla 2.6 se comparan las capacidades de adsorción obtenidas en este estudio con otros revisados en la literatura. Los datos presentados muestran que la capacidad de adsorción de BSN y BSAN tiene valores satisfactorios en comparación con otros adsorbentes, como carbones activados y nanomateriales. Los resultados obtenidos muestran a las bentonitas con tratamiento ácido como posibles materiales adsorbentes eficientes para compuestos farmacéuticos. Además, las arcillas son abundantes y mucho más baratas que otros materiales y fácilmente regenerables que permiten la desorción de contaminantes, se puede utilizar varias veces en procesos de adsorción Maged et al., 2020 probaron cinco procesos cíclicos de adsorción/desorción, con una solución suave de base y ácido, disminuyendo la capacidad de adsorción entre 10% y 40%.

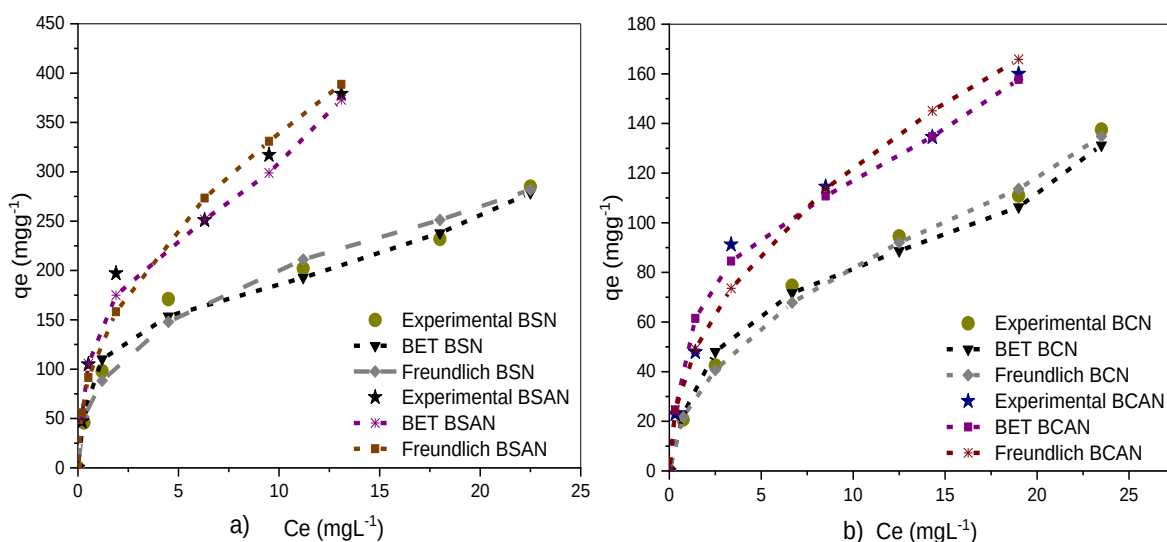


Figura 2.10. Isothermas de Adsorción a) Bentonita sódica b) Bentonita cálcica.

Tabla 2.5. Parámetros de las isotermas de adsorción en los modelos de Langmuir y Freundlich

Arcilla	Langmuir		Freundlich						BET			
	q_m	k_l	R^2	MPSD	k_f	n	R^2	MPS D	C_s	q_s	R^2	MPS D
	(mg g ⁻¹)	(L mg ⁻¹)			(mg g ⁻¹) (mg/L) ^{-1/n}					(mg L ⁻¹)	(mg g ⁻¹)	
BSN	294.1(±2.9)	0.352	0.96	12.3	82.2	2.1	0.98	10.5	40	154.2	0.99	4.1
BSAN	416.6(±2.3)	0.462	0.96	15.5	117.9	2.5	0.97	8.6	30	225.2	0.99	8.2
BCN	164.0(±2.3)	0.140	0.95	13.5	25.2	1.9	0.99	9.2	60	82.5	0.99	6.3
BCAN	175.4(±2.1)	0.296	0.97	13.2	42.0	2.0	0.98	10.2	50	103.2	0.99	7.1

Tabla 2.6. Comparación de la capacidad de adsorción de CIP en varios materiales

Adsorbentes	q_{max} (mg g ⁻¹)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Referencia
Bentonita sódica natural (BSN)	294.1	28	Este estudio
Bentonita sódica con ácido nítrico (BSAN)	416.06	70	
Bentonita cálcica natural (BCN)	164.0	42	
Bentonita cálcica con ácido nítrico (BCAN)	175.4	54	
Biocarbón activado con ácido fosfórico	361.6	378.8	(Nguyen et al., 2023)
Bentonita con modificación térmica	114.4	1213.3	Antonelli et al, 2020
Biocarbón de algas marinas	270.0		(Nguyen et al., 2022b)
Carbon activado con nanopartículas	109.8		(Al-Musawi et al., 2021)
Modificación magnética del carbón	90.1	79.1	(Mao et al., 2016)
Carbón activado comercial	78.1	643.9	(Peñafiel et al., 2021)
Arcillas pilarizadas con Si y Fe	62.6	370	(Maggio et al., 2022b)

2.7 BIBLIOGRAFÍA

- Akhtar, J., Amin, N. A. S., & Shahzad, K. (2016). A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. *Desalination and Water Treatment*, 57(27), 12842–12860. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1051121>
- Al-Jubouri, S. M., Al-Jendeel, H. A., Rashid, S. A., & Al-Batty, S. (2022). Antibiotics adsorption from contaminated water by composites of ZSM-5 zeolite nanocrystals coated carbon. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102745. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102745>
- Al-Musawi, T. J., Mahvi, A. H., Khatibi, A. D., & Balarak, D. (2021). Effective adsorption of ciprofloxacin antibiotic using powdered activated carbon magnetized by iron(III) oxide magnetic nanoparticles. *Journal of Porous Materials*, 28(3), 835–852. <https://doi.org/10.1007/s10934-021-01039-7>
- Aminu, I., Gumel, S. M., Ahmad, W. A., & Idris, A. A. (2020). Adsorption Isotherms and Kinetic Studies of Congo-Red Removal from Waste Water Using Activated Carbon Prepared from Jujube Seed. *American Journal of Analytical Chemistry*, 11(01), 47–59. <https://doi.org/10.4236/ajac.2020.111004>
- Antonelli, R., Malpass, G. R. P., Da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2020). Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104553. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104553>
- Arcentales-Ríos, R., Carrión-Méndez, A., Cipriani-Ávila, I., Acosta, S., Capparelli, M., Moulatlet, G. M., & Pinos-Vélez, V. (2022). Assessment of metals, emerging contaminants, and physicochemical characteristics in the drinking water and wastewater of Cuenca, Ecuador. *Journal of Trace Elements and Minerals*, 2, 100030. <https://doi.org/10.1016/j.jtemin.2022.100030>
- Awad, A. M., Shaikh, S. M. R., Jalab, R., Gulied, M. H., Nasser, M. S., Benamor, A., & Adham, S. (2019). Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, 228, 115719. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>
- Bhadra, B. N., Ahmed, I., Kim, S., & 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>
- Biswas, B., Warr, L. N., Hilder, E. F., Goswami, N., Rahman, M. M., Churchman, J. G., Vasilev, K., Pan, G., & Naidu, R. (2019). Biocompatible functionalisation of nanoclays for improved environmental remediation. *Chemical Society Reviews*, 48(14), 3740–3770. <https://doi.org/10.1039/C8CS01019F>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Capparelli, M. V., Cipriani-Avila, I., Jara-Negrete, E., Acosta-López, S., Acosta, B., Pérez-González, A., Molinero, J., & Pinos-Vélez, V. (2021). Emerging Contaminants in the Northeast Andean Foothills of Amazonia: The Case of Study of the City of Tena, Napo, Ecuador. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 107(1), 2–10. <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03275-8>
- Chauhan, M., Saini, V. K., & Suthar, S. (2020). Ti-pillared montmorillonite clay for adsorptive removal of amoxicillin, imipramine, diclofenac-sodium, and paracetamol from water. *Journal of Hazardous Materials*, 399, 122832. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122832>
- Chen, X., Lei, L., Liu, S., Han, J., Li, R., Men, J., Li, L., Wei, L., Sheng, Y., Yang, L., Zhou, B., & Zhu, L. (2021). Occurrence and risk assessment of pharmaceuticals and personal care

- products (PPCPs) against COVID-19 in lakes and WWTP-river-estuary system in Wuhan, China. *Science of The Total Environment*, 792, 148352.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148352>
- Chen, X., Tan, Y., Copeland, T., Chen, J., Peng, D., & Huang, T. (2023). Polymer elution and hydraulic conductivity of polymer-bentonite geosynthetic clay liners to bauxite liquors. *Applied Clay Science*, 242, 107039. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107039>
- Chung, H.-K., Kim, W.-H., Park, J., Cho, J., Jeong, T.-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>
- Cipriani-Avila, I., Molinero, J., Cabrera, M., Medina-Villamizar, E. J., Capparelli, M. V., Jara-Negrete, E., Pinos-Velez, V., Acosta, S., Andrade, D. L., Barrado, M., & Mogollón, N. G. S. (2023). Occurrence of emerging contaminants in surface water bodies of a coastal province in Ecuador and possible influence of tourism decline caused by COVID-19 lockdown. *Science of The Total Environment*, 866, 161340.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161340>
- Correa-Sanchez, S., & Peñuela, G. A. (2022). Peracetic acid-based advanced oxidation processes for the degradation of emerging pollutants: A critical review. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 102986. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102986>
- Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F., & Fernández-González, C. (2019). Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview. *Water*, 12(1), 102. <https://doi.org/10.3390/w12010102>
- De Farias, M. B., Spaolonzi, M. P., Da Silva, T. L., Da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2022). Natural and synthetic clay-based materials applied for the removal of emerging pollutants from aqueous medium. In *Advanced Materials for Sustainable Environmental Remediation* (pp. 359–392). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90485-8.00012-6>
- Díez, E., Redondo, C., Gómez, J. M., Miranda, R., & Rodríguez, A. (2023). Zeolite Adsorbents for Selective Removal of Co(II) and Li(I) from Aqueous Solutions. *Water*, 15(2), 270.
<https://doi.org/10.3390/w15020270>
- Eggs, N., et al. (2012). Adsorción de Cromo hexavalente en La cáscara de Arroz modificada químicamente. *Julio-Sesptiembre 3 (3)*, 141–151. Accessed January 31, 2023.
<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4052687>
- Foo, K. 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>
- Freddy, Anaguano. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes.
<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5344979>
- Gen. Secr. Counc. (2020). *EU Council Safe and Clean Drinking Water: Council Approves Provisional Deal Which Updates Quality Standards*,. vols, 1–2.
<https://www.consilium.europa.eu/en/press/press-releases/2020/02/05/safe-and-clean-drinking-water-council-approves-provisional-deal-which-updates-quality-standards>
- Gulen, B., & Demircivi, P. (2020). Adsorption properties of flouroquinolone type antibiotic ciprofloxacin into 2:1 dioctahedral clay structure: Box-Behnken experimental design. *Journal of Molecular Structure*, 1206, 127659.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127659>
- Hu, S., Zhang, Y., Shen, G., Zhang, H., Yuan, Z., & Zhang, W. (2019). Adsorption/desorption behavior and mechanisms of sulfadiazine and sulfamethoxazole in agricultural soil systems. *Soil and Tillage Research*, 186, 233–241.
<https://doi.org/10.1016/j.still.2018.10.026>

- Ibarra, R., Bolaños-Guerrón, D., & Cumbal-Flores, L. (2024). Evaluation of Physicochemical Parameters, Carbamazepine and Diclofenac as Emerging Pollutants in the Machángara River, Quito, Ecuador. *Water*, 16(7), 1026. <https://doi.org/10.3390/w16071026>
- Kausar, A., Sher, F., Hazafa, A., Javed, A., Sillanpää, M., & Iqbal, M. (2020). Biocomposite of sodium-alginate with acidified clay for wastewater treatment: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 161, 1272–1285. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.266>
- Khokhar, T. S., Memon, F. N., Memon, A. A., Durmaz, F., Memon, S., Panhwar, Q. K., & Muneer, S. (2019). Removal of ciprofloxacin from aqueous solution using wheat bran as adsorbent. *Separation Science and Technology*, 54(8), 1278–1288. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1536150>
- Kumar, D., & Gaur, J. P. (2011). Chemical reaction- and particle diffusion-based kinetic modeling of metal biosorption by a *Phormidium* sp.-dominated cyanobacterial mat. *Bioresource Technology*, 102(2), 633–640. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.014>
- Kumar, P. S., Gayathri, R., & Rath, B. S. (2021). A review on adsorptive separation of toxic metals from aquatic system using biochar produced from agro-waste. *Chemosphere*, 285, 131438. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131438>
- Leyva-Ramos, R., Jacobo-Azuara, A., & Martínez-Costa, J. I. (2021). Organoclays. Fundamentals and Applications for Removing Toxic Pollutants from Water Solution. In J. C. Moreno-Piraján, L. Giraldo-Gutierrez, & F. Gómez-Granados (Eds.), *Porous Materials* (pp. 341–363). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-65991-2_13
- Liu, H., Yuan, P., Qin, Z., Liu, D., Tan, D., Zhu, J., & 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>
- Maged, A., Kharbish, S., Ismael, I. S., & Bhatnagar, A. (2020). Characterization of activated bentonite clay mineral and the mechanisms underlying its sorption for ciprofloxacin from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(26), 32980–32997. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09267-1>
- Maggio, A. A., Jalil, M. E. R., Villarroel-Rocha, J., Sapag, K., & Baschini, M. T. (2022a). Fe- and SiFe-pillared clays from a mineralogical waste as adsorbents of ciprofloxacin from water. *Applied Clay Science*, 220, 106458. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106458>
- Maggio, A. A., Jalil, M. E. R., Villarroel-Rocha, J., Sapag, K., & Baschini, M. T. (2022b). Fe- and SiFe-pillared clays from a mineralogical waste as adsorbents of ciprofloxacin from water. *Applied Clay Science*, 220, 106458. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106458>
- Mao, H., Wang, S., Lin, J.-Y., Wang, Z., & Ren, J. (2016). Modification of a magnetic carbon composite for ciprofloxacin adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, 49, 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.05.048>
- Martins, A. F., Vasconcelos, T. G., Henriques, D. M., Frank, C. D. S., König, A., & Kümmerer, K. (2008). Concentration of Ciprofloxacin in Brazilian Hospital Effluent and Preliminary Risk Assessment: A Case Study. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 36(3), 264–269. <https://doi.org/10.1002/clen.200700171>
- Nguyen, T.-B., Truong, Q.-M., Chen, C.-W., Chen, W.-H., & Dong, C.-D. (2022a). Pyrolysis of marine algae for biochar production for adsorption of Ciprofloxacin from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 351, 127043. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127043>
- Nguyen, T.-B., Truong, Q.-M., Chen, C.-W., Chen, W.-H., & Dong, C.-D. (2022b). Pyrolysis of marine algae for biochar production for adsorption of Ciprofloxacin from aqueous

- solutions. *Bioresource Technology*, 351, 127043.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127043>
- Nguyen, T.-K.-T., Nguyen, T.-B., Chen, W.-H., Chen, C.-W., Kumar Patel, A., Bui, X.-T., Chen, L., Singhanian, R. R., & 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>
- Ortiz-Ramos, U., Leyva-Ramos, R., Mendoza-Mendoza, E., & 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>
- Oye, O. J. (2022). Integrated reflection-FTIR and multivariate partial least squares approach for rapid and accurate assessment of total organic carbon concentration in shale. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 217, 110912. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110912>
- Panda, A. K., Mishra, B. G., Mishra, D. K., & Singh, R. K. (2010). Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 363(1–3), 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.022>
- Pejčić, B., Heath, C., Pagès, A., & Normore, L. (2021). Analysis of carbonaceous materials in shales using mid-infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 112, 103186. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103186>
- Peñafiel, M. E., Matesanz, J. M., Vanegas, E., Bermejo, D., Mosteo, R., & 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, 141498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141498>
- Pérez-González, A., Pinos-Vélez, V., Cipriani-Avila, I., Capparelli, M., Jara-Negrete, E., Alvarado, A., Cisneros, J. F., & Tripaldi, P. (2021). Adsorption of Estradiol by Natural Clays and *Daphnia magna* as Biological Filter in an Aqueous Mixture with Emerging Contaminants. *Eng*, 2(3), 312–324. <https://doi.org/10.3390/eng2030020>
- Rizzi, V., Gubitosa, J., Fini, P., Romita, R., Agostiano, A., Nuzzo, S., & Cosma, P. (2020). Commercial bentonite clay as low-cost and recyclable “natural” adsorbent for the Carbendazim removal/recover from water: Overview on the adsorption process and preliminary photodegradation considerations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 602, 125060. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125060>
- Roshanfekar Rad, L., & Anbia, M. (2021). Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106088. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106088>
- Shamsudin, M. S., Azha, S. F., & Ismail, S. (2022). A review of diclofenac occurrences, toxicology, and potential adsorption of clay-based materials with surfactant modifier. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107541. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107541>
- Sing, K. S. W., & Williams, R. T. (2004). Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials. *Adsorption Science & Technology*, 22(10), 773–782. <https://doi.org/10.1260/0263617053499032>
- Sivrikaya, O., Uzal, B., & Ozturk, Y. E. (2017). Practical charts to identify the predominant clay mineral based on oxide composition of clayey soils. *Applied Clay Science*, 135, 532–537. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.09.035>
- Suriyanon, N., Punyapalakul, P., & Ngamcharussrivichai, C. (2013). Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous

materials. *Chemical Engineering Journal*, 214, 208–218.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.052>

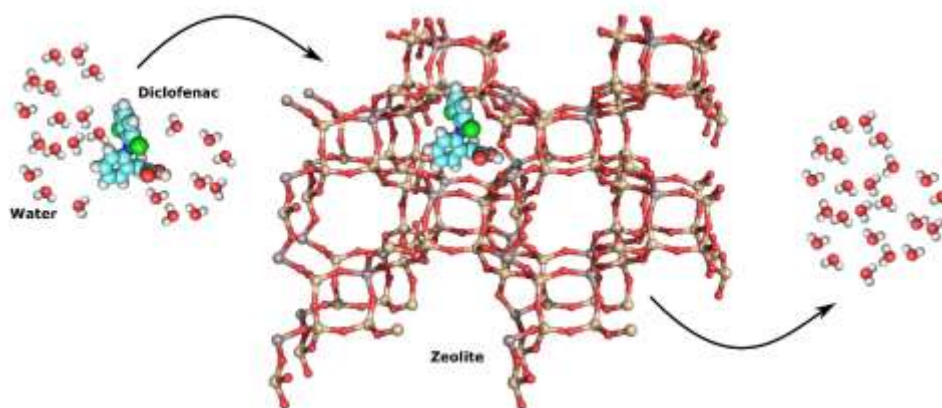
- Velusamy, K., Periyasamy, S., Kumar, P. S., Jayaraj, T., Krishnasamy, R., Sindhu, J., Sneka, D., Subhashini, B., & Vo, D.-V. N. (2021). Analysis on the removal of emerging contaminant from aqueous solution using biochar derived from soap nut seeds. *Environmental Pollution*, 287, 117632. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117632>
- Won, J., Kim, J.-U., & Choo, H. (2023). Estimation of the swelling strain and swelling pressure of compacted bentonite using electrical conductivity. *Applied Clay Science*, 242, 107040. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107040>
- Yang, H., Cui, Y., Han, T., Sandström, L., Jönsson, P., & Yang, W. (2022). High-purity syngas production by cascaded catalytic reforming of biomass pyrolysis vapors. *Applied Energy*, 322, 119501. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119501>



CAPITULO 3

**MEJORAMIENTO EN LA ADSORCIÓN PARA LA
ELIMINACIÓN DE DICLOFENACO EN SOLUCIÓN
ACUOSA. EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO CON
ÁCIDOS ORGANICOS E INORGÁNICOS EN LA
ZEOLITA TIPO Y**

3. MEJORAMIENTO EN LA ADSORCIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE DICLOFENACO EN SOLUCIÓN ACUOSA. EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO CON ÁCIDOS ORGANICOS E INORGÁNICOS EN LA ZEOLITA TIPO Y



3.1 INTRODUCCIÓN

Eventos como la pandemia de COVID-19, la gripe estacional y algunas enfermedades hacen crecer el uso de algunos medicamentos. Este aumento, por tanto, conduce a un aumento en la cantidad de estos medicamentos en el agua y un aumento en las consecuencias medioambientales. Por ejemplo, Cooper et al., 2022 advirtió que, mientras el mundo luchaba por enfrentar los desafíos de la pandemia, surgió otro problema como consecuencia de la misma en las aguas residuales. Varias investigaciones alertan sobre la calidad del agua, ya que ha sido sobrecargado por diversos tipos de contaminantes, especialmente productos farmacéuticos (Januário et al., 2022; Nippes et al., 2021). Estos contaminantes llegan a las fuentes de agua, principalmente después del consumo ya que el cuerpo no es capaz de asimilar todos los fármacos, excretándose una cantidad importante sin alteraciones (Guerra et al., 2014; R. A. Hamza et al., 2016; Song et al., 2016). Por lo tanto, este problema de contaminación se vuelve crónico a medida que estos contaminantes son constantemente introducidos en el medio ambiente. Además, los tratamientos convencionales de aguas residuales no son capaces de eliminarlos del agua (X. Chen et al., 2021).

La variedad de medicamentos es amplia, pero los medicamentos genéricos son los más consumidos debido a su disponibilidad sin receta médica, y su consumo sigue aumentando cada año. Según IMS-Salud, se prevé que el mercado mundial de medicamentos genéricos crecerá desde los 411.600 millones de dólares en 2020 a 650.300 millones de dólares en

2025 (Generic Drugs Market - Growth, Trends, COVID-19 Impact, and Forecasts (2023-2028), n.d.). Entre los medicamentos genéricos, el diclofenaco es uno de los más consumidos desde 1970 (Acuña et al., 2015). Es un medicamento antiinflamatorio no esteroideo (AINE) con la capacidad de bloquear o inhibir la ciclooxigenasa, que es la enzima responsable de producir inflamación y dolor. Por lo tanto, junto con otros medicamentos antiinflamatorios, se usa comúnmente para aliviar el dolor y la inflamación. El DCF se prescribe en tabletas orales o en forma de gel tópico. El diclofenaco llega principalmente a las aguas residuales después del consumo, ya que aproximadamente entre el 6% y el 30% de este medicamento se excreta en su forma original (Kürekci et al., 2021; Vieno & Sillanpää, 2014), demuestran que el diclofenaco tiene baja degradabilidad y baja tasa de eliminación en plantas de tratamiento. Es, además, entre los más frecuentemente detectados en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Coimbra et al., 2016; Dubey et al., 2021; Oliveira et al., 2019; Sui et al., 2015). Además, numerosos estudios han previsto el efecto perjudicial del DCF sobre los organismos acuáticos. Por ejemplo, la investigación realizada por las Refs. (Kürekci et al., 2021; Sui et al., 2015) ha demostrado que el DCF puede inducir alteraciones en el comportamiento de los peces, altera su desarrollo y puede afectar sus capacidades reproductivas. Por esta razón, la presencia del DCF en aguas residuales y superficiales es una preocupación mundial, lo que lleva a la búsqueda de varios métodos para eliminarlo del agua. Además, la revisión realizada por la Ref. (Nippes et al., 2021) sobre la presencia de diversas drogas en el medio ambiente advirtió sobre un posible aumento de los efectos ambientales y sugirió la necesidad de buscar procesos eficientes y económicamente viables para eliminar estos compuestos.

Aunque se han probado muchas técnicas para la degradación del DCF y su eliminación del agua (Fadzail, Fadirah and Hasan, 2022), la adsorción es la técnica más atractiva por su sencillez y eficacia. La búsqueda se centra en la eficiencia (Xie et al., 2023b; Zhuang et al., 2019) y materiales adsorbentes de bajo costo (Fadzail, Fadirah and Hasan, 2022; Wu et al., 2020). Las arcillas son materiales naturales de bajo costo utilizados para eliminar contaminantes como aceite, productos químicos, metales pesados (Baia et al., 2017; Najafi et al., 2021) y otros usos industriales (Rytwo et al., 2013). La zeolita es una arcilla ampliamente distribuida en la corteza terrestre, con importantes depósitos encontrados en rocas sedimentarias y volcánicas. Está compuesto de aluminosilicatos cristalinos, caracterizado por una red tridimensional de SiO_4 y AlO_4 tetraédrico, unido por enlaces de oxígeno. Esta estructura forma canales y cavidades de tamaño uniforme, lo que resulta en una alta superficie específica y distribución regular de los poros. Su abundancia lo convierte

en uno de los minerales más comunes y su amplia distribución geográfica lo hace accesible para su uso en diversas aplicaciones científicas e industriales (Fadzail, Fadirah and Hasan, 2022).

Pérez-Botella et al. (2022) afirman que se presenta a los adsorbentes zeolíticos como una tendencia bien establecida para su uso en procesos industriales y su estudio en nuevos materiales zeolíticos para separaciones emergentes. Varios estudios han informado sobre la adsorción de DCF en zeolitas naturales y en zeolitas con tratamientos como plasma, uso de surfactantes y otros. García et al. (2019) utilizaron el tratamiento con plasma de zeolitas para aumentar la capacidad de adsorber DCF en medio acuoso. Zhang et al. (2020) utilizaron zeolitas recubiertas con capas de hidróxidos dobles de Zn para eliminar cadmio en agua (Khaksarfard et al., 2023; Sun et al., 2017; Vargas et al., 2020); utilizaron zeolita en presencia de tensoactivos para eliminar el DCF, lo que demuestra que la adsorción del fármaco estaba en la superficie externa del adsorbente con una velocidad de eliminación rápida y que las interacciones se debieron a los grupos funcionales presentes. En este estudio, 35 mg g^{-1} de diclofenaco fueron adsorbidos. Chauhan et al. (2020) intentaron pilarizar las arcillas para adsorber diclofenaco y otros fármacos logrando una máxima capacidad de adsorción de 23.05 mg g^{-1} de DCF. Además, el efecto del tratamiento con ácido sulfúrico sobre las propiedades fisicoquímicas del caolín fue investigado por Khan et al. (2024), observando un aumento en la superficie.

La activación química de compuestos carbonos se emplea ampliamente (Desai et al., 2023; Streit et al., 2021). Sin embargo, la activación química de arcillas con ácidos para utilizarlas como adsorbentes ha sido menos explorado. Pocos estudios han probado el efecto de la modificación ácida. Hosseinpour et al. (2023) modificaron la zeolita NaY con ácido sulfúrico. Es una técnica sencilla y no introduce compuestos adicionales en su tratamiento. Por lo tanto, el resultado de este trabajo será novedoso y proporcionará información relevante sobre el tratamiento de corrientes con DCF.

Considerando, en primer lugar, los efectos del DCF sobre los organismos acuáticos y la necesidad de eliminarlo del agua, y segundo, que la activación química de arcillas para eliminar fármacos no se ha realizado hasta el momento, se considera un tratamiento eficaz para estudiar la activación ácida de arcillas para eliminar el DCF del agua.

Por lo tanto, este trabajo se centró en la adsorción de DCF por medios naturales y zeolita modificada mediante tratamiento con HNO_3 y $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ para aumentar la capacidad de adsorción.

Los objetivos son: 1) determinar las diferencias en características entre zeolitas naturales y modificadas con ácido; 2) comparar la adsorción de DCF en el sustrato no modificado y el

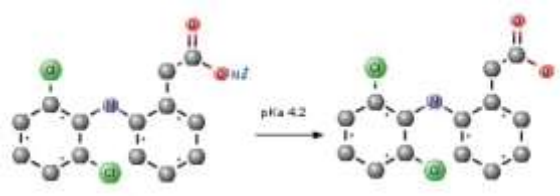
sustrato modificado con diferentes ácidos; 3) explorar los mecanismos de adsorción de DCF sobre los sustratos; 4) seleccionar la forma modificada óptima.

3. 2. MATERIALES Y MÉTODOS

3.2.1. SUSTANCIAS QUÍMICAS Y REACTIVOS

Se utilizó diclofenaco (99 % DCF) suministrado por Sigma Aldrich. Ácido Nítrico (HNO_3 78%) y ácido cítrico ($(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$, marca Merck. Hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl) se utilizaron para regular el pH. Todos los productos químicos mencionados anteriormente fueron de grado analítico. Las soluciones de DCF se prepararon utilizando agua ultrapura. Las propiedades fisicoquímicas del DCF se detallan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas del diclofenaco

Parámetros	Descripción
Fórmula molecular	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NNaO}_2$
Tamaño de partícula (nm)	0.97 x 0.96
Peso molecular (molg^{-1})	318.1
pK_a	4.2
Dependencia del pH en la especiación del DCF	

3.2.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ADSORBENTE.

La zeolita utilizada en este estudio es tipo Y y se obtuvo de Ecuaminerales, MINMETEC en Ecuador, y poseía un tamaño de partícula entre 20 y 40 nm, tamaño de cristal pequeño, que de acuerdo con otro estudio citado por (Cui et al., 2019), tiene mayor selectividad.

El objetivo del proceso de activación química utilizando diferentes tipos de ácidos fue comparar y evaluar los cambios en la capacidad de adsorción de la zeolita cuando se somete a un ácido inorgánico (ácido fuerte) y un ácido orgánico (ácido débil). En la modificación

ácida, la zeolita se trató con una solución de ácido nítrico (1 N) a razón de 1g/10 mL. Las mezclas ácido-zeolita se agitaron a 80°C durante 3 horas. Luego, las zeolitas fueron lavadas a fondo con agua ultrapura tres veces antes de secarlos en un horno a 50°C por 24 horas. Las zeolitas se denominaron ZNA (zeolita con ácido nítrico) y ZCA (zeolita con ácido cítrico).

La caracterización se utilizó para verificar los posibles cambios en las propiedades y estructura sólida de la zeolita debido al tratamiento ácido a través de los siguientes métodos:

- Se empleó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utilizando un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS5 para recopilar información sobre enlaces químicos e identificación de grupos funcionales. El análisis se realizó dentro del rango de 4000 a 500 cm^{-1} .
- La determinación del área específica se realizó mediante fisisorción con nitrógeno, utilizando un instrumento Micromeritics ASAP 2020, empleando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) según ISO 9277.
- Se midió el potencial de cargas cero (pH_{ZPC}) de los adsorbentes, siguiendo el método descrito por Antunes et al., 2012.
- Se determinó la composición química de los adsorbentes naturales y tratados.

3.2.3. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

Para los experimentos de adsorción, se prepararon soluciones que contienen concentraciones seleccionadas de DCF de (5–50 mg L^{-1}) diluyendo de una solución preparada previamente de concentración (100 mg L^{-1}).

Para encontrar la dosis óptima de adsorbentes requerido para alcanzar el porcentaje máximo de adsorción, se añadió una cantidad de cada adsorbente de (0.01 a 0.4 g) a 50 mL de una solución de DCF con una concentración de 20 mg L^{-1} . Las mezclas se agitaron a una velocidad constante de 150 rpm y se mantiene a una temperatura de 20°C. Las suspensiones se agitaron durante 120 min, excepto en los experimentos para estudiar la cinética, lo que implicó tiempos variables que oscilaron entre 2 y 120 min. Después, las soluciones se recogieron y filtraron. Las concentraciones residuales se evaluaron utilizando un espectrómetro UV a 273 nm (espectrofotómetro Thermo Scientific GenesysTM 10S, EE. UU.).

El efecto del pH de la solución sobre el porcentaje de adsorción de compuestos naturales y las zeolitas modificadas se determinaron ajustando los valores de pH (que van desde de 2 a 10) de soluciones de DCF de 20 mg L^{-1} con soluciones de NaOH y HCl 0,1 N.

Los resultados reportados en este estudio representan el valor promedio obtenido de tres réplicas experimentales, que se consideró el estándar. La cantidad de DCF adsorbida (mg g^{-1}) en el momento t, y el porcentaje de la eliminación de CIP (%R) por ZN, ZNA y ZCA se calculó mediante:

$$q = \frac{(C_o - C_t) * V}{m} \quad (1)$$

$$\% R = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 10 \quad (2)$$

Donde C_o y C_t son las concentraciones en (mg L^{-1}) de DCF inicial y en el tiempo t (min) respectivamente. V es el volumen de la solución (L) y m es la masa del adsorbente (g).

Para analizar los resultados experimentales y obtener información sobre el proceso de adsorción, se emplearon diversos modelos cinéticos como el pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y de difusión intrapartícula, así como modelos de isotérma como Langmuir, Freundlich y BET.

3.2.3.1 MODELOS CINÉTICOS

El modelo de pseudo-primer orden se expresa mediante la siguiente ecuación linealizada

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

Donde q_e y q_t son las cantidades de DCF adsorbidas por la zeolite (mg g^{-1}), en el tiempo t (min) y en el equilibrio respectivamente; K_1 es la constante de velocidad de la ecuación ($1/\text{min}$).

El modelo de pseudo-segundo orden se expresa mediante la ecuación linealizada

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Donde K_2 es la constante de velocidad de la ecuación ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

El modelo de difusión intraparticular (modelo de Weber y Morris) está expresado por

$$q_t = K_d t^{0.5} + C \quad (5)$$

$$R_i = 1 - \left(\frac{C}{q_{ref}} \right) \quad (6)$$

K_d son las constantes del modelo de difusión intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$); C es la intersección de la gráfica con el eje vertical (mg g^{-1}). R_i se define como el factor de adsorción inicial y se representa como la relación de la cantidad de adsorción inicial (C) a la cantidad de adsorción final q_{ref} . q_{ref} (mg g^{-1}) es la concentración de fase sólida en el tiempo $t = t_{ref}$ para un Sistema de adsorción; t_{ref} es el tiempo más largo en el proceso de adsorción. Los valores de R_i tienen cuatro zonas, como se muestra en la Tabla 3.2 (Wu et al., 2020).

Tabla 3.2. Factor de Adsorción Inicial (R_i)

R_i	Comportamiento de Adsorción Inicial
$R_i = 1$	Sin adsorción inicial
$1 > R_i > 0.9$	Adsorción inicial débil
$0.9 > R_i > 0.5$	Adsorción inicial intermedia
$0.5 > R_i > 0.1$	Adsorción inicial Fuerte
$R_i < 0.1$	Adsorción inicial completa

3.2.3.2 MODELOS DE ISOTERMAS

La linealización de la ecuación de Langmuir es

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (7)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (8)$$

Donde q_e es la cantidad de equilibrio de DCF adsorbido por las zeolitas (mg g^{-1}), C_e y C_o son la concentración de equilibrio e inicial de la solución DCF (mg L^{-1}), q_m es la capacidad máxima de adsorción (mg g^{-1}), y K_L es la Constante de Langmuir.

El modelo de Freundlich se puede expresar como:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{N} \log C_e \quad (9)$$

Donde K_F es la constant de Freundlich ($\text{mg L}^{-1})(\text{mg g}^{-1})^{-1/n}$; N se refiere a la intensidad de adsorción (adimensional).

El modelo de la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET) es

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) [1 + (C_{BET} - 1) \frac{C_e}{C_s}]} \quad (10)$$

q_e y C_e tienen el mismo significado indicado anteriormente, q_s es la capacidad de saturación teórica en la primera capa (mg g^{-1}), C_{BET} es la constante BET (L mg^{-1}), C_e es la concentración de saturación de la monocapa del adsorbente (mg L^{-1}).

Se aplicó el modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) para distinguir la adsorción física y química por su energía libre media, E .

$$\ln q_e = \ln q_m + K_{ad} \varepsilon^2$$

K_{ad} es una constante relacionada con la energía libre ($\text{mg}^2 \text{J}^{-2}$), ε es el potencial de Polanyi (J mol^{-1}), q_m es la capacidad máxima teórica de adsorción (mg g^{-1}).E se puede calcular utilizando la siguiente relación

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}} \quad (11)$$

3.2.3.3 EVALUACIÓN DEL AJUSTE DEL MODELO

Para mitigar el sesgo inherente causado por la linealización, se empleó una función de error no lineal para determinar el ajuste óptimo de los modelos cinéticos e isotermas a los datos experimentales. La función de desviación estándar porcentual de Marquand (MPSD) se calculó utilizando la ecuación proporcionada (Oliveira et al., 2019).

$$MPSD = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left(\frac{q_e - q_i}{q_e} \right)^2} \quad (12)$$

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES

3.3.1.1 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Los espectros FTIR de las zeolitas naturales y tratadas con ácido se presentan en la Figura 3.1. Notablemente, las zeolitas tratadas con ácido, especialmente la zeolita tratada con HNO_3 (ZNA),

muestran variaciones distintas en los espectros FTIR. Los picos correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los grupos OH aparecieron aproximadamente a 3200 cm^{-1} , lo que indica la presencia de hidroxilos dentro de los mesoporos. Los picos IR observados a 1022 cm^{-1} y 793 cm^{-1} pueden atribuirse a las vibraciones de los enlaces Al-Al-OH, Al-Mg-OH y Si-O-Si. La intensidad relativa mejorada de los picos alrededor de 3200 cm^{-1} en las muestras ZNA sugiere una presencia elevada de grupos hidroxilo, posiblemente resultando en un aumento de los grupos ácidos.

Chen & Wu(2004) postularon que la introducción de grupos funcionales de oxígeno y nitrógeno ocurre en el material adsorbente a través de la oxidación con ácido nítrico. Como resultado, la aparición de un pico de 1342 cm^{-1} en el espectro ZNA se puede atribuir al tratamiento con ácido nítrico, que introduciría grupos nitrato. Se observó que la intensidad de los picos a 1022 cm^{-1} disminuye a medida que aumenta la fuerza del ácido en la zeolita tratada con ácido. Esto sugiere que el proceso de desaluminización se acelera con el ácido nítrico (Panda et al., 2010).

Las muestras de ZN y ZCA exhiben una banda alrededor de 3200 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H. Tras el tratamiento de la zeolita con ácido cítrico, un ácido débil, hubo alteraciones mínimas en el patrón de pico en 3200 cm^{-1} . Sin embargo, al aumentar la fuerza del ácido (usando ácido nítrico), la intensidad del pico aumentó significativamente. Esta observación se alinea con los hallazgos de Panda et al.(2010), durante el tratamiento ácido del caolín.

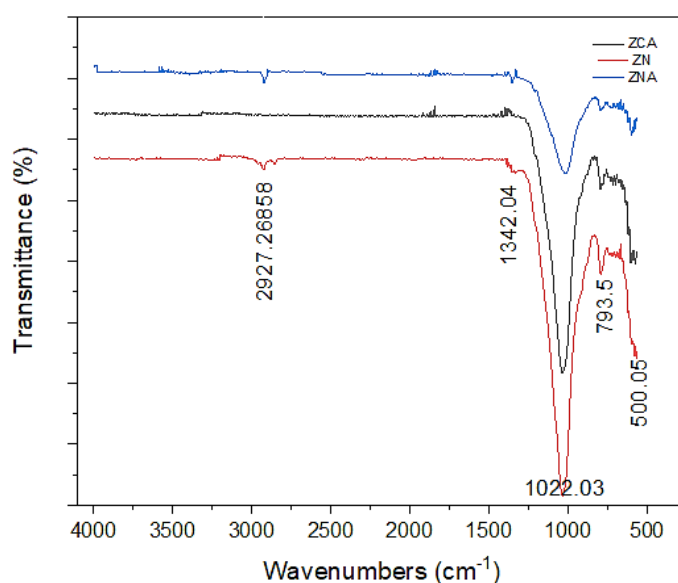


Figura 3.1 Espectros FTIR

3.3.1.2. PROPIEDADES TEXTURALES

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de todos los adsorbentes se presentan en la Figura 3.2. La Tabla 3.3 muestra el área de superficie específica (SBET), el tamaño de Poros y volumen de microporos de los adsorbentes obtenidos antes y después del tratamiento ácido.

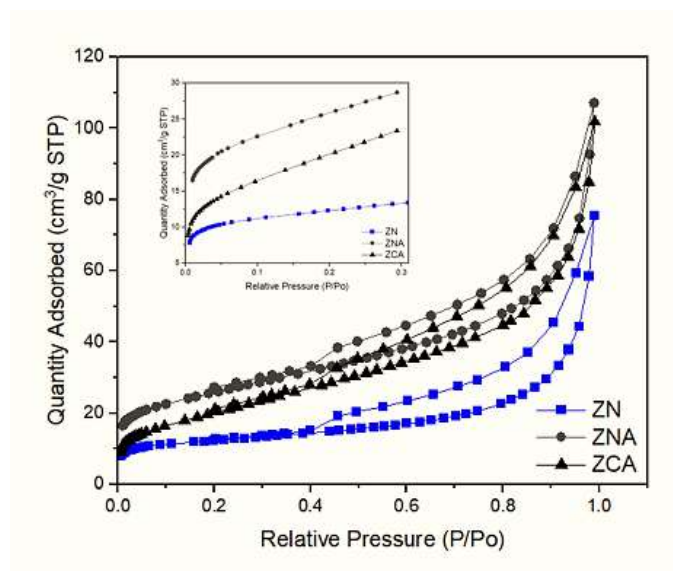


Figura 3.2. Isothermas de adsorción/desorción de N_2

Tabla 3.3. Propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes

Material	Superficie específica $m^2 g^{-1}$	Volumen de poro $cm^3 g^{-1}$	Tamaño de poro nm	pH _{ZPC}
ZN	41	0.07	6.50	7.6
ZNA	89	0.27	2.15	4.2
ZCA	61	0.09	3.16	4.9

Las isothermas obtenidas para ZN, ZCA y ZNA se pueden clasificar como de tipo IV, que indica la presencia de meso y microporos y adsorción multicapa. Las tres isothermas exhiben bucles de histéresis, lo que confirma la presencia de estructuras mesoporosas. El tipo de bucle de histéresis observado, H3 sugiere la presencia de partículas no rígidas y laminares.

El bucle H3 se observa cuando hay agregados de partículas con forma de placa, lo que resulta en la formación de poros en forma de hendidura (Condon, 2020), Según Khan et al. (2020) la presión relativa (P/P_o) en la que la adsorción alcanza el plateau se desplaza a valores más altos para muestras con diámetros de poro más grandes. Las zeolitas tratadas

con ácido exhiben valores más altos de (Po/P), lo que indica la presencia de estructuras mesoporosas.

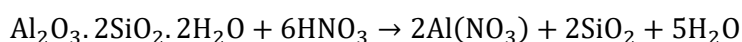
Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, los materiales mesoporosos tienen poros con diámetros que van desde 2 nm hasta 50 nm y típicamente áreas superficiales entre 10 y 200 m²g⁻¹. Basándose en los datos presentados en la Tabla 3.3, el tratamiento ácido mejora el área superficial y aumenta el volumen de los poros, mejorando así la característica mesoporosa de la zeolita. En comparación con la zeolita original (ZN), tanto ZNA como ZCA pueden clasificarse como adsorbentes mesoporosos de alta área superficial. Los resultados obtenidos demuestran que el tratamiento con ácido nítrico mejoró el área superficial de manera más efectiva que el tratamiento con ácido cítrico. Esto puede explicarse por la intensidad de la desaluminación, que fue más considerable que el tratamiento con ácido cítrico. Los resultados (Tabla 3.3) indican que el volumen total de poros aumentó después del tratamiento con ácido, mientras que el diámetro de poro promedio disminuyó, lo que concuerda con lo observado por Wang et al. (2019).

La disminución en pH_{ZPC} (punto de carga cero) observada después del tratamiento ácido de la zeolita sugiere que ZAN y ZCA exhiben una mayor acidez en comparación con el material natural.

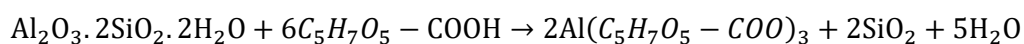
3.3.1.3. COMPOSICIÓN QUÍMICA

Se realizó un análisis químico para conocer la composición química de las zeolitas antes y después del tratamiento ácido. La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos para la composición química de ZN, ZNA y ZCA expresado como porcentaje de óxidos. La muestra de zeolita cruda contiene Al₂O₃ y SiO₂ en cantidades elevadas, mientras que otros óxidos están presentes en porcentajes bajos.

La reacción entre la zeolita y el ácido nítrico se puede describir mediante



Mientras la reacción química entre la zeolita y el ácido cítrico se describe por



El tratamiento ácido induce cambios en la composición de la zeolita natural. Según el análisis químico, en el tratamiento con ácido nítrico, los contenidos de Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O y K₂O disminuyen, esta disminución es menor con el tratamiento con ácido

cítrico, lo que sugiere que la mayor desaluminización depende de la fuerza del ácido. Por el contrario, el contenido de SiO_2 aumenta, lo que resulta en una mayor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La reducción en el contenido de Al_2O_3 después del tratamiento con ácido puede atribuirse a la lixiviación de iones AlO^+ , Al^{3+} de la capa octaédrica, que ocurre debido a la hidrólisis en condiciones ácidas. La desaluminización requiere un reordenamiento parcial del entramado aluminosilicato y puede formularse como se muestra en la Figura 3.3 (Panda et al., 2010).

La relación catión (Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+})/Al debe mantenerse en valores cercanos a 1 para lograr un equilibrio de carga dentro de la estructura de la zeolita. Se cree que la reducción de esta relación posterior al tratamiento ácido es indicativa del nivel de protonación de las zeolitas (Díez et al., 2023). La Tabla 3.4 muestra los resultados obtenidos de la composición química de ZN, ZNA y ZCA expresada en porcentaje de óxidos

Tabla 3.4. Composición química de los adsorbentes naturales y tratados.

	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	MgO %	CaO %	Na_2O %	K_2O %	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
ZN	57.61	15.55	4.25	1.49	0.45	6.76	1.15	3.70
ZNA	64.38	12.32	2.24	1.15	0.56	3.68	0.85	5.22
ZCA	60.91	13.62	3.29	1.25	0.25	4.15	1.02	4.47

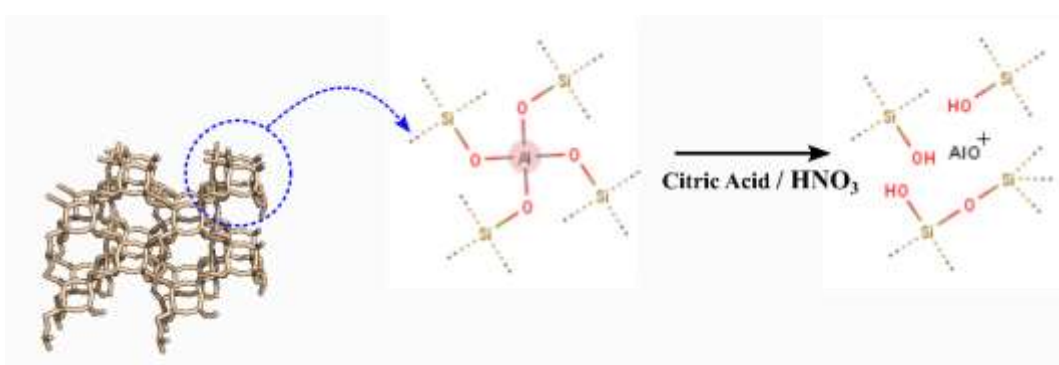


Figura 3.3 Reacción de desaluminización de la zeolita

3.3.2. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DEL DICLOFENACO

3.3.2.1. PORCENTAJE MÁXIMO DE ELIMINACIÓN POR ADSORBENTES.

Para determinar la dosis de cada adsorbente y para lograr el porcentaje máximo de eliminación de DCF, se realizaron experimentos de adsorción utilizando una concentración de solución DCF de 20 mg L^{-1} y pH 6. Se evaluó el desempeño de ZN, ZNA y ZCA.

El efecto de la dosis en las capacidades de adsorción de DCF y el porcentaje de eliminación se muestra en la Figura 3.4. Como se puede ver, con el aumento de la dosis, la eliminación de DCF aumentó para cada adsorbente. La eficiencia de eliminación aumenta con el aumento de la dosis de adsorbente debido a la disponibilidad de más sitios activos y más área superficial. Esta adsorción en ZCA y ZNA fue significativamente mayor en comparación con ZN. La muestra de zeolita tratada con ácido nítrico fue capaz de eliminar el 76.8 % de DCF en comparación con la muestra de zeolita tratada con ácido cítrico, que solo pudo eliminar el 48.9 % de DCF, utilizando la misma dosis (Figura. 3.4b). Las dosis requeridas para lograr el porcentaje máximo de adsorción fueron de 2 g L^{-1} para ZN (48.5 %; $q_e = 5.1 \text{ mg g}^{-1}$), 1 g L^{-1} para ZCA (75.1; $q_e = 17.1$) y 0.4 g L^{-1} para ZNA (76.8 %; $q_e = 39.3 \text{ mg g}^{-1}$) (Figura. 3.4a). El aumento en la capacidad de adsorción se debe principalmente al aumento del área superficial. Es evidente que el tratamiento con ácido nítrico mejora significativamente la adsorción de DCF en la zeolita.

La capacidad de adsorción mostró un aumento con el aumento de las áreas superficiales (SBET) de los adsorbentes, donde una mayor SBET del adsorbente ($\text{ZN} < \text{ZCA} < \text{ZNA}$) resultó en una mayor capacidad de adsorción (q_e). Para comprender la relación entre el área superficial y el aumento de la capacidad de adsorción, se compararon los valores experimentales de q_e con los valores de q_e estimados únicamente en función de las áreas superficiales.

El área superficial de la zeolita aumentó 2.17 veces con el tratamiento de ácido nítrico (ZNA), lo que se esperaba que resultara en un aumento en la capacidad de adsorción de aproximadamente 5.1 a 11.0 mg g^{-1} . Sin embargo, la capacidad de adsorción obtenida experimentalmente fue de 39 mg g^{-1} . Con ZCA, se esperaba un aumento en la capacidad de adsorción de 5.1 a 7.5 mg g^{-1} , sin embargo, la capacidad experimental obtenida fue de 16.0 mg g^{-1} . Los valores de q_e mostraron un aumento mayor al esperado basándose únicamente en el aumento de la superficie, lo que indica otras interacciones en la adsorción de DCF en las zeolitas modificadas (Figura. 3.4c).

El tratamiento con ácido nítrico provocó que el tamaño de las partículas y los poros de la zeolita se redujera y tuviera una mayor área superficial, lo que permitió tener más sitios activos para la adsorción. Estudios previos utilizando zeolita ZSM-5 jerárquica, en la que se crearon mesoporos mediante tratamiento alcalino, mostró mejoría respecto a la zeolita no

tratada (Rac et al., 2020). El tratamiento ácido empleado en nuestro caso también provoca la creación de mesoporos, mejorando la accesibilidad del DFC a la superficie de la zeolita. La falta de contribución de la transferencia de masa a la velocidad de adsorción confirma esta hipótesis. Este efecto, combinado con la superficie más ácida, puede explicar la gran mejora en la adsorción de DFC en la zeolita tratada.

La dosis óptima de zeolitas para lograr el porcentaje máximo de eliminación en cada caso es inferior a los utilizados con otros materiales para adsorción de DCF. Por ejemplo Jauris et al. (2016) utilizaron 1.5 g L^{-1} de grafeno para eliminar el DCF. En un estudio realizado por Rigueto et al. (2021), se utilizó una dosis de 2 g L^{-1} de perlas a base de nanotubos de carbono, todas con porcentajes de eliminación inferiores a los encontrados en las zeolitas tratadas con ácido en este trabajo.

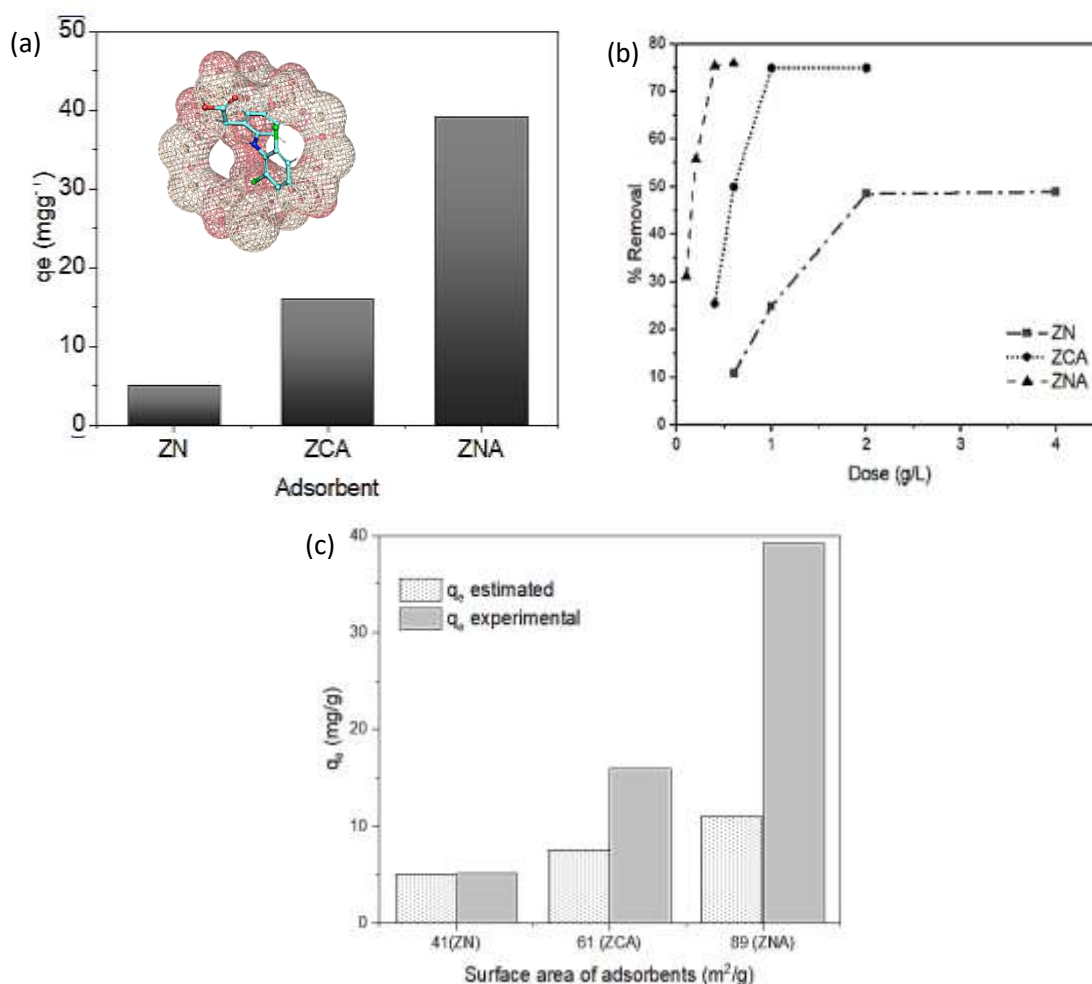


Figura 3.4. (a). La capacidad de adsorción lograda por cada adsorbente con la dosis óptima ($\text{pH} = 6$, 20°C). (b) Influencia de la dosis en el porcentaje de eliminación de DCF de solución

acuosa. (c) Comparación de la capacidad de adsorción estimada basada en el aumento del área superficial con la capacidad de adsorción experimental

3.3.2.2. EFECTO DEL pH SOBRE LA ADSORCIÓN DE DCF

El pH puede influir en el estado de ionización de los grupos funcionales en la superficie del adsorbente, alterando su carga y propiedades superficiales. Además, el pH también puede afectar el grado de ionización de las moléculas adsorbidas, influenciando su afinidad por la superficie del adsorbente. Por lo tanto, controlar y ajustar el pH de la solución es esencial para optimizar los procesos de adsorción, ya que puede afectar significativamente la eficiencia y selectividad del proceso de adsorción.

Se llevaron a cabo experimentos de adsorción a diferentes valores de pH. La Figura 3.5 muestra el efecto del pH de la solución sobre la capacidad de adsorción de DCF en ZN, ZCA y ZNA.

A valores de pH bajos, los tres materiales adsorbentes exhiben la máxima capacidad de adsorción y porcentaje de eliminación de DCF, que disminuye a medida que aumenta el pH. El porcentaje de adsorción para cada adsorbente, basado en el porcentaje de disociación de DCF se ilustra en Figura 3.6.

Como se ilustra en la Figura 3.5, la capacidad de adsorción de DCF en los tres adsorbentes es mayor a valores de pH más bajos y disminuye con valores de pH más altos. Este comportamiento también fue descrito por otros autores (Sun et al., 2017; Xu et al., 2021; Zhang et al., 2021). La baja solubilidad de DCF a valores de pH inferiores a su pK_a puede explicar en parte esta tendencia. (Bhadra et al., 2017) demostraron que el grado de adsorción depende de la cantidad de grupos funcionales ácidos. El pH_{ZPC} de zeolitas modificadas (Tabla 3.1) muestra una mayor acidez, lo que puede explicar el aumento en la capacidad de adsorción. La disminución de la capacidad de adsorción con el aumento del pH puede explicarse por la repulsión electrostática debido al aumento en la carga negativa tanto de las zeolitas como del DCF. Las interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales en el DCF y las zeolitas se han ilustrado en la Figura 3.7.

Según pH_{ZPC} , la superficie del ZN lleva una carga positiva cuando el pH es inferior a 7.6 y una carga negativa cuando el pH está por encima de 7.6. La carga de la molécula de DCF está determinada por sus valores de constante de disociación. Dado que el DCF tiene un pK_a de 4.2, existe en su forma no ionizada a un pH inferior a 4.2 pero lleva una carga negativa a un pH superior a 4.2. A pH 6, el DCF tiene carga negativa, como se muestra en la Tabla 3.1, mientras que ZN tiene carga positiva, lo que favorece las atracciones electrostáticas. A un

pH inferior a 6, como se indicó anteriormente, la baja solubilidad del DCF favorece la adsorción. El aumento en la remoción de DCF sobre ZCA y ZNA registrados a pH 4 y 6 podrían atribuirse a la disociación de grupos -COO en el DCF, lo que resulta en un aumento de las cargas negativas sobre él; mientras que a pH 4, ZCA tiene carga positiva y ZNA es neutro (Chauhan et al., 2020). Se observó que el DCF no tenía afinidad por las zeolitas a un pH inferior a 7.

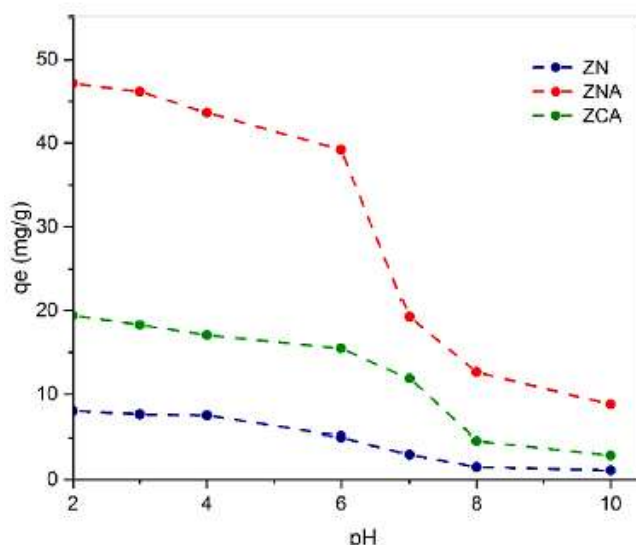


Figura 3.5. Influencia del pH en la adsorción de DCF ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, 20°C), ZN (dosificación = 2 g L^{-1}), ZCA (dosificación = 1 g L^{-1}), ZNA (dosificación = 0.4 g L^{-1}).

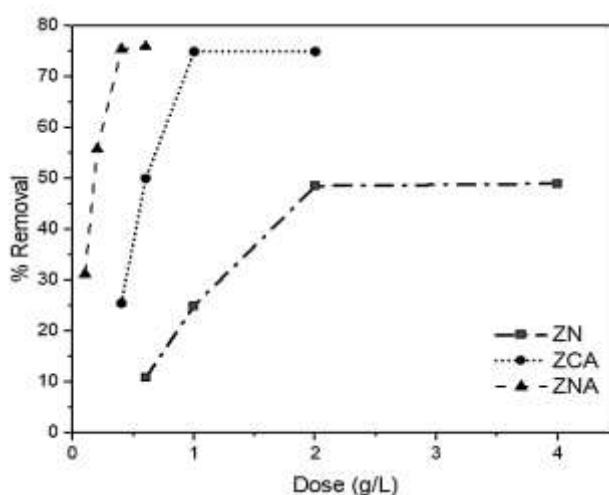


Figura 3.6 Influencia de la dosis en el porcentaje de eliminación de DCF de la solución acuosa.

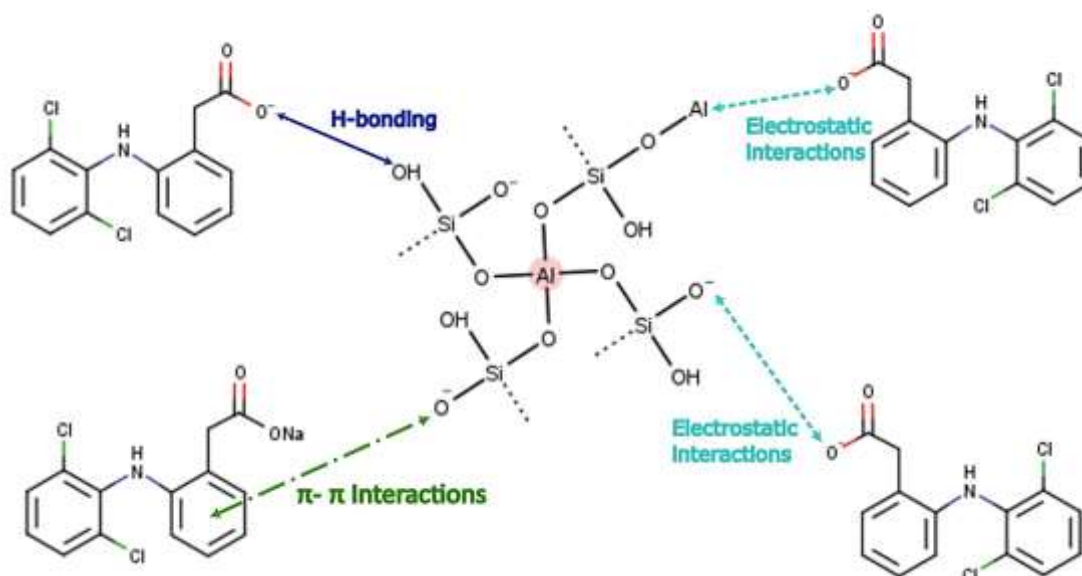


Figura 3.7 Posibles mecanismos de adsorción de DCF dados las interacciones de sus grupos funcionales con las zeolitas.

3.3.2.3. ESTUDIOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN

El estudio cinético de adsorción proporciona información esencial sobre la velocidad y el mecanismo de adsorción, el paso de control y la eficiencia general del proceso. Analizar la cinética puede determinar qué tan rápidamente se están adsorbiendo los solutos en la superficie sólida y los factores que influyen en este proceso.

En este estudio, el objetivo fue determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio mediante la evaluación de la capacidad de adsorción de DCF en zeolitas tanto naturales como tratadas con ácido en un período de tiempo de 5 a 120 minutos. La cinética de adsorción se examinó a un pH de 6 y una temperatura de 20°C para todos los adsorbentes. Para analizar los datos experimentales, se emplearon los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular. Los datos obtenidos y las correspondientes gráficas de mejor ajuste se presentaron en la Figura 3.8, mientras que los parámetros calculados del modelo se proporcionan en la Tabla 3.5.

Como se muestra en la Figura 3.8, la velocidad de captación fue rápida dentro de los primeros 20 minutos. Después de 60 min para ZN y ZCA y 90 min para ZNA, no se observó un aumento significativo en la capacidad de adsorción, lo que indica que se puede suponer que se alcanzó el equilibrio. Por tanto, el tiempo de equilibrio de adsorción para ZN y ZCA se alcanzó dentro de 60 minutos, mientras que para ZNA, tomó 90 minutos. Estos tiempos de equilibrio son inferiores a los reportados para la adsorción de DCF (Sun et al., 2017).

En las gráficas presentadas en la Figura 3.8, las líneas representan los modelos lineales, mientras que los símbolos corresponden a los datos experimentales. Al ajustar tanto los modelos de pseudo primer orden como de pseudo segundo orden, el pseudo segundo orden exhibió el mejor ajuste tanto para las zeolitas crudas como para las tratadas. Esta conclusión está respaldada por el coeficiente de correlación ($R^2 = 0.99$).

La constante cinética K_2 resultó ser mayor para ZN en comparación con ZNA, lo que indica un proceso de adsorción más rápido y un tiempo más corto requerido para que ZN alcance el equilibrio de adsorción. La gráfica de pseudo segundo orden revela que la adsorción de DCF sigue $ZNA > ZCA > ZN$. Al analizar los datos experimentales ajustados al modelo de difusión intrapartícula, se observó que para ZN se obtuvo un valor de C de 3.45 mgg^{-1} , y un valor de R_i de aproximadamente 0.3. Este valor de R_i sugiere una adsorción inicial fuerte. Para ZCA y ZNA, los valores de R_i fueron 0.51 y 0.59 respectivamente, lo que indica una adsorción inicial intermedia (Antunes et al., 2012).

En el caso de las dos zeolitas tratadas con ácido, el modelo de difusión intrapartícula mostró dos regiones lineales que no se interceptan en el origen, lo que implica que la difusión intrapartícula no es el factor que controla la velocidad. La primera porción lineal corresponde a la rápida transferencia de masa externa, (Maggio et al., 2022a) mientras que la segunda región está asociada con la adsorción en la superficie externa. Estos resultados concuerdan con las propiedades texturales obtenidas para todos los adsorbentes, donde ZN es un material mesoporoso, mientras que ZCA y ZNA poseen más microporosos y un área superficial SBET más alta (Cheknane et al., 2012).

Tabla 3.5. Parámetros de los modelos de pseudo primer orden y pseudo Segundo orden

Modelo	Parámetros	ZN	ZNA	ZCA
Pseudo Primer Orden	$q_e \text{ (mgg}^{-1}\text{)}$	4.95 ± 0.8	40.55 ± 2.2	15.43 ± 2.0
	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.055	0.042	0.046
	R^2	0.91	0.96	0.95
Pseudo Segundo Orden	$q_e \text{ (mgg}^{-1}\text{)}$	4.50 ± 0.6	42.19 ± 1.8	16.36 ± 1.2
	$K_2 \text{ (gmg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	0.005	0.010	0.008
	R^2	0.99	0.99	0.99

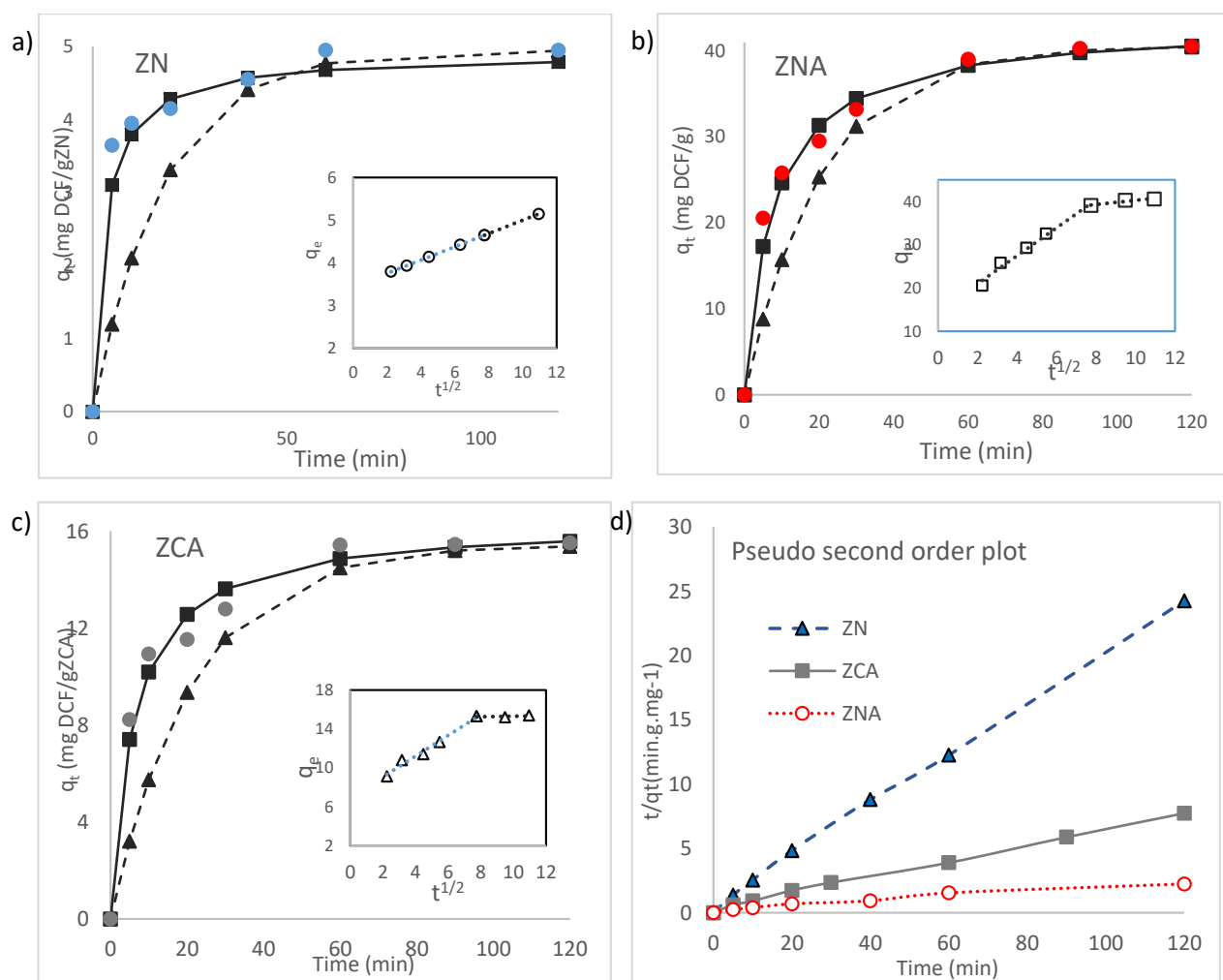


Figura. 3.8 a) Gráfico de ajuste de curvas en la ZN (Zeolita natural) de modelos cinéticos de estudios. Pseudo primer orden (—) y pseudo Segundo orden (---). b) Gráfico de ajuste de los modelos cinéticos en la ZNA (Zeolita con ácido nítrico) pseudo primer orden(-----) y pseudo segundo orden (- - - -). c) Gráfico de ajuste de los modelos cinéticos en la ZCA (Zeolita con ácido cítrico) pseudo primer orden(-----) y pseudo segundo orden (- - - -). d) Modelo de difusión intrapartícula. Trama de pseudo Segundo orden.

Tabla 3.6. Parámetros de equilibrio en la adsorción de DCF sobre zeolita natural y tratada con ácido.

Adsorbente	Parámetros de Langmuir				Parámetros de Freundlich				T Parámetros			
	q_{max} (mg/g)	K_L	R^2	MPSD	K_F	n	R^2	MPSD	q_s (mg/g)	C_{BET}	R^2	MPSD
ZN	14.4±1.2	0.063	0.91	0.081	1.3	1.65	0.98	0.055	5.5	15.91	0.99	0.032
ZNA	85.9±3.3	0.192	0.96	0.091	15.2	1.97	0.98	0.041	45.0	27.25	0.99	0.017
ZCA	33.6±2.3	0.215	0.95	0.045	6.7	1.96	0.97	0.058	16.4	36.26	0.99	0.024

3.3.2.4. ESTUDIOS DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

Los modelos de equilibrio, conocidos como isotermas de adsorción, describen la relación de equilibrio entre la concentración del adsorbato en la solución y la cantidad de adsorbato adsorbido en el adsorbente manteniendo constantes las condiciones de pH y temperatura.

Las isotermas presentadas en la Figura. 3.9 se derivaron de un rango de concentración de DCF entre 5 y 50 mgL⁻¹, bajo condiciones de pH 6 y 20°C. Aunque los procesos de adsorción estuvieron casi completos dentro de los primeros 60 minutos para ZN y ZCA, y dentro de 90 minutos para ZNA Figura 3.8, el período de adsorción se extendió a 120 minutos para asegurar que se alcanzara el equilibrio. Los datos experimentales obtenidos se ajustaron a varios modelos y los parámetros correspondientes se resumen en la Tabla 3.6. Los mejores ajustes de los modelos y las gráficas D-R se muestran en la en la Figura 3.9.

La isoterma de adsorción de ZN puede clasificarse como una isoterma tipo L-3 según la clasificación de Giles (Giles et al., 1974), lo que indica condiciones favorables y adsorción multicapa. Este tipo de isoterma se observa comúnmente en sólidos mesoporosos. Dentro del rango de concentración estudiado, el mejor ajuste para ZN se obtuvo utilizando el modelo BET, lo que respalda la ocurrencia de adsorción multicapa. La adsorción de DCF en la superficie de ZN probablemente se vea facilitado por las interacciones de Van der Waals entre las dos entidades. El ajuste al modelo D-R sugiere adsorción física, como lo demuestran los valores de energía de adsorción de 6.9 kJ mol⁻¹. Además, el modelo BET describe adecuadamente la adsorción física multicapa observada.

Las isotermas de adsorción de las zeolitas tratadas con ácido (ZNA y ZCA) muestran un comportamiento tipo L. Con estas zeolitas el mejor ajuste se obtiene con el modelo BET y el modelo de Freundlich. Después del tratamiento con ácido, la capacidad de adsorción teórica en la primera capa (q_s) aumenta de 5.5 mg g⁻¹ en ZN a 16.4 mg g⁻¹ para ZCA y hasta 45.05 mg g⁻¹ para ZNA. Este aumento en la capacidad de adsorción en la monocapa sugiere un aumento en el número de sitios activos debido al aumento en el área superficial específica. Los valores de energía media de adsorción (E) obtenidos del modelo D-R fueron 7.45 y 7.14 kJ mol⁻¹ para ZNA y ZCA respectivamente, lo que indica una adsorción física.

Los valores q_{max} del modelo Langmuir para ZCA y ZNA son 2 y 6 veces más altos que los de ZN, respectivamente. Estos resultados confirman que ZNA es el adsorbente más efectivo entre los estudiados para la eliminación de DCF del agua. Los valores del parámetro R_L , como se muestra en la Figura 3.9 respaldan aún más la adsorción favorable de DCF en los

adsorbentes. Los valores de R_L más bajos y los valores más altos de K_L observados en ZNA en comparación con ZCA están de acuerdo con la adsorción más favorable de DCF en ZNA.

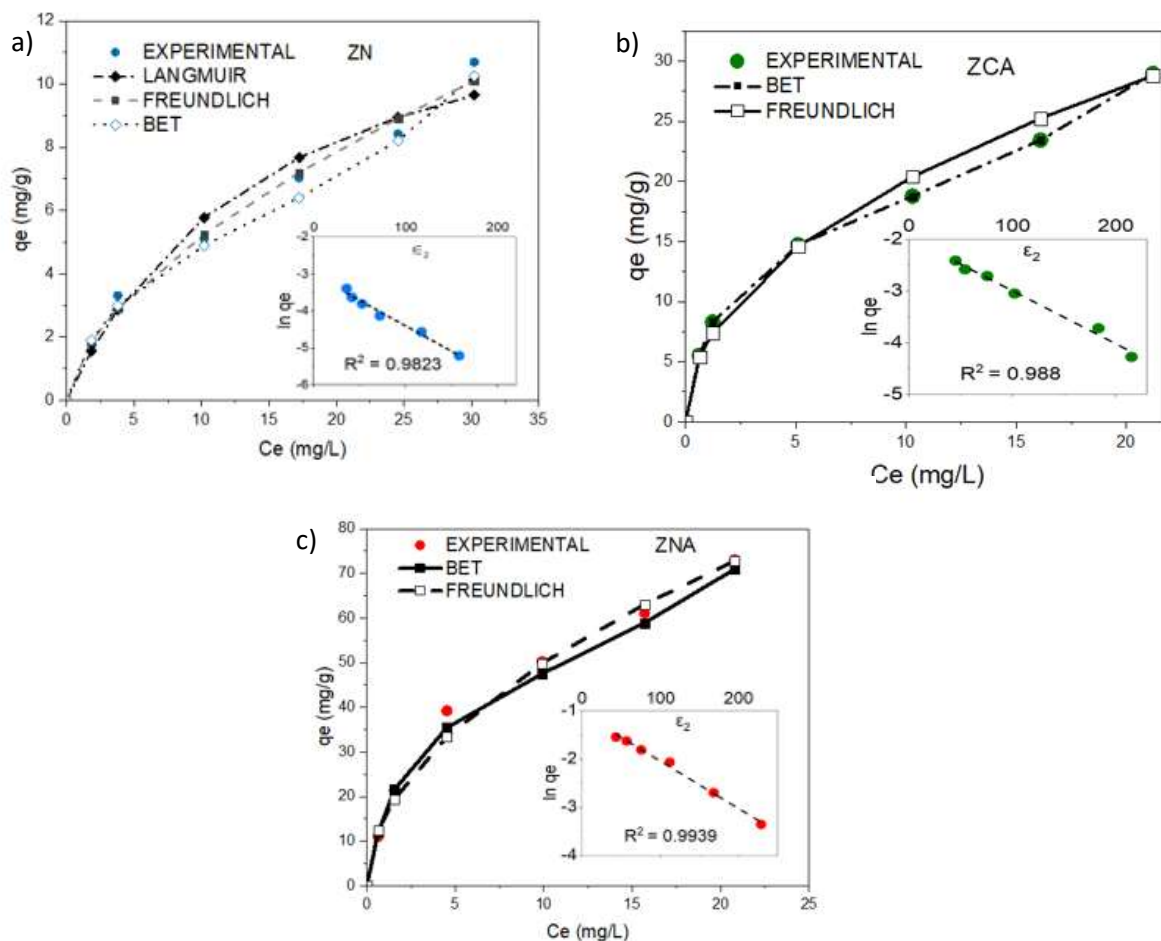


Figura 3.9 Gráfico de ajuste de modelos de isotermas de estudios. a) Zeolita Natural, b) Zeolita ácido cítrico, c) Zeolita ácido nítrico. El gráfico del modelo D-R se presenta en el recuadro pequeño.

3.3.2.5. MECANISMO DE ADSORCIÓN

En general, la cantidad de adsorbato adsorbido en cualquier adsorbente aumenta a medida que aumenta el área superficial, particularmente con el aumento de los sitios activos. Los resultados obtenidos demostraron un aumento significativo en el área superficial de la zeolita después del tratamiento con ácido, lo que resulta en un aumento en capacidad de adsorción. Sin embargo, este aumento en la capacidad de adsorción fue mayor de lo esperado debido al aumento en el área superficial.

Para comprender el posible mecanismo de interacción para la adsorción de DCF sobre todos los adsorbentes, se estudió la adsorción sobre ZN y luego se realizaron investigaciones tanto para ZCA como para ZNA.

El pH de la solución es un parámetro crucial en el mecanismo de adsorción en la fase acuosa, ya que influye en las propiedades tanto de los adsorbatos como de los adsorbentes. En el caso estudiado, la atracción y repulsión electrostática influenciadas por el pH de la solución de estudio, como se describió anteriormente. Por lo tanto, las interacciones electrostáticas por sí solas son insuficientes para explicar las capacidades de adsorción observadas.

Varios autores han proporcionado explicaciones para la adsorción de DCF a través de la formación de enlaces de hidrógeno, enlaces π - π y atracción hidrofóbica (Bhadra et al., 2017; Hiew et al., 2019). El aumento de grupos hidroxilo en la zeolita después del tratamiento con ácido aumenta la posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno. La formación de enlaces de hidrógeno es un mecanismo posible para la adsorción de DCF, ya que las especies electronegativas en el DCF (O y N), pueden formar enlaces de hidrógeno con protones en ZNA y ZCA, explicando así el aumento en la capacidad de adsorción. El aumento de grupos funcionales hidroxilo es mayor en la zeolita tratada con ácido nítrico, lo que explica la mayor capacidad de adsorción alcanzada por esta muestra de zeolita. Además, la presencia de nitrógeno en ZNA es una de las principales diferencias entre ZCA y ZN, lo que posiblemente mejora la capacidad de adsorción de ZNA. Los grupos funcionales presentes en DCF, como el grupo carboxilo ($-\text{COOH}$) y el grupo fenilo ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), puede interactuar con la zeolita, que también tiene sitios adecuados para la formación de enlaces de hidrógeno (H^+). Los enlaces de hidrógeno son enlaces parciales débiles entre moléculas y son un tipo especial de momento dipolar. Existen entre el hidrógeno y algunos átomos como el oxígeno, el nitrógeno y flúor. Por esta razón, la presencia de N en la ZNA favorece la adsorción en diferentes valores de pH. Estas interacciones se representan en la Figura 3.8.

En la Figura 3.7, se representan las interacciones entre los átomos de hidrógeno de diclofenaco y los átomos de oxígeno o nitrógeno presentes en la zeolita. Estas interacciones se muestran como líneas o puentes entre los átomos involucrados. Además de los enlaces de hidrógeno, las interacciones π - π entre el grupo fenilo del DCF y la zeolita. Estas interacciones se mostrarían como una superposición de las nubes electrónicas del anillo aromático.

Por otro lado, la zeolita tratada con ácido nítrico exhibió un mayor grado de protonación, debido a la disminución del contenido de Al_2O_3 y otros óxidos, lo que sugiere un aumento

en la cantidad de cationes H^+ presentes. Esta mayor protonación mejora la capacidad de adsorción de ZNA al atraer cargas negativas del DCF.

La Tabla 3.7 muestra una comparación del rendimiento de adsorción de DCF con otras zeolitas modificadas en términos de su capacidad máxima de adsorción (q_{max}) usando la isoterma de Langmuir. A pesar de que los adsorbentes aniónicos no son eficaces para adsorber compuestos aniónicos como DCF, el tratamiento ácido mejora el área superficial en contraste con el tratamiento con adsorbentes catiónicos (Krajišnik et al., 2013). El tratamiento ácido promueve la desaluminización de la zeolita, lo que a su vez mejora las interacciones de enlace de hidrógeno y las interacciones π - π .

Como resultado, la capacidad de adsorción del DCF mejora significativamente. En base a esto, se concluyó que ZNA podría ser potencialmente un adsorbente prometedor.

Tabla 3.7. Comparación de la adsorción de DCF de algunas zeolitas modificadas segun la literatura.

Tratamiento	q_{max}	Referencia
Modificación - Surfactante	18.16 (mg g ⁻¹)	(Díez et al., 2023)
Modificación – Surfactante Cationico	70.2 (mmol kg ⁻¹)	(Rac et al., 2020)
Modificación – Surfactante aniónico	14.8 (mg g ⁻¹)	(Jauris et al., 2016)
Activación - Plasma	4.2 (mg g ⁻¹)	(Xie et al., 2023b)
Tratamiento – ácido sulfúrico	117.7 (mg g ⁻¹)	(Rigueto et al., 2021)

Por otro lado, el uso de arcillas como materiales adsorbentes ofrece una ventaja significativa en términos de su capacidad para ser regeneradas y reutilizadas en múltiples ciclos después de la adsorción. Esto es posible a través de diversos métodos, como el tratamiento térmico, que consiste en someter la arcilla a altas temperaturas. La regeneración química también ha sido ampliamente estudiada y se ha demostrado su eficacia, especialmente para eliminar contaminantes orgánicos. Además, se pueden emplear métodos alternativos como la regeneración basada en disolventes y la regeneración electroquímica. En particular, en varios estudios (Khaksarfard et al., 2023; Maged et al., 2020) se logró con éxito la regeneración de la arcilla mediante tratamiento ácido, permitiendo hasta 5 ciclos de adsorción/desorción, aunque con una reducción en la capacidad de adsorción de hasta 40 %.

3.4 BIBLIOGRAFÍA

- Antunes, M., Esteves, V. I., Guégan, R., Crespo, J. S., Fernandes, A. N., & 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>
- Baia, L. V., Souza, W. C., De Souza, R. J. F., Veloso, C. O., Chiaro, S. S. X., & Figueiredo, M. A. G. (2017). Removal of Sulfur and Nitrogen Compounds from Diesel Oil by Adsorption Using Clays as Adsorbents. *Energy & Fuels*, 31(11), 11731–11742. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01928>
- Bhadra, B. N., Ahmed, I., Kim, S., & Jhung, S. H. (2017). Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon.
- Chauhan, M., Saini, V. K., & Suthar, S. (2020). Ti-pillared montmorillonite clay for adsorptive removal of amoxicillin, imipramine, diclofenac-sodium, and paracetamol from water. *Journal of Hazardous Materials*, 399, 122832. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122832>
- Cheknane, B., Zermane, F., Baudu, M., Bouras, O., & Basly, J. P. (2012). Sorption of basic dyes onto granulated pillared clays: Thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 381(1), 158–163. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.05.045>
- Chen, X., Lei, L., Liu, S., Han, J., Li, R., Men, J., Li, L., Wei, L., Sheng, Y., Yang, L., Zhou, B., & Zhu, L. (2021). Occurrence and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) against COVID-19 in lakes and WWTP-river-estuary system in Wuhan, China. *Science of The Total Environment*, 792, 148352. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148352>
- Chen, X., Tan, Y., Copeland, T., Chen, J., Peng, D., & Huang, T. (2023). Polymer elution and hydraulic conductivity of polymer-bentonite geosynthetic clay liners to bauxite liquors. *Applied Clay Science*, 242, 107039. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107039>
- Coimbra, R. N., Escapa, C., Paniagua, S., & Otero, M. (2016). Adsorptive removal of diclofenac from ultrapure and wastewater: A comparative assessment on the performance of a polymeric resin and activated carbons. *Desalination and Water Treatment*, 1–10. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1186398>
- Condon, J. B. (2020). *Surface area and porosity determinations by physisorption: Measurement, classical theories and quantum theory* (Second edition). Elsevier.
- Cui, Q., Wang, S., Wei, Q., Mu, L., Yu, G., Zhang, T., & Zhou, Y. (2019). Synthesis and characterization of Zr incorporated small crystal size Y zeolite supported NiW catalysts for hydrocracking of vacuum gas oil. *Fuel*, 237, 597–605. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.040>
- Desai, H., A. K., & Reddy, G. S. K. (2023). Sustainable and rapid pillared clay synthesis with applications in removal of anionic and cationic dyes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 352, 112488. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112488>
- Díez, E., Redondo, C., Gómez, J. M., Miranda, R., & Rodríguez, A. (2023). Zeolite Adsorbents for Selective Removal of Co(II) and Li(I) from Aqueous Solutions. *Water*, 15(2), 270. <https://doi.org/10.3390/w15020270>
- Dubey, M., Mohapatra, S., Tyagi, V. K., Suthar, S., & Kazmi, A. A. (2021). Occurrence, fate, and persistence of emerging micropollutants in sewage sludge treatment. *Environmental Pollution*, 273, 116515. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116515>
- Fadzail, Fadilah and Hasan. (2022). *Adsorption of Diclofenac Sodium Using Low-Cost Activated Carbon in a Fixed-Bed Column*. <https://biointerfaceresearch.com/wp-content/uploads/2021/12/20695837126.80428056.pdf>

- Garcia, J. J. M., Nuñez, J. A. P., Salapare, H. S., & Vasquez, M. R. (2019). Adsorption of diclofenac sodium in aqueous solution using plasma-activated natural zeolites. *Results in Physics*, 15, 102629. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102629>
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Guerra, P., Kim, M., Shah, A., Alaei, M., & Smyth, S. A. (2014). Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. *Science of The Total Environment*, 473–474, 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.008>
- Hamza, R. A., Iorhemen, O. T., & Tay, J. H. (2016). Occurrence, impacts and removal of emerging substances of concern from wastewater. *Environmental Technology & Innovation*, 5, 161–175. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2016.02.003>
- Hamza, W., Chtara, C., & Benzina, M. (2015). Characterization and application of Fe and iso-Ti-pillared bentonite on retention of organic matter contained in wet industrial phosphoric acid (54 %): Kinetic study. *Research on Chemical Intermediates*, 41(9), 6117–6140. <https://doi.org/10.1007/s11164-014-1726-2>
- Hiew, B. Y. Z., Lee, L. Y., Lee, X. J., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., Lim, S. S., Pan, G.-T., & Yang, T. C.-K. (2019). Adsorptive removal of diclofenac by graphene oxide: Optimization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 98, 150–162. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.07.034>
- Hosseinpour, E., Rahbar-Kelishami, A., & Nabavi, M. S. (2023). Evaluation of alkaline and acidic modification of NaY zeolite for enhancing adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution. *Surfaces and Interfaces*, 39, 102917. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102917>
- Khaksarfard, Y., Bagheri, A., & Rafati, A. A. (2023). Synergistic effects of binary surfactant mixtures in the adsorption of diclofenac sodium drug from aqueous solution by modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 644, 186–199. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.04.044>
- Khan, N. A., Ahmed, S., Farooqi, I. H., Ali, I., Vambol, V., Changani, F., Yousefi, M., Vambol, S., Khan, S. U., & Khan, A. H. (2020). Occurrence, sources and conventional treatment techniques for various antibiotics present in hospital wastewaters: A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 129, 115921. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115921>
- Khan, P., Saha, R., & Halder, G. (2024). Towards sorptive eradication of pharmaceutical micro-pollutant ciprofloxacin from aquatic environment: A comprehensive review. *Science of The Total Environment*, 919, 170723. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170723>
- Kürekci, C., Aydın, M., Tekeli, İ. O., Ambarcıoğlu, P., Şengül, S. A., & Sakin, F. (2021). Occurrence and characterization of ciprofloxacin-resistant *ESCHERICHIA COLI* from bovine and ovine bulk tank milk samples in Turkey. *Journal of Food Safety*, 41(2), e12881. <https://doi.org/10.1111/jfs.12881>
- Maged, A., Kharbush, S., Ismael, I. S., & Bhatnagar, A. (2020). Characterization of activated bentonite clay mineral and the mechanisms underlying its sorption for ciprofloxacin from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(26), 32980–32997. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09267-1>
- Maggio, A. A., Jalil, M. E. R., Villarroel-Rocha, J., Sapag, K., & Baschini, M. T. (2022a). Fe- and SiFe-pillared clays from a mineralogical waste as adsorbents of ciprofloxacin from water. *Applied Clay Science*, 220, 106458. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106458>

- Maggio, A. A., Jalil, M. E. R., Villarroel-Rocha, J., Sapag, K., & Baschini, M. T. (2022b). Fe- and SiFe-pillared clays from a mineralogical waste as adsorbents of ciprofloxacin from water. *Applied Clay Science*, 220, 106458. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106458>
- Najafi, H., Farajfaed, S., Zolgharnian, S., Mosavi Mirak, S. H., Asasian-Kolur, N., & Sharifian, S. (2021). A comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 147, 8–36. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.028>
- Nippes, R. P., Macruz, P. D., Da Silva, G. N., & Neves Olsen Scaliante, M. H. (2021). A critical review on environmental presence of pharmaceutical drugs tested for the covid-19 treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 152, 568–582. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.06.040>
- Oliveira, M. F., Da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2019). Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified Verde-Iodo bentonite. *Applied Clay Science*, 168, 366–373. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.011>
- Panda, A. K., Mishra, B. G., Mishra, D. K., & Singh, R. K. (2010). Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 363(1–3), 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.022>
- Pérez-González, A., Pinos-Vélez, V., Cipriani-Avila, I., Capparelli, M., Jara-Negrete, E., Alvarado, A., Cisneros, J. F., & Tripaldi, P. (2021). Adsorption of Estradiol by Natural Clays and *Daphnia magna* as Biological Filter in an Aqueous Mixture with Emerging Contaminants. *Eng*, 2(3), 312–324. <https://doi.org/10.3390/eng2030020>
- Rac, V., Rakić, V., Stošić, D., Pavlović, V., Bosnar, S., & Auroux, A. (2020). Enhanced accessibility of active sites in hierarchical ZSM-5 zeolite for removal of pharmaceutically active substances: Adsorption and microcalorimetric study. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 1945–1954. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.02.012>
- Rigueto, C. V. T., Rosseto, M., Nazari, M. T., Ostwald, B. E. P., Alessandretti, I., Manera, C., Piccin, J. S., & 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>
- Rytwo, G., Lavi, R., Rytwo, Y., Monchase, H., Dultz, S., & 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>
- Song, C., Zhang, C., Fan, L., Qiu, L., Wu, W., Meng, S., Hu, G., Kamira, B., & 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>
- Streit, A. F. M., Collazzo, G. C., Druzian, S. P., Verdi, R. S., Foletto, E. L., Oliveira, L. F. S., & Dotto, G. L. (2021). Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry. *Chemosphere*, 262, 128322. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128322>
- Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z., & Yu, G. (2015). Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. *Emerging Contaminants*, 1(1), 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2015.07.001>
- Sun, K., Shi, Y., Wang, X., & 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>

- Vargas, A. M., Cipagauta-Ardila, C. C., Molina-Velasco, D. R., & Ríos-Reyes, C. A. (2020). Surfactant-modified natural zeolites as carriers for diclofenac sodium release: A preliminary feasibility study for pharmaceutical applications. *Materials Chemistry and Physics*, 256, 123644. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123644>
- Wang, C., Leng, S., Guo, H., Cao, L., & Huang, J. (2019). Acid and alkali treatments for regulation of hydrophilicity/hydrophobicity of natural zeolite. *Applied Surface Science*, 478, 319–326. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.263>
- Wu, L., Du, C., He, J., Yang, Z., & Li, H. (2020). Effective adsorption of diclofenac sodium from neutral aqueous solution by low-cost lignite activated cokes. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121284. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121284>
- Xie, J., Liu, M., He, M., Liu, Y., Li, J., Yu, F., Lv, Y., Lin, C., & Ye, X. (2023a). Ultra-efficient adsorption of diclofenac sodium on fish-scale biochar functionalized with H₃PO₄ via synergistic mechanisms. *Environmental Pollution*, 322, 121226. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121226>
- Xie, J., Liu, M., He, M., Liu, Y., Li, J., Yu, F., Lv, Y., Lin, C., & Ye, X. (2023b). Ultra-efficient adsorption of diclofenac sodium on fish-scale biochar functionalized with H₃PO₄ via synergistic mechanisms. *Environmental Pollution*, 322, 121226. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121226>
- Xu, H., Zhu, S., Xia, M., & Wang, F. (2021). Rapid and efficient removal of diclofenac sodium from aqueous solution via ternary core-shell CS@PANI@LDH composite: Experimental and adsorption mechanism study. *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123815. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123815>
- Zhuang, S., Cheng, R., & Wang, J. (2019). Adsorption of diclofenac from aqueous solution using UiO-66-type metal-organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*, 359, 354–362. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.150>

CAPITULO 4

4. CONCLUSIONES:

Con el método de la pilarización se logró modificar la estructura de la bentonita compensando sus cargas interlaminares con hidroxilationes poliméricos y oligoméricos, creando una estructura mejorada con clusters llamados pilares. Esto aumentó la firmeza de su estructura interna y la superficie disponible para la adsorción de moléculas, mejorando la estabilidad de la arcilla. Para la pilarización de las arcillas naturales se utilizó tetraisopropóxido de titanio como agente pilarizante, lo que incrementó significativamente la capacidad de adsorción, especialmente en la bentonita sódica. Los estudios cinéticos mostraron que la adsorción de CIP alcanzó el equilibrio en 60 minutos, demostrando una rápida adsorción en comparación con otros adsorbentes. El modelo de pseudo segundo orden fue el que mejor se ajustó a la cinética de adsorción, con una capacidad máxima de adsorción de 196.1 mgg^{-1} para la bentonita sódica pilarizada (BSP). La isoterma de adsorción de la BSP indicó que es un material microporoso, mientras que la bentonita cálcica pilarizada (BCP) es mesoporosa, validando un aumento significativo en el área superficial de la BSP respecto al material natural. Además, el ajuste al modelo de Freundlich para la BSP sugiere una superficie heterogénea y una posible adsorción en multicapa.

La investigación en bentonitas naturales (sódicas y cálcicas) y tratadas con ácido nítrico demostró que el proceso de adsorción se desarrolló eficientemente en las bentonitas con tratamiento ácido, debido a su mayor contenido de iones hidrógeno, lo que aumentó el porcentaje de remoción del antibiótico ciprofloxacina CIP. Este tratamiento incrementó el área específica de la bentonita al modificar su estructura cristalina, proporcionando sitios adicionales para la adsorción de moléculas e iones, así como grupos funcionales como carboxilo y nitrilo con mayor afinidad por la CIP. Los resultados mostraron que la adsorción de CIP fue mayor en la bentonita sódica tratada con ácido nítrico (416 mgg^{-1}) que en la bentonita sódica natural (294 mgg^{-1}). La adsorción de CIP en todos los adsorbentes estudiados es de multicapa y puede verse afectada por el pH de la solución. Los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de pseudo segundo orden y al modelo

isotérmico BET, mientras que el modelo de Weber y Morris mostró tres mecanismos de difusión en la adsorción.

Se realizó un tratamiento ácido a la zeolita con ácido nítrico y ácido cítrico para mejorar su capacidad de adsorción del diclofenaco (DCF). Los resultados mostraron un mayor rendimiento de adsorción con ácido nítrico en comparación con ácido cítrico. Este tratamiento ácido provocó la desaluminación de la zeolita, aumenta el tamaño y la uniformidad de los poros, la superficie, la acidez superficial y disminuyendo la relación Si/Al.

En los experimentos de adsorción por lotes, se determinó la dosis óptima de adsorbente, el tiempo de contacto para el equilibrio y el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción del DCF. La máxima eficiencia de eliminación se logró con una dosis menor de adsorbente en ZNA (Zeolita con ácido nítrico) (0.4 gL^{-1}) en comparación con ZN (Zeolita natural) (2 gL^{-1}). El estudio del pH reveló una alta capacidad de adsorción y alto porcentaje de remoción a pH 6 en las zeolitas tratadas con ácido, siendo el principal mecanismo de adsorción el enlace de hidrógeno. La cinética de adsorción siguió el modelo de pseudo-segundo orden y el modelo de difusión intrapartícula mostró que la difusión no controla la velocidad de adsorción. Los datos de equilibrio se ajustaron mejor a la isoterma BET, confirmando la adsorción multicapa, y el modelo D-R indicó fisisorción. Los resultados confirmaron que el tratamiento con ácido nítrico es más eficaz para mejorar las propiedades de adsorción de la zeolita y su capacidad de adsorber DCF en comparación con el ácido cítrico.

Por lo tanto, se puede decir que las modificaciones estructurales y químicas obtenidas mediante el uso de bentonitas pilarizadas con tetraisopropóxido de titanio, bentonita y zeolitas tratadas con ácido nítrico son una opción altamente efectiva para la remoción de fármacos en solución acuosa. Estos tratamientos de pilarización y acidificación presentaron mejores resultados con la bentonita sódica, mejoraron la estructura, el área superficial y la acidez de los adsorbentes, contribuyendo a una mayor capacidad de adsorción. Por lo tanto, el uso de estos adsorbentes modificados es conveniente y efectivo para la eliminación de contaminantes farmacéuticos en el tratamiento de aguas residuales.