

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CIUDAD JUÁREZ
INSTITUTO DE CIENCIAS BIOMÉDICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS



**EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO Y
CUARZO NATURAL CON NANOPARTÍCULAS DE ZINC SOBRE LA
REMOCIÓN DE OXITETRACICLINA EN MEDIO ACUOSO**

TESIS

Que para obtener el grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS
QUÍMICO BIOLÓGICAS

Presenta

DENISSE ALEJANDRA MORALES SERRATO

Cd. Juárez, Chih., México

Diciembre de 2021

APROBACIÓN DE LA TESIS

Efecto de la modificación de nanotubos de carbono y cuarzo natural con nanopartículas de zinc sobre la remoción de oxitetraciclina en medio acuoso, reporte de investigación preparado por Denisse Alejandra Morales Serrato como requisito parcial para obtener el grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS

ha sido aprobado y aceptado por:



Dr. Jonatan Torres Pérez

DIRECTOR DE TESIS



Dr. Simón Yobanny Reyes López

DIRECTOR DE TESIS



Dra. Mónica Galicia García

ASESORA



Dra. Alba Yadira Corral Avitia

ASESORA



Dr. José Rurik Farias Mancilla

ASESOR

DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO Y CUARZO NATURAL CON NANOPARTÍCULAS DE ZINC SOBRE LA REMOCIÓN DE OXITETRACICLINA EN MEDIO ACUOSO

Se permite el uso académico de información contenida en esta tesis, siempre y cuando se otorgue el crédito correspondiente al autor. Para la reproducción parcial o total de este documento con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita de las autoridades que avalan esta tesis.



Dra. Miroslava Quiñonez Martínez

COORDINADORA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS



Dr. José Alberto López Díaz

JEFE DEL DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS



C.D. Salvador David Nava Martínez

DIRECTOR DEL INSTITUTO DE CIENCIAS BIOMÉDICAS

DEDICATORIA

A mi familia por su apoyo y amor incondicional.

A mis asesores por orientarme y por el apoyo que me brindaron.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a mi padres por el amor, apoyo y soporte que me han dado a lo largo de mi vida, sin ellos yo no estaría en el lugar en el que me encuentro ahora.

A mis directores de tesis, el Dr. Jonatan Torres Pérez por aceptarme como su tesista y confiar en mi para realizar el presente proyecto de investigación, por todo el apoyo, tiempo, paciencia y consejos que me ha brindado. Al doctor Simón Yobanny Reyes López por permitirme hacer uso de los equipos y materiales con los que cuenta, así como por el apoyo, disposición y asesoría en todo momento.

A la doctoras Alba Yadira Corral Avitia y Mónica Galicia García por las recomendaciones y ayudas realizadas a la presente investigación, las cuales enriquecieron la escritura y presentación de esta. Al doctor Rurik Farias Mancilla por sus comentarios y recomendaciones realizadas para el mejoramiento en la presentación de la tesis.

RESUMEN

EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO Y CUARZO NATURAL CON NANOPARTÍCULAS DE ZINC SOBRE LA REMOCIÓN DE OXITETRACICLINA EN MEDIO ACUOSO

Elaborado por: Denisse Alejandra Morales Serrato

La presencia de antibióticos como la oxitetraciclina (OTC) en el agua y las aguas residuales se ha planteado como un problema por los efectos crónicos negativos que causa, por lo que los compuestos farmacéuticos representan un riesgo para las especies acuáticas y los ecosistemas y, en consecuencia, su eliminación es de gran importancia. Por este motivo, la presente investigación tuvo como objetivo realizar un estudio sobre la remoción de OTC de medio acuoso mediante el uso de nanotubos de carbono (CNTs) y cuarzo natural (Q) modificados con nanopartículas de zinc (ZnNps), así como evaluar el efecto que tienen las ZnNps sobre los materiales en la adsorción de OTC. Las nanopartículas de zinc se sintetizaron mediante el método de reducción química y se utilizaron para modificar la superficie de los CNTs y el Q. Se consideraron cuatro materiales (CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps) y se caracterizaron por medio de SEM-EDX, FT-IR y XRD donde se encontró cuarzo cristalino con impurezas de anortoclasa y nanotubos de carbono en forma de fibras. El comportamiento de adsorción de la OTC se investigó en función del pH, temperatura y la concentración del fármaco. Se calculó la capacidad de adsorción (q_e) de OTC y se obtuvo una q_e de 644 y 111 mg/g para los CNTs y CNTs/ZnNps, respectivamente, a diferencia del Q y Q/ZnNps de 177 y 78 mg/g. El proceso de adsorción de OTC utilizando CNTs y CNTs/ZnNps sigue una cinética de pseudo-segundo orden por un mecanismo de difusión

intrapartícula, por lo que no poseen una distribución homogénea en los sitios activos y el proceso de adsorción se divide en dos fases. Mientras que el Q y Q/ZnNps siguen una cinética de pseudo-primer orden, demostrando una superficie con distribución homogénea en cuanto a los sitios de adsorción. Los resultados obtenidos indican una buena capacidad de adsorción de OTC por parte de los cuatro materiales estudiados, sin embargo, la q_e más alta la obtuvieron los CNTs, debido a su amplia área superficial disponible para la adsorción de las moléculas de OTC.

CONTENIDO

ÍNDICE DE CUADROS	XI
ÍNDICE DE FIGURAS	XII
ABREVIATURAS.....	XIV
INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES.....	2
CONTAMINACIÓN DEL AGUA	2
<i>Tipos de contaminantes del agua</i>	<i>2</i>
Contaminantes emergentes.....	3
Compuestos farmacéuticos.....	3
ANTIBIÓTICOS.....	4
TETRACICLINAS.....	5
TRATAMIENTO DE AGUA	8
<i>Tratamiento primario</i>	<i>8</i>
<i>Tratamiento secundario.....</i>	<i>8</i>
<i>Tratamiento terciario (avanzado)</i>	<i>8</i>
<i>Oxidación avanzada.....</i>	<i>9</i>
PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA BASADOS EN RADICALES HIDROXILOS.....	9
FILTRACIÓN.....	10
ADSORCIÓN	11
PROCESOS DE ADSORCIÓN	11
<i>Adsorción en lote.....</i>	<i>12</i>
<i>Adsorción en continuo.....</i>	<i>12</i>
MATERIALES	13
<i>Metales.....</i>	<i>13</i>
<i>Cerámicos</i>	<i>14</i>
<i>Compuestos</i>	<i>14</i>
<i>Electrónicos.....</i>	<i>15</i>

<i>Polímeros</i>	15
<i>Aluminosilicatos</i>	15
NANOMATERIALES	17
NANOTUBOS DE CARBONO	18
NANOPARTÍCULAS.....	19
NANOPARTÍCULAS DE ZINC (ZN Y ZNO)	22
HIPÓTESIS	24
OBJETIVOS	24
OBJETIVO GENERAL.....	24
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
MATERIALES Y MÉTODOS	25
OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES	25
<i>Nanotubos de carbono (CNTs) de pared múltiple</i>	25
<i>Preparación del cuarzo (Q)</i>	25
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ZINC.....	25
MODIFICACIÓN DE CNTs Y Q CON NPS DE ZINC.....	26
CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES	26
<i>Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)</i>	26
<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	26
<i>Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)</i>	27
<i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	27
<i>Determinación de pH_{PZC}</i>	28
<i>Cinéticas de adsorción</i>	28
Cinéticas de adsorción y efecto de la concentración de OTC.....	28
Cinéticas de adsorción y efecto del pH.....	29
Cinéticas de adsorción y efecto de la temperatura.....	29
<i>Isotermas de adsorción</i>	30
Isotermas de adsorción en medio destilado	30
Isotermas de adsorción y efecto de los iones competidores	30

ANÁLISIS DE DATOS	30
MODELOS CINÉTICOS	31
<i>Pseudo-primer orden</i>	31
<i>Pseudo-segundo orden</i>	32
<i>Elovich</i>	32
<i>Difusión intrapartícula</i>	33
PARÁMETROS TERMODINÁMICOS	33
<i>Método de Van't Hoff</i>	33
ISOTERMAS	34
<i>Freundlich</i>	35
<i>Langmuir</i>	36
<i>Temkin</i>	36
<i>Dubinin–Radushkevich</i>	37
CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES SATURADOS	38
SÍNTESIS DE LOS MATERIALES ADSORBENTES	39
DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	43
DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA (UV-Vis) DE OTC EN MEDIO ACUOSO	46
CINÉTICAS DE ADSORCIÓN	50
CINÉTICAS DE ADSORCIÓN Y EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE OTC	51
MODELOS CINÉTICOS Y EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE OTC.....	55
<i>Cinéticas de adsorción y efecto del pH</i>	60
<i>Modelos cinéticos y efecto del pH</i>	64
CINÉTICAS DE ADSORCIÓN Y EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	67
MODELOS CINÉTICOS Y EFECTO DE LA TEMPERATURA	70
<i>Parámetros termodinámicos</i>	72
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN EN MEDIO DESTILADO	75
<i>Modelos de isothermas de adsorción</i>	76
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y EFECTO DE IONES COMPETIDORES.....	80
MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	81
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (IR)	83
DETERMINACIÓN DEL pH DE CARGA NULA (pH_{pzc})	88

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE ALTO VACÍO Y MICROANÁLISIS ELEMENTAL POR ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (SEM/EDS).....	91
COMPARACIÓN CON VARIOS ADSORBENTES	95
CONCLUSIONES.....	97
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
ANEXOS	115

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro I. Nanopartículas utilizadas para la eliminación de antibióticos de soluciones acuosas.	21
Cuadro I. <i>Continuación</i>	22
Cuadro II. Bandas de vibración infrarroja características de CNTs y CNTs/ZnNps.....	41
Cuadro III. Bandas de vibración infrarroja características de Q y Q/ZnNps.	42
Cuadro IV. Parámetros obtenidos del ajuste a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, difusión intrapartícula y Elovich aplicados al proceso de adsorción de OTC sobre los materiales a una concentración inicial de 25, 50 y 100 mg/L.	58
Cuadro IV. <i>Continuación</i>	59
Cuadro V. Parámetros obtenidos del ajuste a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, difusión intrapartícula y Elovich aplicados al proceso de adsorción de OTC sobre los materiales a una concentración de 50 mg/L a valores de pH de 3, 5.5 y 10.	65
Cuadro IV. <i>Continuación</i>	66
Cuadro VI. Parámetros obtenidos del ajuste a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, difusión intrapartícula y Elovich aplicados al proceso de adsorción de OTC sobre los materiales a una concentración de 50 mg/L a temperaturas de 25, 35 y 55 °C. 71	
Cuadro V. <i>Continuación</i>	72
Cuadro VIII. Parámetros obtenidos de los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y D-R aplicados al proceso de adsorción de OTC en los materiales adsorbentes.	79
Cuadro IX. Parámetros obtenidos de los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y D-R aplicados al proceso de adsorción de OTC en los materiales adsorbentes.....	82
Cuadro X. Bandas características de OTC.....	83
Cuadro XI. pH_{pzc} de los materiales utilizados	90
Cuadro XII. Composición elemental de los materiales adsorbentes antes y después del proceso de adsorción de OTC.....	95
Cuadro XIII. Comparación de las capacidades máximas de adsorción (q_e) de OTC con varios tipos de adsorbentes encontrados en la literatura.....	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química de la molécula de OTC (Pubchem, 2020).....	6
Figura 1.1 Diagrama de especiación de la OTC en función del pH (Jones <i>et al.</i> , 2005).....	7
Figura 2. Formas de nanotubos de carbono, (a) Nanotubos de carbono de pared simple. (b) Nanotubos de carbono de pared múltiple (Mashkoor <i>et al.</i> , 2020).....	19
Figura 3. Espectro IR de los materiales CNTs y CNTs/ZnNps.....	40
Figura 4. Espectro IR de los materiales Q y Q/ZnNps.....	42
Figura 5. Difractograma de rayos X del Q (a) y Q/ZnNps (b).....	44
Figura 6. Difractograma de rayos X experimental de CNTs (azul), CNTs/ZnNps (rojo), y simulado de CNTs (morado) y ZnNps(verde).....	46
Figura 7. Estructura química de la OTC (Giler Molina, 2018)	47
Figura 8. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC, para la determinación del λ máximo a 355 nm.....	48
Figura 9. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC posterior al contacto con Q.....	49
Figura 10. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC posterior al contacto con Q/ZnNps.....	49
Figura 11. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC posterior al contacto con CNTs.....	50
Figura 12. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC posterior al contacto con CNTs/ZnNps.....	50
Figura 13. Cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales (Q, Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps) a concentración inicial de 25 mg/L.....	52
Figura 14. Cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales (Q, Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps) a concentración inicial de 50 mg/L.....	53
Figura 15. Cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales (Q, Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps) a concentración inicial de 100 mg/L.....	54
Figura 16. Cinéticas de sorción de OTC sobre los materiales a pH = 3 a concentración inicial de 50 mg/L.....	61
Figura 17. Cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales a pH=5.5 y concentración inicial de 50 mg/L.....	62
Figura 18. Cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales a pH=10 y concentración inicial de 50 mg/L.....	63
Figura 19. Cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales (Q, Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps) a temperaturas de 25 °C.....	67
Figura 20. Cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales (Q, Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps) a temperatura de 35 °C.....	68
Figura 21. Cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales (Q, Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps) a temperatura de 55 °C.....	69
Figura 22. Método de Van't Hoff para determinación de parámetros termodinámicos de los materiales preparados.	73
Figura 23. Isotermas de adsorción de OTC sobre los materiales adsorbentes.....	76
Figura 24. Isotermas de adsorción de OTC con presencia de iones interferentes sobre los materiales adsorbentes.....	81

Figura 25. Espectro de absorción IR de OTC.....	84
Figura 26. Espectro de absorción IR de los CNTs antes y después del proceso de adsorción de OTC.	85
Figura 27. Espectro de absorción IR de los CNTs/ZnNps antes y después del proceso de adsorción de OTC.	86
Figura 28. Espectro de absorción IR del Q antes y después del proceso de adsorción de OTC. ...	87
Figura 29. Espectro de absorción IR del Q/ZnNps antes y después del proceso de adsorción de OTC.	88
Figura 30. Determinación del pH _{pzc} de los materiales adsorbentes (Q, Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps).....	90
Figura 31. Micrografías por SEM de CNTs (a), CNTs/ZnNps (b), CNTs/ZnNps-OTC (c).	92
Figura 32. Micrografías por SEM de Q (d), Q/ZnNps (e), Q/ZnNps-OTC (f).	93

ABREVIATURAS

CNTs	Nanotubos de carbono de pared múltiple
CNTs/ZnNps	Nanotubos de carbono de pared múltiple modificados con nanopartículas de zinc
Nps	Nanopartículas
OTC	OTC
Q	Cuarzo
Q/ZnNps	Cuarzo modificado con nanopartículas de zinc
TC	Tetraciclinas
ZnNps	Nanopartículas de zinc

INTRODUCCIÓN

La contaminación de los cuerpos de agua es una de las mayores preocupaciones de la humanidad, es causada en su mayoría por las actividades industriales y de la vida cotidiana. Uno de los principales contaminantes encontrados en los cuerpos acuáticos son los compuestos farmacéuticos. Actualmente, en las plantas tratadoras de agua no existen métodos efectivos para la eliminación de compuestos farmacéuticos y los métodos que existen resultan costosos e ineficaces. La OTC es un fármaco que ha sido detectado comúnmente en cuerpos acuáticos y aguas residuales. Los efectos adversos de la exposición a la OTC incluyen trastornos gastrointestinales, disfunción renal, hepatotoxicidad, presión intracraneal elevada e infecciones de la piel.

Un proceso fisicoquímico efectivo y de bajo costo para la remoción de compuestos farmacéuticos es la adsorción, la cual implica la acumulación de sustancias en la superficie de un material adsorbente. Entre los adsorbentes más utilizados para la eliminación de contaminantes se encuentran los nanotubos de carbono (CNTs), los cuales poseen una porosidad altamente desarrollada, son utilizados debido a su facilidad de manejo y alta afinidad de unión hacia la mayoría de los contaminantes orgánicos. Por otro lado, existen materiales adsorbentes naturales como el cuarzo (Q), el cual posee una alta capacidad de intercambio catiónico, alta área de superficie y características de reutilización (Amodu, Ojumu, Ntwampe y Ayanda, 2015). Para aumentar el área superficial y mejorar la capacidad de adsorción los aluminosilicatos y los CNTs han sido modificados con nanopartículas. El objetivo de la presente investigación fue evaluar el proceso de adsorción de OTC utilizando como adsorbentes materiales simples de nanotubos de carbono y cuarzo natural, y los mismos modificados con nanopartículas de zinc.

ANTECEDENTES

Contaminación del agua

La contaminación del agua es uno de los problemas ambientales globales importantes del siglo XXI. El problema empieza cuando diversos contaminantes provenientes de actividades antropogénicas son descargados directa o indirectamente en los cuerpos de agua (Noreen *et al.*, 2019). Numerosos compuestos químicos, además de sus subproductos son detectados a menudo en cuerpos de agua en todo el mundo. La liberación de contaminantes en los ecosistemas de agua dulce causa la degradación del hábitat y pérdida de la biodiversidad (Xiong *et al.*, 2019). Como resultado, la calidad del agua es afectada por lo que se plantea como una amenaza potencial para la salud de los ecosistemas (Li *et al.*, 2010).

Tipos de contaminantes del agua

Los contaminantes ingresan al ambiente a través del efluente de las plantas de tratamiento de aguas residuales y la escorrentía de las tierras agrícolas (Piai *et al.*, 2019). Los contaminantes detectados en cuerpos de agua se dividen principalmente en dos grupos; 1) Contaminantes inorgánicos como los metales pesados provenientes de corrientes de desechos acuosos de diferentes industrias, como instalaciones de enchapado de metales, operaciones mineras y curtiembres (Ruff, Mueller, Loos y Singer, 2015); 2) Contaminantes orgánicos como productos farmacéuticos, químicos industriales, colorantes, pesticidas y sus productos de transformación (Christoffels, Brunsch y Wunderlich-Pfeiffer, 2016).

Estudios recientes han determinado la presencia de una gran cantidad de contaminantes orgánicos que afectan la calidad del agua (Pal *et al.*, 2014). La estructura de los contaminantes orgánicos se caracteriza por la presencia de enlaces químicos estables que hace que sean resistentes a la degradación. Los contaminantes orgánicos incluyen sustancias como pesticidas, productos de cuidado personal y compuestos farmacéuticos, los cuales tienen efectos crónicos sobre el sistema endócrino de humanos y animales (Ruhí *et al.*, 2015).

Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes se definen como sustancias químicas sintéticas o naturales que no son monitoreadas constantemente en el ambiente pero que tienen el potencial de causar efectos negativos en el ecosistema y la salud humana. Una gran cantidad de contaminantes emergentes, sus metabolitos y sus subproductos se han encontrado en los cuerpos de agua. Los contaminantes emergentes pueden liberarse de fuentes puntuales de contaminación como las plantas de tratamiento de aguas residuales de áreas urbanas o industriales, o de fuentes difusas por deposición atmosférica o de producción agrícola y animal. Los contaminantes emergentes se clasifican en más de 20 clases relacionadas con su origen, entre las que destacan los productos farmacéuticos, pesticidas, subproductos de desinfección, conservación de la madera y productos químicos industriales (Geissen *et al.*, 2015).

Compuestos farmacéuticos

Los compuestos farmacéuticos son compuestos químicos estables creados para mejorar la salud humana y animal. Los analgésicos, antiinflamatorios, antibióticos, reguladores de lípidos y los betabloqueantes se han convertido en parte de la vida cotidiana para el tratamiento de la salud (Couto, Lange y Amaral, 2019). El incremento en el consumo de productos farmacéuticos tanto por los humanos como por animales conduce a un aumento en la presencia en los ecosistemas. Llegan a los cuerpos

acuáticos por medio de la excreción humana, la eliminación indebida, el lixiviado de la tierra, el drenaje de agua o las industrias (Archer, Petrie, Kasprzyk-Hordern y Wolfaardt, 2017). Como resultado, los productos farmacéuticos han sido detectados en efluentes de aguas residuales urbanas, aguas superficiales, subterráneas y efluentes hospitalarios (Fatta-Kassinos, Meric y Nikolaou, 2011). Los métodos de tratamiento convencionales no los eliminan totalmente debido a sus bajas concentraciones en el intervalo de $\mu\text{g/L}$ o ng/L (Luján-Facundo, Iborra-Clar, Mendoza-Roca y Alcaina-Miranda, 2019). Por su toxicidad y resistencia bacteriana los productos farmacéuticos representan un peligro para las especies acuáticas y para la salud humana (Segura, François, Gagnon y Sauve, 2009).

Antibióticos

Los antibióticos se encuentran entre los compuestos farmacéuticos más utilizados en todo el mundo debido a su función para matar o inhibir el crecimiento de un amplio grupo de microorganismos. Actúan como inhibidores de la síntesis de peptidoglucanos (lactamas, glucopéptidos), síntesis de proteínas (tetraciclinas, cloranfenicol, mupirocina, macrólidos, aminoglucósidos-aminociclitoles) y la síntesis de ácidos nucleicos al interrumpir el metabolismo de nucleótidos (sulfonamidas, diaminopirimidinaminas), o para inhibir el ADN girasa (quinolonas). Algunos antibióticos (polimixinas) interfieren con la integridad de la membrana (Zheng y Young, 1993). Grandes cantidades de antibióticos se utilizan en clínicas de la salud y en actividades como la agricultura, acuicultura y ganadería (Sarmah *et al.*, 2006). Luego de ser utilizados por humanos y animales, aproximadamente del 10 al 90 % de los antibióticos son excretados por medio de las heces y orina como compuestos parentales o metabolitos bioactivos. Los productos y subproductos farmacéuticos toman varias rutas hasta llegar a los ecosistemas naturales (Cheng *et al.*, 2020).

Los antibióticos han recibido una atención creciente como contaminantes debido a su amplio consumo y la ocurrencia generalizada en el ambiente. La presencia de varias

clases de antibióticos ha sido reportada en suelos, lodos de plantas depuradoras, ríos, lagos y en agua potable (Wang *et al.*, 2009). Uno de los principales problemas causados por los antibióticos como contaminantes en los cuerpos acuáticos es la resistencia bacteriana, afecta a las personas en cualquier etapa de la vida, así como a las industrias de la salud, la veterinaria y la agricultura, lo que lo convierte en uno de los problemas de salud pública más urgentes del mundo. La resistencia bacteriana se define como la capacidad que desarrollan los gérmenes como bacterias y hongos para vencer a los medicamentos diseñados para matarlos. Lo que significa que los gérmenes no mueren y continúan creciendo (CDC, 2020).

La resistencia a un agente antimicrobiano puede ocurrir por mecanismos "adquiridos" o "intrínsecos". La resistencia adquirida surge por la mutación o adquisición de varios tipos de material genético en forma de plásmidos, transposones y ADN cromosómico extra. La resistencia intrínseca es un fenotipo demostrado por microorganismos antes del uso de un agente antimicrobiano, es decir, una propiedad de resistencia natural de un organismo. La resistencia intrínseca a los agentes antimicrobianos puede proporcionarse mediante una serie de mecanismos que incluyen la naturaleza y composición de la pared celular bacteriana que puede actuar como una barrera de permeabilidad, reduciendo la absorción del compuesto, y también mediante enzimas sintetizadas constitutivamente que pueden provocar la degradación de un compuesto (Percival, Bowler y Russell, 2005). De ahí la importancia de buscar materiales y métodos alternativos de remoción de este tipo de moléculas del agua, como es el caso de la OTC.

Tetraciclinas

Las tetraciclinas son una familia de antibióticos naturales (tetraciclina, OTC y clortetraciclina) o sintéticos (demeclocina, metaciclina, minociclina, doxiciclina, rolitetraciclina, limeciclina, y tigeciclina) procedentes de diversas especies de *Streptomyces* spp. Actúan frente a un gran espectro de bacterias gram positivas y

gram negativas, como: *Borrelia sp*, *Coxiella burnetti*, *T. pertenue*, *T. pallidum*, *Mycoplasma*, *Clamidia sp*, *Helicobacter pylori*, *Plasmodium sp*, *Rickettsia sp*, *E. histolytica* y micobacterias (Vicente y Pérez-Trallero, 2010; Pancorbo-Mendoza y Zagarra-del-carpio, 2004). Por lo que son de uso frecuente en seres humanos y animales. Las tetraciclinas actúan inhibiendo la síntesis proteica de diferentes bacterias, se adhieren a la subunidad 30S del ribosoma bacteriano e impiden la unión del sitio aminoacil del ácido ribonucleico de transferencia a la subunidad 30S ribosomal, por lo que impiden la integración de aminoácidos a lo largo de la síntesis de proteínas (Vicente y Pérez-Trallero, 2010).

La OTC (OTC) es un antibiótico perteneciente a la familia de las Tetraciclinas (TCs), ha sido considerada como el segundo antibiótico más utilizado en todo el mundo (Chen *et al.*, 2020). La OTC está compuesta por 22 átomos de carbono, 24 átomos de hidrógeno, 2 átomos de nitrógeno y 9 átomos de oxígeno (Figura 1).

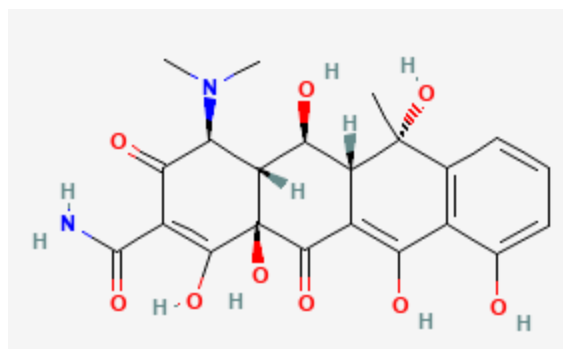


Figura 1. Estructura química de la molécula de OTC (Pubchem, 2020).

Las tetraciclinas son un grupo de antibióticos ampliamente utilizado para mejorar el crecimiento del ganado como medicina veterinaria y prevenir enfermedades infecciosas en la atención médica moderna. Debido a su pobre absorción y metabolismo *in vivo*, las tetraciclinas pueden transmitirse directamente al ambiente a través de las heces y la orina como ingredientes activos (Yuan *et al.*, 2019). Se ha reportado la presencia de TCs como microcontaminantes del ambiente en concentraciones de alrededor de 0.13-0.51 µg/L en aguas superficiales, 86-199 µg/kg

en suelos y 4.58 mg/kg en muestras de estiércol animal (Qin *et al.*, 2018; Ye *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2009). Los principales efectos que las TCs tienen en el ambiente y en los organismos se generalizan principalmente en el daño a las funciones y la productividad del ecosistema, en la inducción de genes de resistencia a los antibióticos y el aumento en la transferencia de dichos genes de resistencia al cuerpo humano a través de la cadena alimentaria (Yuan *et al.*, 2019).

La OTC es una molécula con múltiples grupos funcionales ionizables. Debido a la presencia de grupos amina y grupos hidroxilo fenólicos, la OTC puede sufrir reacciones de protonación y desprotonación generando así cuatro especies como OTC^+ , OTC^0 , OTC^{1-} y OTC^{2-} a diferentes valores de pH (Figura 1.1). La OTC posee tres valores relevantes de pKa los cuales varían dependiendo del medio donde se encuentre: $pK_{a1} = 3.3$, $pK_{a2} = 7.3$ y $pK_{a3} = 9.1$ (Quiang y Adams, 2004). Las especies muestran una alta persistencia y una buena solubilidad en el agua, lo que lleva a la incapacidad de eliminarlas por completo de las aguas residuales en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Yuan *et al.*, 2019).

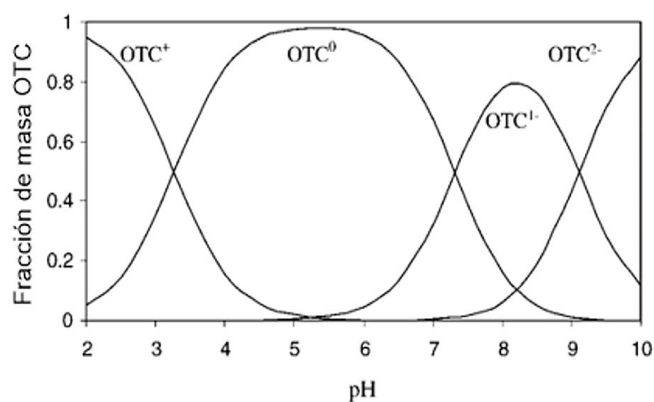


Figura 1.1 Diagrama de especiación de la OTC en función del pH (Jones *et al.*, 2005).

Tratamiento de agua

El tratamiento de aguas residuales consiste en la separación de la carga orgánica contenida. Los tratamientos tienen como objetivo eliminar la mayor cantidad de contaminantes (Cabildo *et al.*, 2008). Actualmente, los procesos para el tratamiento de agua residual constan de tres etapas; tratamiento primario, secundario y terciario o avanzado.

Tratamiento primario

El tratamiento primario consiste en la eliminación de materia insoluble presente en las aguas residuales mediante procedimientos fisicoquímicos. Su proceso incluye tratamientos de neutralización del pH, separación y remoción de aceites y grasas por flotación y sedimentación por centrifugación (Cristóvão, Botelho, Martins, Loureiro y Boaventura, 2014).

Tratamiento secundario

El tratamiento secundario disminuye la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DQO) utilizando procesos biológicos. Los tratamientos secundarios comúnmente usados son los filtros percoladores y los lodos activados. Los tratamientos hacen uso de bacterias y otros microorganismos para descomponer los contaminantes orgánicos. El agua resultante del tratamiento secundario tiene una disminución aproximada del 90 % en la DBO (Cabildo *et al.*, 2008).

Tratamiento terciario (avanzado)

El tratamiento terciario o avanzado es aplicado a las aguas procedentes de los tratamientos primarios y secundarios. Su objetivo es tratar el agua y lograr la mayor pureza posible antes de reincorporarla al ambiente. El tratamiento terciario emplea los métodos de ósmosis inversa, electrodiálisis, oxidación-reducción, intercambio

iónico, precipitación, neutralización, coagulación, fotodegradación e irradiación ultravioleta y adsorción. Entre los métodos utilizados, la adsorción es uno de los más utilizados debido a su alta eficiencia (Luján-Facundo *et al.*, 2019).

Oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (AOP) son los procesos de oxidación que involucran la producción de radicales hidroxilos ($\text{OH}\cdot$) en gran cantidad para realizar la purificación del agua. Los AOP son aplicados para la destrucción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en el agua y las aguas residuales. Se espera que los radicales hidroxilos, como un poderoso agente oxidante, destruyan los contaminantes de las aguas residuales y los transforme en productos menos tóxicos e incluso no tóxicos (Deng y Zhao, 2015).

Procesos de oxidación avanzada basados en radicales hidroxilos

El radical hidroxilo es el agente oxidante más reactivo en el tratamiento de aguas, reacciona rápidamente con numerosas especies, atacando a los contaminantes orgánicos a través de cuatro vías: adición de radicales, abstracción de hidrógeno, transferencia de electrones y combinación de radicales. Sus reacciones con compuestos orgánicos producen radicales centrados en carbono ($\text{R}\cdot$ o $\text{R}\cdot\text{OH}$). En presencia de O_2 , los radicales centrados en carbono pueden transformarse en radicales peroxilo ($\text{ROO}\cdot$). Todos los radicales reaccionan con la formación de especies más reactivas como el H_2O_2 y el superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), lo que lleva a la degradación química e incluso a la mineralización de los compuestos orgánicos. Debido a que los radicales hidroxilo tienen una vida útil corta, solo se producen a través de diferentes métodos; en combinación de agentes oxidantes (H_2O_2 y O_3), irradiación (luz ultravioleta o ultrasonido) y catalizadores (Fe^{2+}) (Deng y Zhao, 2015).

Filtración

La filtración es un proceso que separa partículas de cierto tamaño de las aguas residuales tratadas. Los procesos de separación están impulsados a presión y se basan en fenómenos de transferencia de masa por difusión o convección para separar los componentes disueltos y suspendidos de las soluciones acuosas. Los filtros utilizados varían de un sistema a otro dependiendo de la condición del agua que ingresa al sistema y la pureza requerida del agua que se reutilizará después de ser filtrada. Existen dos tipos principales de filtración en los sistemas de tratamiento de aguas residuales: filtración de partículas y filtración de membrana (Coday *et al.*, 2014).

Filtración de partículas es un sistema que separa sólidos de líquidos utilizando medios físicos o mecánicos. Cuando se trata de tratamiento de aguas residuales, la filtración de partículas está diseñada para eliminar sólidos que miden más de una micra de tamaño. La filtración de membrana se utiliza comúnmente cuando la filtración de partículas por sí sola no es suficiente para la reutilización del agua. Al requerir la más alta calidad de agua se utilizan sistemas de filtración de membrana. La filtración de membrana es un proceso de división que emplea una membrana semipermeable para separar la corriente en dos fracciones: un permeado que contiene el material que atraviesa las membranas y un retenido que comprende la especie que se deja atrás. La filtración por membranas se puede clasificar en términos del rango de tamaño de las especies permeables, las fuerzas impulsoras empleadas, la estructura química y composición de las membranas y la geometría de la construcción. Los tipos de filtración por membrana más importantes son los procesos impulsados por presión que incluyen la nanofiltración (NF), la microfiltración (MF), la ultrafiltración (UF) y la ósmosis inversa (RO) (Zhou y Smith, 2001).

Adsorción

La adsorción es un proceso superficial, se da cuando una molécula, llamada adsorbato presente en una solución se adhiere a la superficie de un sólido, llamado adsorbente sin difundirse en su estructura. Existen dos tipos de adsorción; 1) Adsorción física (fisisorción) cuando el adsorbato se adhiere a la superficie debido a fuerzas físicas como las interacciones de Van der Waals. 2) Adsorción química (quimisorción) si el adsorbato se une químicamente a la superficie del adsorbente, formando un enlace químico real (generalmente covalente) con la superficie del adsorbente. La adsorción se utiliza principalmente porque es un proceso muy simple, efectivo, económico, insensible a compuestos tóxicos y posee capacidad de regeneración. Es una forma efectiva de eliminar contaminantes inorgánicos y orgánicos del agua en los procesos de purificación y tratamiento de aguas residuales (Artioli, 2008).

Procesos de adsorción

Mediante procesos de adsorción es posible obtener información sobre el mecanismo de adsorción y la capacidad máxima de adsorción del adsorbente utilizado. Los procesos de adsorción pueden llevarse a cabo mediante dos técnicas; lote y continuo. La adsorción en lote se realiza a escala de laboratorio y, por lo tanto, se puede tratar una pequeña cantidad de aguas residuales. Los datos obtenidos del proceso de adsorción por lotes no son útiles para aplicar a escala industrial. Mientras que el proceso de adsorción en continuo o en columna se prefiere para aplicaciones industriales (Sharififard, Shahraki, Rezvanpanah y Rad, 2018).

Adsorción en lote

Los estudios de adsorción en lotes proporcionan información rápida y útil sobre la retención de moléculas en los materiales adsorbentes. Permiten conocer el efecto de la dosis de adsorbente y el tiempo de contacto (Khadhri *et al.*, 2019). En los experimentos de adsorción en lote la solución que contiene el adsorbato permanece en contacto con una cantidad determinada de adsorbente hasta alcanzar el equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente (Wang, Jiang, Xu y Tiwari, 2009).

Adsorción en continuo

Los estudios de adsorción en continuo proporcionan una aplicación práctica del tratamiento de aguas residuales. La adsorción en continuo hace uso de la fuerza motriz para lograr la adsorción, la solución en donde se encuentra el adsorbato ingresa y sale de una columna continuamente. De esta manera nunca se establece un equilibrio completo entre las moléculas en solución (adsorbato) y el adsorbente. Lo que permite una mejor utilización del material adsorbente dando como resultado una mejor calidad del efluente (Aichour, Zaghouane-Boudiaf, Mohamed Zuki, Kheireddine Aroua y Ibbora, 2019). Además, al aumentar la altura del lecho de las columnas de adsorción en continuo, la cantidad de adsorbente, el área superficial específica y los sitios de unión del adsorbato aumentan. Lo que resulta en una prolongación del punto de ruptura y el tiempo de agotamiento del adsorbente (Aichour *et al.*, 2019).

Para que un adsorbente sea efectivo, los parámetros como área de superficie, porosidad, capacidad de adsorción, estabilidad mecánica deben ser lo más altos posible junto con la viabilidad de factores como la rentabilidad, la fácil regeneración, la sostenibilidad y la selectividad (Yagub *et al.*, 2014). Muchos de los adsorbentes utilizados en los recientes años se derivan de desechos agrícolas, domésticos, industriales, polímeros, materiales orgánicos e inorgánicos. Pero en la mayoría de los casos, los adsorbentes obtenidos de los materiales económicos tienen baja eficacia

de adsorción (Mashkoor, Nasar, e Inamuddin, 2020). Por lo tanto, se ha vuelto necesario encontrar materiales adsorbentes más avanzados, efectivos y profundos para el tratamiento eficiente de las aguas residuales contaminadas.

Materiales

Un material es un conjunto de elementos con una composición y estructura única utilizado para algún fin específico. La ciencia de los materiales tiene como objetivo principal el conocimiento fundamental de la estructura interna, las propiedades y la preparación de los materiales. Las propiedades que un material posee son definidas por el estado de organización de sus átomos (Mercier *et al.*, 2002). La ciencia e ingeniería de los materiales los clasifican principalmente en: materiales metálicos, poliméricos, cerámicos y compuestos (Smith y Hashemi, 2006).

Metales

Los materiales metálicos son compuestos inorgánicos integrados en su mayoría de elementos metálicos como el Fe, Cu, Al, Mg, Ni, Ti, pero que poseen elementos no metálicos como el Ca, N y O. Los elementos metálicos poseen una estructura cristalina ordenada por el acomodo de sus átomos. Entre sus propiedades se encuentra que son buenos conductores térmicos y eléctricos, resistentes y dúctiles a temperatura ambiente, alta resistencia inclusive a altas temperaturas. Los metales son utilizados en una gran variedad de industrias entre las que destacan: biomédica, aeronáutica, electrónica, energética, de los semiconductores, de estructuras civiles y del transporte (Smith y Hashemi, 2006).

Cerámicos

Los cerámicos son materiales de naturaleza inorgánica compuestos por elementos metálicos y no metálicos que se encuentran unidos químicamente. Los cerámicos son materiales cristalinos, no cristalinos o una combinación de ambos. Tienen como propiedades una gran dureza y resistencia a elevadas temperaturas, son frágiles de peso limitado, resistencia al desgaste, escasa fricción y propiedades aislantes, por lo que son utilizados en la fusión de metales y en revestimientos de hornos. Las aplicaciones de los materiales cerámicos son en la industria aeronáutica, metalúrgica, biomédica, automotriz, entre otras (Smith y Hashemi, 2006).

Compuestos

Un material compuesto es integrado de dos o más materiales que constituyen uno nuevo, en el cual cada material conserva sus propiedades y el compuesto nuevo poseerá propiedades diferentes a las de cada material. Los materiales compuestos se encuentran integrados por un material determinado de relleno y una resina aglomerante que tiene como objetivo obtener las propiedades y características requeridas. Los materiales que integran el nuevo compuesto no se disuelven entre sí y se identifican físicamente por la interfaz que se encuentra entre cada material. Existen diferentes combinaciones de materiales matrices y de refuerzo que se utilizan para generar los compuestos. La matriz utilizada en el material compuesto lo clasifica como: compuesto de matriz metálica, cerámica, o polimérica. Las combinaciones de materiales usados en la creación de compuestos dependen primordialmente de la aplicación y del medio en el que será utilizado (Smith y Hashemi, 2006).

Electrónicos

Los materiales electrónicos son importantes por su avanzada tecnología. El material electrónico más importante es el silicio puro, modificado de distintas maneras para cambiar sus características eléctricas. Los dispositivos microelectrónicos han hecho posible nuevos productos como satélites de comunicación, computadoras avanzadas, calculadoras de bolsillo, relojes digitales y robots. El empleo del silicio y otros materiales semiconductores en la electrónica de estado sólido y en la microelectrónica, ha demostrado un enorme crecimiento y se espera que esta tendencia continúe (Smith y Hashemi, 2006).

Polímeros

Los polímeros están compuestos de extensas cadenas o redes moleculares de compuestos orgánicos. La mayoría de los polímeros no son cristalinos, sin embargo, algunos pueden presentar regiones cristalinas y no cristalinas. Por su estructura no son materiales buenos en la conducción de electricidad, son buenos aislantes, presentan bajas densidades y temperaturas de descomposición. Las industrias que trabajan con polímeros se enfocan en la síntesis de aleaciones o mezclas de polímeros para adecuarlas a aplicaciones específicas en las que ningún otro elemento sea apropiado por sí solo. Las mezclas poliméricas se utilizan en alojamientos de las herramientas motorizadas, parachoques automotores, artículos deportivos y componentes sintéticos de instalaciones de pistas de atletismo, entre otras (Smith y Hashemi, 2006).

Aluminosilicatos

Los aluminosilicatos son materiales formados por TO_4 ($T = Si, Al$) interconectados a través de átomos de oxígeno. La estructura interna de los aluminosilicatos se genera a partir de este marco tridimensional construido por los tetraedros de SiO_4 y AlO_4 . El

tamaño de los poros se encuentra dentro del intervalo de 0.3 - 2 nm, por lo que se clasifican como microporos. Su estructura hace que sus propiedades físicas y químicas sean únicas (Król, Mozgawa, Jasterzbski y Barczyk, 2012). Los aluminosilicatos tienen cavidades definidas, alta área superficial, alta capacidad de adsorción y selectividad molecular, estabilidad química y térmica. La capacidad de intercambio iónico de los aluminosilicatos es una propiedad intrínseca de todos los minerales, es el resultado del intercambio de los átomos de Si de la estructura cristalina de los aluminosilicatos por otros átomos disponibles (Baile *et al.*, 2019).

El tipo de estructura define las propiedades estructurales de los aluminosilicatos, incluida la apertura de los poros, la estructura de las cavidades y el canal. La apertura de los poros de los aluminosilicatos, compuestos por átomos de T ($T = \text{Si}, \text{Al}$) y átomos de oxígeno conectados, es la entrada de una cavidad o un canal en donde entran los contaminantes orgánicos. Los poros con más átomos de T / átomos de oxígeno tienen tamaños más grandes. El espacio poroso de los aluminosilicatos se divide en cavidades y/o canales. Las cavidades son las unidades poliédricas de los aluminosilicatos, mientras que los canales están compuestos por unidades poliédricas unidas. Los canales de los aluminosilicatos varían de formas rectas a sinusoidales o de anchas a estrechas. El área superficial y el tamaño de los poros dependen directamente de las características de las cavidades y canales que poseen los aluminosilicatos (Jiang, Shang, Heijman, y Rietveld, 2018).

Las propiedades de los aluminosilicatos varían según la proporción de contenido de sílice y aluminio. Los aluminosilicatos con bajo contenido de sílice tienen una excelente capacidad de intercambio iónico. En el tratamiento del agua, los aluminosilicatos con bajo contenido en sílice se pueden aplicar para ablandamiento, remoción de amonio y eliminación de metales pesados como el zinc, níquel, cobre y cadmio. Los aluminosilicatos con alto contenido de sílice se fabrican industrialmente reemplazando el contenido de aluminio con sílice (Burton, 2018). Se ha demostrado que los polvos de zeolita con alto contenido de sílice son adsorbentes efectivos para la remoción de contaminantes de naturaleza orgánica del agua, incluidos los

compuestos farmacéuticos, productos para el cuidado personal y productos químicos industriales (Jiang *et al.*, 2018). Por otro lado, existen minerales de cuarzo (Q) con estructuras muy similares a los aluminosilicatos que no han sido estudiados en cuanto a sus capacidades de adsorción.

Nanomateriales

Los nanomateriales son materiales que tienen un tamaño pequeño, menor o igual a 100 nm y, por lo tanto, poseen la propiedad única de una relación superficie/volumen excepcionalmente alto, por lo que tienen una adsorción más rápida y una eficacia de eliminación mucho mayor de los contaminantes al interactuar con una mayor cantidad de moléculas objetivo. Los nanomateriales han sido ampliamente sintetizados y utilizados para la remoción de contaminantes de las aguas residuales (Gupta *et al.*, 2017). Debido a la reactividad de la superficie y al amplia área superficial los nanomateriales son capaces de retener una mayor cantidad de contaminantes, además han sido incorporados a membranas poliméricas con la finalidad de incrementar la permeabilidad de las membranas y mejorar su selectividad. Los nanomateriales presentan una alta fotoactividad que permiten la degradación de contaminantes y algunos presentan propiedades antimicrobianas utilizados para la desinfección de aguas (Mashkoor, Nasar y Inamuddin, 2020; Kaupužs, Medvids, Onufrijevs, y Mimura, 2019). Recientemente, el interés de la investigación se ha desplazado hacia materiales nanoestructurados que están disponibles en diferentes formas; nanotubos, nanopartículas y nanocables. La nanociencia y la nanotecnología han recibido una gran atención en el tratamiento de aguas residuales, dado a que los nanoadsorbentes trabajan de manera rápida, penetran profundamente y poseen una excelente capacidad de fijación de contaminantes, por lo que tratan las aguas residuales de manera más efectiva (Mashkoor, Nasar y Inamuddin, 2020).

Nanotubos de carbono

Los materiales a base de carbono son considerados como uno de los adsorbentes más prometedores y efectivos, se han utilizado ampliamente para la eliminación de diversas contaminaciones, debido a su gran área de superficie, estructura de poros, características de textura y capacidad de adsorción alta que permiten que diferentes tipos de moléculas queden adheridas en su superficie. Los materiales a base de carbono tienen como ventajas sobre otros materiales su capacidad de adsorción alta, rápida velocidad y estabilidad química / térmica. Se han utilizado varios tipos de materiales carbonosos para la adsorción de antibióticos del agua (Dai *et al.*, 2018).

Entre los nanoadsorbentes más utilizados para la remoción de antibióticos en aguas residuales se encuentran los nanotubos de carbono (CNTs, por sus siglas en inglés). Los nanotubos de carbono son nanomateriales que poseen alta estabilidad térmica y química, una gran relación superficie-volumen, sitios de adsorción bien definidos, fácil fijación de grupos funcionales y poseen la capacidad de ser modificados. Los nanotubos de carbono son uno de los nanomateriales más estudiados como adsorbentes debido a su estructura hueca y en capas y a su gran área de superficie específica ($150 - 1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (Yu *et al.*, 2014).

Los CNTs consisten en una lámina de grafeno o grafito enrollada en una forma tubular con un intervalo de diámetro y longitud nanométrica. Sus extremos se encuentran cubiertos por un hemisferio de la estructura de tipo fullereno. Los CNTs muestran una curvatura distinta de la pared lateral y son altamente hidrófobos. La estructura hueca y en capas de los CNTs ofrecen una superficie específica grande y una mayor porosidad. La estructura de los nanotubos de carbono los hace poseer una gran resistencia mecánica, estabilidad electrónica y térmica (Aqel *et al.*, 2012).

Existen dos tipos de CNTs; 1) de pared simple y 2) de pared múltiple. Los CNTs de pared simple están integrados de una sola hoja de grafeno enrollada en forma cilíndrica. En cambio, los CNTs de pared múltiple consisten en el apilamiento concéntrico de dos o más láminas de grafeno en forma de cilindro y la lámina

adyacente se encuentra unida por fuerzas de Van der Waals con un espacio intermedio de aproximadamente 0.34 nm (Aqel *et al.*, 2012).

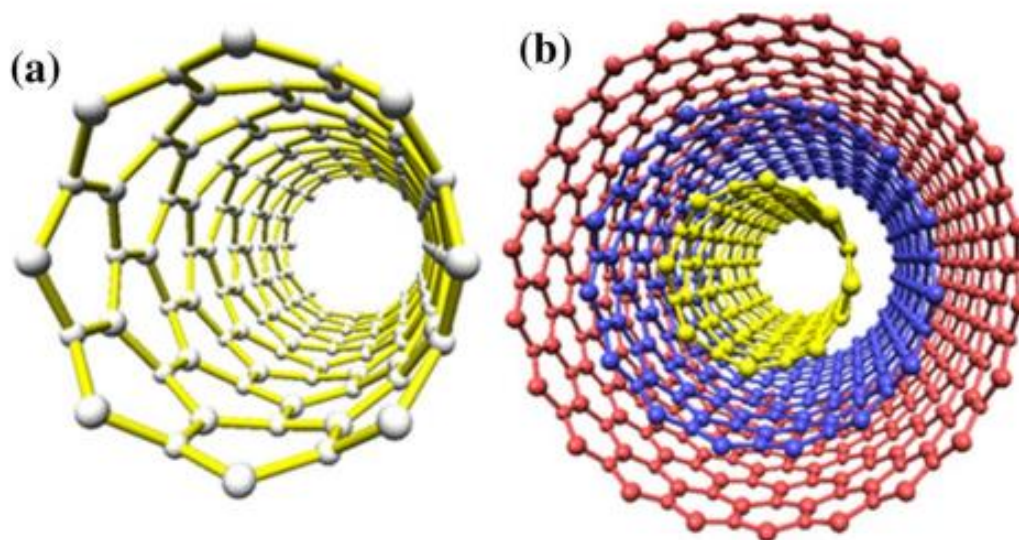


Figura 2. Formas de nanotubos de carbono, **(a)** Nanotubos de carbono de pared simple. **(b)** Nanotubos de carbono de pared múltiple (Mashkoor *et al.*, 2020).

Los CNTs contienen grupos funcionales como --OH , --C=O y --COOH , según el procedimiento de síntesis y por los procesos de purificación o funcionalización. Las interacciones electrostáticas son las que predominan en la adsorción de compuestos iónicos debido a la atracción entre las cargas opuestas entre en la superficie de los nanotubos de carbono y las moléculas objetivo (Lin y Xing 2008; Pan y Xing 2008).

Nanopartículas

Las nanopartículas (Nps) se definen como materiales ultrafinos con una dimensión menor a 100 nm (Nowack y Bucheli, 2007). Los principales métodos de síntesis de Nps se describen a continuación. El método de arriba hacia abajo (Top down), se basa en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas, involucra la molienda, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la

condensación de los componentes volatilizados. El método de abajo hacia arriba (Bottom up), consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución (Rao *et al.*, 2004; Schmid, 2004). La deposición electroquímica consiste en un proceso de deposición de materiales conductores/semiconductores sobre un sustrato utilizando un campo eléctrico y una reacción redox. Es un proceso en el que el ion metálico puede convertirse en un metal sólido y depositarse en la superficie del cátodo si pasa una cantidad suficiente de corriente eléctrica a través de la solución de electrolito (Bhattacharyya, 2015).

Las Nps poseen la propiedad de tamaño único lo que conduce a una mayor área de superficie en comparación con su volumen. Mientras que la disposición de sus átomos incrementa su energía superficial reflejándose directamente en la reactividad característica que poseen (Hassan, Abdel-Shafy, y Mansour, 2019). Las nanopartículas han sido utilizadas para eliminar contaminantes persistentes del ambiente por sus capacidades de adsorción debido a sus áreas superficiales específicas altas y su capacidad de reutilización. Son adsorbentes con una gran capacidad para remover antibióticos en el agua (Lin y Lee, 2019). El Cuadro I muestra diferentes tipos de nanopartículas que han sido reportadas para la eliminación de antibióticos de medio acuoso y los porcentajes de remoción que son capaces de eliminar.

Cuadro I. Nanopartículas utilizadas para la eliminación de antibióticos de soluciones acuosas.

Antibiótico	Nps	% Remoción	Referencia
Amoxicilina	CuFe_2O_4	99.27	(Amraei, Rezaei Kalantary, Jonidi Jafari, y Gholami, 2017)
Cefixima	TiO_2	90	(Dao <i>et al.</i> , 2018)
Eritromicina	Fe_2O_3	94.8	(Najmeh Dibaei, Mahmoud Ebrahimi, y Abolghasem Davoodnia, 2016)
Metronidazol	ZnO	81.28	(Khataee, Kiranşan, Karaca, y Sheydaei, 2017)
Ciprofloxacino	MgO	85	(Khodadoost, Hadi, Karimi-Sabet, Mehdipourghazi, y Golzary, 2017)
Ofloxacina	CdS	79.5	(Kaur <i>et al.</i> , 2018)
Sulfametoxazol	ZVI	100	(Kobayashi, Kurosu, Yamaguchi, y Kawase, 2017)
Tetraciclina	CdS	80	(Vázquez, Hernández-Uresti, y Obregón, 2016)
Cloranfenicol	$\text{TiO}_2 + \text{Ag}$	100	(Shokri, Jodat, Modirshahla, y Behnajady, 2013)

Cuadro I. Continuación

Antibiótico	Nps	% Remoción	Referencia
Sulfacetamida	Fe	91	(Abdili, Fazlzadeh, Alighadri, y Rahmani, 2017)
Sulfametazina	Nanocomposito Fe ₃ O ₄ /Mn ₃ O ₄	100	(Wan y Wang, 2017)
Ceftriaxona	Cu	85	(Oliveira <i>et al.</i> , 2018)
Norfloxacin	Fe ₃ O ₄ recubiertas de polímero de alginatoFe ²⁺ /Fe ³⁺	100	(Niu, Dizhang, Meng, y Cai, 2012)

Nanopartículas de zinc (Zn y ZnO)

Las nanopartículas de óxido de zinc (ZnONps) son utilizadas en procesos de adsorción debido a que son altamente estables y tienen un área específica alta. La reactividad química de las Nps se localiza en su superficie, gracias al incremento en la cantidad de átomos disponibles en la superficie a medida que se reduce su tamaño, se incrementa la energía libre de superficie y su tendencia a combinarse, lo que resulta en la aglomeración, es decir, son capaces de remover una mayor cantidad de moléculas y mantenerlas unidas entre ellas (Mo *et al.*, 2019). El óxido de zinc posee propiedades físicas y químicas únicas, como alta estabilidad química, amplio intervalo de absorción de radiación y alta fotoestabilidad, es un material multifuncional (Kolodziejczak-Radzimska y Jesionowski, 2014).

En algunos casos los aluminosilicatos y CNTs no pueden adsorber algunas moléculas orgánicas debido a que su tamaño de poro es menor que las dimensiones de los compuestos orgánicos. Para aumentar el área superficial, y mejorar su capacidad de adsorción los aluminosilicatos y los CNTs han sido modificados con nanopartículas metálicas (Baile *et al.*, 2019). Yang *et al.*, 2018 reportaron la eliminación de iones de

cobre utilizando como adsorbentes un compuesto magnético de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, preparado por el método de coprecipitación en solución acuosa. La presencia de las Nps de Fe_3O_4 mejoró la constante de velocidad y la capacidad de adsorción, además facilita la regeneración hasta en cuatro ciclos en un 87.5 % (Yang, Li, Hsieh, y Juang, 2018). Otra investigación reportada fue por Samarghandi *et al.*, 2015 quienes removieron cefalexina de solución acuosa usando zeolita natural y zeolita recubierta con Nps de óxido de manganeso. La máxima eficiencia de remoción de cefalexina fue 28 y 89 % para la zeolita natural y zeolita en presencia de Nps, respectivamente. Los resultados reportados mostraron que la capacidad máxima de adsorción pasó de 16.1 mg/g para la zeolita sin modificar a 24.5 mg/g para la cefalexina (Samarghandi, Al-Musawi, Mohseni-Bandpi, y Zarrabi, 2015).

HIPÓTESIS

Los materiales compuestos de CNTs/ZnNps y Q/ZnNps tienen una mayor capacidad de adsorción de OTC en medio acuoso.

OBJETIVOS

Objetivo General

Evaluar el proceso de adsorción de OTC en medio acuoso utilizando materiales de CNTs/ZnNps y Q/ZnNps.

Objetivos Específicos

Modificar nanotubos de carbono y cuarzo natural con nanopartículas de zinc para procesos de remoción de OTC.

Determinar los parámetros cinéticos del proceso de adsorción de OTC para determinar la velocidad de adsorción de los materiales preparados.

Caracterizar las propiedades físicas y químicas de los materiales modificados (CNTs/ZnNps y Q/ZnNps) para correlacionarlas con los parámetros cinéticos de adsorción.

MATERIALES Y MÉTODOS

El trabajo experimental se realizó en los laboratorios de Transferencia y Degradación de Contaminantes y en el Laboratorio de Materiales Híbridos Nanoestructurados dentro del Instituto de Ciencias Biomédicas de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

Obtención de los materiales adsorbentes

Nanotubos de carbono (CNTs) de pared múltiple

Los CNTs que se utilizaron en la presente investigación fueron de pared múltiple grado reactivo marca Sigma-Aldrich®.

Preparación del cuarzo (Q)

El mineral de cuarzo fue obtenido de un yacimiento local, ubicado en el municipio de Santa Isabel, Chihuahua. El cuarzo fue tratado con una solución de NaCl 0.125 M, la mezcla fue calentada a reflujo durante 8 h. Posteriormente, las fases se separaron y se repitió el proceso hasta lograr 4 lavados. Finalmente, el cuarzo fue lavado con agua desionizada y secado a 60 °C durante 2 h (Torres-Pérez, Solache-Ríos y Olguín, 2007).

Síntesis de nanopartículas de zinc

En un matraz Erlenmeyer se disolvieron 0.1 g de ácido gálico ($C_6H_2(OH)_3COOH$) en 20 mL de agua destilada en agitación magnética. En otro matraz se disolvieron 0.189 g de nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2$) en 60 mL de agua destilada, al lograr su

solubilización se le agregó 1 mL de Polivinilpirrolidona (PVP, 1 300 000, Alfa Aesar) al 10%. Al tener la solución de H_2O -PVP- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ se le agregó la solución de ácido gálico e inmediatamente se llevó a pH 10-11 con NaOH 1 M.

Modificación de CNTs y Q con Nps de zinc

Los CNTs y el cuarzo natural se pusieron en contacto con la solución de nanopartículas de zinc en agitación constante durante 24 h, después fueron decantados y colocados en la estufa de secado durante 24 h a 100 °C.

Caracterización de los materiales adsorbentes

Una vez preparados los materiales (CNTs, Q, CNTs/ZnNps y Q/ZnNps) fueron caracterizados antes de los procesos de adsorción por medio de: Determinación de pH_{PZC} (de carga nula), microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), microanálisis elemental por espectroscopia de rayos X (EDX, por sus siglas en inglés), difracción de rayos X (DRX) e infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés).

Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Los materiales simples y modificados fueron caracterizados mediante FTIR con el objetivo de observar la presencia de grupos funcionales característicos de cada material. Para ello se tomaron muestras del material previo y posterior al proceso de adsorción de OTC. El equipo utilizado fue un Brucker Platinum ATR FTIR, con una resolución de 4 cm^{-1} , un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} y 24 escaneos.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido construye imágenes y contraste utilizando la emisión de electrones de una muestra, al hacer incidir un haz de electrones de alta

energía. Los electrones emitidos por la interacción del haz incidente y la muestra son colectados por los detectores para producir una señal eléctrica, la cual se utiliza para modular la intensidad de un haz de electrones que incide en la pantalla de un tubo de rayos catódicos (TRC), de manera que mediante un barrido sincronizado del haz incidente en la superficie de la muestra y del haz incidente en la pantalla del TRC, se produce en ésta una imagen de la muestra (Hernández y Espejo, 2002). Se realizó un análisis de la microestructura de cada uno de los materiales mediante SEM utilizando el equipo JEOL JSM-6010 PLUS/LA y en el equipo HITACHI SU5000. Se determinó el diámetro de los materiales y el tamaño de las Nps al igual que su arreglo con el objetivo de determinar la composición elemental de cada uno de los materiales.

Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)

Las muestras de los materiales obtenidos fueron colocadas directamente en soportes SEM, luego se observaron a 10 y 20 kV en un microscopio electrónico XL 30 Philips. Las imágenes fueron amplificadas de 500X a 1,000X. El microanálisis se realizó con un sistema EDX para obtener el contenido elemental aproximado en la superficie de los materiales.

Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se produce al bombardear una muestra con electrones de alta energía. Al incidir sobre la muestra se desaceleran y emiten radiación en un intervalo de longitudes de onda en forma de picos agudos de alta intensidad. Los picos se producen de la interacción de electrones incidentes con los electrones de las capas internas de los átomos: una colisión expulsa un electrón y un electrón de mayor energía desciende a la vacante, emitiendo el exceso de energía como un fotón de rayos X. La técnica proporciona intensidades características de los patrones de difracción, siendo posible construir un esquema detallado de los entornos de los átomos (Cortes, Martínez y Valencia, 2006). La difracción de rayos X se utilizó para

identificar los compuestos y verificar la estructura cristalina de cada material preparado (Earl *et al.*, 2006). Los difractogramas de las muestras fueron obtenidos con un difractómetro Siemens D500 acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre, utilizando la técnica de difracción de polvos, con un $K\alpha Cu$ de 1.5406 con un barrido de 10 a 80°.

Determinación de pH_{PZC}

Para la determinación de pH de carga nula o el punto de carga cero (pH_{PZC}) se utilizaron los materiales simples y modificados (CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps) con un tamaño de partícula menor a 0.2 mm. Para la determinación de este parámetro se preparó una solución de 1 L 0.01 M de NaCl para cada experimento, de la cual se tomaron 50 mL y se colocaron en recipientes de plástico. El total de recipientes utilizados fue de dieciséis para cada uno de los materiales preparados, por cada material se utilizaron ocho valores de pH distintos ($pH = 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11$) y se realizó por duplicado. Posteriormente los recipientes fueron rotulados y a cada uno de estos recipientes se les ajustó el pH con HCl y NaOH 0.1 M hasta llegar a los valores de pH mencionados anteriormente. A cada recipiente se le agregó 0.5 g de cada uno de los materiales simples y modificados, y se pusieron en agitación constante a 150 rpm en un agitador orbital durante cinco días. Transcurrido ese tiempo se tomaron las medidas de pH de cada uno de los recipientes.

Cinéticas de adsorción

Cinéticas de adsorción y efecto de la concentración de OTC

Para evaluar la capacidad de adsorción de cada material, se prepararon tres soluciones de OTC a una concentración de 25, 50 y 100 mg/L. Este experimento se llevó a cabo por triplicado para cada uno de los materiales (CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps) y para cada una de las concentraciones. En tubos Falcon™ se colocaron

0.25 g de cada material en 250 mL de cada una de las soluciones de OTC; se midió la concentración inicial a una longitud de onda de 355 nm con un espectrofotómetro de UV-Vis (Jenway®, mod.7315). Posteriormente, se dejaron en agitación constante y se midió la concentración a diferentes tiempos de contacto (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 24, 48, 72, 96, 144, 168, 192 y 216 h).

Cinéticas de adsorción y efecto del pH

Las cinéticas de adsorción se realizaron modificando el pH del medio por triplicado para cada uno de los materiales. Se prepararon tres soluciones de OTC con una concentración de 50 mg/L y un valor de pH de 2, 5 y 9. En tubos Falcon™ se colocaron 0.25 g de cada material en 250 mL de cada una de las soluciones de OTC a diferente pH; a las cuales se midió la concentración inicial a una longitud de onda de 355 nm utilizando un espectrofotómetro de UV-Vis (Jenway®, mod.7315). Posteriormente, se dejaron en agitación constante y se medirá la concentración a diferentes tiempos de contacto (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 24, 48, 72, 96, 144, 168, 192 y 216 h).

Cinéticas de adsorción y efecto de la temperatura

Las cinéticas de adsorción se realizaron modificando la temperatura del medio, fueron por triplicado para cada uno de los materiales preparados. De la misma manera, se colocaron 0.25 g de cada material en 250 mL de una solución de OTC con una concentración de 50 mg/L y se midió la concentración inicial a 355 nm. Para este experimento se utilizaron tres distintas temperaturas (25, 35 y 55 °C). Las cinéticas de adsorción se mantuvieron en agitación constante y se midió la concentración a diferentes tiempos de contacto (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 24, 48, 72, 96, 144, 168, 192 y 216 h).

Isotermas de adsorción

Isotermas de adsorción en medio destilado

La concentración remanente de OTC en la solución después de estar en contacto con los materiales adsorbentes se midió realizando isotermas de adsorción. Inicialmente, se prepararon soluciones de OTC a diferentes concentraciones (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mg/L). Se tomaron 50 mL de cada una de las soluciones y se colocaron en tubos Falcon™ por triplicado para cada concentración. A cada una de las soluciones se le midió la concentración inicial por medio de UV-Vis a una longitud de onda de 355 nm. Consecutivamente, se pusieron en contacto con 0.05 g de cada material y se colocaron en un agitador rotatorio durante 5 días. Transcurrido el tiempo de contacto se midió la absorbancia de cada una de las soluciones (Ersan *et al.*, 2015).

Isotermas de adsorción y efecto de los iones competidores

Las soluciones de OTC a diferentes concentraciones (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mg/L) se prepararon utilizando como disolvente agua comercial con una concentración conocida de iones. Se tomaron 50 mL de cada solución y se les colocó 0.05 g de cada material. De la misma manera, se midió la concentración inicial y final a cada una de las soluciones por medio de UV-Vis luego de transcurrir el tiempo de contacto con cada material. Con la finalidad de evaluar el efecto de la presencia de iones interferentes en el medio en el proceso de adsorción (Ersan *et al.*, 2015).

Análisis de datos

Los parámetros cinéticos de los procesos de adsorción para cada uno de los materiales preparados se determinaron utilizando los datos experimentales obtenidos de las cinéticas. Los datos fueron ajustados a las ecuaciones de pseudo-primer

orden, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula utilizando el programa Statistica 8.0. El análisis de datos se realizó utilizando una estimación no lineal con regresión por mínimos cuadrados y aplicando la ecuación de Levenberg-Marquardt. Los datos obtenidos en las isothermas fueron ajustados a los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich.

Modelos cinéticos

El propósito del estudio de los modelos cinéticos de adsorción es encontrar una expresión matemática conveniente para describir la relación entre la capacidad de adsorción de los adsorbentes y las condiciones de adsorción, también comprender el mecanismo microscópico de adsorción (Hu y Zhang, 2019).

Pseudo-primer orden

Un modelo cinético adecuado permite describir los datos obtenidos en las cinéticas de adsorción y dilucidar el mecanismo de adsorción del adsorbato sobre el adsorbente (Soria-Serna, Torres-Pérez y Reyes-López, 2018). En el modelo cinético de pseudo-primer orden, la velocidad de adsorción es proporcional a la concentración del compuesto a adsorber, este modelo supone que una molécula de adsorbato es retenida en un sitio de adsorción en la superficie del adsorbente (Moore, 1986).

La ecuación lineal de primer orden se presenta en la Ecuación 1.

$$q_t = q_e(1 - e^{-(K_L)t})$$

Ecuación 1

Dónde:

q_t : Cantidad del compuesto adsorbido con respecto al (mg/g)

q_e : Cantidad del compuesto adsorbido en el equilibrio (mg/g)

K_L : Constante de velocidad de pseudo-primer orden del proceso de adsorción en (min^{-1}).

t : Tiempo

Pseudo-segundo orden

El modelo cinético de pseudo-segundo orden supone que una molécula de adsorbato se adsorbe en dos sitios de adsorción en la superficie del adsorbente. La constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden puede ser obtenida de la siguiente ecuación (Ho y McKay, 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Ecuación 2

La ecuación cinética se puede ordenar de la siguiente manera:

$$q_t = \frac{kq_e^2 t}{1 + 2kq_e t}$$

Ecuación 3

Dónde:

k : Constante de pseudo-segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)

q_e : Cantidad de compuesto retenido en el equilibrio (mg g^{-1})

q_t : Cantidad de compuesto retenido a un tiempo t (mg g^{-1})

Elovich

El modelo cinético de Elovich presentado originalmente en 1939, describe los procesos de adsorción química. Es adecuado para sistemas con superficies de adsorción heterogéneas, ha sido utilizado en cinéticas de adsorción de gases sobre sólidos (Wu, Tseng y Juang, 2009). Sin embargo, algunas investigaciones han aplicado este modelo a un sistema de adsorción del tipo líquido-sólido (Cortés *et al.*, 2004). Se representa con la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt)$$

Ecuación 4

Dónde:

q_t : Cantidad de compuesto adsorbido a un tiempo t

a: Constante de adsorción del compuesto (mg g^{-1})

b: Constante de desorción ($\text{mg}^{-1} \text{g}$)

Difusión intrapartícula

El modelo cinético de difusión intrapartícula supone que ocurre una difusión del adsorbato hasta llegar al interior del adsorbente, basándose en el transporte de solutos a través de la estructura interna de los poros de adsorbente y la difusión en el sólido, lo que conlleva a que el adsorbente posea una estructura porosa homogénea donde la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del soluto (Vasco y Betancur, 2014). El modelo cinético de difusión intrapartícula se representa con la siguiente ecuación:

$$q_t = K_{id} t^{1/2}$$

Ecuación 5

Dónde:

q_t : Cantidad de tiempo de adsorción (mg/L)

t: Tiempo (min)

K_{id} : Constante de velocidad de difusión intraparticular (mg/g/min).

Parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos: Calor de adsorción, ΔH , Entropía, ΔS , Energía libre de activación, ΔG se calcularon por el método de Van't Hoff

Método de Van't Hoff

El cálculo de ΔH y ΔS se realizó utilizando la ecuación 6 (Akhtar *et al.*, 2007; Malik *et al.*, 2005):

$$Kc = C_a/C_e$$

Ecuación 6

Dónde:

C_a : Concentraciones de adsorbato en el adsorbente

C_e : Concentración de la solución en el equilibrio

Los parámetros termodinámicos fueron calculados de acuerdo con la ecuación de Van't Hoff (Roulia y Vassiliadis 2008):

$$\ln K_c = -(\Delta H/R)(1/T) + \Delta S$$

Ecuación 7

Dónde:

R : Constante universal de los gases (8.314 kJ/mol K)

T : Temperatura en grados Kelvin

La energía libre de activación se calculó con la siguiente ecuación (Chang, 2007):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Ecuación 8

Dónde:

ΔH : Entalpia

ΔS : Entropia

T : Temperatura en grados Kelvin

Isotermas

Las isotermas de adsorción expresan la cantidad de solutos adsorbidos por unidad de masa de adsorbente en función de la concentración de equilibrio en la solución a temperatura constante. Los diferentes parámetros y la suposición termodinámica subyacente de las isotermas proporcionan conocimientos sobre los mecanismos de adsorción, las propiedades de la superficie y la afinidad de los adsorbentes. La isoterma de adsorción describe cómo los contaminantes interactúan con los materiales adsorbentes, datos indispensables para el diseño práctico y el funcionamiento de los sistemas de adsorción (Hu y Zhang, 2019).

Las isotermas de adsorción se realizaron en un volumen determinado de solución con una cantidad conocida de adsorbente junto con varias concentraciones de adsorbato. Los datos obtenidos de las isotermas proporcionan información sobre el mecanismo de adsorción, las propiedades de la superficie y la afinidad del adsorbente. Una vez alcanzado el equilibrio, la concentración en la fase acuosa del adsorbato es medida y la capacidad de adsorción fue calculada utilizando el siguiente balance de masa:

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

Ecuación 9

Dónde:

q_e : Capacidad de adsorción del soluto (mg de adsorbato/ g de adsorbente)

C_o : Concentración inicial del adsorbato (mg/L)

C_e : Concentración en el equilibrio (mg/L)

M : Cantidad de adsorbente (g)

V : Volumen de la solución (L)

Freundlich

La isoterma de Freundlich describe una distribución exponencial de centros activos característica de superficies heterogéneas (Sips, 1948). O sitios de soporte de superficie de afinidades variadas. Los sitios de unión más fuertes se ocupan primero y la fuerza de unión disminuye con el grado creciente de ocupación del sitio.

Se representa con la siguiente ecuación:

$$q_e = k C_e^{1/n}$$

Ecuación 10

Dónde:

q_e : Capacidad de adsorción del soluto (mg de adsorbato/ g de adsorbente)

C_e : Concentración en el equilibrio (mg/L)

k : Constante de Freundlich para la capacidad de adsorción

n: Constante de Freundlich para la intensidad de adsorción

Langmuir

La teoría de Langmuir se utilizó por primera vez para describir la adsorción de moléculas de gas sobre superficies metálicas (Langmuir, 1918). Sin embargo, ha sido utilizado exitosamente en otros procesos de adsorción. Los supuestos básicos del modelo de Langmuir son: la adsorción ocurre sólo en sitios específicos, la adsorción máxima posible es de una capa mono molecular completa, los sitios son homogéneos en cuanto a energía. La isoterma de adsorción de Langmuir describe el equilibrio entre la superficie y la solución como una reacción química reversible entre las especies. Supone que el calor de adsorción es constante, todos los sitios de adsorción del adsorbente tienen una afinidad equivalente de adsorbato y las interacciones entre las moléculas adsorbidas son despreciables (Khoualdia, Loungou y Elaloui, 2017). La isoterma de Langmuir puede representarse por la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}$$

Ecuación 11

Dónde:

q_e : Capacidad de adsorción del soluto (mg de adsorbato/ g de adsorbente)

C_e : Concentración en el equilibrio (mg/L)

$q_{\max}$: Máxima capacidad de adsorción (mg de adsorbato/ g de adsorbente)

b : Constante de adsorción de Langmuir (L/mg)

Temkin

El modelo de Temkin asume que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa disminuiría linealmente en lugar de logarítmico con cobertura (Aharoni y Ungarish, 1977). Se basa en el calor de adsorción de los iones, los cuales debido a las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente toman una forma lineal (Erentürk

et al., 2007; Temkin, 1940). La ecuación de la isoterma de Temkin se presenta en la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e, \quad \frac{RT}{b} = B$$

Ecuación 12

Dónde:

R : Constante universal de los gases (8.314 J mol⁻¹)

T : Temperatura

A : Constante de equilibrio de unión (1 g⁻¹)

B : Constante de Temkin

Dubinin–Radushkevich

La isoterma de Dubinin-Radushkevich (D–R) se desarrolló para tener en cuenta el efecto de la estructura porosa de los adsorbentes. Se basó en la teoría del potencial de adsorción y asumió que el proceso de adsorción estaba relacionado con el llenado del volumen de microporos en lugar de la adsorción capa por capa en las paredes de los poros (A.O, 2012). El modelo de isoterma D–R se expresa como:

$$q_e = q_{max} \exp(-\beta \varepsilon^2)$$

Ecuación 13

Dónde:

q_e : cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente en equilibrio (mg/g)

q_{max} : capacidad máxima de adsorción (mg/g)

β : constante relacionada con la energía de adsorción (mol² kJ⁻²)

ε : potencial de adsorción (kJ/mol)

La determinación precisa del potencial de adsorción (ε) es un requisito previo esencial para utilizar el modelo de isoterma D–R. La teoría del potencial de adsorción refleja el cambio en la energía libre de Gibbs de un adsorbente después de adsorber una unidad de masa molar de adsorbato (A.O, 2012). La isoterma D – R es utilizada en

procesos de adsorción a partir de una solución acuosa, por lo que el potencial de adsorción se define como:

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right)$$

Ecuación 14

Dónde:

R: constante universal de los gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹)

T: temperatura absoluta (K)

C_s: solubilidad del adsorbato (mg/L)

C_e: concentración de equilibrio del adsorbato (mg/L)

Caracterización de los materiales adsorbentes saturados

La caracterización de cada uno de los materiales se realizó después de ser utilizados en los procesos de adsorción de OTC, por medio de análisis SEM, Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), microanálisis elemental por espectroscopia de rayos X (EDX), difracción de rayos X (DRX) descritos anteriormente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis de los materiales adsorbentes

Los materiales adsorbentes utilizados fueron cuatro: cuarzo natural (Q), cuarzo modificado con nanopartículas de zinc (Q/ZnNps), nanotubos de carbono (grado reactivo) (CNTs) y nanotubos de carbono modificados con nanopartículas de zinc (CNTs/ZnNps). Las nanopartículas de zinc fueron sintetizadas por el método de reducción química, luego fueron utilizadas para modificar la superficie del Q y CNTs.

La espectroscopía infrarroja (IR) es un método analítico utilizado para caracterizar la estructura de enlace de los átomos basado en la interacción de la radiación IR con la materia, mide las frecuencias de la radiación a la que la sustancia absorbe y conduce a la producción de vibraciones en moléculas. En un espectro de IR, las bandas de absorción se caracterizan por un número de onda en el que se produce la absorción (correspondiente a los enlaces químicos) y la intensidad de la absorción (proporcional a la cantidad de sustancia de la muestra) (Țucureanu, Matei, y Avram, 2016). En las Figuras 3 y 4 se muestran los espectros FTIR de los materiales simples (Q y CNTs) y de los materiales modificados (Q/ZnNps y CNTs/ZnNps).

La Figura 3 muestra el espectro de absorción IR de los CNTs y CNTs/ZnNps utilizados en el presente estudio, las principales bandas se encontraron a $3800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a las vibraciones de estiramiento de los grupos -OH . Las bandas en el rango de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ pertenecen al estiramiento del enlace C-H. Se ha determinado que las bandas presentes en el rango de $2400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la vibración del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$. Las bandas en el rango de $1750\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ pueden asignarse a grupos C=O en diferentes ambientes (ácido carboxílico, cetona/quinona) y a C=C en anillos aromáticos. Mientras que las bandas en el rango de $1300\text{-}950\text{ cm}^{-1}$

demuestran la presencia de enlaces C–O en diversos entornos químicos (Stobinski *et al.*, 2010).

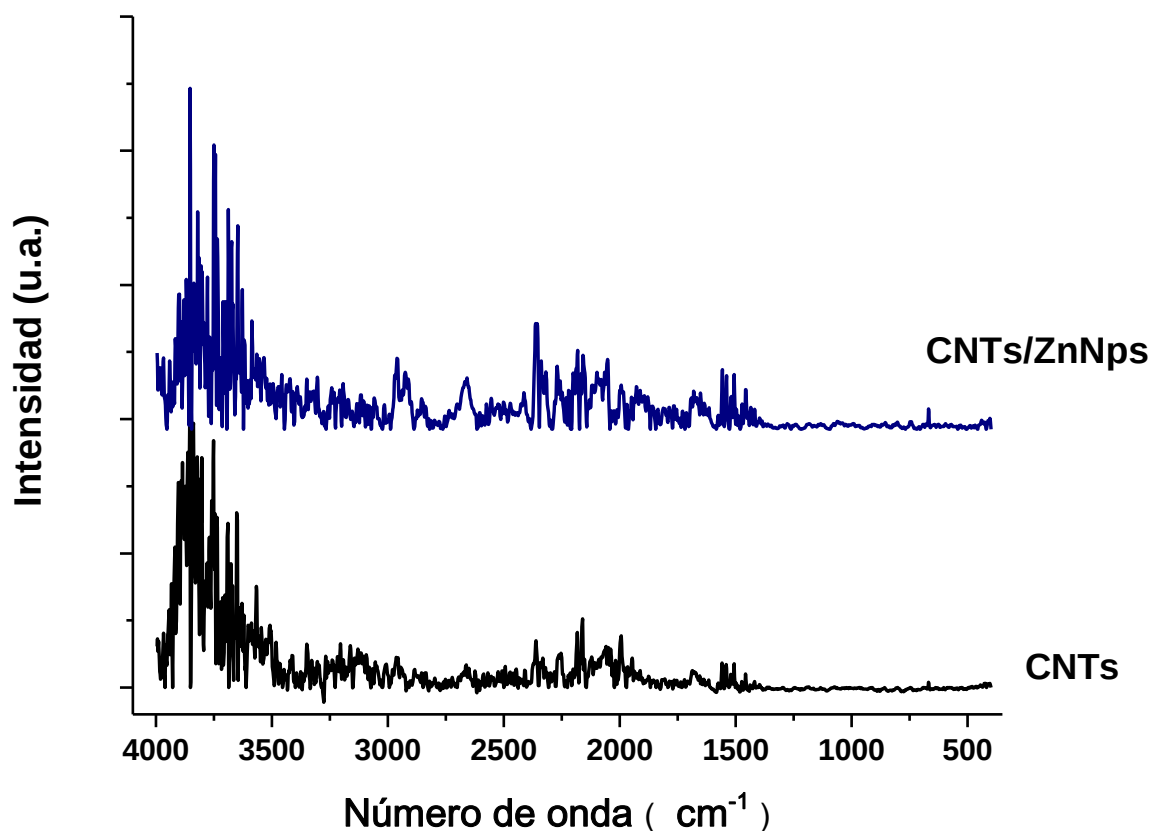


Figura 3. Espectro IR de los materiales CNTs y CNTs/ZnNps.

Los números de onda del espectro FTIR de materiales como los CNTs están influenciados por el diámetro que poseen. El diámetro puede variar entre 0.4 a 2.0 nm en CNTs de pared simple y de 5 a 1000 nm en CNTs de pared múltiple y el rango de longitudes varía de 1 nm a varios mm. Dado que los CNTs de pared múltiple comprenden varios diámetros dan como resultado espectros con bandas anchas que están formadas por varias bandas de componentes. Además, por la geometría de los nanotubos y debido a la atracción de Van Der Waals provocan una aglomeración significativa que se refleja en la aparición de bandas en la región de 3800-3200 cm^{-1}

correspondiente a las vibraciones de los grupos -OH (Țucureanu *et al.*, 2016). En el Cuadro II se muestran las bandas características encontradas en cada uno de los materiales utilizados y los enlaces a los que pertenecen las bandas, la interacción entre las ZnNps y los CNTs se observó en una mayor amplificación de las bandas en los espectros infrarrojos, debido al efecto del plasmón de resonancia de nanopartículas metálicas (Roque-Ruiz, Castillo-Ramírez, De Jesús Ruíz-Baltazar, Espinosa-Cristóbal, y Reyes-López, 2018).

Cuadro II. Bandas de vibración infrarroja características de CNTs y CNTs/ZnNps.

Muestra	Número de onda (cm ⁻¹)	Vibración
CNTs	3800 – 3200	vs (O-H)
	3000 – 2800	vs (C-H)
	2400 – 2000	vs (C≡N)
	1640 – 1630	δ (O-H)
	1585 – 1530	vs (C=C)
	1578	vs (-COO ⁻)
CNTs/ZnNps	3800 – 3700	vs (O-H)
	3420	vs (N-H)
	3000 – 2800	vs (C-H)
	2400 – 2000	vs (C≡N)
	1800 – 1640	vs (C=O)
	1640 – 1630	vs (C=N)
	1595 – 1530	vs (C=C)
	1578	vs (-COO ⁻)
	1460	vs (C-H)

Tipo de vibración: vs estiramiento simétrico, δ flexión o deformación.

En la Figura 4 se muestra el espectro de absorción de IR del Q y Q/ZnNps utilizados. Pueden observarse claramente las bandas correspondientes a los grupos hidroxilo pertenecientes al agua atrapada en la estructura del cuarzo, así como las bandas correspondientes a los enlaces Si-O. Las bandas ubicadas en 3686 cm⁻¹ corresponden a los enlaces internos Si-OH de la estructura del cuarzo. El oxígeno (O) se encuentra unido al Si (1115, 788 y 693 cm⁻¹). Además, el silicio se encuentra formando los enlaces Si-O-Si con vibración a 1028 y 461 cm⁻¹, con vibraciones de deformación (Vaculíková *et al.*, 2011). En el Cuadro III se muestran los valores de

número de onda (cm^{-1}), así como el tipo de vibración que corresponde a cada grupo funcional presente en el Q simple y modificado.

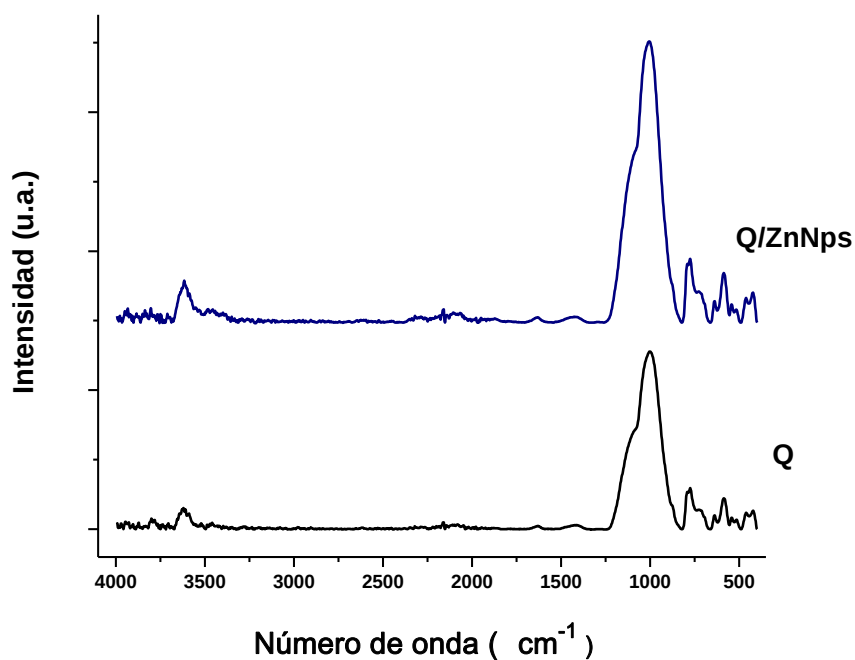


Figura 4. Espectro IR de los materiales Q y Q/ZnNps.

Cuadro III. Bandas de vibración infrarroja características de Q y Q/ZnNps.

Muestra	Número de onda (cm^{-1})	Vibración
Q	3686	vs (O-H)
	1115	vs (Si-O)
	1028	vs (Si-O-Si)
	788	vs (Si-O)
	751	vs (Si-O)
	693	vs (Si-O)
	461	δ (Si-O-Si)
Q/ZnNps	3686	vs (O-H)
	1115	vs (Si-O)
	1028	vs (Si-O-Si)
	788	vs (Si-O)
	751	vs (Si-O)
	693	vs (Si-O)
	461	δ (Si-O-Si)

Tipo de vibración: vs estiramiento simétrico, δ flexión o deformación.

La interacción entre las ZnNps y los materiales simples (CNTs y Q) no dio ninguna banda adicional en los espectros infrarrojos. Sin embargo, la intensidad de las bandas de vibración correspondientes a los materiales en presencia de ZnNps aumentó la intensidad de la señal observada, la mejora del modo vibratorio indica la absorción de energía en la partícula de Zn. La espectroscopia ATR-FTIR consiste en el paso de un haz de radiación infrarroja a través de un cristal transparente al IR y del alto índice de refracción sobre el lugar donde se coloca la muestra. El haz de infrarrojo incidente se refleja varias veces y la superficie de la muestra absorbe parte de la radiación a frecuencias características. Por otro lado, el plasmón de resonancia de superficie en las nanopartículas ocurre cuando una luz polarizada se dirige desde un prisma con un índice de refracción alto a una capa de metal con un índice de refracción más bajo. Explicando por qué se produjo una amplificación en la intensidad de las bandas de los materiales con nanopartículas, es decir, cada vez que se reflejaba el haz de infrarrojo influía en el analito, de manera que se activa el plasmón de resonancia. Así, los materiales absorben la energía liberada por este proceso, aumentando la amplitud de los movimientos vibratorios de sus enlaces. Por lo que la intensidad de las bandas de CNTs y Q aumentaron en las muestras dopadas con nanopartículas de zinc (Roque-Ruiz *et al.*, 2018).

Difracción de rayos X (DRX)

Los cuatro materiales fueron caracterizados utilizando DRX con la finalidad de evaluar la estructura cristalográfica de los materiales y determinar si es de fase amorfa o cristalina. La Figura 5(a) muestra el patrón de DRX de la muestra mineral (Q, Q/ZnNps). Como puede verse, los patrones de difracción presentados en la Figura 5 indican que las muestras son esencialmente cristalinas, marcadas por la existencia de un pico amplio en 2θ en el rango de 20-35, que es atribuible a la sílice y al aluminosilicato. A partir de este patrón DRX, es posible identificar y cuantificar dos fases, la fase principal corresponde al cuarzo con 58.49 % y una estructura hexagonal, P3221 (154) asociado al PDF # 99-100 080. La segunda fase corresponde

a anortoclasa con 41.51 % y estructura triclinica C-1 (2) y parámetros de red de $a = 8.29$, $b = 12.9660$, $c = 7.1510$, $\alpha = 91.180$, $\beta = 116.310$ y $\gamma = 90.140$ (PDF # 99 101-2545).

Complementariamente, el tamaño de cristalito de la muestra se calculó de acuerdo con metodología reportada previamente (Ayanwale, Ruíz-Baltazar, Espinoza-Cristóbal, y Reyes-López, 2020), obteniendo un valor de 49.6 nm. La Figura 5(b) muestra el patrón DRX del cuarzo modificado con nanopartículas de Zn. En este gráfico es posible identificar los picos de difracción de Zn con baja intensidad. Sin embargo, en un análisis cuantitativo de fases (QPA, por sus siglas en inglés) se determinó la presencia del Zn con una proporción del 0.49 % mientras que la fase de cuarzo fue del 57.21 % y las anortoclasas aparecen en una proporción del 41.51 %.

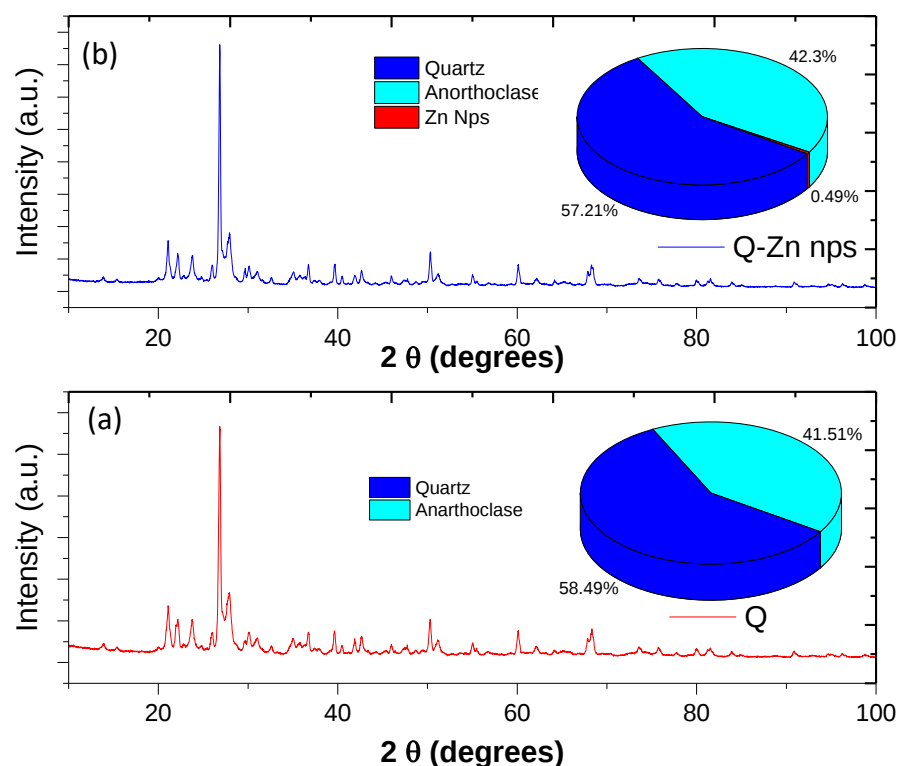


Figura 5. Difractograma de rayos X del Q (a) y Q/ZnNps (b)

La Figura 6 muestra el patrón experimental DRX correspondiente a los CNTs y los CNTs/ZnNps. Los datos experimentales obtenidos fueron comparados con un modelo

DRX simulado de los CNTs y Zn. En la Figura 6 es posible identificar la presencia de CNTs según la intensidad principal observada a un ángulo de difracción de 26.1° , que se asocia típicamente al plano (002) de los CNTs. Con base en la ecuación de Bragg, es posible obtener la distancia interplanar $d_{(002)} = 3.86 \text{ \AA}$. Se ha informado que existe una relación entre el valor d (hkl) y el diámetro de los CNTs. En este sentido, posiblemente se haga una aproximación del diámetro de CNTs observado de 5.8 nm. Por otro lado, el patrón DRX experimental de CNTs/ZnNps muestra la aparición de una intensidad situada en un ángulo bajo ($\sim 15^\circ$) que confirma la presencia de CNTs (Singh, Iyer, y Giri, 2010). Otro aspecto importante, es el FWHM de la intensidad (002), que indica un incremento en el diámetro de los CNTs a medida que la media del FWHM disminuye (Singh *et al.*, 2010). Finalmente, el diámetro de CNTs asociado a la muestra de CNTs/ZnNps puede aproximarse a 14 nm. De forma concluyente, es posible afirmar que la caracterización estructural de las muestras por DRX confirman la presencia de CNTs y ZnNps.

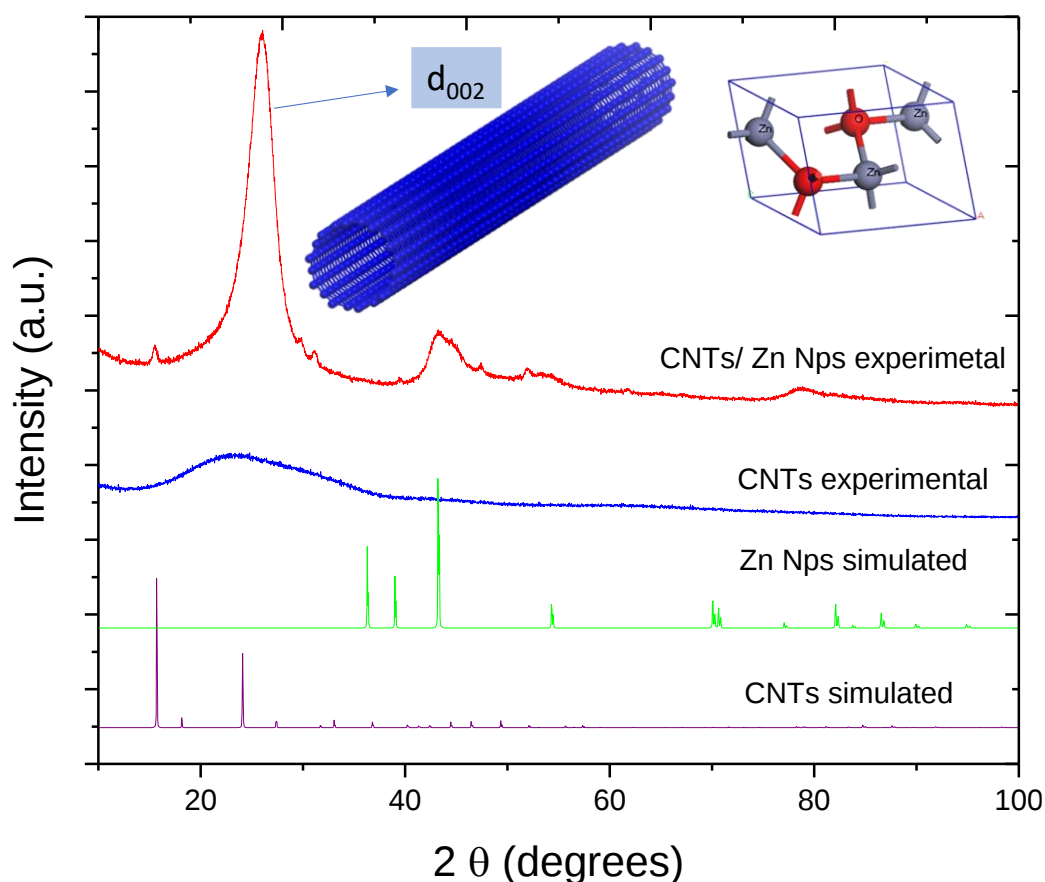


Figura 6. Difractograma de rayos X experimental de CNTs (azul), CNTs/ZnNps (rojo), y simulado de CNTs (morado) y ZnNps(verde).

Determinación espectrofotométrica (UV-Vis) de OTC en medio acuoso

Previo a la cuantificación de la concentración de OTC en medio acuoso de los experimentos de adsorción se realizó un barrido espectral (200-900 nm) para la obtención de las principales bandas de absorción del antibiótico. La molécula de OTC presenta dos regiones cromofóricas localizadas en el anillo A de la molécula y en el anillo BCD, con respecto a los cuatro anillos presentes en su estructura (Figura 7). La OTC al igual que las tetraciclinas están constituidas por cuatro anillos fusionados y poseen un sistema cromóforo común (anillos B, C y D) que les confiere un color amarillo característico, unidos a grupos hidroxilo y carbonilos. Mientras que el

segundo cromóforo, correspondiente al anillo A se encuentra unido a grupos funcionales amida, amina, y grupos metilo (Parolo, 2010).

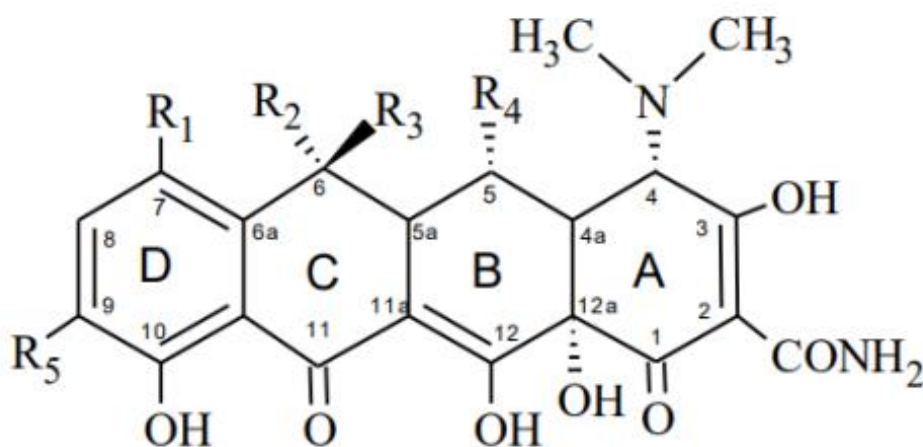


Figura 7. Estructura química de la OTC (Giler Molina, 2018)

La solución con el antibiótico de OTC presenta dos longitudes de ondas bien definidas que exhiben valores máximos de absorbancia de 276 nm perteneciente al anillo A, y a 354 nm correspondiente a los anillos BCD (Figura 8). Para las cuantificaciones de OTC fue seleccionada la banda con longitud de onda de 354 nm la cual es la más intensa. Autores como Oliveira (2013) y Leal (2017) encontraron longitudes de onda similares de 354 y 350 nm, respectivamente (Giler Molina, 2018).

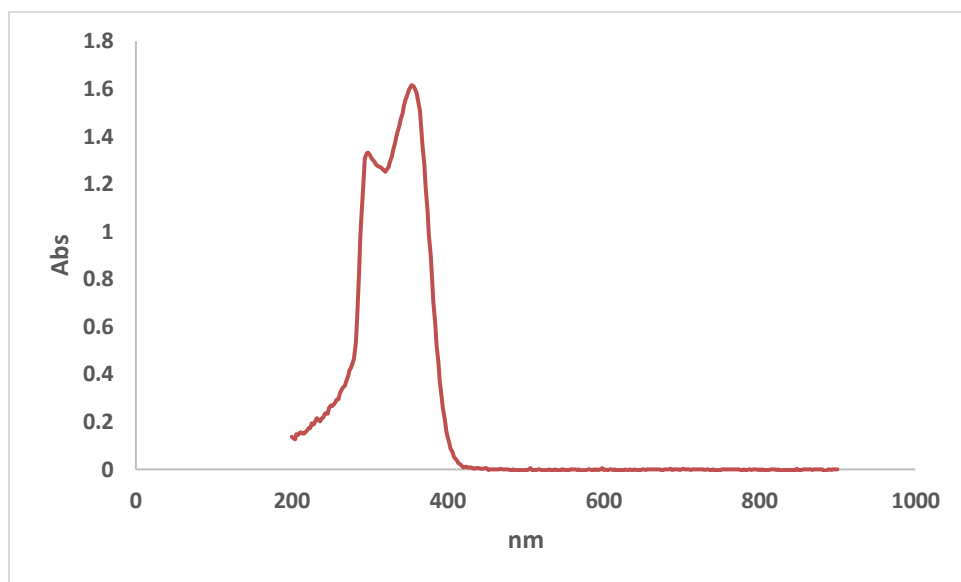


Figura 8. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC, para la determinación del λ máximo a 355 nm.

Posterior a los experimentos de adsorción, a una cinética con una solución de OTC a una concentración inicial de 100 mg/L utilizando los cuatro materiales (Q, Q/ZnNps, CNTs, CNTs/ZnNps) se realizaron barridos espectrales de las soluciones para corroborar la presencia de la molécula de OTC bajo las mismas condiciones y que no haya sufrido algún tipo de degradación a lo largo del tiempo transcurrido. Las Figuras 9-12 muestran la disminución de la concentración de OTC en relación con el tiempo de exposición con los materiales adsorbentes, se observa como los CNTs eliminan completamente la OTC del medio. En los Anexos 1-8 se muestran los espectros de absorción UV-Vis de la OTC evaluada a diferentes condiciones (concentración, pH y temperatura).

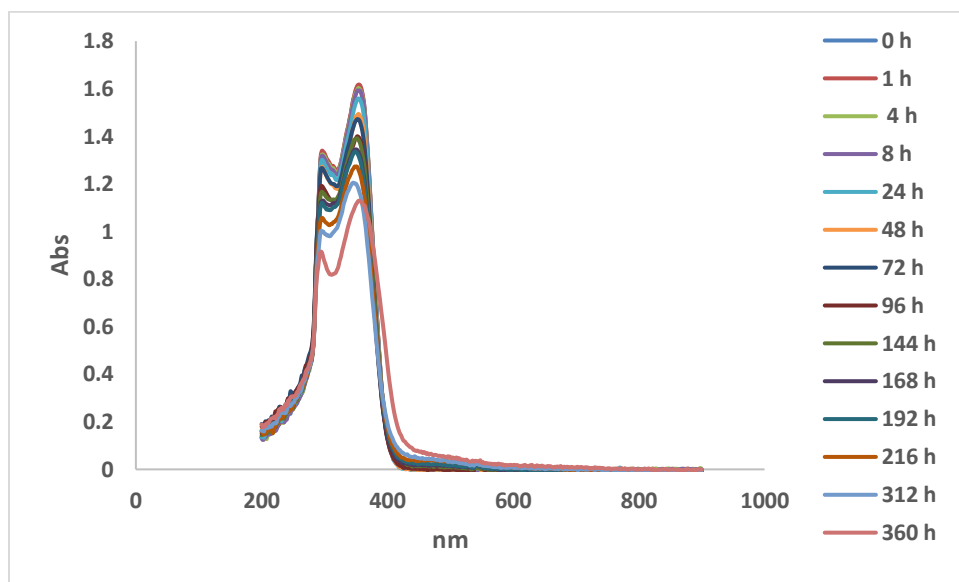


Figura 9. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC posterior al contacto con Q.

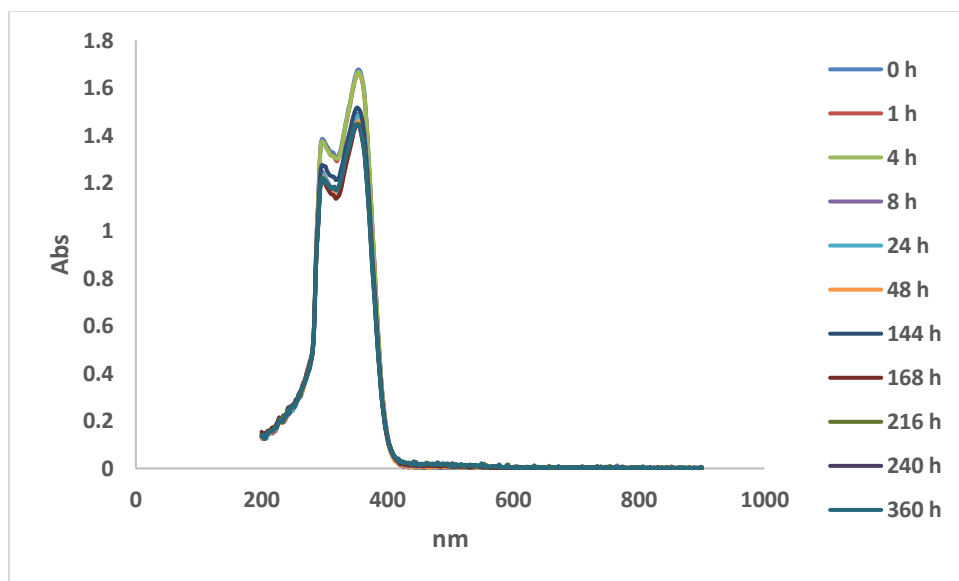


Figura 10. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC posterior al contacto con Q/ZnNps.

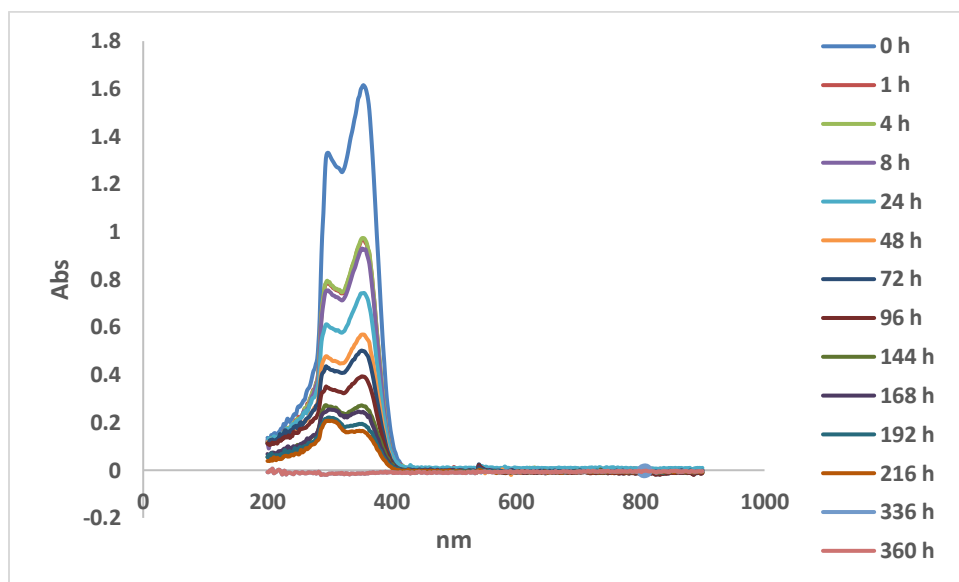


Figura 11. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC posterior al contacto con CNTs.

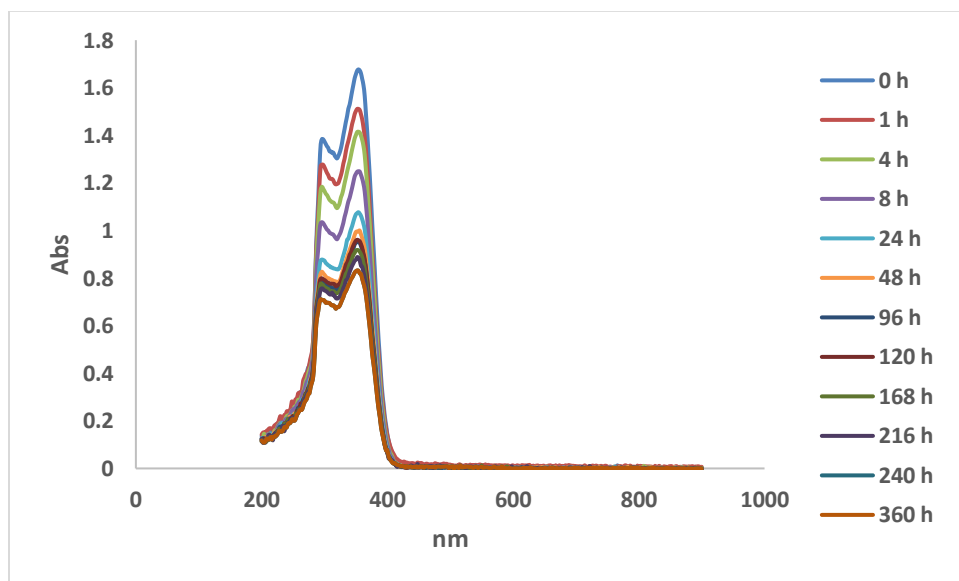


Figura 12. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC posterior al contacto con CNTs/ZnNps.

Cinéticas de adsorción

La adsorción es una de las técnicas comúnmente aplicadas para la eliminación de contaminantes de medios acuosos. Involucra aspectos termodinámicos y cinéticos

para conocer detalles sobre su funcionamiento y mecanismos. A partir del análisis cinético, se puede establecer la tasa de adsorción de soluto que determina el tiempo requerido para completar la reacción de adsorción. En términos generales, la cinética de adsorción es la base para determinar el rendimiento de los sistemas de lecho fijo o de cualquier otro flujo (Qiu *et al.*, 2009).

Cinéticas de adsorción y efecto de la concentración de OTC

Las cinéticas de adsorción se llevaron a cabo a tres concentraciones de OTC diferentes: 25, 50 y 100 mg/L. En las Figuras 13-15 se muestran las cinéticas de adsorción de los materiales simples y modificados (cuarzo (Q), cuarzo-zinc (Q/ZnNps), nanotubos de carbono (CNTs) y nanotubos de carbono-zinc (CNTs/ZnNps)) a distintas concentraciones iniciales de OTC. En cada una de las cinéticas se observa una disminución de la concentración inicial de OTC conforme aumenta el tiempo de contacto entre los adsorbentes y el adsorbato.

La Figura 13 muestra las cinéticas de adsorción de los cuatro materiales a una concentración inicial de OTC de 25 mg/L. En la cinética se observa que el Q alcanza un 48 % ($q_e = 13.13$ mg/g) de remoción de OTC del medio, y el tiempo de equilibrio se da a partir de las 450 h. En la Figura 13 se observa la cinética del Q/ZnNps alcanzando un porcentaje de remoción del 56 % ($q_e = 14.21$ mg/g) y un tiempo de equilibrio de 408 h, mientras que los CNTs y CNTs/ZnNps alcanzan porcentajes de remoción de OTC del 99 % ($q_e = 24.8$ mg/g).

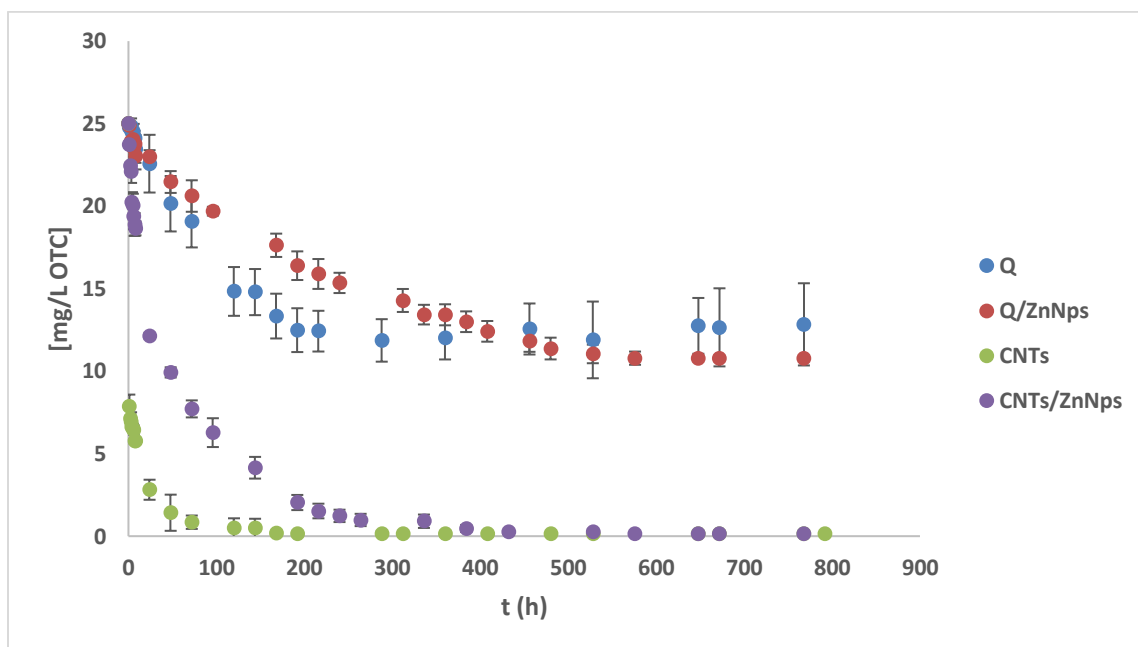


Figura 13. Cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales (Q, Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps) a concentración inicial de 25 mg/L.

La Figura 14 muestra las cinéticas de adsorción sobre los materiales a una concentración inicial de OTC de 50 mg/L. En la cinética se observa que el Q alcanza un 30 % ($q_e = 14.96$ mg/g) de remoción de OTC del medio, y el tiempo de equilibrio se da a las 240 h. En la Figura 14 se observa la cinética del Q/ZnNps alcanza un porcentaje de remoción del 48 % ($q_e = 24.33$ mg/g) y un tiempo de equilibrio de 336 h, mientras que los CNTs y CNTs/ZnNps alcanzan porcentajes de remoción de OTC del 98 % ($q_e = 49.08$ mg/g) y 94 % ($q_e = 47.22$ mg/g), respectivamente.

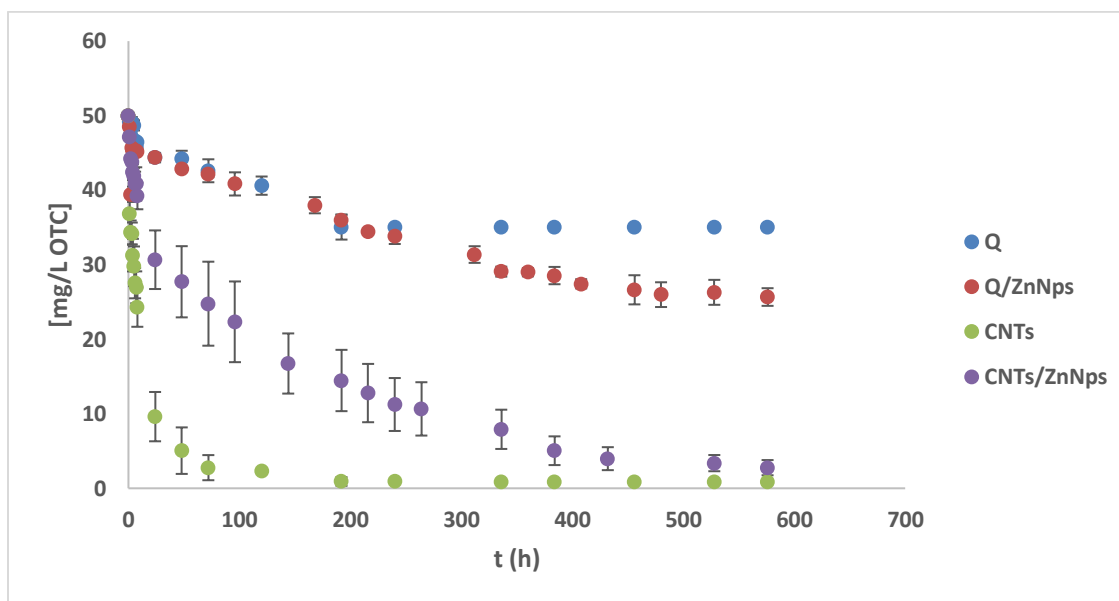


Figura 14. Cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales (Q, Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps) a concentración inicial de 50 mg/L.

La Figura 15 muestra las cinéticas de adsorción sobre los materiales a una concentración inicial de OTC de 100 mg/L. Se muestran las cinéticas de adsorción sobre los materiales a una concentración inicial de OTC de 100 mg/L. En la cinética se observa que el Q alcanza un 42 % ($q_e = 42.52$ mg/g) de remoción de OTC del medio, y el tiempo de equilibrio se da a las 216 h. Además, se observa la cinética del Q/ZnNps alcanzando un porcentaje de remoción del 19 % ($q_e = 19.36$ mg/g) y un tiempo de equilibrio de 200 h. Los CNTs alcanzan un porcentaje de remoción del 98 % ($q_e = 98.48$ mg/g), y los CNTs/ZnNps alcanzan porcentajes de remoción de OTC del 50 % ($q_e = 51.28$ mg/g).

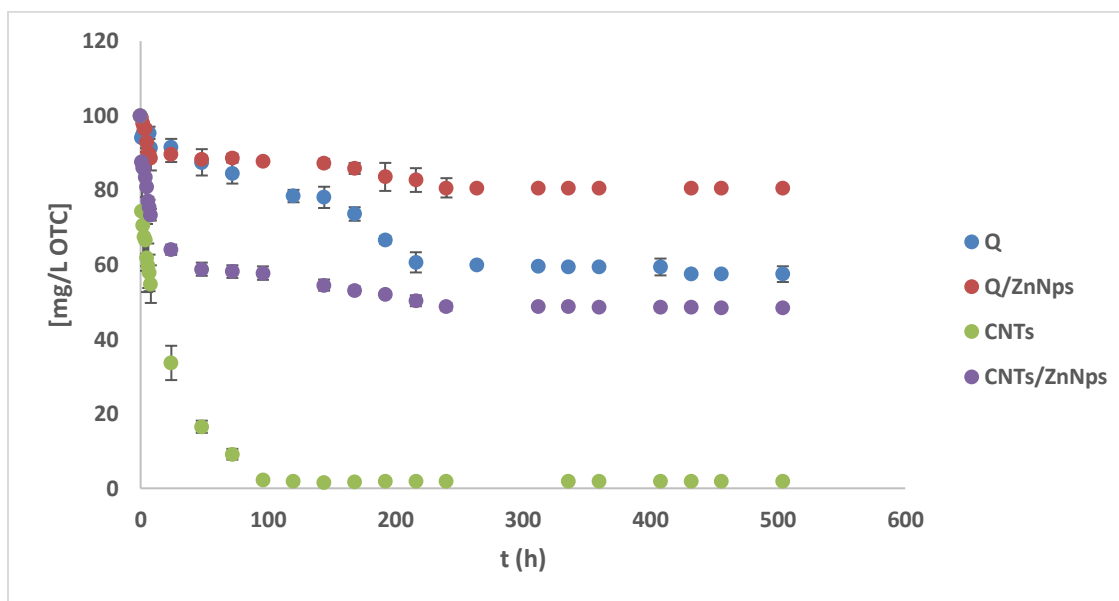


Figura 15. Cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales (Q, Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps) a concentración inicial de 100 mg/L.

Los resultados indican que la adsorción de OTC fue extremadamente rápida en la etapa inicial, sobre todo en los materiales de CNTs y CNTs/ZnNps. En las primeras 8 h de contacto, los porcentajes de remoción son aproximadamente del 50 % para cada una de las concentraciones iniciales de OTC de 25, 50 y 100 mg/L. La velocidad de adsorción se encuentra estrechamente relacionada con las capacidades de adsorción que ambos materiales poseen. Por otro lado, se puede observar que conforme aumenta la concentración de OTC en el medio los adsorbentes alcanzan valores más altos en cuanto a la q_e . El comportamiento se atribuye al gradiente de alta concentración inicial que exhibe una gran fuerza impulsora para la migración de las moléculas de OTC de la solución a la superficie de los materiales (Sun *et al.*, 2012).

En un estudio realizado por Eniola *et al.*, (2020) en donde removieron OTC de medio acuoso utilizando como materiales adsorbentes hidróxidos de CuAl, MnAl y CuMnAl observaron que al aumentar la concentración inicial del fármaco de 10 a 300 mg/L la adsorción de OTC aumentó en todos los materiales utilizados: el hidróxido de MnAl logró el equilibrio a una concentración de 125 mg/L, mientras que los hidróxidos de CuAl y CuMnAl alcanzaron una concentración de 225 y 275 mg/L, respectivamente.

Dicho comportamiento se atribuye a la intensificación de la interacción entre las moléculas de OTC y los grupos funcionales de la superficie de los materiales. A medida que aumenta la concentración inicial, aumenta la adsorción de OTC debido al gradiente de presión de concentración a una más alta que facilita la difusión de las moléculas de OTC en la estructura interna de los materiales y continúa hasta que se hayan saturado todos los grupos funcionales presentes entre las capas (Eniola, Kumar, Al-Rashdi, y Barakat, 2020).

Modelos cinéticos y efecto de la concentración de OTC

Las cinéticas de adsorción son utilizadas para comprender el mecanismo involucrado en el proceso de adsorción. Numerosos modelos teóricos proporcionan información sobre el mecanismo por el cual el adsorbato se acumula en la superficie de un adsorbente (Sen Gupta y Bhattacharyya, 2011). Con el fin de evaluar las cinéticas de adsorción de OTC sobre los adsorbentes, los datos experimentales se ajustaron al modelo de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, difusión intrapartícula y Elovich.

En el Cuadro IV se muestran los parámetros cinéticos obtenidos de las cinéticas de adsorción utilizando los materiales simples y modificados a concentraciones iniciales de OTC de 25, 50 y 100 mg/L. Los datos obtenidos para el modelo cinético de pseudo-primer orden muestran que la capacidad de adsorción máxima (q_e) para una concentración inicial de 25 mg/L de OTC es de 13.13 y 14.21 mg/g para el Q y Q/ZnNps, respectivamente, mientras que para los CNTs y CNTs/ZnNps la q_e es de 24.8 mg/g, siendo los CNTs el material con mayor capacidad de remoción de OTC, esto se confirma con los resultados de las cinéticas a concentraciones de OTC de 50 y 100 mg/L en donde la q_e de los CNTs y CNTs/ZnNps es superior que la del Q y Q/ZnNps.

Los materiales de cuarzo simple y modificado (Q y Q/ZnNps) mostraron un buen ajuste al modelo cinético de pseudo-primer orden, obteniendo coeficientes de

correlación (R) altos, el modelo asume que la tasa de ocupación de los sitios de unión es proporcional al número de sitios disponibles en el adsorbente (Lye *et al.*, 2017), es decir, el Q y Q/ZnNps poseen una superficie con una distribución homogénea en cuanto a los sitios de adsorción. Se determinaron las constantes de velocidad de adsorción (k_L) para ambos materiales (Q y Q/ZnNps), y el Q exhibe una mayor velocidad de adsorción, con una $k_L = 0.1106$.

Los parámetros cinéticos obtenidos para el modelo de pseudo-segundo orden, muestran que los CNTs y CNTs/ZnNps obtuvieron una constante de velocidad (k) más alta que la del Q y Q/ZnNps, y muestran que a mayor concentración de OTC es menor la constante de velocidad para los materiales, debido a que a una concentración alta existe una mayor cantidad de moléculas de OTC en la solución, y las moléculas ocupan los sitios activos disponibles en las superficies de los adsorbentes. Los CNTs y CNTs/ZnNps presentan un mejor coeficiente de correlación para dicho modelo ($R = 0.999$) lo cual sugiere que la tasa de ocupación de los sitios de unión es proporcional al cuadrado del número de sitios disponibles en la superficie del adsorbente y se asume que el adsorbato se encuentra adsorbido en dos sitios activos, es decir los materiales (CNTs, y CNTs/ZnNps) poseen superficies con una distribución heterogénea en cuanto a los sitios de adsorción (Lye *et al.*, 2017). Los CNTs simples obtuvieron una constante de velocidad mayor que la de CNTs modificados, lo cual se puede apreciar en la cinética de adsorción en donde los CNTs remueven más del 50 % de la OTC disponible en el medio en las primeras horas de contacto, mientras que los CNTs/ZnNps remueven de manera más lenta. El modelo de difusión intrapartícula muestra las constantes de velocidad y el coeficiente de correlación para cada material, se comprobó que las constantes de velocidad de adsorción de los CNTs y CNTs/ZnNps son superiores a las de Q y Q/ZnNps en todas las concentraciones de OTC evaluadas (25, 50 y 100 mg/L), y que los materiales muestran un buen ajuste al modelo cinético como se presentan en el Cuadro IV.

El Anexo 12 muestra que las cinéticas ajustadas al modelo de difusión intrapartícula presentaron multilinealidad, lo que explica que ocurrieron tres pasos durante el

proceso de adsorción: (I) adsorción inicial rápida del adsorbato desde la masa hasta las superficies externas de los adsorbentes, (II) penetración por lenta difusión en la capa intermedia de los adsorbentes, y (III) interacciones con los átomos de la superficie de los sólidos que conducen a la quimisorción (interacciones adsorbato-adsorbente fuertes equivalentes a la formación de enlaces covalentes) o fisisorción (interacciones adsorbato-adsorbente débiles) (Sun *et al.*, 2012). Las constantes de adsorción (a) y desorción (b) del modelo cinético de Elovich, así como el coeficiente de correlación obtenidos de cada material en cada una de las concentraciones de OTC. Los CNTs obtuvieron un valor superior en las constantes de adsorción a comparación de los demás materiales como se puede observar en el Cuadro III. Todos los materiales adsorbentes obtuvieron valores bajos de la constante de desorción en comparación a los valores obtenidos de la constante de adsorción, por lo que son materiales que adhieren a su superficie las moléculas de OTC y difícilmente pueden desorberlas bajo condiciones normales. Los coeficientes de correlación obtenidos para los materiales fueron altos y al ajustarse al modelo de Elovich se sugiere que el proceso de adsorción se lleva a cabo por adsorción química (Juang y Chen, 1997).

De manera general, los modelos cinéticos utilizados en el presente estudio han sido apropiados para describir el proceso de adsorción de OTC; el Q y Q/ZnNps presentaron un buen ajuste al modelo cinético de pseudo-primer orden. Resultados similares han sido reportados por Chutia *et al.* (2009), donde realizaron un estudio utilizando materiales similares a los del presente estudio; zeolitas como la mordenita natural (NM), clinoptilolita natural (NC), mordenita natural modificada con HDTMA (SMNM) y clinoptilolita natural modificada con HDTMA (SMNC) para la eliminación de As(V) de solución acuosa, y obtuvieron que la adsorción de arsénico en las superficies de las zeolitas siguen la cinética de pseudo-primer orden con constantes de velocidad mayores a 1.06 h^{-1} , los cuales son velocidades de adsorción mayores a las obtenidas utilizando el Q y Q/ZnNps. Los resultados indican que la tasa inicial de adsorción del contaminante por los materiales es alta ya que hay una gran cantidad

de sitios de adsorción disponibles. En la superficie vacía inicial, la probabilidad de adherencia es grande y, en consecuencia, la adsorción avanza a un ritmo elevado. A medida que los sitios activos se llenan gradualmente con las especies adsorbentes, el proceso de adsorción se vuelve lento y la cinética se torna más dependiente de la velocidad a la que la adsorción se transporta desde la fase de volumen a los sitios de adsorción reales (Chutia, Kato, Kojima, y Satokawa, 2009).

Cuadro IV. Parámetros obtenidos del ajuste a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, difusión intrapartícula y Elovich aplicados al proceso de adsorción de OTC

<i>Modelos cinéticos</i>		25 mg/L			
	<i>Parámetros</i>	<i>Q</i>	<i>Q/ZnNps</i>	<i>CNTs</i>	<i>CNTs/ZnNps</i>
Pseudo-primer orden	q_e (mg/g)	13.136	14.212	24.863	24.837
	k_L (h ⁻¹)	0.110	0.005	0.436	0.021
	R	0.9946	0.9923	0.8360	0.9810
Pseudo-segundo orden	k (g/mgh)	36.510	36.491	10935	946.728
	R	0.9595	0.9600	0.9999	0.9984
	k (mg/g/min)	0.602	0.607	8.403	2.177
Difusión intrapartícula	R	0.9102	0.9969	0.6863	0.9711
	a	0.810	0.219	82500.6	4.634
	b	0.132	0.068	0.264	0.088
Elovich	R	0.9701	0.9952	0.9960	0.9950

sobre los materiales a una concentración inicial de 25, 50 y 100 mg/L.

Cuadro IV. Continuación

50 mg/L					
<i>Modelos cinéticos</i>					
	<i>Parámetros</i>	Q	Q/ZnNps	CNTs	CNTs/ZnNps
Pseudo-primer orden	q _e (mg/g)	14.965	24.335	49.083	47.228
	k _L (h ⁻¹)	0.012	0.005	0.105	0.009
	R	0.9119	0.9616	0.9721	0.9612
Pseudo-segundo orden	k (g/mgh)	92.346	233.245	25350.6	3183.49
	R	0.9109	0.9584	0.9989	0.9928
Difusión intrapartícula	k (mg/g/min)	0.976	1.069	9.277	3.669
	R	0.9670	0.9869	0.9729	0.9907
Elovich	a	1.197	0.572	46.298	5.247
	b	0.117	0.052	0.049	0.045
	R	0.9469	0.9376	0.9855	0.9971
100 mg/L					
<i>Modelos cinéticos</i>					
	<i>Parámetros</i>	Q	Q/ZnNps	CNTs	CNTs/ZnNps
Pseudo-primer orden	q _e (mg/g)	42.529	19.365	98.483	51.288
	k _L (h ⁻¹)	0.006	0.068	0.085	0.090
	R	0.9647	0.6731	0.9626	0.9371
Pseudo-segundo orden	k (g/mgh)	1420.7 g	279.546	190400	14383.9
	R	0.9493	0.9718	0.9979	0.9977
Difusión intrapartícula	k (mg/g/min)	2.074	1.280	17.047	9.135
	R	0.9756	0.7810	0.9544	0.9806
Elovich	a	1.173	12.052	69.308	48.992
	b	0.028	0.162	0.024	0.055
	R	0.9678	0.9278	0.9929	0.9932

Los CNTs y CNTs/ZnNps se ajustaron mejor al modelo cinético de pseudo-segundo orden; materiales a base de carbono han seguido a dicho modelo, Yao *et al.*, (2009) realizaron la adsorción del colorante azul de metileno utilizando como adsorbente CNTs, obteniendo coeficientes de correlación altos ($R > 0.99$) para el modelo de pseudo-segundo orden (Yao, Xu, Chen, Xu, y Zhu, 2010). Lo cual sugiere que este sistema de adsorción no es una reacción de primer orden y que el modelo de pseudo-segundo orden, basado en la suposición de que el paso limitante de la velocidad puede ser la adsorción química o la quimisorción que implica fuerzas de valencia a través del intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato proporciona la mejor correlación de los datos (Ho y Mckay, 1999).

Cinéticas de adsorción y efecto del pH

El pH de la solución es un factor crucial que mejora o inhibe la eliminación de contaminantes del medio, afecta tanto al adsorbente como al adsorbato. Por una parte, los iones hidroxilo o los iones hidronio se adsorben sobre la superficie de algunos adsorbentes estableciendo una competencia con el adsorbato. Por otro lado, el pH influye en el grado de disociación del adsorbato, puede aumentar la solubilidad en la fase líquida y por ende habría menos adsorción. En general, la protonación / desprotonación dependiente del pH cambia la polaridad del adsorbato y, por lo tanto, también su capacidad de adsorción (Worch, 2012). Las cinéticas de adsorción se realizaron a tres valores de pH de solución de OTC diferentes: 3, 5.5 y 10. En las Figuras 16-18 se muestran las cinéticas de adsorción de los materiales (Q, Q/Zn Nps, CNTs, CNTs/ZnNps) a distintos valores de pH a una concentración inicial de OTC de 50 mg/L.

La Figura 16 muestra las cinéticas de adsorción sobre los materiales a pH = 3 y una concentración inicial de OTC a 50 mg/L. En la cinética se observa que el Q alcanza un 30 % ($q_e = 14.96$ mg/g) de remoción de OTC del medio. Además, se observa la

cinética del Q/ZnNps alcanzando un porcentaje de remoción del 48 % ($q_e = 24.33$ mg/g), mientras que los CNTs alcanzan un porcentaje de remoción del 98 % ($q_e = 49.08$ mg/g), y los CNTs/ZnNps alcanzan un porcentaje de remoción de OTC del 94 % ($q_e = 47.22$ mg/g).

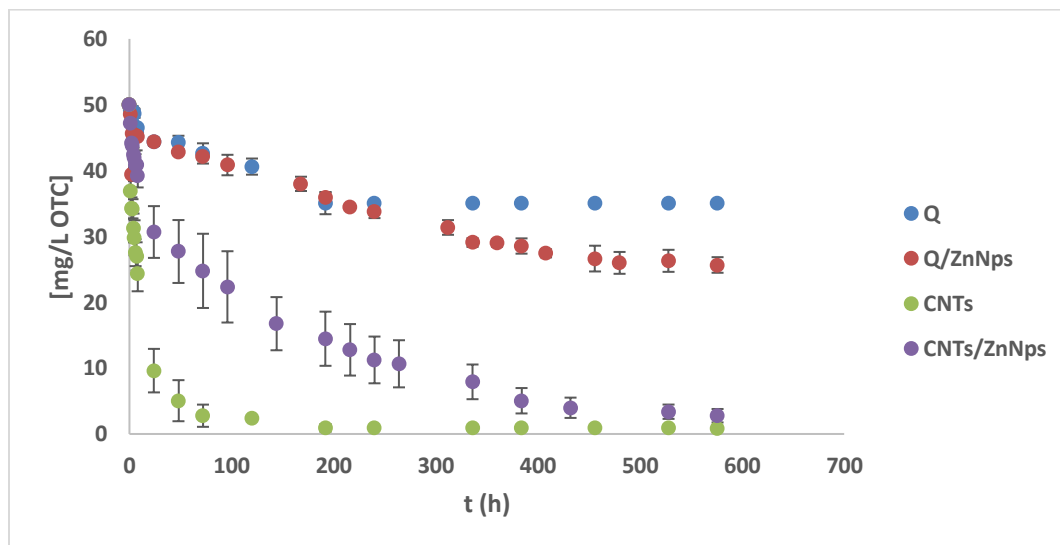


Figura 16. Cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales a pH = 3 a concentración inicial de 50 mg/L.

La Figura 17 muestra las cinéticas de adsorción de OTC bajo las siguientes condiciones; pH = 5.5 y $C_o = 50$ mg/L sobre los materiales simples y modificados. En la cinética se observa que el Q alcanza un 53 % ($q_e = 27.52$ mg/g) de remoción de OTC del medio, el Q/ZnNps alcanza un porcentaje de remoción del 41 % ($q_e = 20.64$ mg/g), mientras que los CNTs alcanzan un porcentaje de remoción del 96 % ($q_e = 48.29$ mg/g), y los CNTs/ZnNps alcanzan un porcentaje de remoción de OTC del 93 % ($q_e = 46.76$ mg/g).

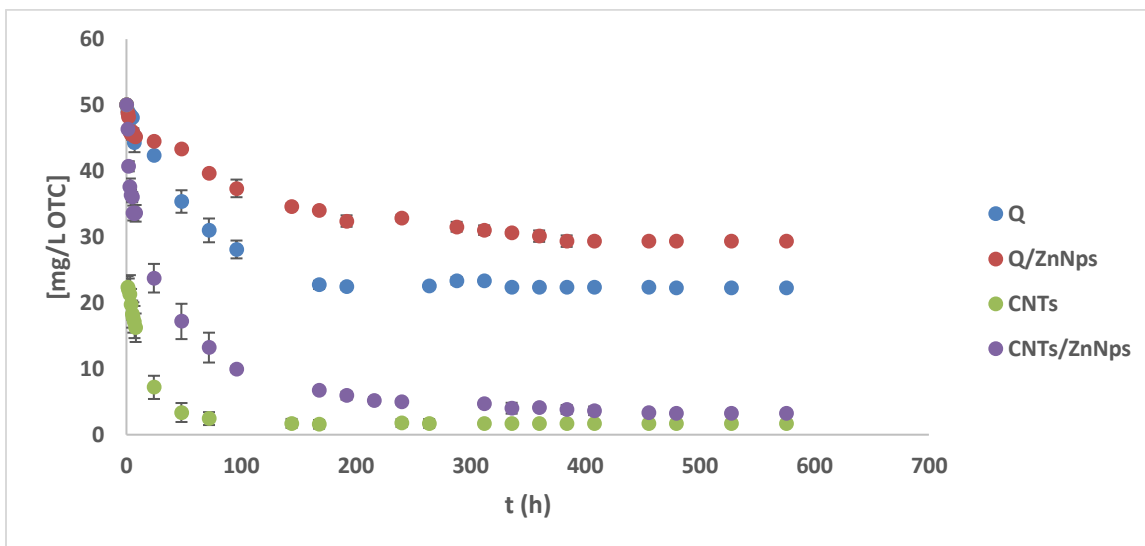


Figura 17. Cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales a pH=5.5 y concentración inicial de 50 mg/L.

La Figura 18 muestra las cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales a pH = 10, $C_o = 50$ mg/L. En la cinética se observa que el Q alcanza un 60 % ($q_e = 30.20$ mg/g) de remoción de OTC del medio, el Q/ZnNps alcanza un porcentaje de remoción del 46 % ($q_e = 23.16$ mg/g), los CNTs remueven un 94 % ($q_e = 47.52$ mg/g) la OTC del medio, y los CNTs/ZnNps alcanzan porcentajes de remoción de OTC del 87 % ($q_e = 43.71$ mg/g).

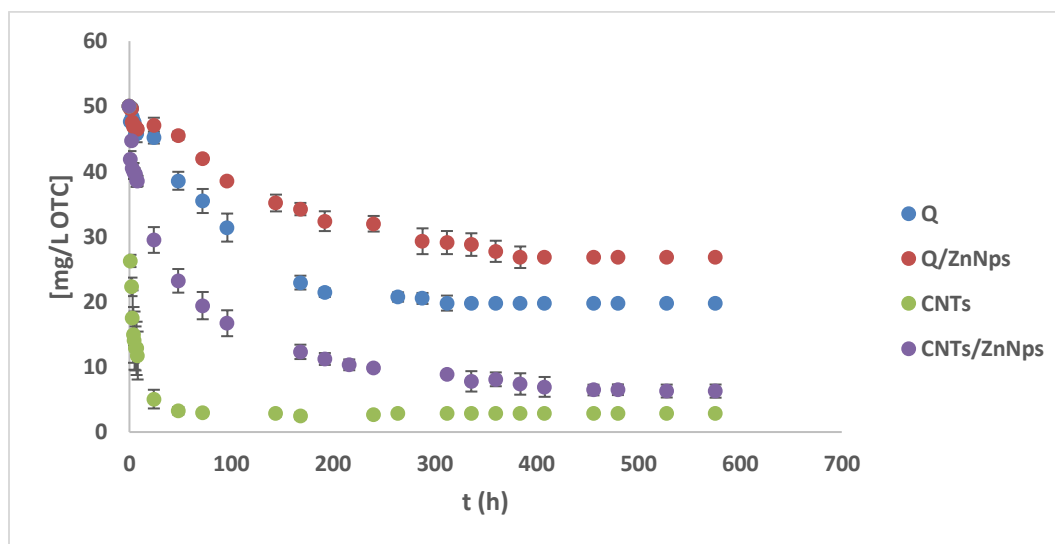


Figura 18. Cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales a pH=10 y concentración inicial de 50 mg/L.

La eliminación aumenta a medida que se incrementa el pH de las soluciones. El exceso de iones OH^- que compiten con los cationes de la molécula de OTC por los sitios de sorción puede ser responsable de este comportamiento. A medida que aumenta el pH del sistema, también crece el número de sitios con carga negativa y la adsorción de cationes aumenta debido a las atracciones electrostáticas (Amaringo y Hormaza, 2016).

El Q mostró una mejor capacidad de adsorción a valores de pH altos, resultados similares fueron obtenidos por Hakan y Kaya (2005), quienes removieron iones de Zn^{2+} de medio acuoso utilizando como materiales adsorbentes zeolitas naturales provenientes de dos regiones diferentes. Las zeolitas son aluminosilicatos que tienen una tendencia a aumentar su capacidad de adsorción a valores de pH altos. Durante su estudio comprobaron que sus materiales alcanzaron una q_e más grande con el valor más alto a pH 8. Dichos resultados están de acuerdo con resultados previamente reportados (Cabrera, Gabaldón, y Marzal, 2005; Ouki y Kavannagh, 1997). Además, Hakan y Kaya revelaron que las zeolitas poseen carga superficial negativa incluso en condiciones muy ácidas (pH 2), lo que le permite tener una gran

ventaja para los contaminantes catiónicos orgánicos e inorgánicos (Ören y Kaya, 2006).

En las superficies de materiales carbonosos, el número de sitios que pueden protonarse y desprotonarse es aproximadamente de uno a dos órdenes de magnitud menor que el de las otras superficies de adsorbentes. En consecuencia, estos grupos son menos relevantes para la adsorción. En el caso de los iones orgánicos la adsorción física, basada principalmente en las fuerzas de dispersión, puede estar superpuesta por interacciones iónicas (atracción o repulsión) entre los grupos superficiales ácidos o básicos y el adsorbato (Worch, 2012).

Modelos cinéticos y efecto del pH

Con el fin de evaluar los datos obtenidos de las cinéticas de adsorción de OTC sobre los adsorbentes a distintos valores de pH, los datos experimentales se ajustaron al modelo de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, difusión intrapartícula y Elovich. En el Cuadro V se muestran los parámetros cinéticos obtenidos de las cinéticas de adsorción utilizando los materiales simples y modificados sobre una solución de OTC a una concentración inicial de 50 mg/L y tres valores de pH diferentes (3, 5.5 y 10). Los datos obtenidos para el modelo cinético de pseudo-primer orden muestran que la capacidad de adsorción máxima (q_e) del Q es de 14.96, 27.52 y 30.20 mg/g, la q_e del Q/ZnNps es de 24.33, 20.64 y 23.16 mg/g, para los CNTs es de 49.08, 48.29 y 47.52 mg/g, y para los CNTs/ZnNps es de 47.22, 46.76 y 43.71 utilizando soluciones de OTC a una concentración de 50 mg/L con valores de pH de 3, 5.5. y 10, respectivamente.

Los CNTs simples y modificados obtuvieron una q_e más alta, siendo los materiales con mayor capacidad de remoción de OTC, además con constantes de velocidad mayores con respecto a los materiales de cuarzo. El Q y Q/ZnNps mostraron un buen ajuste al modelo cinético de pseudo-primer orden, obteniendo coeficientes de correlación (R) altos de 0.99 (Cuadro V).

En el ajuste al modelo cinético de pseudo-segundo orden los CNTs y CNTs/ZnNps obtuvieron constantes de velocidad más altas con respecto a los materiales a base de cuarzo, y con coeficientes de correlación altos de 0.999. El modelo de difusión intrapartícula muestra las constantes de velocidad de adsorción de OTC de cada uno de los materiales, los CNTs es el material con una velocidad de adsorción superior, seguido de los CNTs/ZnNps, Q, y por último el Q/ZnNps. Los cuatro materiales muestran un buen ajuste al modelo cinético como se muestra en el Cuadro V.

Las constantes de adsorción (a) y desorción (b) del modelo cinético de Elovich muestran que existe una mayor cantidad de moléculas adsorbidas que de moléculas de OTC desorbidas. Los coeficientes de correlación (R) obtenidos de cada material en cada uno de los valores de pH de la solución de OTC fueron altos y al ajustarse al modelo de Elovich se sugiere que el proceso de adsorción se lleva a cabo por quimisorción.

Cuadro V. Parámetros obtenidos del ajuste a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, difusión intrapartícula y Elovich aplicados al proceso de adsorción de OTC sobre los materiales a una concentración de 50 mg/L a valores de pH de 3, 5.5 y 10.

		pH 3 (50 mg/L)				
<i>Modelos cinéticos</i>		<i>Parámetros</i>	Q	Q/ZnNps	CNTs	CNTs/ZnNps
Pseudo-primer orden		q _e (mg/g)	14.965	24.335	49.083	47.228
		k _L (h ⁻¹)	0.012	0.005	0.105	0.009
		R	0.9119	0.9616	0.9721	0.9612
Pseudo-segundo orden		k (g/mgh)	92.346	233.245	25350.6	3183.49
		R	0.9109	0.9584	0.9980	0.9928
Difusión intrapartícula		k (mg/g/min)	0.976	1.069	9.277	3.669
		R	0.9670	0.9869	0.9729	0.9907
Elovich		a	1.197	0.572	46.298	5.247
		b	0.117	0.052	0.049	0.045
		R	0.9469	0.9376	0.9855	0.9971

Cuadro IV. Continuación

		pH 5.5 (50 mg/L)			
Modelos cinéticos					
	Parámetros	Q	Q/ZnNps	CNTs	CNTs/ZnNps
Pseudo-primer orden	q _e (mg/g)	27.526	20.641	48.294	46.761
	k _L (h ⁻¹)	0.016	0.009	0.249	0.046
	R	0.9960	0.9642	0.8791	0.9692
Pseudo-segundo orden	k (g/mgh)	738.258	263.238	72770.6	11113.8
	R	0.971	0.9835	0.9998	0.9994
Difusión intrapartícula	k (mg/g/min)	1.787	1.124	14.160	6.306
	R	0.9727	0.9811	0.7868	0.9761
Elovich	a	1.945	1.749	2627.56	22.527
	b	0.051	0.091	0.095	0.057
	R	0.9902	0.9825	0.9885	0.9940
		pH 10 (50 mg/L)			
Modelos cinéticos					
	Parámetros	Q	Q/ZnNps	CNTs	CNTs/ZnNps
Pseudo-primer orden	q _e (mg/g)	30.209	23.169	47.524	43.717
	k _L (h ⁻¹)	0.010	0.007	0.342	0.022
	R	0.9921	0.9860	0.9494	0.9680
Pseudo-segundo orden	k (g/mgh)	553.687	197.015	86025.2	5419.37
	R	0.8351	0.9177	0.9999	0.9985
Difusión intrapartícula	k (mg/g/min)	1.812	1.171	15.760	4.527
	R	0.9868	0.9894	0.9134	0.9028
Elovich	a	0.979	0.466	11882.5	10.779
	b	0.033	0.039	0.109	0.055
	R	0.9915	0.9876	0.9801	0.9956

Cinéticas de adsorción y efecto de la temperatura

La temperatura es uno de los factores más importantes que afectan la adsorción de medios acuosos, por lo que las cinéticas de adsorción se llevaron a cabo a tres temperaturas diferentes: 25, 35 y 55 °C. En las Figuras 19-21 se muestran las cinéticas de adsorción de los materiales simples y modificados (Q, Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps) a diferentes temperaturas y una concentración inicial de OTC de 50 mg/L.

La Figura 19 muestra las cinéticas de adsorción de OTC a una concentración de 50 mg/L sobre los materiales a temperatura ambiente (25 °C). En la cinética se observa que el Q alcanza un 30 % ($q_e = 14.96$ mg/g) de remoción de OTC del medio, y el tiempo de equilibrio se da a las 350 h. En la Figura 19 se observa la cinética del Q/ZnNps y alcanza un porcentaje de remoción del 48 % ($q_e = 24.33$ mg/g), mientras que los CNTs alcanzan un porcentaje de remoción del 98 % ($q_e = 49.08$ mg/g), y los CNTs/ZnNps alcanzan porcentajes de remoción de OTC del 94 % ($q_e = 47.22$ mg/g).

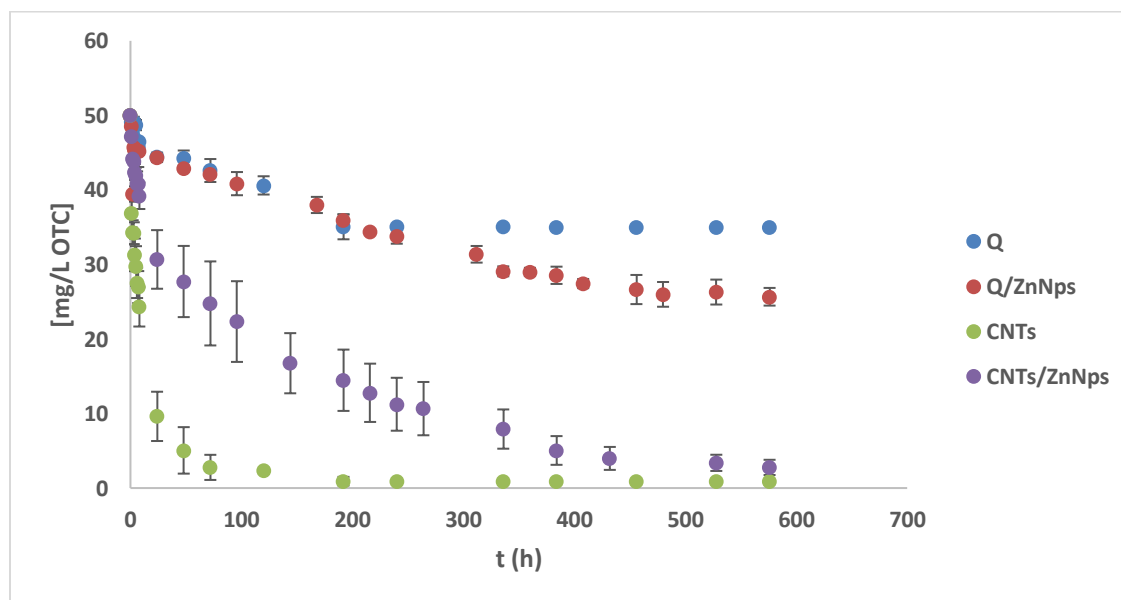


Figura 19. Cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales (Q, Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps) a temperaturas de 25 °C.

La Figura 20 muestra las cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales a una concentración inicial de OTC de 50 mg/L y temperatura de 35 °C. En la cinética se observa que el Q alcanza un 51 % ($q_e = 25.77$ mg/g) de remoción de OTC del medio, y el tiempo de equilibrio se da a las 350 h. En la Figura 20 se observa la cinética del Q/ZnNps alcanza un porcentaje de remoción del 57 % ($q_e = 28.89$ mg/g), mientras que los CNTs alcanzan un porcentaje de remoción del 98 % ($q_e = 49.19$ mg/g), y los CNTs/ZnNps alcanzan porcentajes de remoción de OTC del 93 % ($q_e = 46.79$ mg/g).

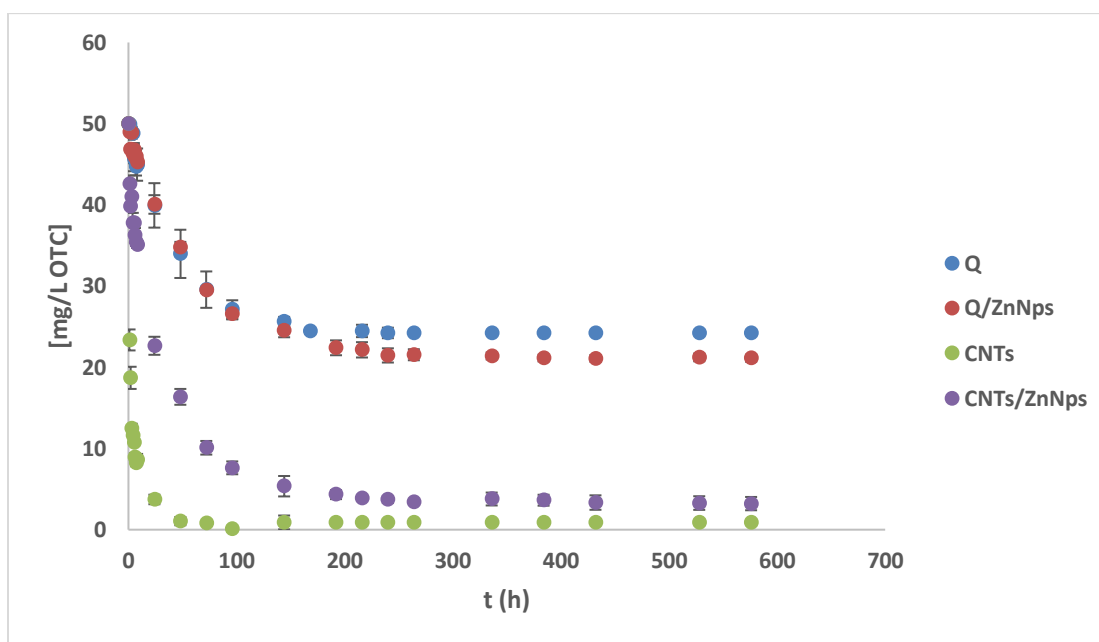


Figura 20. Cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales (Q, Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps) a temperatura de 35 °C.

La Figura 21 muestra las cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales a una concentración inicial de 50 mg/L y temperatura de 55 °C. En la cinética se observa que el Q alcanza un 60 % ($q_e = 30.11$ mg/g) de remoción de OTC del medio, y el tiempo de equilibrio se da a las 350 h. En la Figura 21 se observa la cinética del Q/ZnNps alcanza un porcentaje de remoción del 61 % ($q_e = 34.05$ mg/g), mientras que los CNTs alcanzan un porcentaje de remoción del 99 % ($q_e = 49.58$ mg/g), y los CNTs/ZnNps alcanzan porcentajes de remoción de OTC del 92 % ($q_e = 46.56$ mg/g). Con lo anterior se demuestra que en el caso de los materiales de CNTs y

CNTs/ZnNps el proceso de adsorción no se ve afectada por el aumento de la temperatura del medio, esto se atribuye a que las capacidades de adsorción (q_e) de ambos materiales son de alrededor o mayores de 50 mg/g por lo que el aumento cinético de las moléculas de OTC por el aporte de energía no influyen en la adsorción de la molécula.

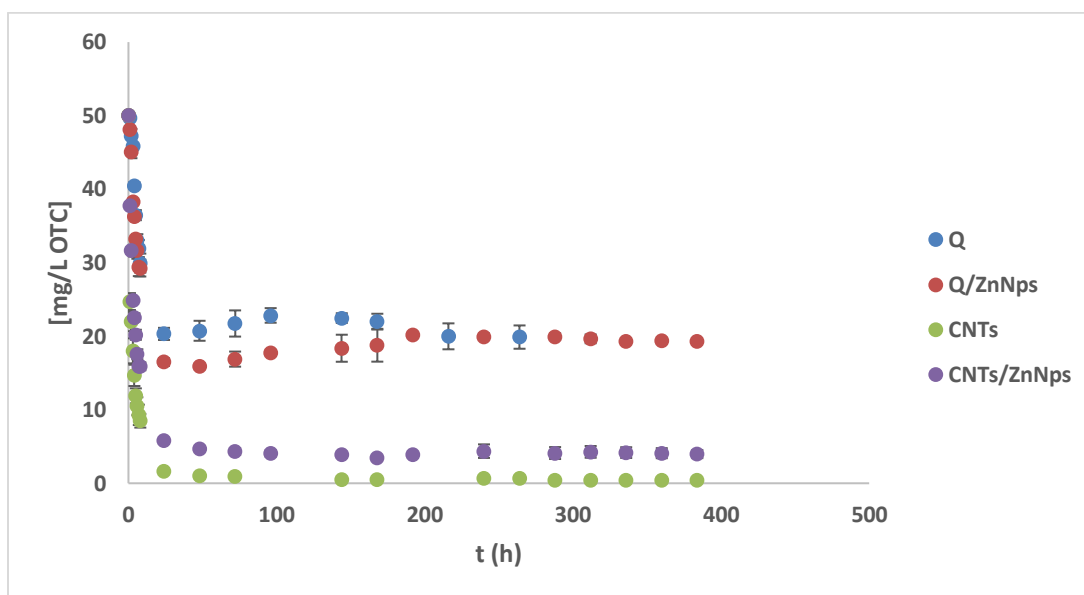


Figura 21. Cinéticas de adsorción de OTC sobre los materiales (Q, Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps) a temperatura de 55 °C.

La variación de la temperatura tuvo una influencia en la adsorción de OTC sobre el Q y Q/ZnNps y la capacidad de adsorción aumentó con el incremento de temperatura a 35 y 55 °C, mostrando que este parámetro afecta positivamente este proceso superando las fuerzas de repulsión entre las interfaces del medio líquido y sólido por un alto aporte de energía (Belaib, Azzedine, Boubeker y Abdeslam-Hassen, 2014). El aumento en la temperatura promueve el movimiento de las moléculas de adsorbato durante el proceso de adsorción, causando la intensificación del movimiento de las moléculas de OTC, lo que resulta en un contacto suficiente entre las moléculas de OTC y las superficies del Q y Q/ZnNps, por lo que el aumento en la capacidad de adsorción fue más notorio. Resultados acorde a Zhang *et al.*, (2019), quienes utilizaron como materiales adsorbentes microesferas CA-BT para la remoción de

tetraciclina de medio acuoso, observaron que la capacidad de adsorción de tetraciclina de las microesferas CA-BT aumentó con el incremento de temperatura en el rango de 288.15 a 318.15 K, lo que indicó que la alta temperatura fue más favorable para el proceso de adsorción de tetraciclina (Zhang, Lin, He, y Luo, 2019).

Modelos cinéticos y efecto de la temperatura

Los datos experimentales de las cinéticas de adsorción de OTC sobre los adsorbentes simples y modificados a diferentes temperaturas se ajustaron al modelo de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, difusión intrapartícula y Elovich.

En el Cuadro VI se muestran los parámetros cinéticos obtenidos de las cinéticas de adsorción utilizando los materiales simples y modificados y una concentración inicial de OTC de 50 mg/L a tres temperaturas diferentes (25, 35 y 55 °C). Los datos obtenidos para el modelo cinético de pseudo-primer orden muestran que la capacidad de adsorción máxima (q_e) de los CNTs y CNTs/ZnNps no cambio al aumentar la temperatura. Mientras que la q_e del Q y Q/ZnNps aumentó paralelamente al incremento de la temperatura del medio, obteniendo q_e de 14.96, 25.77 y 30.11 mg/g para el Q, y de 24.33, 28.89 y 34.05 mg/g para el Q/ZnNps conforme aumentaba la temperatura del medio.

Los CNTs simples y modificados obtuvieron una constante de velocidad mayor en el ajuste a los cuatro modelos cinéticos. El Q y Q/ZnNps mostraron un buen ajuste al modelo cinético de pseudo-primer orden, obteniendo coeficientes de correlación (R) altos. En el ajuste al modelo cinético de pseudo-segundo orden los CNTs y CNTs/ZnNps obtuvieron coeficientes de correlación altos de 0.999 como se muestra en el Cuadro VI. Las constantes de adsorción (a) y desorción (b) del modelo cinético de Elovich muestran que existe una mayor cantidad de moléculas adheridas a la superficie de los materiales que la cantidad de moléculas desorbidas a temperaturas elevadas. Los coeficientes de correlación (R) obtenidos de cada material fueron altos, por lo que existe un buen ajustaste al modelo de Elovich.

Cuadro VI. Parámetros obtenidos del ajuste a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, difusión intrapartícula y Elovich aplicados al proceso de adsorción de OTC sobre los materiales a una concentración de 50 mg/L a temperaturas de 25, 35 y 55 °C.

<i>T 25 °C (50 mg/L)</i>					
<i>Modelos cinéticos</i>					
	<i>Parámetros</i>	Q	Q/ZnNps	CNTs	CNTs/ZnNps
Pseudo-primer orden	q_e (mg/g)	14.965	24.335	49.083	47.228
	k_L (h ⁻¹)	0.012	0.005	0.105	0.009
	R	0.9119	0.9616	0.9721	0.9612
Pseudo-segundo orden	k (g/mgh)	92.346	233.245	25350.6	3183.49
	R	0.9109	0.9584	0.9989	0.9928
Difusión intrapartícula	k (mg/g/min)	0.976	1.069	9.277	3.669
	R	0.9670	0.9869	0.9729	0.9907
Elovich	a	1.197	0.572	46.298	5.247
	b	0.117	0.052	0.049	0.045
	R	0.9469	0.9376	0.9855	0.9971

<i>T 35 °C (50 mg/L)</i>					
<i>Modelos cinéticos</i>					
	<i>Parámetros</i>	Q	Q/ZnNps	CNTs	CNTs/ZnNps
Pseudo-primer orden	q_e (mg/g)	25.771	28.897	49.198	46.790
	k_L (h ⁻¹)	0.022	0.017	0.439	0.042
	R	0.9970	0.9977	0.9505	0.9818
Pseudo-segundo orden	k (g/mgh)	406.912	1117.37	167022	12825.8
	R	0.6008	0.9929	0.9998	0.9994
Difusión intrapartícula	k (mg/g/min)	1.925	1.577	17.463	5.659
	R	0.9752	0.9321	0.8969	0.9684
Elovich	a	2.244	2.948	14084.5	18.745
	b	0.052	0.062	0.101	0.053
	R	0.9929	0.9875	0.9859	0.9858

Cuadro V. Continuación

<i>T 55 °C (50 mg/L)</i>					
<i>Modelos cinéticos</i>					
	<i>Parámetros</i>	<i>Q</i>	<i>Q/ZnNps</i>	<i>CNTs</i>	<i>CNTs/ZnNps</i>
Pseudo-primer orden	q_e (mg/g)	30.117	34.052	49.588	46.567
	k_L (h ⁻¹)	0.113	0.126	0.338	0.212
	R	0.9807	0.9734	0.9628	0.9918
Pseudo-segundo orden	k (g/mgh)	2316.96	2486.79	181555	36351.8
	R	0.9669	0.9949	0.9997	0.9999
Difusión intrapartícula	k (mg/g/min)	2.514	7.008	16.610	13.035
	R	0.6558	0.940	0.9414	0.9916
	a	24.973	83.91	16267.8	832.275
Elovich	b	0.082	0.102	0.108	0.089
	R	0.9262	0.9073	0.9718	0.9548

Parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción de OTC se determinaron para cada uno de los materiales adsorbentes mediante el método de Van't Hoff para calcular los parámetros termodinámicos: ΔH , ΔS y ΔG (Miraboutalebi *et al.*, 2017). Para realizar los cálculos de los parámetros termodinámicos se graficaron en el eje de las abscisas el inverso de la temperatura en grados Kelvin y en el eje de las ordenadas el logaritmo natural de K_D , calculado a partir de la división de q_e (capacidad máxima de adsorción) sobre C_e (concentración en el equilibrio de OTC en la solución). Posteriormente se obtuvo la ecuación de la recta, en donde la pendiente y el intercepto se utilizaron para calcular la entalpía y entropía, respectivamente (Figura

22).

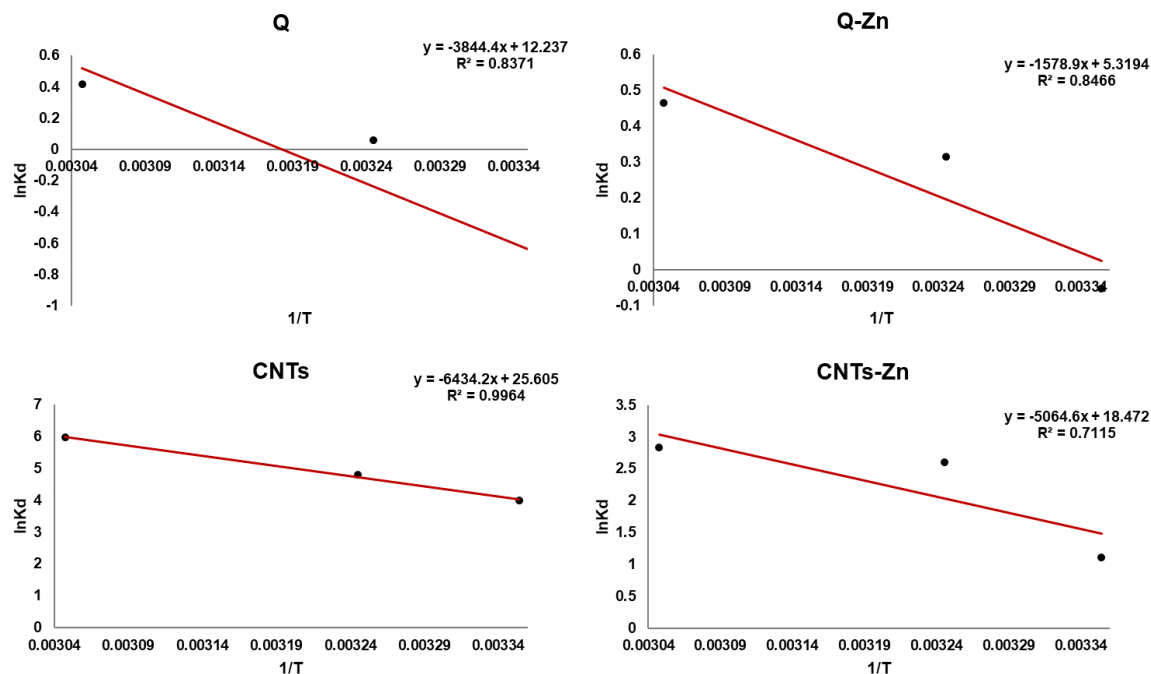


Figura 22. Método de Van't Hoff para determinación de parámetros termodinámicos de los materiales preparados.

Las gráficas de temperatura versus $\ln K_d$ se ilustraron en la Figura 22 y los valores de los parámetros correspondientes se enumeraron en el Cuadro VII. Los valores de ΔG para la adsorción de OTC utilizando los cuatro materiales muestran que la espontaneidad y factibilidad del proceso de adsorción de OTC se ve reconocida por el valor negativo de ΔG . Además, para el Q y Q/ZnNps el valor creciente de ΔG con el aumento de la temperatura confirma la preferencia del proceso de adsorción a una temperatura más alta.

En el Cuadro VII se pueden observar los parámetros termodinámicos obtenidos (entalpía, entropía y la energía libre de Gibbs) para cada temperatura empleada. Se puede observar que los valores de entalpía obtenidos para cada uno de los materiales fueron positivos, indicando que el proceso de adsorción de OTC sobre los materiales pertenecen a reacciones de tipo endotérmicas, en las que en el proceso de adsorción se toma energía en forma de calor del medio para llevarse a cabo, lo cual explica que

en las cinéticas de adsorción y el efecto de la temperatura los materiales Q y Q/ZnNps presentaran mayor capacidad de adsorción al aumentar la temperatura. Los valores de entropía para los materiales fueron positivos, lo que indica un incremento de la aleatoriedad del interfaz sólido/líquido en el proceso de adsorción (Islam *et al.*, 2007).

Cuadro VII. Parámetros termodinámicos obtenidos de la ecuación de Van't Hoff.

Parámetros termodinámicos	Q	Q/ZnNps	CNTs	CNTs/ZnNps
ΔH (J/mol)	31962.34	13126.97	53493.93	2168.70
ΔS (J/mol)	101.73	44.22	212.87	25.15
$\Delta G_{25^{\circ}\text{C}}$ (J/mol)	2108.48	131.87	-9866.45	-7029.30
$\Delta G_{35^{\circ}\text{C}}$ (J/mol)	-158.23	-805.39	-15302.65	-2862.14
$\Delta G_{55^{\circ}\text{C}}$ (J/mol)	-1133.02	-1269.88	-13076.16	-7114.41

La energía libre de Gibbs calculada a las distintas temperaturas presentó valores negativos en todos los casos para los materiales carbonosos (CNTs y CNTs/ZnNps), sugiriendo que la reacción es de carácter espontánea, mientras que para el Q y Q/ZnNps la energía libre de Gibbs presentó un valor positivo a temperatura ambiente, lo cual indica que el carácter de la reacción no es espontánea y al incrementar la energía del medio aumentando la temperatura la reacción paso a ser espontánea y ambos materiales presentaron mayores capacidades de adsorción (Q $q_e 25^{\circ}\text{C} = 14.96$ mg/g, $q_e 35^{\circ}\text{C} = 25.77$ mg/g, y $q_e 55^{\circ}\text{C} = 30.11$ mg/g; Q/ZnNps $q_e 25^{\circ}\text{C} = 24.33$ mg/g, $q_e 35^{\circ}\text{C} = 28.89$ mg/g, y $q_e 55^{\circ}\text{C} = 34.05$ mg/g) de OTC.

Resultados similares fueron descritos por Zhang *et al.* 2019, quienes estudiaron el proceso de adsorción de tetraciclina sobre microesferas de CA-BT, obtuvieron valores de ΔG de -5.651, -5.925, -6.198 y -6.472 kJ·mol⁻¹, conforme aumentó la temperatura, describiendo que la espontaneidad y factibilidad del proceso de adsorción se ve

favorecida a una temperatura más alta. El valor positivo de ΔH demostró que el proceso de adsorción de tetraciclina por microesferas CA-BT era de naturaleza endotérmica, y el valor positivo de ΔS implicaba que a través de la adsorción de tetraciclina por las microesferas CA-BT, el desorden y la aleatoriedad aumentaron en la interfaz del sólido-solución (Zhang *et al.*, 2019).

Isotermas de adsorción en medio destilado

Las isotermas de adsorción se establecen cuando se produce un contacto entre el adsorbato y el adsorbente durante un tiempo suficiente en el que la concentración de la interfase (q_e) se encuentra en equilibrio dinámico con la concentración de adsorbato existente en la solución (C_e) (Keller y Staudt, 2005). En la Figura 23 se muestran las isotermas de adsorción realizadas para cada uno de los materiales adsorbentes utilizados. En principio se muestra la isoterma de adsorción de OTC sobre el Q y Q/ZnNps (Figura 23) en medio destilado, se puede observar que el Q/ZnNps presentó una saturación a 78.5 mg/g. Por otro lado se puede observar que el Q no alcanzó el punto de equilibrio, esto se explica con la constante cinética ($k = 0.1106$) obtenida para el Q la cual indica que adsorbe de manera lenta a comparación de los otros materiales (Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps), además se observa que el gradiente de alta concentración de OTC conduce a que exhiba una mayor capacidad de adsorción, además la gran cantidad de moléculas de OTC en el medio conducen a una mayor difusión moviéndose a través de la estructura interna de los adsorbentes (Abu-Saied, Abdel-Halim, Fouda, y Al-Deyab, 2013).

Posteriormente en la Figura 23 se muestran las isotermas de adsorción de los materiales de CNTs y CNTs/ZnNps en las cuales se puede observar que la capacidad máxima de adsorción de los materiales fue de 644 y 111 mg/g, respectivamente. Los valores de q_e obtenidas de los cuatro materiales (Q, Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps) a partir de las isotermas son valores altos y competitivos con respecto a las capacidades de adsorción de otros materiales para la remoción de OTC. En un

estudio realizado por Martínez-Olivas *et al.*, (2020) removieron OTC utilizando cuatro materiales funcionalizados: mezcla de hidroxiapatita y caolín (HA-K), hidroxiapatita con arcilla natural (HA-NC), hidroxiapatita con zeolita sintética (HA SZ) e hidroxiapatita con aluminosilicatos naturales (HA-NA), los cuales mostraron capacidades de adsorción que van de 29 a 62 mg/g (Martínez-Olivas, Torres-Pérez, Balderas-Hernández, y Reyes-López, 2020). Al ser comparadas con las q_e obtenidas en el presente estudio se obtuvo que los cuatro materiales (Q, Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps) tienen mayores capacidades de remoción de OTC de medio acuoso.

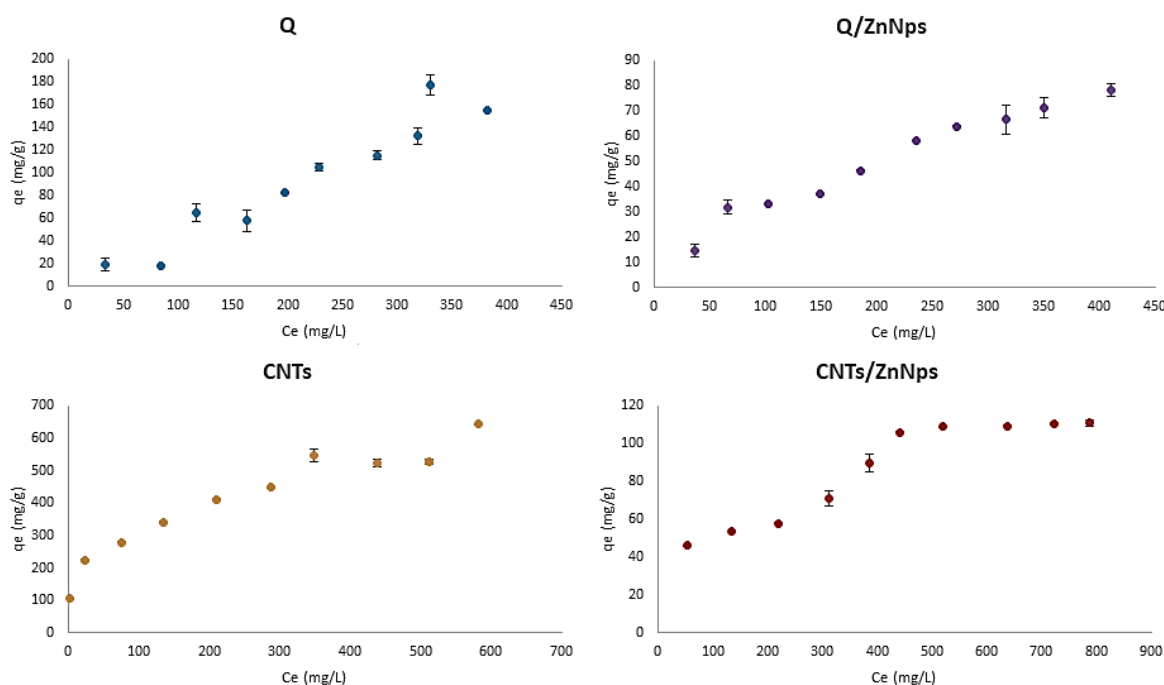


Figura 23. Isotermas de adsorción de OTC sobre los materiales adsorbentes.

Modelos de isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción describe el punto de equilibrio de los adsorbentes cuando la temperatura es constante. El punto de equilibrio de adsorción es la información más importante que se necesita para la comprensión de un proceso de adsorción. Una comprensión e interpretación adecuada de las isotermas de adsorción es fundamental para dilucidar el mecanismo de adsorción y el diseño del sistema de

adsorción. El análisis de regresión lineal es una de las herramientas aplicadas para definir los modelos de adsorción que mejor se ajustan ya que cuantifica la distribución de las moléculas de adsorbato, analiza el sistema de adsorción y verifica la consistencia de los supuestos teóricos del modelo de isoterma de adsorción (A.O, 2012).

Los datos experimentales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción se ajustaron a los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, y Dubinin-Radushkevich, los cuales se pueden observar en los Anexos 45-56. Los modelos de isotermas proporcionan información de cómo se produce la interacción entre adsorbente y adsorbato. El ajuste de los datos experimentales permitió obtener parámetros correspondientes a cada modelo de isoterma, los cuales se observan en el Cuadro VIII. Se puede observar que todos los materiales presentaron un buen ajuste ($R > 0.8392$) al modelo de isoterma de Langmuir, el cual es un modelo empírico que asume que el espesor de la capa adsorbida es una molécula (adsorción de monocapa) en la que el proceso de adsorción ocurre en sitios localizados definidos idénticos y equivalentes. Supone que la adsorción es homogénea en la que cada molécula posee energía de activación de adsorción y entalpías constantes. Todos los sitios deben tener la misma afinidad hacia el adsorbato, así como ninguna transmigración del adsorbato en el plano de la superficie (Kundu y Gupta, 2006). La isoterma de Langmuir es un modelo diseñado para cuantificar y contrastar la capacidad de adsorción de varios adsorbentes como los empleados en el presente estudio. Con la constante de Langmuir (K_t) se puede comparar las capacidades máximas de adsorción que presentan cada uno de los materiales, los valores en orden decreciente fueron de la siguiente manera: CNTs > CNTs/ZnNps > Q > Q/ZnNps, confirmando que los materiales a base de carbono fueron los materiales con mejor capacidad de adsorción de OTC.

Todos los materiales utilizados presentaron un mejor ajuste al modelo de isoterma de Freundlich debido a que los coeficientes de correlación para el modelo fueron los más altos en todos los materiales ($R > 0.9502$). La isoterma de Freundlich es aplicable a

los procesos de adsorción que se producen en superficies heterogéneas, la isoterma proporciona una expresión que define la heterogeneidad de la superficie y la distribución exponencial de los sitios activos y sus energías. En donde primero, los sitios de unión más fuertes estarán ocupados y luego se producirá una disminución exponencial en la energía de adsorción al completar el proceso de adsorción. El valor de n en el modelo de Freundlich representa la intensidad en la adsorción de las moléculas de adsorbato con el adsorbente, también indica la distribución relativa de la energía y la heterogeneidad de los sitios de adsorción. Cuando n es mayor que cero la adsorción es favorable, cuando n es mayor que 1, el proceso de adsorción es desfavorable, y es irreversible cuando $n=1$. La irreversibilidad de la isoterma se puede atribuir al hecho de que la presión o concentración debe disminuir extremadamente a un valor bajo antes de la desorción de las moléculas de adsorbato de la superficie (Ayawei *et al.*, 2017; Chen, 2015; Do, 1998). En el Cuadro VIII se puede observar el parámetro n del modelo de Freundlich de los cuatro materiales evaluados, los valores correspondientes a los materiales de CNTs, CNTs/ZnNps y Q/ZnNps poseen valores de n menores a 1, siendo estos los que presentaron mayor capacidad de adsorción, a diferencia del Q que presentó un valor mayor a 1, en donde la fuerza de la adsorción es menor.

El modelo de isoterma de Temkin tiene en cuenta los efectos de las interacciones adsorbato/adsorbente en el proceso de adsorción, su isoterma supone que el calor de adsorción de todas las moléculas de la superficie disminuye linealmente como resultado del aumento de la cobertura de la superficie. Al graficar q_e frente a $\ln C_e$, se obtienen las constantes del modelo (Vadi *et al.*, 2013; Samarghandi *et al.*, 2009). Todos los materiales tuvieron un buen ajuste al modelo por lo que se asume que parte de la energía del medio disminuye conforme se dan las uniones e interacciones entre el adsorbente y el adsorbente.

El modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) considera que el tamaño del adsorbente es comparable al tamaño del microporo y la relación de equilibrio de adsorción para una combinación de adsorbato-adsorbente que se puede expresar

independientemente de la temperatura utilizando el potencial de adsorción (ϵ). La isoterma de Dubinin-Radushkevich se aplica generalmente para expresar el mecanismo de adsorción con una distribución de energía gaussiana sobre una superficie heterogénea (Lye *et al.*, 2017).

Cuadro VIII. Parámetros obtenidos de los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y D-R aplicados al proceso de adsorción de OTC en los materiales adsorbentes.

Modelo	Parámetro	Material adsorbente			
		Q	Q/ZnNps	CNTs	CNTs/ZnNps
Langmuir	b	0.00608	0.0103	0.0109	0.0105
	Kt (mg/g)	177.6	78.5	644.7	111
	R	0.8392	0.9121	0.9357	0.8605
	n	1.05256	0.6211	0.3414	0.4120
Freundlich	Kf	0.32524	1.8837	67.7861	7.5345
	R	0.95888	0.9880	0.9818	0.9502
	B	0.0124	0.0367	0.01	0.0294
Temkin	Bt	199804.194	67508.77	247757.2	84271.15
	R	0.8950	0.9680	0.9273	0.9267
Dubinin-Radushkevich	qs (mg/g)	177.6	78.5	644.7	111
	KD (mol ² /kJ ²)	9x10 ⁻⁸	9x10 ⁻⁸	1x10 ⁻⁸	3x10 ⁻⁸
	R	0.6670	0.8064	0.8508	0.3525

En general el mejor ajuste de los cuatro materiales evaluados se presentó al modelo de Freundlich obteniéndose los coeficientes de correlación más cercanos a 1, dicho modelo supone que la energía superficial del adsorbente es heterogénea. Es decir, que los sitios de unión más fuertes se ocupan primero y que la fuerza de unión disminuye con el grado creciente de ocupación del sitio. Yousef *et al.*, (2011) utilizaron materiales similares a los Q utilizados en el presente estudio. Se removi6 fenol de

medio acuoso utilizando zeolitas naturales, el proceso de adsorción se ajustó a la isoterma de Freundlich con coeficiente de correlación altos y obtuvieron q_e de 34.5, mg/g. En cuanto a materiales carbonosos, existen estudios como el de Stafiej y Pyrzynska (2007) en los que removieron iones de Cu(II), Pb(II), Co(II), Zn(II), Mn(II) de medio acuoso utilizando como adsorbentes CNTs, en el cual el proceso de adsorción se ajusta a la isoterma de Freundlich, y obtuvo una q_e de 3.49 mg/g (Stafiej y Pyrzynska, 2007). Mientras que en el presente estudio se obtuvieron q_e que van de 78.5 a 177.6 mg/g, mostrando que las capacidades de adsorción de los materiales son superiores a las reportadas en la literatura en materiales de naturaleza similar a los utilizados.

Isotermas de adsorción y efecto de iones competidores

La presencia de iones en el medio donde se da el proceso de adsorción puede afectar el comportamiento y la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes, por lo que se realizaron experimentos para evaluar el efecto de iones en la capacidad de adsorción de OTC en los cuatro materiales (Q, Q/ZnNps, CNTs y CNTs/ZnNps), los cuales se muestran en la Figura 24. Los resultados del presente estudio revelaron que todos los materiales presentaron afinidad por la molécula de OTC. La presencia de iones interfiere significativamente con la adsorción de la OTC, ya que se puede observar que la capacidad máxima de adsorción se ve drásticamente disminuida en comparación con los experimentos realizados en medio destilado.

La presencia de cationes como el sodio, potasio, calcio y magnesio ocupan fácilmente los sitios cargados de los materiales, estableciendo una competencia entre ellos por dichos sitios. Por lo que, en las pruebas de adsorción con presencia de iones interferentes, afectaron la capacidad de adsorción de los materiales, disminuyendo su q_e (Alcantara-Cobos, Solache-Rios, y Gutiérrez-Segura, 2019).

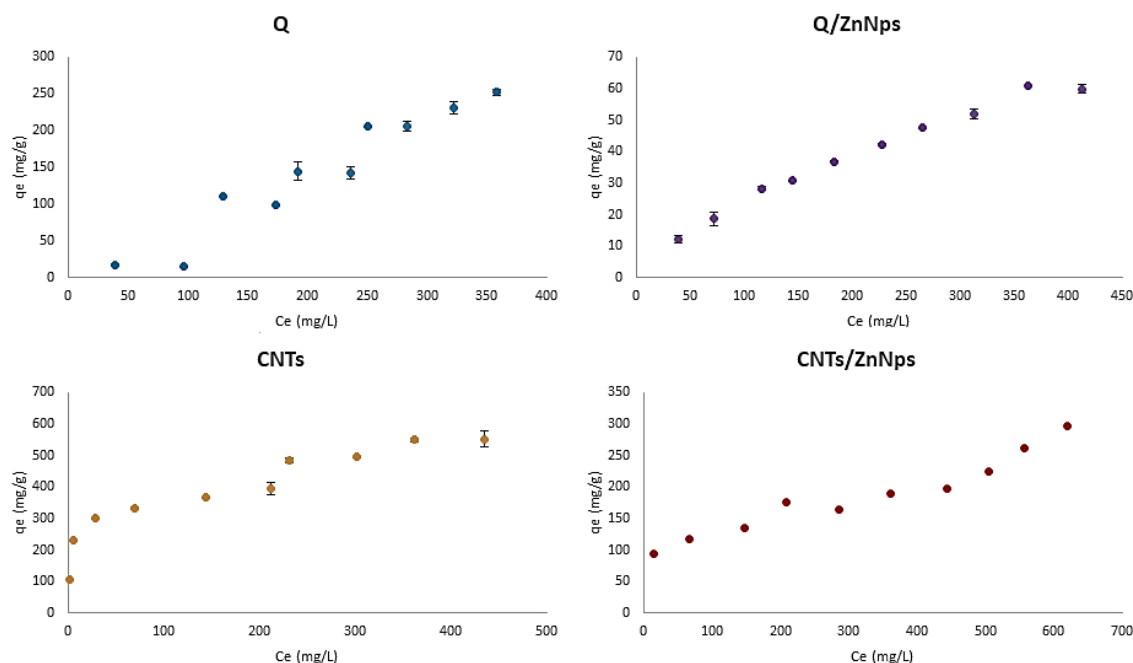


Figura 24. Isotermas de adsorción de OTC con presencia de iones interferentes sobre los materiales adsorbentes.

Modelos de isotermas de adsorción

El ajuste de los datos experimentales permitió obtener parámetros correspondientes a cada modelo de isoterma (Cuadro IX). Se puede observar que todos los materiales presentaron un buen ajuste ($R > 0.80$) al modelo de isoterma de Langmuir. La isoterma de Langmuir es un modelo diseñado para comparar la capacidad de adsorción de varios adsorbentes como los utilizados en el presente trabajo, con la constante de Langmuir (K_t) podemos comparar las capacidades máximas de adsorción que presentan cada uno de los materiales, los valores en orden decreciente fueron de la siguiente manera: CNTs > Q > CNTs/ZnNps > Q/ZnNps. Todos los materiales utilizados presentaron un mejor ajuste al modelo de isoterma de Freundlich debido a que los coeficientes de correlación fueron los

más altos en todos los materiales ($R > 0.9502$). La isoterma de Freundlich proporciona una expresión que define la heterogeneidad de la superficie y la distribución exponencial de los sitios activos y sus energías. En donde primero, los sitios de unión más fuertes estarán ocupados y luego se producirá una disminución exponencial en la energía de adsorción al completar el proceso de adsorción. En el Cuadro IX se puede observar el parámetro n del modelo de Freundlich de los cuatro materiales evaluados, los valores correspondientes a los materiales de CNTs, CNTs/ZnNps y Q/ZnNps poseen valores de n menores a 1, a diferencia del Q que presentó un valor mayor a 1, en donde la fuerza de la adsorción es menor, dicho comportamiento se debe a que mostró una mayor retención de moléculas de OTC. En el modelo de isoterma de Temkin todos los materiales tuvieron un buen ajuste por lo que se asume que parte de la energía del medio disminuye conforme se dan las uniones e interacciones entre el adsorbente y el adsorbente.

Cuadro IX. Parámetros obtenidos de los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y D-R aplicados al proceso de adsorción de OTC en los materiales adsorbentes.

Modelo	Parámetro	Material adsorbente			
		Q	Q/ZnNps	CNTs	CNTs/ZnNps
Langmuir	b	0.0071	0.0100	0.0340	0.0105
	Kt	252.6	61	553.3	111
	R	0.8003	0.9024	0.8543	0.8605
Freundlich	n	1.15998	0.6659	0.2478	0.4120
	Kf	0.28788	1.1414	119.95	7.5345
	R	0.96128	0.9953	0.9682	0.9502
Temkin	B	0.0073	0.0441	0.0124	0.0158
	Bt	339393.42	56180.77	199804.19	156808.35
	R	0.9143	0.9771	0.9535	0.8626
Dubinin-Radushkevich	qs	252.6	61	553.3	111
	KD	1×10^{-7}	8×10^{-6}	1×10^{-7}	2×10^{-8}
	R	0.6946	0.7746	0.9327	0.5264

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IR)

Luego de las pruebas de adsorción utilizando los cuatro materiales (CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps) se realizaron análisis de IR para determinar la presencia de OTC en ellos. Primeramente, en la Figura 25 se muestra el espectro de absorción de IR de la OTC empleada, además, en el Cuadro X se muestran los valores de número de onda (cm^{-1}), así como el grupo funcional que corresponde. Se muestran las principales bandas características de la molécula, las cuales son a 3250 cm^{-1} que pertenece al grupo hidroxilo (O-H), las bandas ubicadas en 1609 cm^{-1} corresponden a los enlaces internos C=C de la estructura de la OTC, a 1446 cm^{-1} pertenece al enlace C-H, a 1360 y 1310 cm^{-1} corresponden a los enlaces N-H y C-O, respectivamente (Uribe Hernández, Gallardo Velázquez, y Almaraz Abarca, 2015).

Cuadro X. Bandas características de OTC.

Muestra	Número de onda (cm^{-1})	Vibración
OTC	3250	(O-H)
	1609	(C=C)
	1446	(C-H)
	1360	(N-H)
	1310	(C-O)

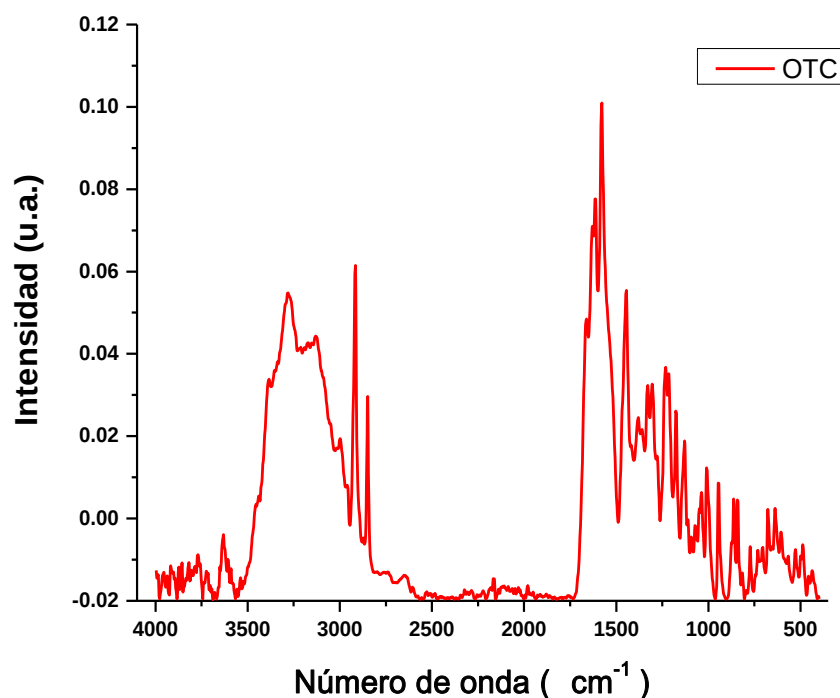


Figura 25. Espectro de absorción IR de OTC

A continuación, se muestran los espectros de absorción IR de los CNTs utilizados antes y después del proceso de adsorción de OTC. Los tipos de interacción entre los grupos funcionales de los materiales y las moléculas de OTC adsorbidas se evaluaron en función de los cambios en la intensidad de la banda, el desplazamiento y la aparición o desaparición de la banda. En la Figura 26 se puede observar el espectro de absorción IR de los CNTs después del proceso de adsorción (CNTs-OTC) en el cual se muestra una disminución en la intensidad en las bandas ubicadas entre 3800 y 3200 cm⁻¹ las cuales pertenecen a los grupos hidroxilo, se intensificaron las bandas ubicadas en 2400 y 1700 cm⁻¹

correspondientes al grupo $C\equiv N$, y $C=O$, respectivamente, debido a una interacción química entre la molécula de OTC y los CNTs.

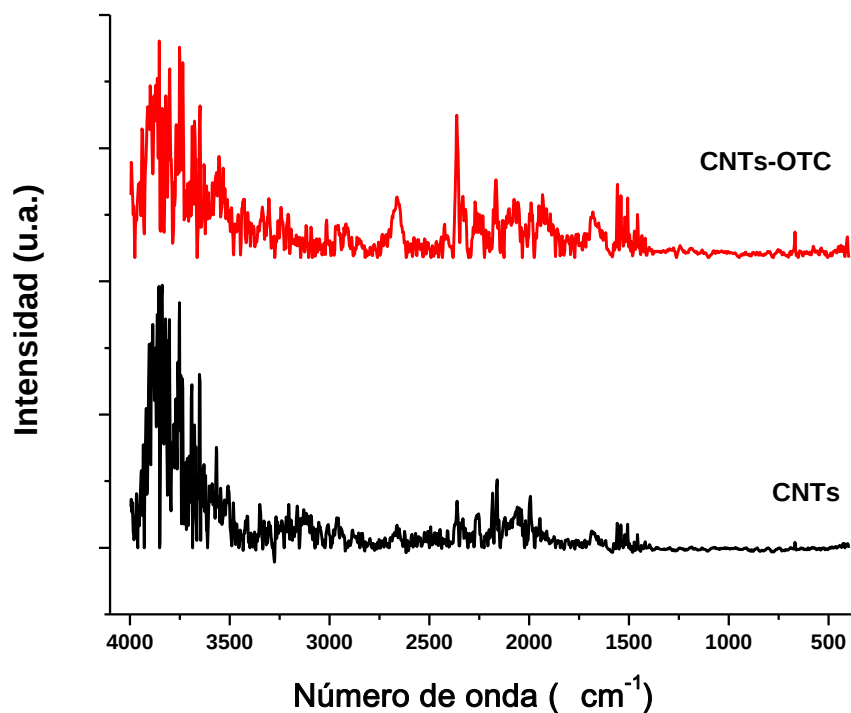


Figura 26. Espectro de absorción IR de los CNTs antes y después del proceso de adsorción de OTC.

En la Figura 27 se muestran los espectros de absorción IR de los CNTs/ZnNps utilizados antes y después del proceso de adsorción de OTC. Se puede observar que las bandas ubicadas entre 3800 y 3700 cm^{-1} correspondientes al grupo hidroxilo disminuyeron su intensidad. Por otro lado, las bandas ubicadas en 3000, 2400-2000, 1800-1700, 1640, 1500 correspondientes a los grupos C-H, $C\equiv N$, C=O, C=N y C=C, respectivamente, desaparecieron después del proceso de adsorción.

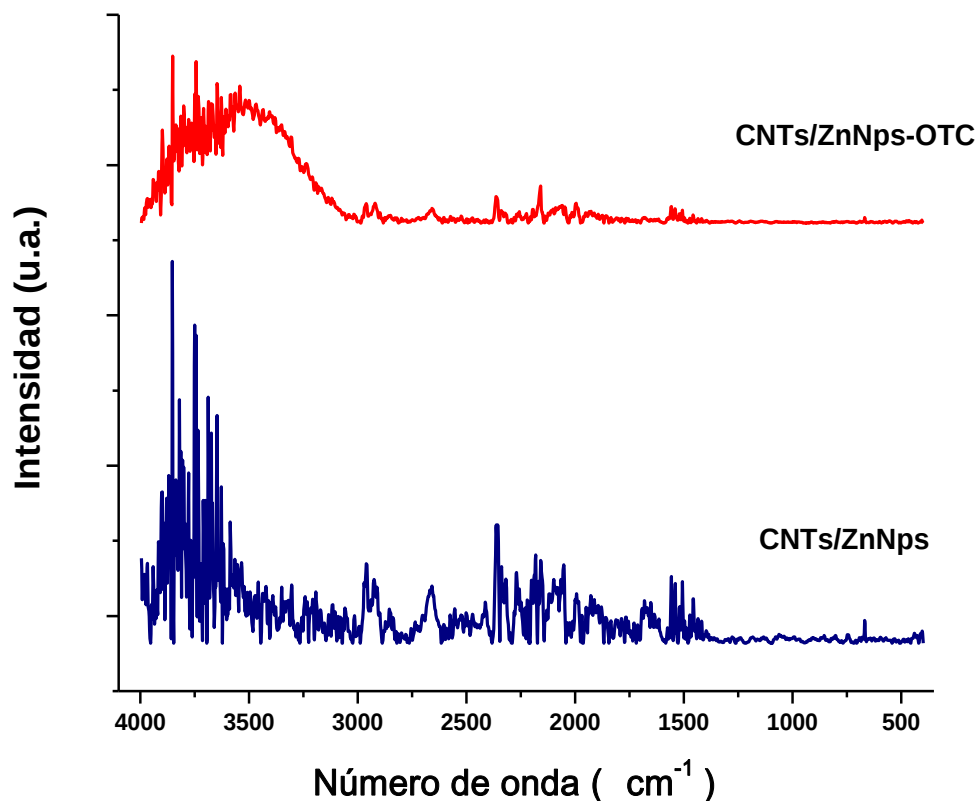


Figura 27. Espectro de absorción IR de los CNTs/ZnNps antes y después del proceso de adsorción de OTC.

En la Figura 28 se muestran los espectros de absorción IR del Q utilizado antes y después del proceso de adsorción de OTC. Se puede observar la desaparición de la banda a 3686 cm^{-1} correspondiente al grupo O-H, además, la banda ubicada en 1115 cm^{-1} correspondiente al grupo Si-O bajo su intensidad notablemente, este comportamiento se presentó en las bandas ubicadas en 1028, 788-690 y en 461 cm^{-1} , correspondientes a los grupos Si-O-Si, Si-O y Si-O-Si, respectivamente, debido a la interacción física por medio de puentes de hidrógeno e interacciones de Van Der Waals entre la molécula OTC y el Q.

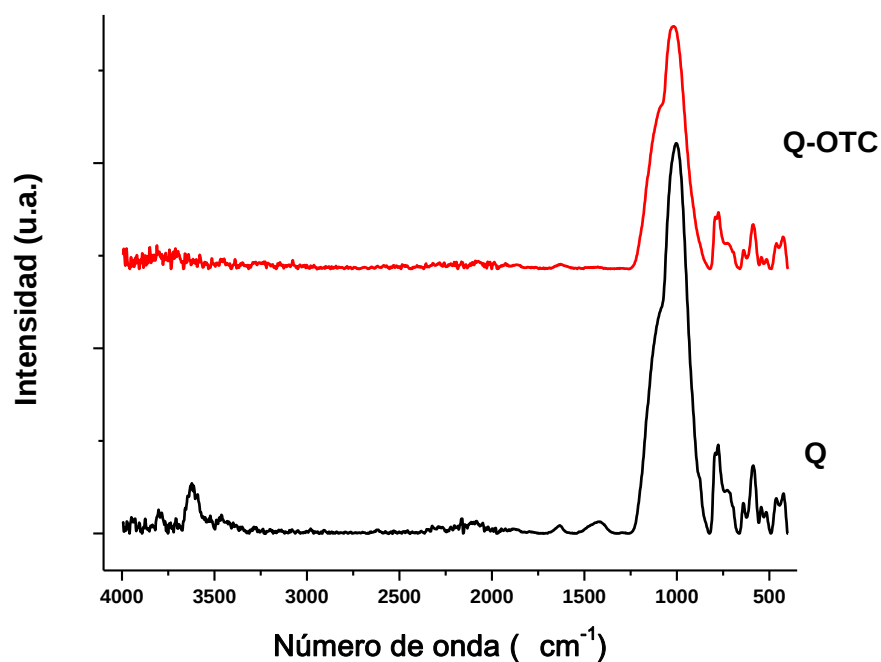


Figura 28. Espectro de absorción IR del Q antes y después del proceso de adsorción de OTC.

En la Figura 29 se muestran los espectros de absorción IR del Q/ZnNps utilizado antes y después del proceso de adsorción de OTC. El Q/ZnNps mostró el mismo comportamiento que el Q, en donde la banda a 3686 cm⁻¹ correspondiente al grupo O-H desapareció, y las bandas ubicadas en 1115, 1028, 788-690 y en 461 cm⁻¹, correspondientes a los grupos Si-O, Si-O-Si, Si-O y Si-O-Si, respectivamente bajan su intensidad notablemente.

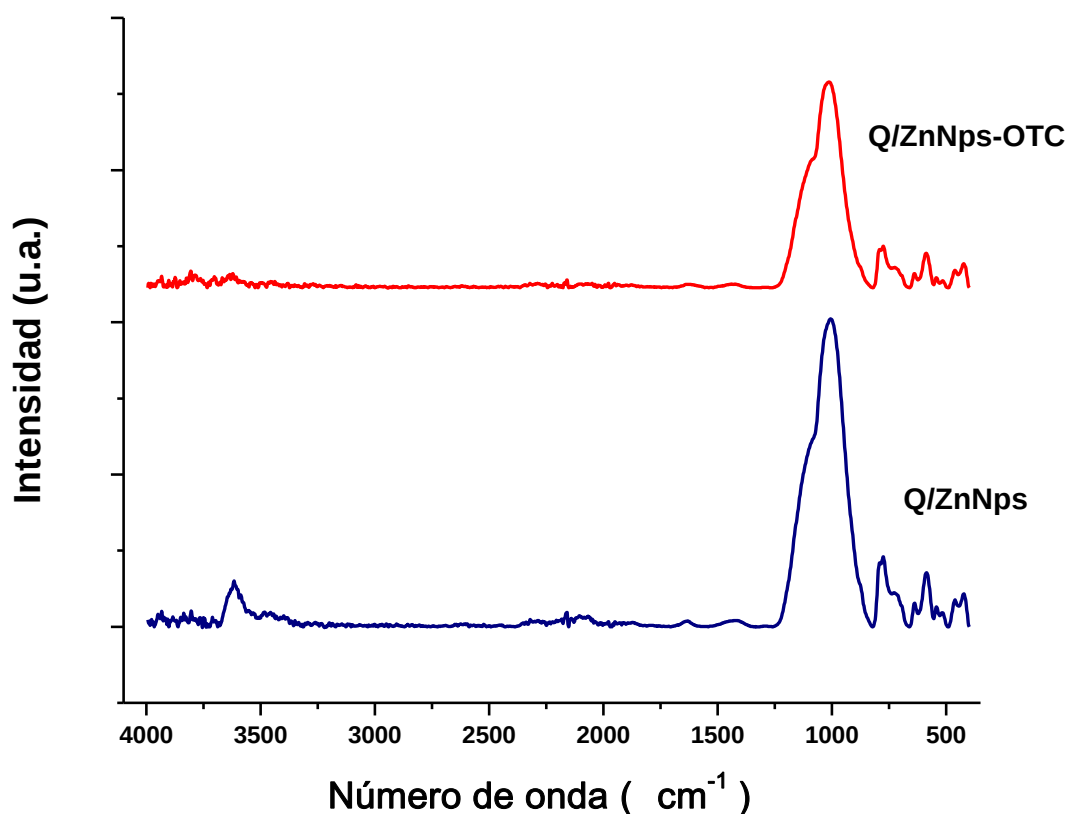


Figura 29. Espectro de absorción IR del Q/ZnNps antes y después del proceso de adsorción de OTC.

Determinación del pH de carga nula (pH_{pzc})

El punto de carga cero o carga nula corresponde a un equilibrio de cargas en la superficie del adsorbente, por lo que la carga neta superficial de un material es igual a cero. Los valores de pH superiores al punto de carga cero generan una superficie cargada negativamente, mientras que un pH inferior al punto cero presentan una superficie cargada positivamente (Amaringo y Hormaza 2016). Es fundamental conocer el parámetro de pH_{pzc} en procesos de adsorción debido a

que la superficie de los materiales adsorbentes se ve influenciada por el pH del medio y se ve reflejado directamente en la capacidad de adsorción.

En la Figura 30 se muestra con una flecha el pH de carga nula de cada uno de los materiales. Los materiales con composición de carbono, tanto simple (CNTs) como modificado (CNTs/ZnNps) tuvieron valores de 6, siendo de un pH ligeramente ácido pero cercano a neutro. Materiales a base de carbono como el carbón activado posee un pH_{pzc} de 7 (Faur-Brasquet, Kadirvelu, y Le Cloirec, 2002), muy cercano al obtenido en el presente estudio.

En la Figura 30 se muestra los pH_{pzc} de los materiales Q y Q/ZnNps, teniendo valores de 3 y 10 respectivamente. De ahí que la determinación de este parámetro sea de gran ayuda para establecer el valor de pH que permita lograr una eliminación eficiente de una molécula en particular. Por tanto, se espera que la molécula de OTC en su forma aniónica se retenga a un pH inferior a 3 y 10 por el Q y Q/ZnNps, respectivamente, y que la eliminación de la molécula de OTC en su forma catiónica se favorezca a pH superiores a 3 y 10 por el Q y Q/ZnNps, respectivamente.

Por encima o por debajo de los valores de pH_{pzc} determinados, los materiales son capaces de formar interacciones con las moléculas de OTC. Las cinéticas de adsorción variando el pH del medio en el caso del Q muestran que el proceso de adsorción se presentó mejor a valores arriba de 5.5, los cuales estaban por encima del pH_{pzc} . Mientras que para el Q/ZnNps se presenta una mejor adsorción a valores por debajo de 5.5, valores inferiores al pH_{pzc} determinado.

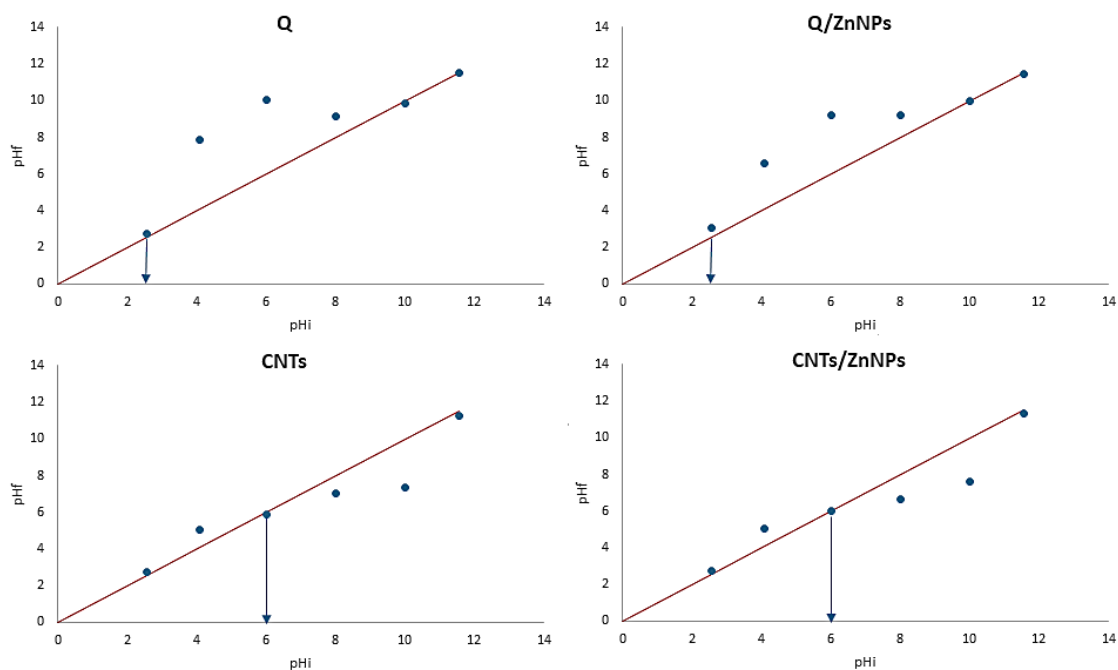


Figura 30. Determinación del pH_{pzc} de los materiales adsorbentes (Q, Q/ZnNPs, CNTs y CNTs/ZnNPs).

Cuadro XI. pH_{pzc} de los materiales utilizados

Adsorbente	pH_{pzc}
Q	3
Q/ZnNPs	10
CNTs	6
CNTs/ZnNPs	6

Microscopia electrónica de barrido de alto vacío y microanálisis elemental por espectroscopia de dispersión de energía (SEM/EDS)

La morfología de la superficie de los materiales se estudió tomando imágenes SEM. En las Figuras 31 y 32 se muestran seis micrográficas correspondientes a los materiales utilizados en el presente estudio antes y después del proceso de adsorción; CNTs (a) CNTs/ZnNps (b), CNTs/ZnNps-OTC (c) Q (d), Q/ZnNps (e), Q/ZnNps-OTC (f). Para los materiales formados por nanotubos de carbono (Figura 31 a, b, y c) se puede observar la estructura en forma de filamentos sin agrupar, la cual es propia de nanotubos de carbono de pared múltiple (Nochaiya y Chaipanich, 2011). En la Figura 31b se puede diferenciar la composición de la muestra, la cual contiene la presencia del metal (Zn). En la Figura 31c al igual que en la Figura 31b se observa la presencia de las ZnNps en el soporte de CNTs en una mayor distribución, además con el análisis EDS se determinó la presencia de OTC en la muestra.

Por otro lado, en la Figura 32 se puede observar que los materiales de cuarzo presentan una estructura uniforme debido a la cristalinidad de los materiales (Figura 32 d, e y f), las partículas de cuarzo se observan con formas asimétricas con terminaciones puntiagudas. Aunque la morfología del Q no difiere de la perteneciente al Q/ZnNps, existe un ligero cambio en la composición elemental mostrada en el Cuadro XII.

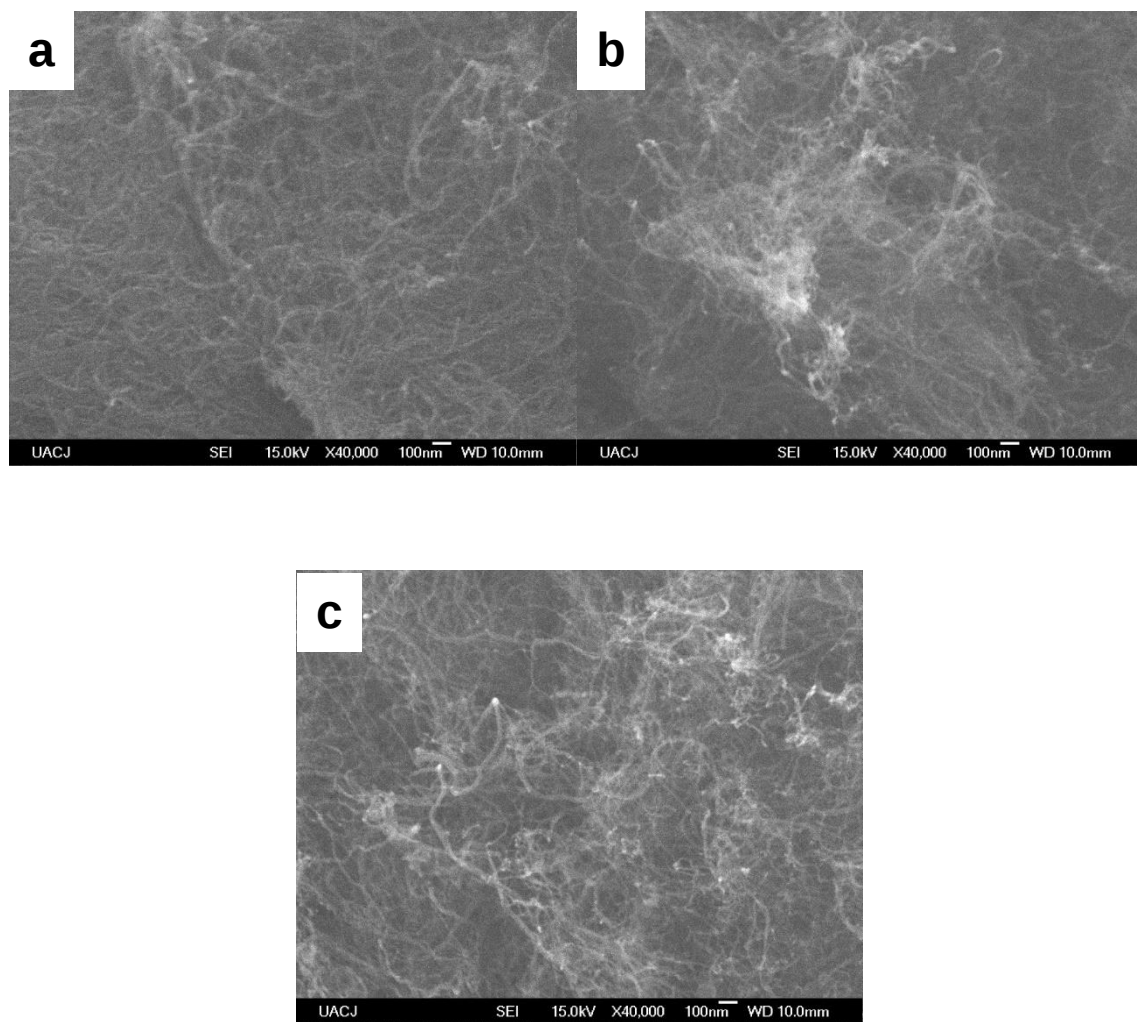


Figura 31. Micrografías por SEM de CNTs (a), CNTs/ZnNps (b), CNTs/ZnNps-OTC (c).

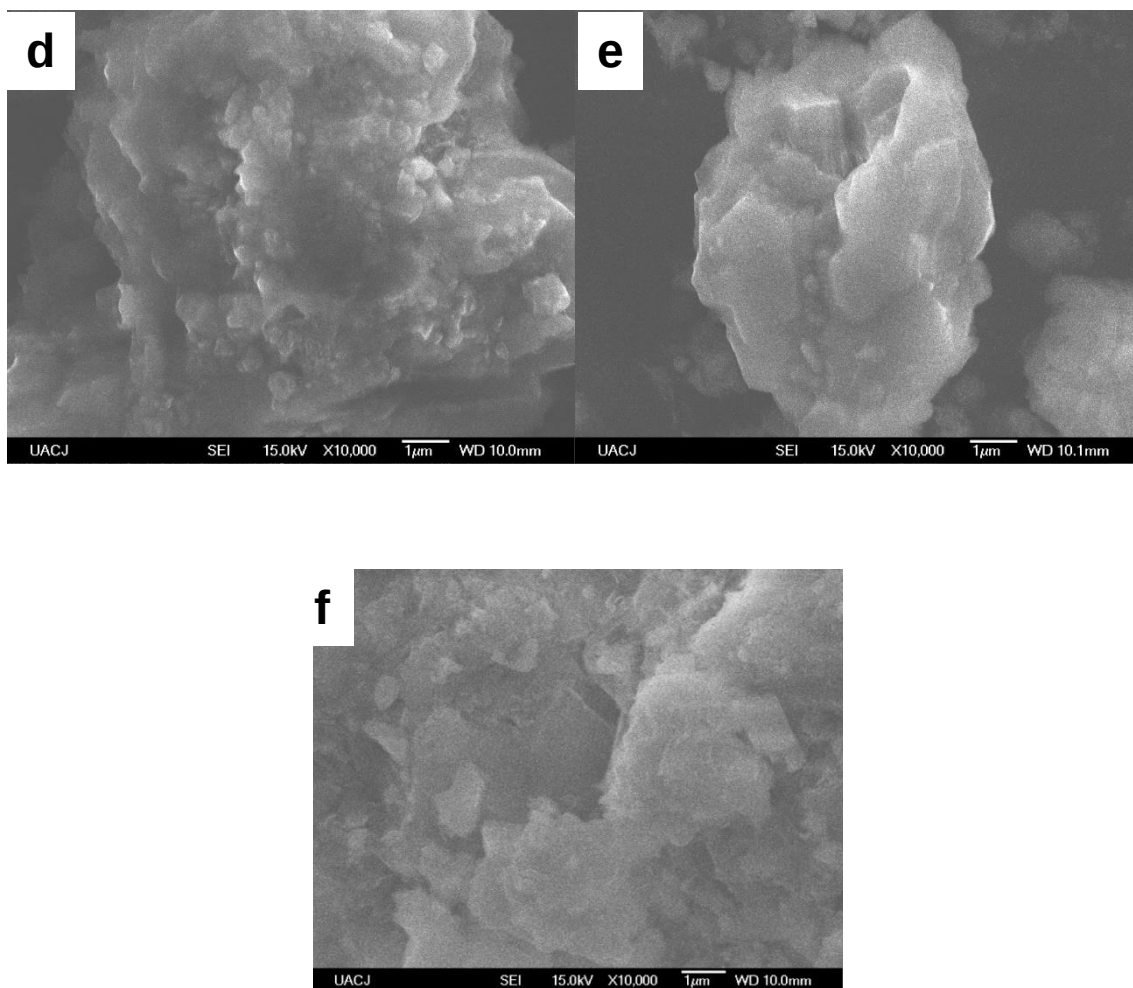


Figura 32. Micrografías por SEM de Q (d), Q/ZnNps (e), Q/ZnNps-OTC (f).

Posteriormente, se muestra el Cuadro XII que contiene la composición elemental de los materiales simples y modificados utilizados antes y después del proceso de adsorción de OTC. En el Cuadro XII se muestra que los materiales CNTs, CNTs/ZnNps y CNTs/ZnNps-OTC presentan en mayor porcentaje los elementos de carbono y oxígeno debido a la naturaleza de la matriz en la que se encuentran (CNTs). Se muestra que el material modificado (CNTs/ZnNps) presenta la

presencia del metal (Zn) en un porcentaje de peso bajo, debido a la concentración de nanopartículas baja utilizada.

Los materiales Q, Q/ZnNps y Q/ZnNps-OTC presentan alto contenido en oxígeno y silicio, presumiblemente debido a la naturaleza de los materiales ya que al ser silicatos presentan dichos elementos en mayor cantidad en su estructura. El cuarzo al ser un material natural y ser la matriz de los materiales modificados presentan contenido de algunos otros elementos como lo son el sodio, potasio, calcio y hierro, aunque en porcentajes de peso menores.

En el Cuadro XII también se puede apreciar el contenido elemental de los materiales adsorbentes saturados con OTC (CNTs/ZnNps-OTC y Q/ZnNps-OTC), en donde se puede observar un aumento en el contenido de oxígeno y en la presencia de nitrógeno por parte del Q/ZnNps, a comparación de los materiales antes del proceso de adsorción. El aumento en el contenido de dichos elementos se atribuye a que la OTC es una molécula orgánica de gran tamaño con grandes cantidades de oxígeno, y con presencia de grupos amino en su estructura, siendo está la evidencia de la retención de la OTC sobre los materiales.

Cuadro XII. Composición elemental de los materiales adsorbentes antes y después del proceso de adsorción de OTC.

% peso						
Elemento	CNTs	CNTs/ZnNps	CNTs/ZnNps- OTC	Q	Q/ZnNps	Q/ZnNps- OTC
C	94.60	80.40	79.93	-	-	-
O	5.39	16.79	17.98	51.94	59.85	62.61
Ca	-	1.08	0.79	-	-	0.33
Zn	-	1.72	1.29	-	2.82	0.12
Na	-	-	-	2.60	0.80	1.94
Al	-	-	-	6.26	2.33	5.34
Si	-	-	-	34.41	32.91	25.78
K	-	-	-	4.56	1.27	-
Fe	-	-	-	0.23	-	-
N	-	-	-	-	-	3.85

Comparación con varios adsorbentes

Para resumir y comprender mejor el rendimiento de adsorción de los materiales utilizados en el presente estudio (CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps) para la remoción de OTC, en el Cuadro XIII se muestra la comparación de la capacidad de adsorción (q_e) de OTC en los materiales con otros adsorbentes. Evidentemente, CNTs, CNTs/ZnNps, Q, Q/ZnNps mostraron la mejor capacidad de adsorción de OTC que adsorbentes mencionados en la literatura, lo que sugiere que los materiales utilizados deberían ser excelentes candidatos para la remediación de aguas residuales contaminadas con OTC. Y en esta propuesta el que ofrece mejor rendimiento son los CNTs.

Cuadro XIII. Comparación de las capacidades máximas de adsorción (q_e) de OTC con varios tipos de adsorbentes encontrados en la literatura.

Adsorbente	q_e (mg/g)	Referencia
Nanopartículas magnéticas de óxido de grafeno	45.0	(Lin, Xu, y Li, 2013)
Lodo activado	90.9	(Song <i>et al.</i> , 2014)
Biocarbón derivado de paja de maíz	1.67	(Jia <i>et al.</i> , 2013)
Alúmina modificada con surfactante (SMA)	143.0	(Pham <i>et al.</i> , 2019)
Hidróxido doble capa de Zn/Fe	90.73	(Zaher, Taha, y Mahmoud, 2020)
Hidróxido de:		
CuAl	123.50	(Eniola <i>et al.</i> , 2020)
MnAl	26.70	
CuMnAl	172.40	
Zeolita natural	0.08	(Lye <i>et al.</i> , 2017)
Sepiolita (SEP)	21.82	(Wu, Wang, Wu, Gao, y Li, 2020)
CTAB-SDBS-SEP	41.28	
CLB	22.39	(Liang <i>et al.</i> , 2019)
MBC	55.77	
MMBC	58.85	
Nano-hidroxiapatita	78.27	(Yuan <i>et al.</i> , 2019)
Espuma de poliestireno (PS)	1.52	(Zhang <i>et al.</i> , 2018)
Espuma de PS blanqueada	27.50	
Microalga viva	29.18	(Santaeufemia, Torres, Mera, y Abalde, 2016)
Microalga muerta	4.54	
Fibra de carbón activado	312.50	(Huang, Shi, Zhang, Niu, y Gao, 2013)
Illita	8.85	(Bansal, 2013)
CNTs	644	(presente estudio)
CNTs/ZnNps	111	(presente estudio)
Q	177	(presente estudio)
Q/ZnNps	78	(presente estudio)

CONCLUSIONES

La ZnNps se sintetizaron mediante el método de reducción química, luego se apoyaron en CNTs y Q para la elaboración de los materiales adsorbentes: CNTs/ZnNps y Q/ZnNps.

Los materiales se utilizaron para la eliminación de OTC de soluciones acuosas y se demostró que poseen capacidades de remoción de OTC en solución acuosa bajo los parámetros empleados en el presente estudio, calculando una q_e del 644 para CNTs, 111 para CNTs/ZnNps, 177 para Q y 78 mg/g para Q/ZnNps.

El proceso de eliminación de OTC de medio acuoso se dio a través de la técnica de adsorción y se determinaron las condiciones óptimas de trabajo para cada uno de los materiales adsorbentes:

El Q logra una mayor remoción de OTC a concentraciones mayores de 50 mg/L, pH = 10, y el incremento de temperatura favorece la capacidad de adsorción (q_e 30 mg/L) por el incremento en la velocidad de las moléculas de OTC.

El Q/ZnNps logra una mayor remoción de OTC a concentraciones de 50 mg/L, el pH del medio no afecta la adsorción de OTC, y el aumento de temperatura favorece la capacidad de adsorción (q_e 34 mg/L).

Los CNTs logran una mayor remoción de OTC a concentraciones mayores de 100 mg/L, el pH del medio y la temperatura no influyen sobre el proceso de adsorción.

Los CNTs/ZnNps logran una mayor remoción de OTC a concentraciones de 50 mg/L, el pH del medio no afecta la adsorción de OTC, y el aumento de temperatura

favorece ligeramente la capacidad de adsorción por el movimiento de las moléculas de OTC.

El material que mostró mejor capacidad de adsorción para las moléculas de OTC fueron los CNTs, ya que en las pruebas de adsorción variando los parámetros estudiados fue el que más adsorbió en su superficie por su gran área superficial y sin la obstrucción de sus extremos.

Los análisis de XRD denotan estructuras cristalinas de cuarzo y anortoclasa. Mientras que los CNTs no poseen cristalinidad. A menor cristalinidad de los materiales adsorbentes mayor capacidad de adsorción de OTC.

El análisis FT-IR y de las cinéticas de adsorción mediante el uso de Q y Q/ZnNps sugieren que tiene lugar la adsorción física, y para CNTs y CNTs/ZnNps el mecanismo de adsorción es la quimisorción.

Los resultados obtenidos en la presente investigación son de gran importancia ya que son materiales alternativos y efectivos para el tratamiento avanzado del agua contaminada con OTC.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdili, T., Fazlzadeh, M., Alighadri, M., & Rahmani, K. (2017). Efficiency of Sonofenton Degradation in Removal of Sulfacetamide from Aqueous Solutions Using Nanoscale Zerovalent Iron Particles. *J Mazandara Univ Med Sci*, 27(154), 130–146.
- Abu-Saied, M. A., Abdel-Halim, E. S., Fouda, M. M. G., & Al-Deyab, S. S. (2013). Preparation and characterization of iminated polyacrylonitrile for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(4), 5121–5135.
- Aharoni, C. y Ungarish, M. (1977). Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical models. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 73, 456-464.
- Aichour, A., Zaghouane-Boudiaf, H., Mohamed Zuki, F. B., Kheireddine Aroua, M., e Ibbora, C. V. (2019). Low-cost, biodegradable and highly effective adsorbents for batch and column fixed bed adsorption processes of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103409.
- Alcantara-Cobos, A., Solache-Rios, M., & Gutiérrez-Segura, E. (2019). Nobel Materials (ZnO Nanoparticles and ZnO Nanoparticles Supported on a Zeolite) for the Removal of Tartrazine from Aqueous Solutions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230(8). <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4252-4>
- Amodu, O., Ojumu, T.V., Ntwampe, S.K., y Ayanda, O. (2015). Rapid adsorption of crystal violet onto magnetic zeolite synthesized from fly ash and magnetite nanoparticles. *J Encapsul Adsorpt Sci*. 5. 191-203.
- Amraei, B., Rezaei Kalantary, R., Jonidi Jafari, A., & Gholami, M. (2017). Efficiency of CuFe₂O₄ Bimetallic in Removing Amoxicillin from Aqueous Solutions. *J-Mazand-Univ-Med-Sci*, 27(147), 259–275. Retrieved from <http://jmums.mazums.ac.ir/article-1-9868-en.html>
- A.O, D. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38–45. <https://doi.org/10.9790/5736-0313845>

- Aqel, A., El-Nour, KMMA., Ammar, RAA., y Al-Warthan, A. (2012) Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arab J Chem* 5:1–23.
- Archer, E., Petrie, B., Kasprzyk-Hordern, B., y Wolfaardt, G. (2017). The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters, *Chemosphere*, 174, 437-446.
- Artioli, Y. (2008). The Chemistry of Adsorption. *Ecological Processes*, 60–65.
- Ayanwale, A. P., Ruíz-Baltazar, A. de J., Espinoza-Cristóbal, L., & Reyes-López, S. Y. (2020). Bactericidal Activity Study of ZrO₂-Ag₂O Nanoparticles. *Dose-Response*, 18(3), 1–13. <https://doi.org/10.1177/1559325820941374>
- Baile, P., Vidal, L., y Canals, A. (2019). A modified zeolite/iron oxide composite as a sorbent for magnetic dispersive solid-phase extraction for the preconcentration of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in water and urine samples. *Journal of Chromatography A*, 1603, 33–43.
- Bansal, O. P. (2013). *Chlortetracycline in Illite and Kaolinite Suspensions*. 2013.
- Bartoskova, M., Dobsikova, R., Stancova, V., Zivna, D., Blahova, J., Marsalek, P., Zelnickova, L., Bartos, M., Di Tocco, F.C., y Faggio, C. (2013). Evaluation of ibuprofen toxicity for zebrafish (*Danio rerio*) targeting on selected biomarkers of oxidative stress. *Neuroendocrinol. Lett.* 34, 102–108.
- Belaib, F., Azzedine, M., Boubeker, B., & Abdeslam-Hassen, M. (2014). Experimental study of oxytetracycline retention by adsorption onto polyaniline coated peanut shells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(3), 1511–1515. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.015>
- Bhattacharyya, B. (2015). Design and Developments of Microtools. *Electrochemical Micromachining for Nanofabrication, MEMS and Nanotechnology*, 101–122. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-32737-4.00006-2>
- Burton, A. (2018). Recent trends in the synthesis of high-silica zeolites. *Catalysis Reviews*, 60(1), 132–175. <https://doi.org/10.1080/01614940.2017.1389112>
- Cabildo, M., Claramunt, R., Cornago, M., Escolástico, C., Santos, S., Farrán, M., García, M., López, C., Pérez, J., Pérez, M., Santa María, M., y Sanz, D.

- (2008). *Reciclado Y Tratamiento de Residuos*. Ed. EUNED. Madrid. 393-395.
- Cabrera, C., Gabaldón, C., & Marzal, P. (2005). Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(4), 477–481. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jctb.1189>
- Centers for Disease Control and Prevention. CDC Data base. Antibiotic / Antimicrobial Resistance (AR / AMR), <https://www.cdc.gov/drugresistance/about.html> (accessed on April. 15, 2020)
- Ceyhan, A.A., Ahin, O.S., y Saka, C. (2013). Surface and porous characterization of activated carbon prepared from pyrolysis of biomass by two-stage procedure at low activation temperature and it's the adsorption of iodine, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 104, 378–383.
- Chen, Y., Zhai, S.R., Liu, N., Song, Y., An, Q.D., y Song, X.W. (2013). Dye removal of activated carbons prepared from NaOH-pretreated rice husks by low-temperature solution-processed carbonization and H3PO4 activation. *Bioresource Technology*. 144. 401-409.
- Cheng, D., Hao Ngo, H., Guo, W., Wang Chang, S., Duc Nguyen, D., Liu, Y. y Liu, Y. (2020). Contribution of antibiotics to the fate of antibiotic resistance genes in anaerobic treatment processes of swine wastewater: A review. *Bioresource Technology*, 299 (November 2019), 122654. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122654>
- Christoffels, E., Brunsch, A., Wunderlich-Pfeiffer, J., y Mertens, F.M. (2016). Monitoring micropollutants in the Swist river basin. *Water Sci. Technol.*, 74, 2280-2296
- Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., & Satokawa, S. (2009). Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 204–211. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.024>
- Corcoran, J., Winter, M.J., y Tyler, C.R. (2010). Pharmaceuticals in the aquatic environment: a critical review of the evidence for health effects in fish. *Crit. Rev. Toxicol.* 40, 287–304

- Cortes, H.F., Martínez Yepes, P.N., y Valencia, H.A. (2006). Fundamentos de Cristalografía. Colombia: Elizcom, 109 p.p.
- Couto, C., Lange, L., y Amaral, M. (2019). Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants—A review, *Journal of Water Process Engineering*, 32, 2214-7144.
- Cristóvão, R., Botelho, C., Martins, J., Loureiro, J., y Boaventura, R. (2014). Primary treatment optimization of a fish canning wastewater from a Portuguese plant. In *Water Resources and Industry*, Volume 6, 51-63.
- Dai, J., Qin, L., Zhang, R., Xie, A., Chang, Z., Tian, S., ... Yan, Y. (2018). Sustainable bovine bone-derived hierarchically porous carbons with excellent adsorption of antibiotics: Equilibrium, kinetic and thermodynamic investigation. *Powder Technology*, 331, 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.03.005>
- Dao, H., Tran, T., Nguyen, V., Pham, M., Vu, C., & Duc, P. (2018). Removal of antibiotic from aqueous solution using synthesized TiO₂ nanoparticles: characteristics and mechanisms. *Environmental Earth Sciences*, 77. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7550-z>
- Earl, J. S., Wood, D. J., y Milne, S. J. (2006). Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite. In *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 26(1), 268-275
- Ebele, A.J., Abou-Elwafa, M., y Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerg. Contam.*, 3. 116.
- Eniola, J. O., Kumar, R., Al-Rashdi, A. A., & Barakat, M. A. (2020). Hydrothermal synthesis of structurally variable binary CuAl, MnAl and ternary CuMnAl hydroxides for oxytetracycline antibiotic adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(2), 103535. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103535>
- Erentürk, S., & Malkoç, E. (2007). Removal of lead (II) by adsorption onto Viscum album L.: Effect of temperature and equilibrium isotherm analyses. *Applied surface science*, 253(10), 4727-4733.

- Ersan, M., Guler, U. A., Acikel, U., y Sarioglu, M. (2015). Synthesis of hydroxyapatite/clay and hydroxyapatite/pumice composites for tetracycline removal from aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection*, 96, 22-32.
- Fatta-Kassinos, D., Meric, S., y Nikolaou, A. (2011). Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research, *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 251–275.
- Faur-Brasquet, C., Kadirvelu, K., & Le Cloirec, P. (2002). Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: Adsorption competition with organic matter. *Carbon*, 40(13), 2387–2392. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00117-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00117-3)
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., ... Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, 3(1), 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>
- Giler Molina, J. M. (2018). *Aplicación de procesos oxidativos avanzados para la degradación de oxitetraciclina en soluciones acuosas*. 91.
- Gupta, VK., Agarwal, S., y Sadegh, H. (2017) Facile route synthesis of novel graphene oxide- β -cyclodextrin nanocomposite and its application as adsorbent for removal of toxic bisphenol A from the aqueous phase. *J Mol Liq* 237:466–472.
- Hassan, S. S. M., Abdel-Shafy, H. I., & Mansour, M. S. M. (2019). Removal of pharmaceutical compounds from urine via chemical coagulation by green synthesized ZnO-nanoparticles followed by microfiltration for safe reuse. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 4074–4083. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.04.009>
- Hernández, H., y Espejo, E. (2002). *Mecánica de fractura y análisis de falla*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Islas-Flores, H., Gómez-Oliván, L.M., Galar-Martínez, M., García-Medina, S., Neri-Cruz, N., y Dublán-García, O. (2014). Effect of ibuprofen exposure on blood, gill, liver, and brain on common carp (*Cyprinus carpio*) using oxidative stress biomarkers. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 5157–5166.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes.

- Hu, Q., & Zhang, Z. (2019). Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 646–648. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005>
- Huang, L., Shi, C., Zhang, B., Niu, S., & Gao, B. (2013). Characterization of Activated Carbon Fiber by Microwave Heating and the Adsorption of Tetracycline Antibiotics. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 48(9), 1356–1363. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.732978>
- Jia, M., Wang, F., Bian, Y., Jin, X., Song, Y., Kengara, F. O., ... Jiang, X. (2013). Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. *Bioresource Technology*, 136, 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.098>
- Jiang, N., Shang, R., Heijman, S. G. J., & Rietveld, L. C. (2018). High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review. *Water Research*, 144, 145–161. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.017>
- Jones, A. D., Bruland, G. L., Agrawal, S. G., y Vasudevan, D. (2005). Factors influencing the sorption of oxytetracycline to soils. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 24(4), 761–770.
- Kaupužs, J., Medvids, A., Onufrijevs, P., & Mimura, H. (2019). Origin of n-type conductivity in ZnO crystal and formation of Zn and ZnO nanoparticles by laser radiation. *Optics and Laser Technology*, 111(September 2018), 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.09.037>
- Kaur, A., Gupta, G., Ibhadon, A. O., Salunke, D. B., Sinha, A. S. K., & Kansal, S. K. (2018). A Facile synthesis of silver modified ZnO nanoplates for efficient removal of ofloxacin drug in aqueous phase under solar irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(3), 3621–3630. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.032>
- Khadhri, N., El Khames Saad, M., Ben Mosbah, M., y Moussaoui, Y. (2019). Batch and continuous column adsorption of indigo carmine onto activated carbon derived from date palm petiole. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102775.
- Khataee, A., Kiranşan, M., Karaca, S., & Sheydaei, M. (2017). Photocatalytic

- ozonation of metronidazole by synthesized zinc oxide nanoparticles immobilized on montmorillonite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.02.014>
- Khodadoost, S., Hadi, A., Karimi-Sabet, J., Mehdipourghazi, M., & Golzary, A. (2017). Optimization of hydrothermal synthesis of Bismuth titanate nanoparticles and application for photocatalytic degradation of Tetracycline. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 5369–5380. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.006>
- Khoualdia, B., Loungou, M., & Elaloui, E. (2017). Adsorption of organic matter from industrial phosphoric acid (H₃PO₄) onto activated bentonite. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1073–S1080. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.01.014>
- Khoualdia, B., Loungou, M., & Elaloui, E. (2017). Adsorption of organic matter from industrial phosphoric acid (H₃PO₄) onto activated bentonite. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1073–S1080. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.01.014>
- Kobayashi, M., Kurosu, S., Yamaguchi, R., & Kawase, Y. (2017). Removal of antibiotic sulfamethoxazole by zero-valent iron under oxic and anoxic conditions: Removal mechanisms in acidic, neutral and alkaline solutions. *Journal of Environmental Management*, 200, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.065>
- Kolodziejczak-Radzimska, A., & Jesionowski, T. (2014). Zinc oxide-from synthesis to application: A review. *Materials*, 7(4), 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
- Król, M., Mozgawa, W., Jasterzbski, W., y Barczyk, K. (2012). Application of IR spectra in the studies of zeolites from D4R and D6R structural groups. *Microporous Mesoporous Mater.*, 156, 181-188.
- Li, S. Tian, S. Du, C. He, C. Cen, C. y Xiong, Y. (2010). Vaseline-loaded expanded graphite as a new adsorbent for toluene. *Chem. Eng. J.*, 162, 546-551.
- Liang, G., Wang, Z., Yang, X., Qin, T., Xie, X., Zhao, J., & Li, S. (2019). Efficient removal of oxytetracycline from aqueous solution using magnetic montmorillonite-biochar composite prepared by one step pyrolysis. *Science of the Total Environment*, 695, 133800.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133800>

- Lin, C.-C., y Lee, C.-Y. (2019). Adsorption of ciprofloxacin in water using Fe₃O₄ nanoparticles formed at low temperature and high reactant concentrations in a rotating packed bed with co-precipitation. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122049.
- Lin, D., y Xing, B. (2008). Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups. *Environ Sci Technol* 42:7254–7259.
- Lin, Y., Xu, S., & Li, J. (2013). Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles. *Chemical Engineering Journal*, 225, 679–685. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.104>
- Liu, F., Sun, Y., Gu, J., Gao, Q., Sun, D., Zhang, X., y Qian, J. (2020). Highly efficient photodegradation of various organic pollutants in water: Rational structural design of photocatalyst via thiol-ene click reaction. *Chemical Engineering Journal*, 381, 122631.
- Lu, F., Astruc, D. (2018) Nanomaterials for removal of toxic elements from water. *Coord Chem Rev* 356:147–164.
- Luján-Facundo, M. J., Iborra-Clar, M. I., Mendoza-Roca, J. A., y Alcaina-Miranda, M. I. (2019). Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant. *Journal of Cleaner Production*, 238, 117866.
- Martínez-Olivas, A., Torres-Pérez, J., Balderas-Hernández, P., & Reyes-López, S. Y. (2020). Oxytetracycline Sorption onto Synthetized Materials from Hydroxyapatite and Aluminosilicates. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231(6), 1–21. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04638-3>
- Mashkoor, F., Nasar, A., & Inamuddin. (2020). Carbon nanotube-based adsorbents for the removal of dyes from waters: A review. *Environmental Chemistry Letters*, (0123456789). <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00970-6>
- Mashkoor, F., Nasar, A., & Inamuddin. (2020). Carbon nanotube-based adsorbents for the removal of dyes from waters: A review. *Environmental Chemistry Letters*, (0123456789). <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00970-6>

- Mathias, F. T., Fockink, D. H., Disner, G. R., Prodocimo, V., Ribas, J. L. C., Ramos, L. P., y Silva de Assis, H. C. (2018). Effects of low concentrations of ibuprofen on freshwater fish *Rhamdia quelen*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 59, 105–113.
- Mercier, J.J., Zambelli, G., Kurz, W. (2002). Introduction to Materials Science. Definition. *Elsevier*. 460 pp.
- Mo, Y., Li, H., Zhou, K., Ma, X., Guo, Y., Wang, S., y Li, L. (2019). Acetone adsorption to (BeO) 12, (MgO) 12 and (ZnO) 12 nanoparticles and their graphene composites: A density functional theory (DFT) study. *Applied Surface Science*, 469, 962–973.
- Najmeh Dibaei, Mahmoud Ebrahimi, & Abolghasem Davoodnia. (2016). Magnetic iron oxide nanoparticles solid phase extraction of erythromycin Extraction and determination of erythromycin in aqueous samples using magnetic - Entomology and Applied Science Letters. *Entomology and Applied Science Letters*, 3(4), 80–86. Retrieved from <https://easletters.com/en/article/z486-magnetic-iron-oxide-nanoparticles-solid-phase-extraction-of-erythromycin-extraction-and-determination-of-erythromycin-in-aqueous-samples-using-magnetic>
- National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Ibuprofen, CID=3672, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ibuprofen> (accessed on Oct. 08, 2019)
- Niu, H., Dizhang, Meng, Z., & Cai, Y. (2012). Fast defluorination and removal of norfloxacin by alginate/Fe@Fe 3O 4 core/shell structured nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 227–228, 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.036>
- Nochaiya, T., & Chaipanich, A. (2011). Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. *Applied Surface Science*, 257(6), 1941–1945. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.030>
- Noreen, U., Ahmed, Z., Khalid, A., Di Serafino, A., Habiba, U., Ali, F., y Hussain, M. (2019). Water pollution and occupational health hazards caused by the marble industries in district Mardan, Pakistan, *Environmental Technology & Innovation*, 16,100470, 2352-1864.

- Nowack, B., y Bucheli, T.D. (2007). Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environ. Pollut.* 150, 5-22.
- Oliveira, L. M. F., Nascimento, M. A., Guimarães, Y. M., Oliveira, A. F., Silva, A. A., & Lopes, R. P. (2018). Removal of beta-lactams antibiotics through zero-valent copper nanoparticles. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 29(8), 1630–1637. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180034>
- Ören, A. H., & Kaya, A. (2006). Factors affecting adsorption characteristics of Zn²⁺ on two natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 131(1–3), 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.027>
- Ouki, S. K., & Kavannagh, M. (1997). PERFORMANCE OF NATURAL ZEOLITES FOR THE TREATMENT OF MIXED METAL-CONTAMINATED EFFLUENTS. *Waste Management & Research*, 15(4), 383–394. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/wmre.1996.0094>
- Pal, A., He, Y., Jekel, M., Reinhard, M., & Gin, K. Y. H. (2014). Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environment international*, 71, 46-62.
- Pan, B., y Xing, B. (2008). Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes. *Environ Sci Technol* 42:9005–9013
- Pancorbo-Mendoza, J., & Zegarra-del-carpio, R. (2004). Antibióticos sistémicos en dermatología. *Dermatología Peruana*, 14(7), 161–179. Retrieved from https://sisbib.unmsm.edu.pe/BVRevistas/dermatologia/v14_n3/Pdf/a03.pdf
- Parolini, M., Binelli, A., y Provini, A. (2011). Chronic effects induced by ibuprofen on the freshwater bivalve *Dreissena polymorpha*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74, 1586–1594.
- Parolo, M. (2010). *Minerales arcillosos de la NorPatagonia Argentina en la retención de compuestos orgánicos que impactan sobre la salud humana y el medio ambiente*. 218.
- Percival, S. L., Bowler, P. G., & Russell, D. (2005). Bacterial resistance to silver in wound care. *Journal of Hospital Infection*, 60(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2004.11.014>
- Pham, T. D., Tran, T. T., Le, V. A., Pham, T. T., Dao, T. H., & Le, T. S. (2019). Adsorption characteristics of molecular oxytetracycline onto alumina particles:

The role of surface modification with an anionic surfactant. *Journal of Molecular Liquids*, 287, 110900. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110900>

- Phiri, I., Ko, J. M., Mushonga, P., Kugara, J., Opiyo Onani, M., Msamadya, S., y Madzvamuse, A. (2019). Simultaneous removal of cationic, anionic and organic pollutants in highly acidic water using magnetic nanocomposite alginate beads. *Journal of Water Process Engineering*, 31(January), 100884.
- Piai, L., Dykstra, J. E., Adishakti, M. G., Blokland, M., Langenhoff, A. A. M., y van der Wal, A. (2019). Diffusion of hydrophilic organic micropollutants in granular activated carbon with different pore sizes. *Water Research*, 162, 518–527.
- Ping Lye, J. W., Saman, N., Najwa Sharuddin, S. S., Othman Sakinah, N., Mohtar, S. S., Md Noor, A. M., ... Mat, H. (2017). Removal performance of tetracycline and oxytetracycline from aqueous solution via natural zeolites: An equilibrium and kinetic study. *Japanese Journal of Industrial Health*, 6(5), 321–322. [https://doi.org/\[10.1002/clen.201600260\]](https://doi.org/[10.1002/clen.201600260])
- Qiang, Z., y Adams, C. (2004). Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics. *Water research*, 38(12), 2874-2890.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 10(5), 716–724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- Rao, C. N. R., Müller, A., y Cheetham, A. K. (2004). *The Chemistry of Nanomaterials* (vols. 1 y 2). Weinheim: Wiley-VCH.
- Roque-Ruiz, J. H., Castillo-Ramírez, D., De Jesús Ruíz-Baltazar, Á., Espinosa-Cristóbal, L. F., & Reyes-López, S. Y. (2018). Preparation of Silver-Doped Alumina Spherical Beads with Antimicrobial Properties. *Journal of Nanomaterials*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/7127843>
- Ruff, M., Mueller, M.S., Loos, M., y Singer, H.P. (2015). Quantitative target and systematic non-target analysis of polar organic micro-pollutants along the river Rhine using high-resolution mass- spectrometry e Identification of unknown sources and compounds. *Water Res.*, 87, 145-154.

- Ruhí, A., Acuña, V., Barceló, D., Huerta, B., Mor, J. R., Rodríguez-Mozaz, S., & Sabater, S. (2016). Bioaccumulation and trophic magnification of pharmaceuticals and endocrine disruptors in a Mediterranean river food web. *Science of The Total Environment*, 540, 250-259
- Samarghandi, M. R., Al-Musawi, T. J., Mohseni-Bandpi, A., & Zarrabi, M. (2015). Adsorption of cephalixin from aqueous solution using natural zeolite and zeolite coated with manganese oxide nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 431–441. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.06.067>
- Santaeufemia, S., Torres, E., Mera, R., & Abalde, J. (2016). Bioremediation of oxytetracycline in seawater by living and dead biomass of the microalga *Phaeodactylum tricornutum*. *Journal of Hazardous Materials*, 320, 315–325. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.042>
- Santhosh, C., Velmurugan, V., y Jacob, G. (2016) Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. *Chem Eng J* 306:1116– 1137
- Saravanan, M., Devi, K.U., Malarvizhi, A., y Ramesh, M. (2012). Effects of ibuprofen on hematological, biochemical and enzymological parameters of blood in an Indian major carp, *Cirrhinus mrigala*. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 34, 14–22.
- Sarmah, A.K., Meyer, M.T. Boxall, A.B. (2006) A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, Volume 65, Issue 5, 725-759.
- Schmid, G. (2004). Nanoparticles. From theory to application. Weinheim: Wiley-VCH.
- Segura, P.A. François, M., Gagnon, C., y Sauve, S. (2009). Review of the occurrence of anti-infectives in contaminated wastewaters and natural and drinking waters, *Environ. Health Perspect.* 117, 675–684.
- Sen Gupta, S., Bhattacharyya, K.G. (2011) *Adv. Colloid Interface Sci.* 162, 39.
- Sharififard, H., Shahraki, Z. H., Rezvanpanah, E., y Rad, S. H. (2018). A novel natural chitosan/activated carbon/iron bio-nanocomposite: Sonochemical synthesis, characterization, and application for cadmium removal in batch and continuous adsorption process. *Bioresource Technology*, 270, 562–569.

- Sharififard, H., y Soleimani, M., (2017). Modeling and experimental study for vanadium adsorption onto iron nanoparticles impregnated activated carbon. *Res. Chem. Intermed.* 43, 2501–2516.
- Shokri, M., Jodat, A., Modirshahla, N., & Behnajady, M. A. (2013). Photocatalytic degradation of chloramphenicol in an aqueous suspension of silver-doped TiO₂ nanoparticles. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 34(9), 1161–1166. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.743589>
- Shujing Ye, Guangming Zeng, Haipeng Wu, Chang Zhang, Jie Liang, Juan Dai, Zhifeng Liu, Weiping Xiong, Jia Wan, Piao Xu & Min Cheng (2017) Co-occurrence and interactions of pollutants, and their impacts on soil remediation—A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47:16, 1528-1553, DOI: 10.1080/10643389.2017.1386951
- Singh, D. K., Iyer, P. K., & Giri, P. K. (2010). Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies. *Diamond and Related Materials*, 19(10), 1281–1288. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.06.003>
- Sips, R. (1948). On the Structure of a Catalyst Surface. Adsorption isotherm. *J. Chem. Phys.* 16, 490 (1948).
- Smith, W., y Hashemi, J. (2006). Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. Clasificación de los materiales. (4th edición. ed.). *Mc Graw Hill*.
- Song, X., Liu, D., Zhang, G., Frigon, M., Meng, X., & Li, K. (2014). Adsorption mechanisms and the effect of oxytetracycline on activated sludge. *Bioresource Technology*, 151, 428–431. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.055>
- Stafiej, A., & Pyrzynska, K. (2007). Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 58(1), 49–52. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.008>
- Stobinski, L., Lesiak, B., Kövér, L., Tóth, J., Biniak, S., Trykowski, G., & Judek, J. (2010). Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. *Journal of Alloys and Compounds*, 501(1), 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.032>
- Sun, Y., Yue, Q., Gao, B., Li, Q., Huang, L., Yao, F., & Xu, X. (2012). Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused NaOH activation and its application for oxytetracycline (OTC) adsorption. *Journal of Colloid and*

Interface Science, 368(1), 521–527. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.067>

Temkin, M. I. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta physiochim. URSS*, 12, 327-356.

Thostenson, ET., Ren, Z., y Chou, T-W. (2001) Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Compos Sci Technol* 61:1899–1912.

Tobi, A. R., Dennis, J. O., Zaid, H. M., Adekoya, A. A., Yar, A., y Fahad, U. (2019). Comparative analysis of physiochemical properties of physically activated carbon from palm bio-waste. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), 3688–3695.

Torres-Pérez, J., Solache-Ríos, M., y Olguín, M. T. (2007). Sorption of azo dyes onto a Mexican surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff. *Separation Science and Technology*, 42(2), 299–318. <https://doi.org/10.1080/01496390601069879>

Torres-Pérez, J., Soria-Serna, L.A., Solache-Rios, M., y McKay, G. (2012). One Step Carbonization/Activation Process for Carbonaceous Material Preparation from Pecan Shells for Tartrazine Removal and Regeneration after Saturation. *Adsorption Science & Technology*, Volume 33(10), 895-913.

Țucureanu, V., Matei, A., & Avram, A. M. (2016). FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(6), 502–520. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>

URIBE HERNÁNDEZ, K., GALLARDO VELÁZQUEZ, T., & ALMARAZ ABARCA, N. (2015). *DESARROLLO DE MODELOS QUIMIOMETRICOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA FTIR-MIR Y NIR PARA LA DETECCION DE RESIDUOS DE ANTIBIÓTICOS EN MIEL DE ABEJA*. INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL.

Vázquez, A., Hernández-Uresti, D. B., & Obregón, S. (2016). Electrophoretic deposition of CdS coatings and their photocatalytic activities in the degradation of tetracycline antibiotic. *Applied Surface Science*, 386, 412–417. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.034>

Vicente, D., & Pérez-Trallero, E. (2010). Tetraciclinas, sulfamidas y metronidazol. *Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica*, 28(2), 122–130.
112

<https://doi.org/10.1016/j.eimc.2009.10.002>

- Vulava, V. M., Cory, W. C., Murphey, V. L., y Ulmer, C. Z. (2016). Sorption, photodegradation, and chemical transformation of naproxen and ibuprofen in soils and water. *Science of the Total Environment*, 565, 1063–1070.
- Wan, Z., & Wang, J. (2017). Degradation of sulfamethazine using Fe₃O₄-Mn₃O₄/reduced graphene oxide hybrid as Fenton-like catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 324, 653–664. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.039>
- Wang, Y., Jiang, J., Xu, R-K., y Tiwari, D. (2009). Phosphate adsorption at variable charge soil/water interfaces as influenced by ionic strenght. *Aust. J. Soil Res.* 47, 529-536.
- Worch, E. (2012). Adsorption Technology in Water Treatment. In *Adsorption Technology in Water Treatment*. <https://doi.org/10.1515/9783110240238>
- Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. (2009). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150(2–3), 366–373. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>
- Wu, J., Wang, Y., Wu, Z., Gao, Y., & Li, X. (2020). Adsorption properties and mechanism of sepiolite modified by anionic and cationic surfactants on oxytetracycline from aqueous solutions. *Science of the Total Environment*, 708, 134409. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134409>
- Xiong, W., Ni, P., Chen, Y., Gao, Y., Li, S., y Zhan, A. (2019). Biological consequences of environmental pollution in running water ecosystems: A case study in zooplankton, *Environmental Pollution*, 252, Part B, 1483-1490
- Yagub, MT., Sen, TK., Afroze, S., y Ang, HM. (2014) Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv Colloid Interface Sci* 209:172–184
- Yang, Z. F., Li, L. Y., Hsieh, C. Te, & Juang, R. S. (2018). Co-precipitation of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles onto carbon nanotubes for removal of copper ions from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 82, 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.11.009>
- Yao, Y., Xu, F., Chen, M., Xu, Z., & Zhu, Z. (2010). Adsorption behavior of

- methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresource Technology*, 101(9), 3040–3046. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.042>
- Yu, J. G., Zhao, X. H., Yang, H., Chen, X. H., Yang, Q., Yu, L. Y., ... Chen, X. Q. (2014). Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes. *Science of the Total Environment*, 482–483(1), 241–251. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.129>
- Yuan, L., Yan, M., Huang, Z., He, K., Zeng, G., Chen, A., ... Chen, G. (2019). Influences of pH and metal ions on the interactions of oxytetracycline onto nano-hydroxyapatite and their co-adsorption behavior in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 541, 101–113. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.078>
- Zaher, A., Taha, M., & Mahmoud, R. K. (2020). Possible adsorption mechanisms of the removal of tetracycline from water by La-doped Zn-Fe-layered double hydroxide. *Journal of Molecular Liquids*, 114546. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114546>
- Zhang, H., Wang, J., Zhou, B., Zhou, Y., Dai, Z., Zhou, Q., ... Luo, Y. (2018). Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors. *Environmental Pollution*, 243, 1550–1557. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.122>
- Zhang, X., Lin, X., He, Y., & Luo, X. (2019). Phenolic hydroxyl derived copper alginate microspheres as superior adsorbent for effective adsorption of tetracycline. *International Journal of Biological Macromolecules*, 136, 445–459. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.165>
- Zhou, H., & Smith, D. W. (2001). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 28(S1), 49–66. <https://doi.org/10.1139/cjce-28-s1-49>

ANEXOS

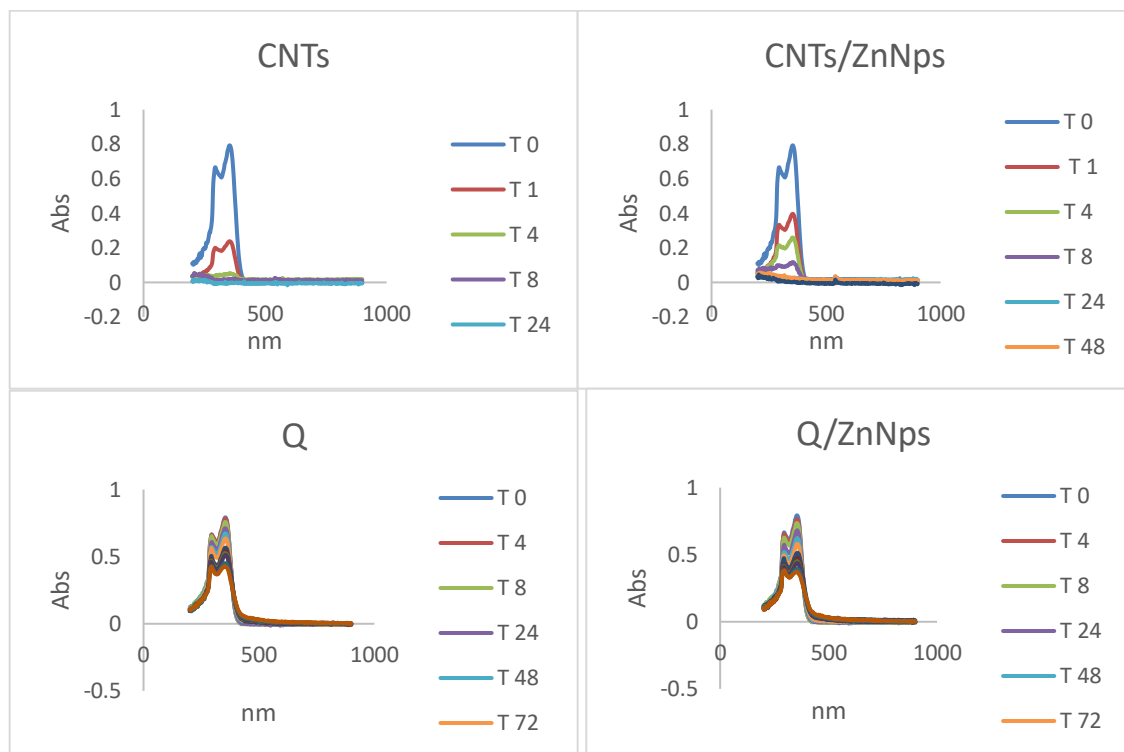
Anexo 1. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC a una concentración de 25 mg/L luego de estar en contacto con los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.....	119
Anexo 2. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC a una concentración de 50 mg/L luego de estar en contacto con los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.....	120
Anexo 3. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC a una concentración de 50 mg/L, pH=3 luego de estar en contacto con los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.	121
Anexo 4. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC a una concentración de 50 mg/L, pH = 5.5 luego de estar en contacto con los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.	122
Anexo 5. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC a una concentración de 50 mg/L, pH = 10 luego de estar en contacto con los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.	123
Anexo 6. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC a una concentración de 50 mg/L, T = 25 °C luego de estar en contacto con los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.	124
Anexo 7. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC a una concentración de 50 mg/L, T = 35 °C luego de estar en contacto con los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.	125
Anexo 8. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC a una concentración de 50 mg/L, T = 55 °C luego de estar en contacto con los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.	126
Anexo 9. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 25 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	127
Anexo 10. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 25 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.	128
Anexo 11. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 25 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps	129
Anexo 12. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 25 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	130
Anexo 13. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	131
Anexo 14. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps	132
Anexo 15. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.	133
Anexo 16. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	134

Anexo 17. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 100 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	135
Anexo 18. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 100 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.	136
Anexo 19. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 100 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.	137
Anexo 20. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 100 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	138
Anexo 21. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 3, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	139
Anexo 22. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 3, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps	140
Anexo 23. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 3, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.	141
Anexo 24. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 3, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	142
Anexo 25. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 5.5, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.	143
Anexo 26. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 5.5, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.	144
Anexo 27. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 5.5, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	145
Anexo 28. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 5.5, mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.	146
Anexo 29. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 10, mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.	147
Anexo 30. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 10, mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.	148
Anexo 31. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 10, mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.	149
Anexo 32. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 10, mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.	150
Anexo 33. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 25 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	151
Anexo 34. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 25 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps....	152
Anexo 35. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 25 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	153

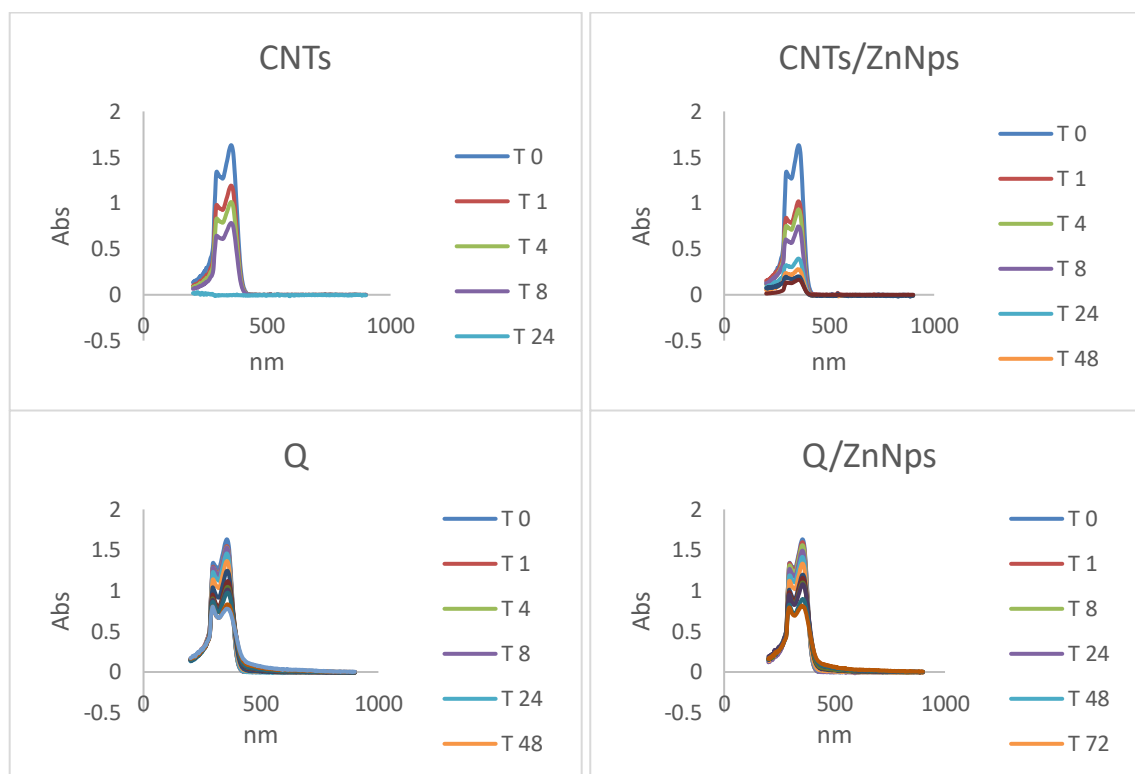
Anexo 36. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 25 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	154
Anexo 37. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 35 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	155
Anexo 38. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 35 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps....	156
Anexo 39. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 35 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	157
Anexo 40. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 35 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	158
Anexo 41. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 55 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	159
Anexo 42. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 55 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps....	160
Anexo 43. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 55 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	161
Anexo 44. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 55 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	162
Anexo 45. Isoterma de adsorción de Langmuir aplicado al proceso de adsorción de OTC en concentraciones que van de 50 a 1000 mg/L sobre los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.	163
Anexo 46. Isoterma de adsorción de Freundlich aplicado al proceso de adsorción de OTC en concentraciones que van de 50 a 1000 mg/L sobre los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.	164
Anexo 47. Isoterma de adsorción de Temkin aplicado al proceso de adsorción de OTC en concentraciones que van de 50 a 1000 mg/L sobre los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.	165
Anexo 48. Isoterma de adsorción de Dubinin-Radushkevich aplicado al proceso de adsorción de OTC en concentraciones que van de 50 a 1000 mg/L sobre los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.....	166
Anexo 49. Isoterma de adsorción de Langmuir aplicado al proceso de adsorción de OTC en concentraciones que van de 50 a 1000 mg/L con presencia de iones interferentes sobre los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	167
Anexo 50. Isoterma de adsorción de Freundlich aplicado al proceso de adsorción de OTC en concentraciones que van de 50 a 1000 mg/L con presencia de iones interferentes sobre los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.....	168
Anexo 51. Isoterma de adsorción de Temkin aplicado al proceso de adsorción de OTC en concentraciones que van de 50 a 1000 mg/L con presencia de iones interferentes sobre los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.....	169

Anexo 52. Isoterma de adsorción de Dubinin-Radushkevich aplicado al proceso de adsorción de OTC en concentraciones que van de 50 a 1000 mg/L con presencia de iones interferentes sobre los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.	170
---	-----

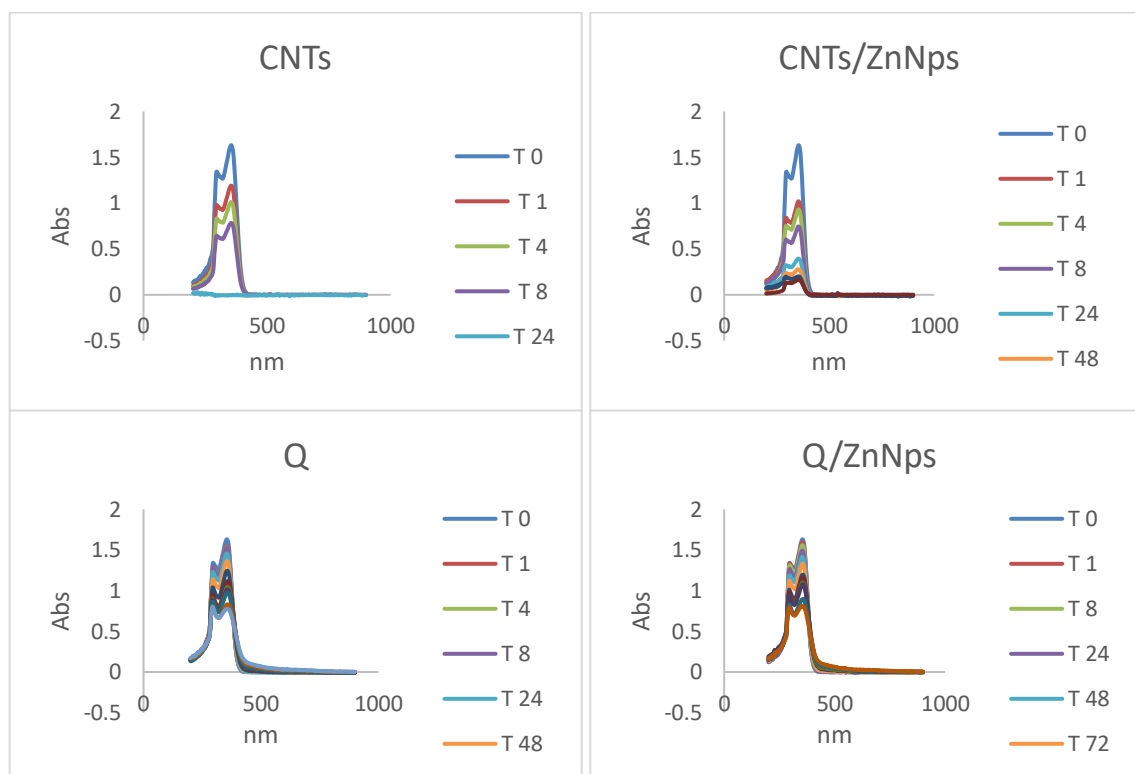
Anexo 1. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC a una concentración de 25 mg/L luego de estar en contacto con los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.



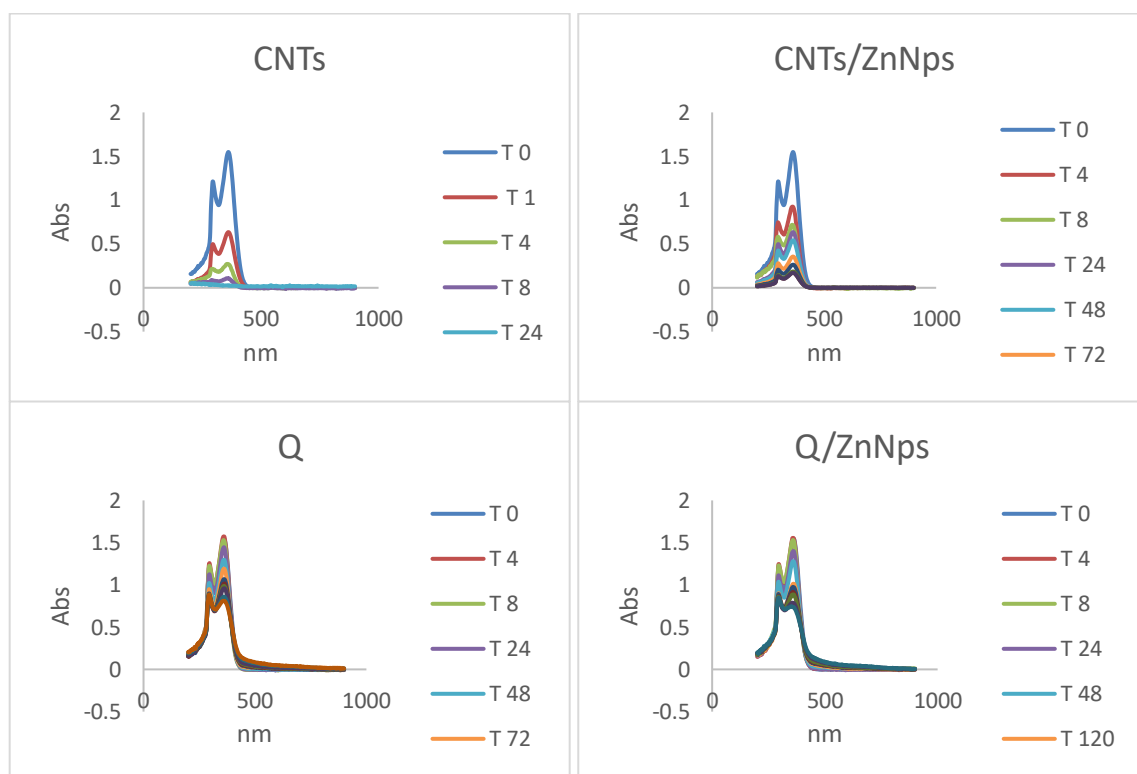
Anexo 2. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC a una concentración de 50 mg/L luego de estar en contacto con los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.



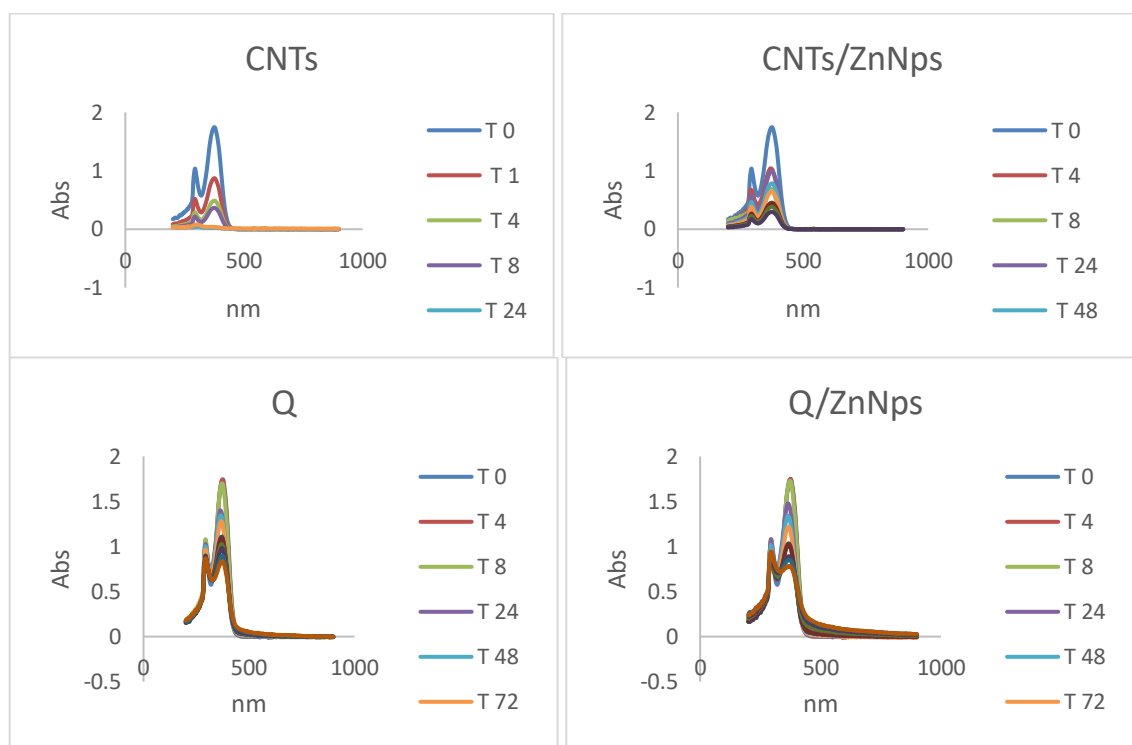
Anexo 3. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC a una concentración de 50 mg/L, pH=3 luego de estar en contacto con los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.



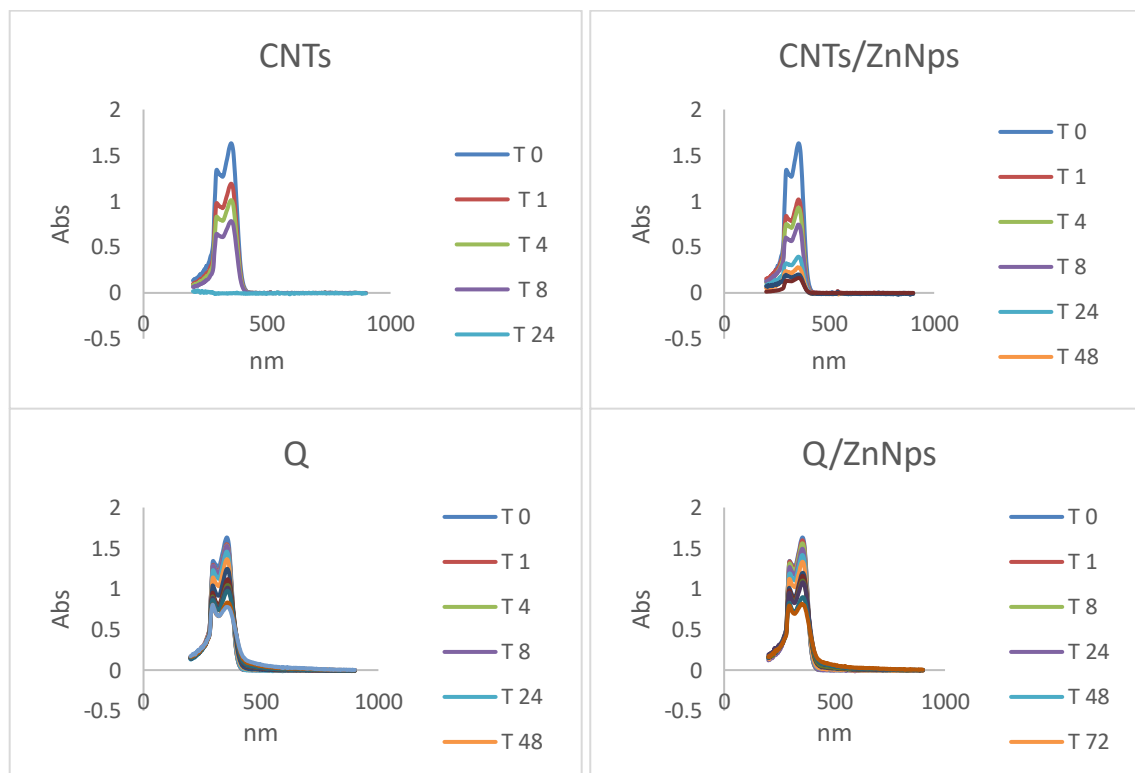
Anexo 4. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC a una concentración de 50 mg/L, pH = 5.5 luego de estar en contacto con los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.



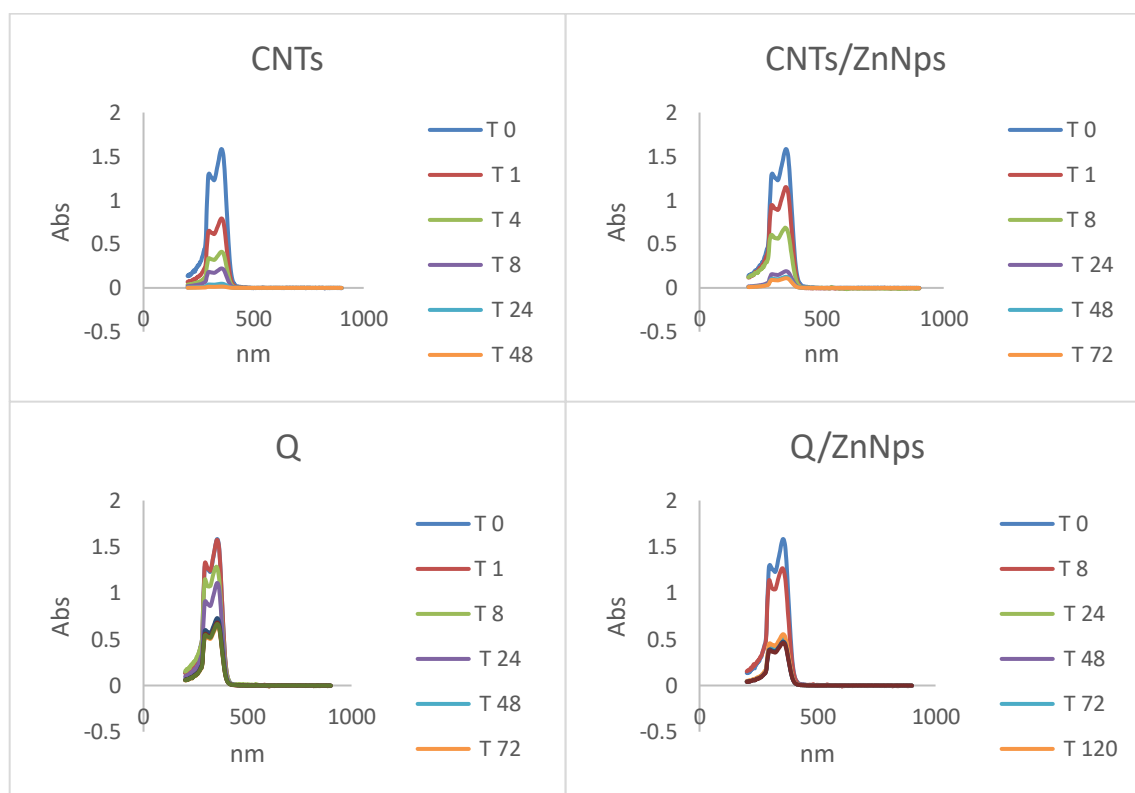
Anexo 5. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC a una concentración de 50 mg/L, pH = 10 luego de estar en contacto con los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.



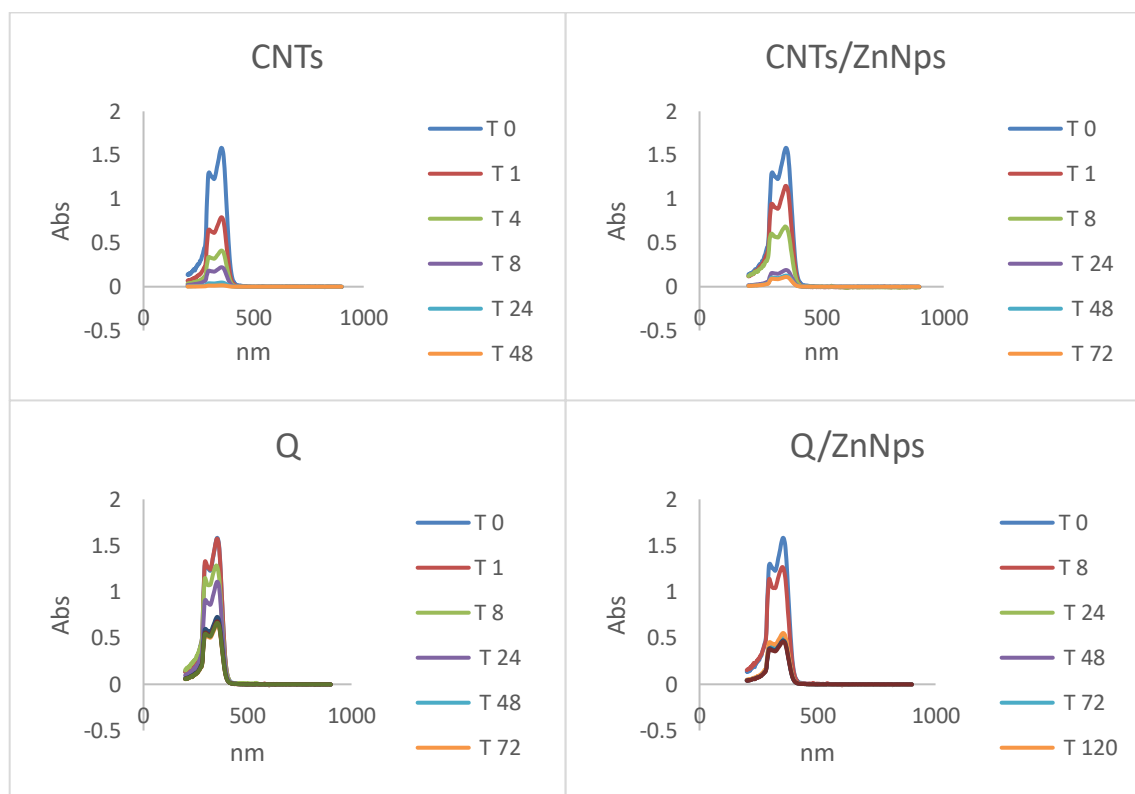
Anexo 6. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC a una concentración de 50 mg/L, T = 25 °C luego de estar en contacto con los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.



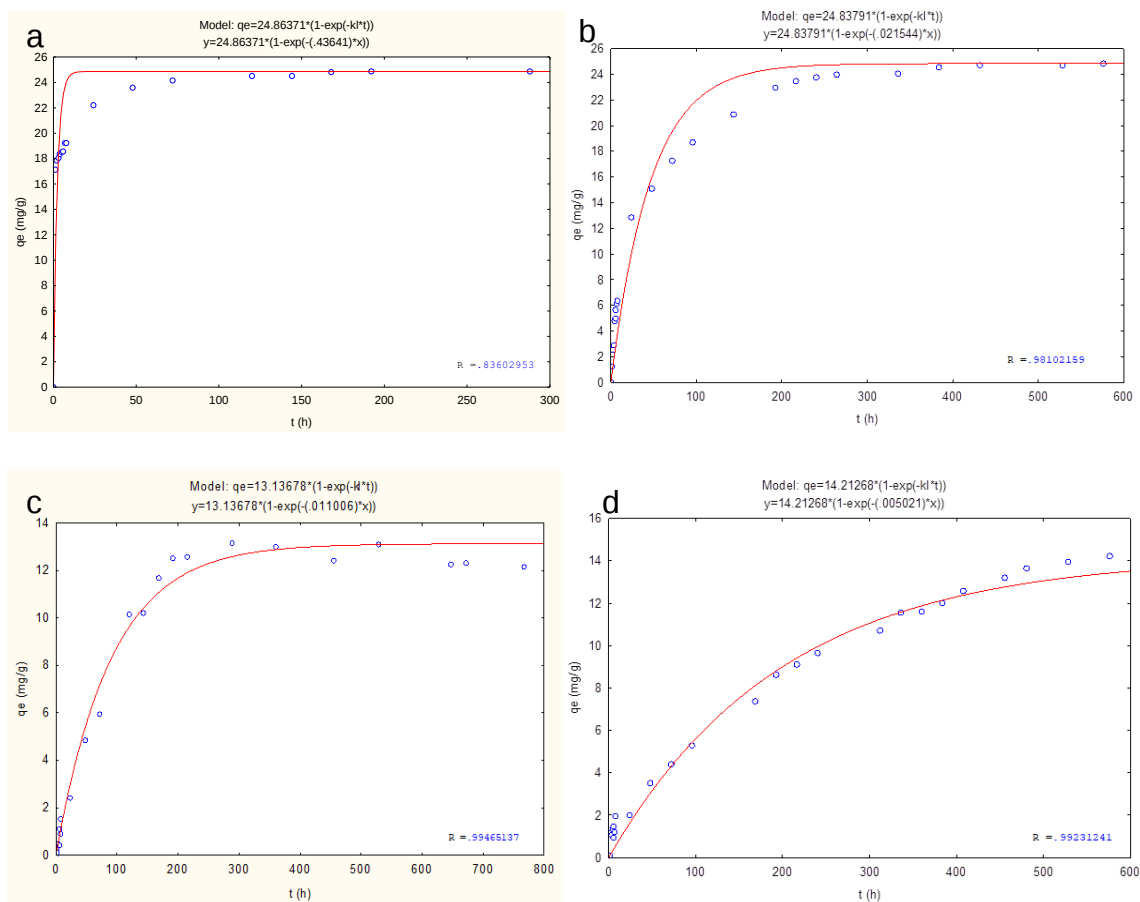
Anexo 7. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC a una concentración de 50 mg/L, T = 35 °C luego de estar en contacto con los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.



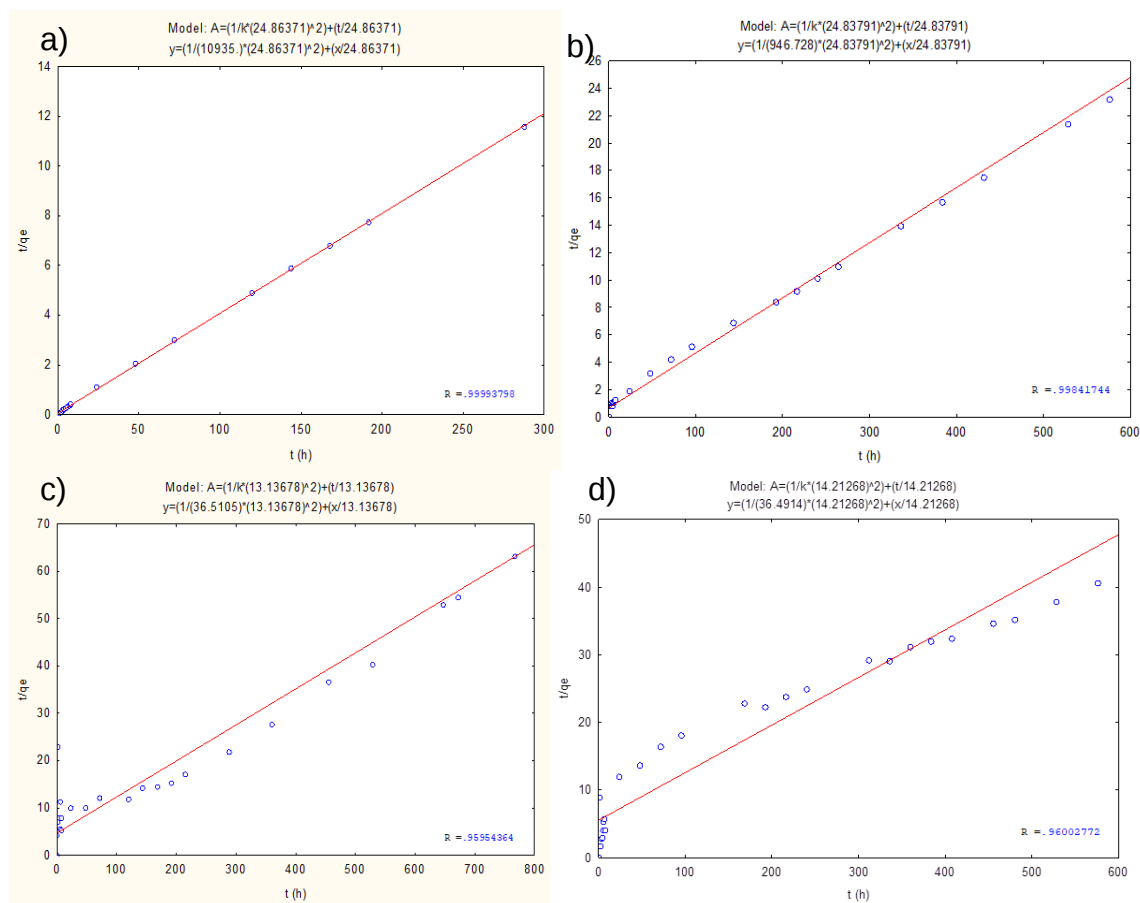
Anexo 8. Espectro de absorción UV-Vis de la OTC a una concentración de 50 mg/L, T = 55 °C luego de estar en contacto con los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.



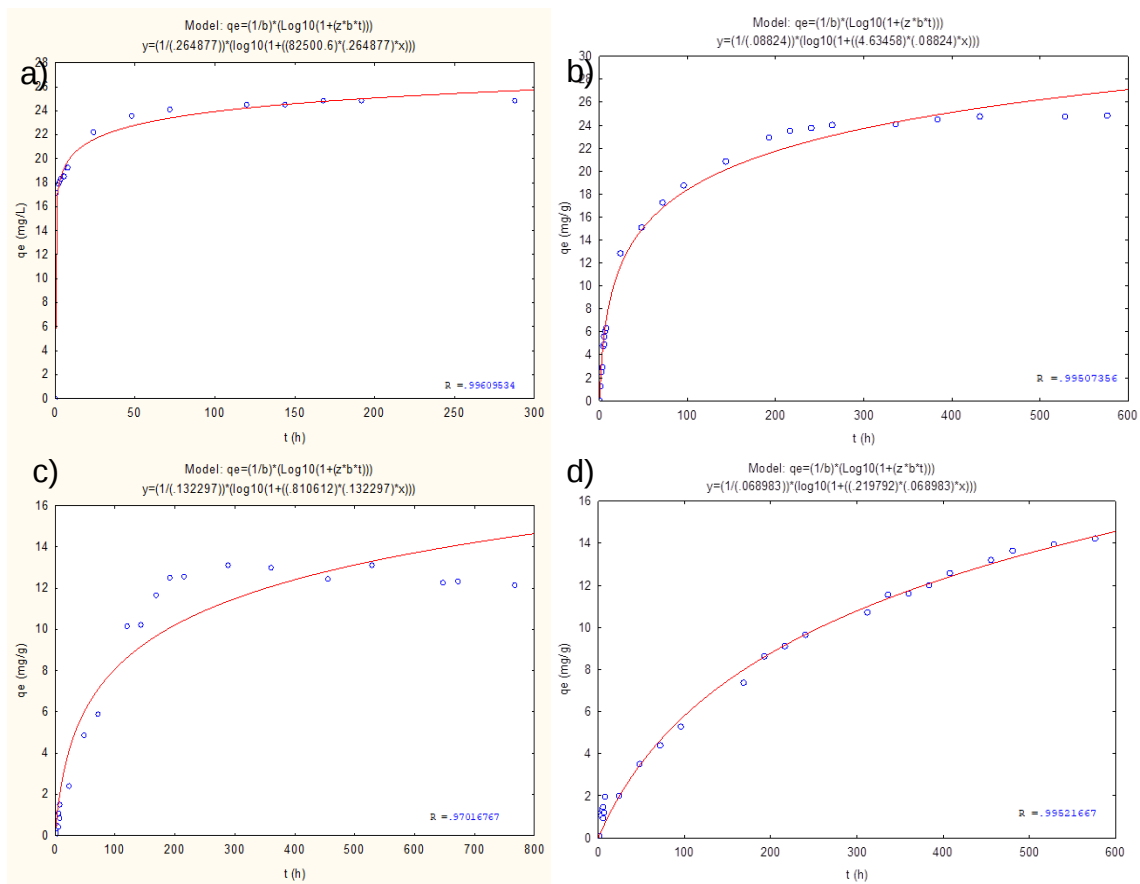
Anexo 9. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 25 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



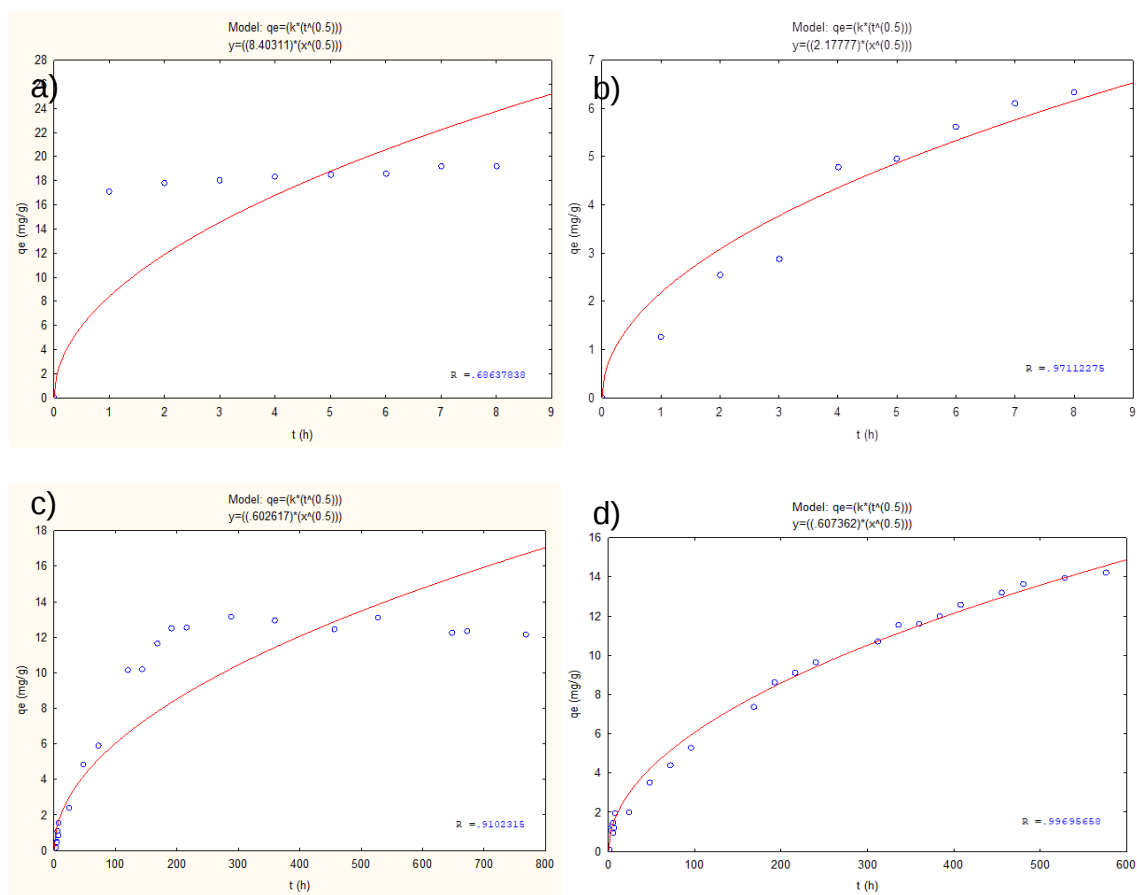
Anexo 10. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 25 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



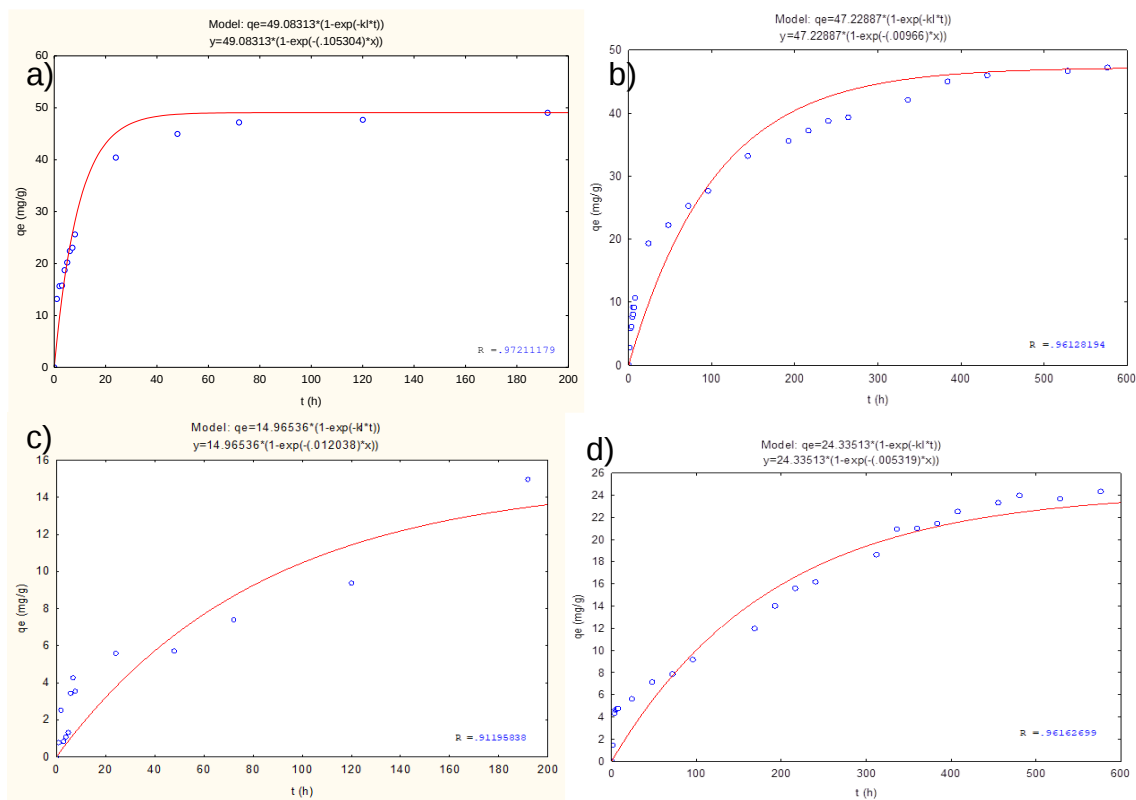
Anexo 11. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 25 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



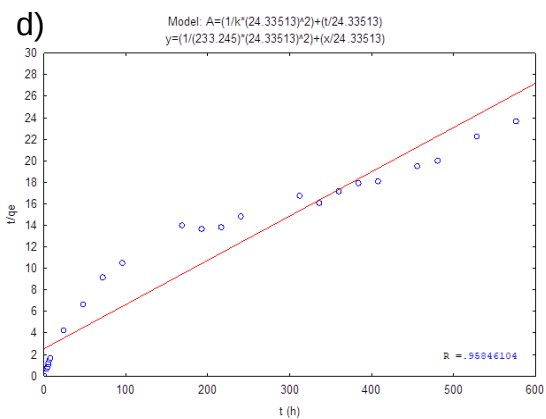
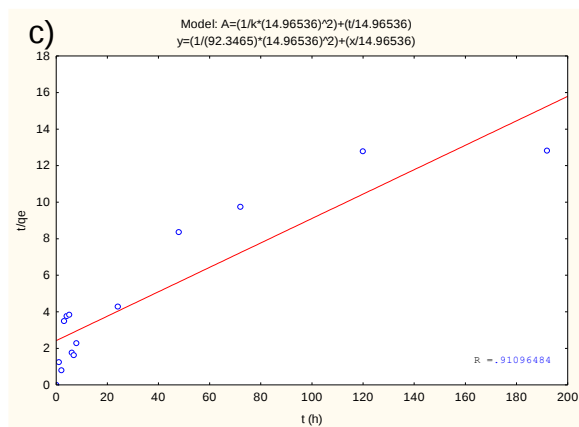
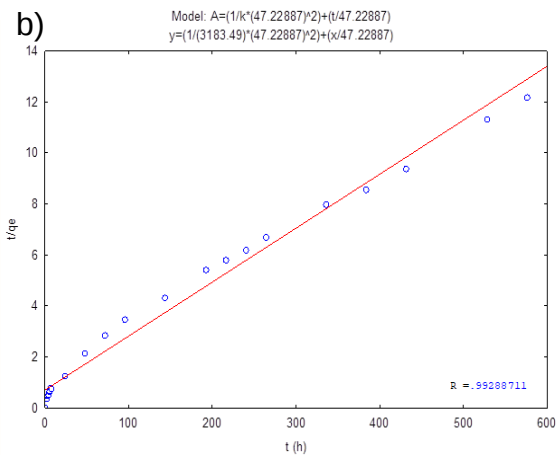
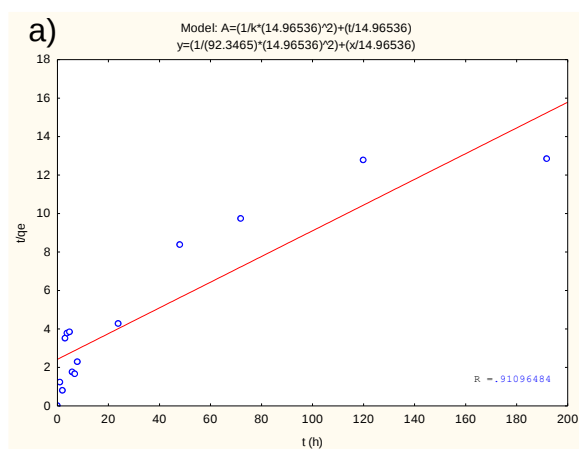
Anexo 12. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 25 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



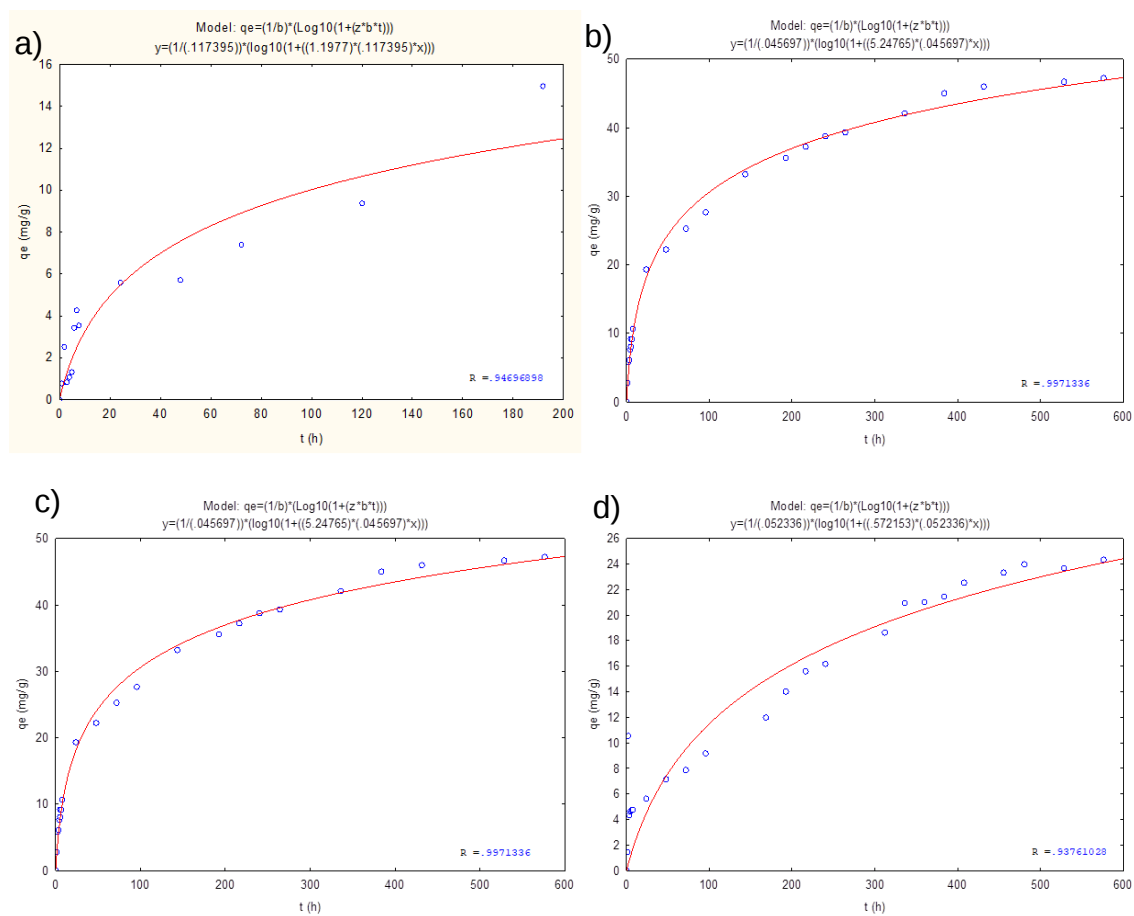
Anexo 13. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



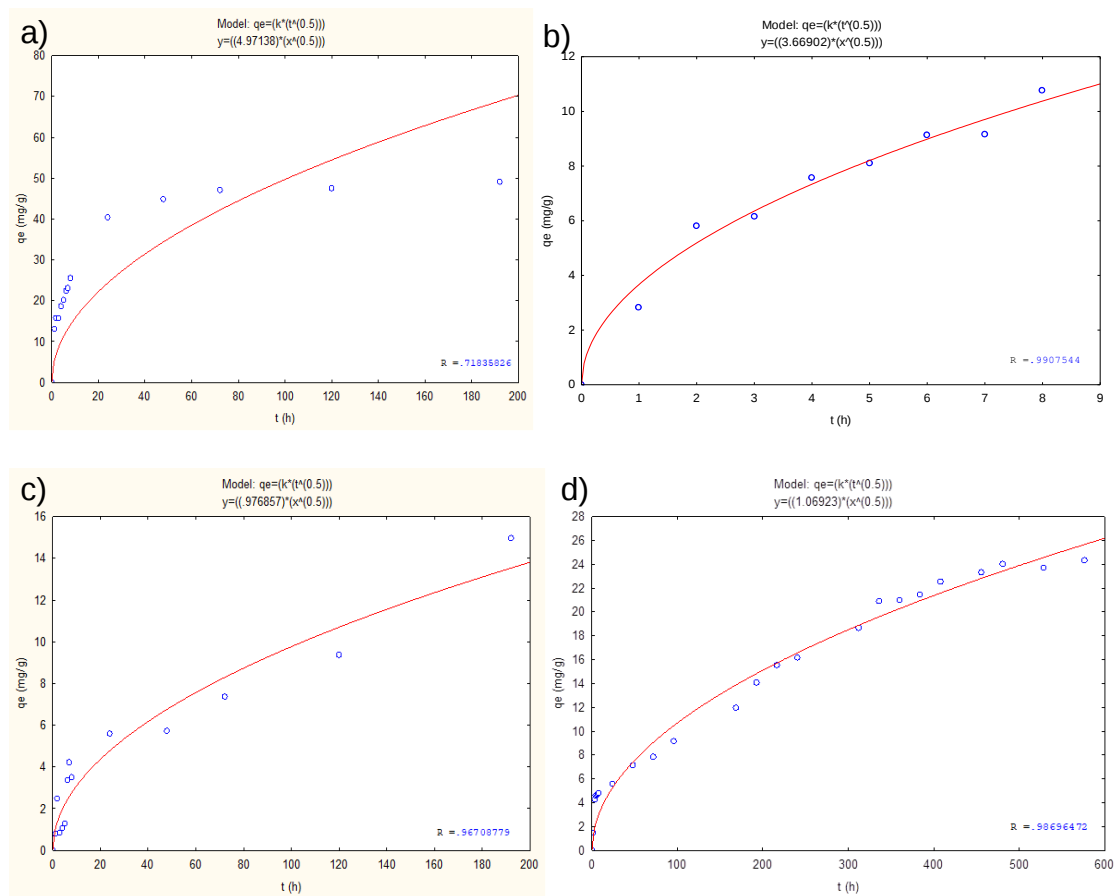
Anexo 14. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps



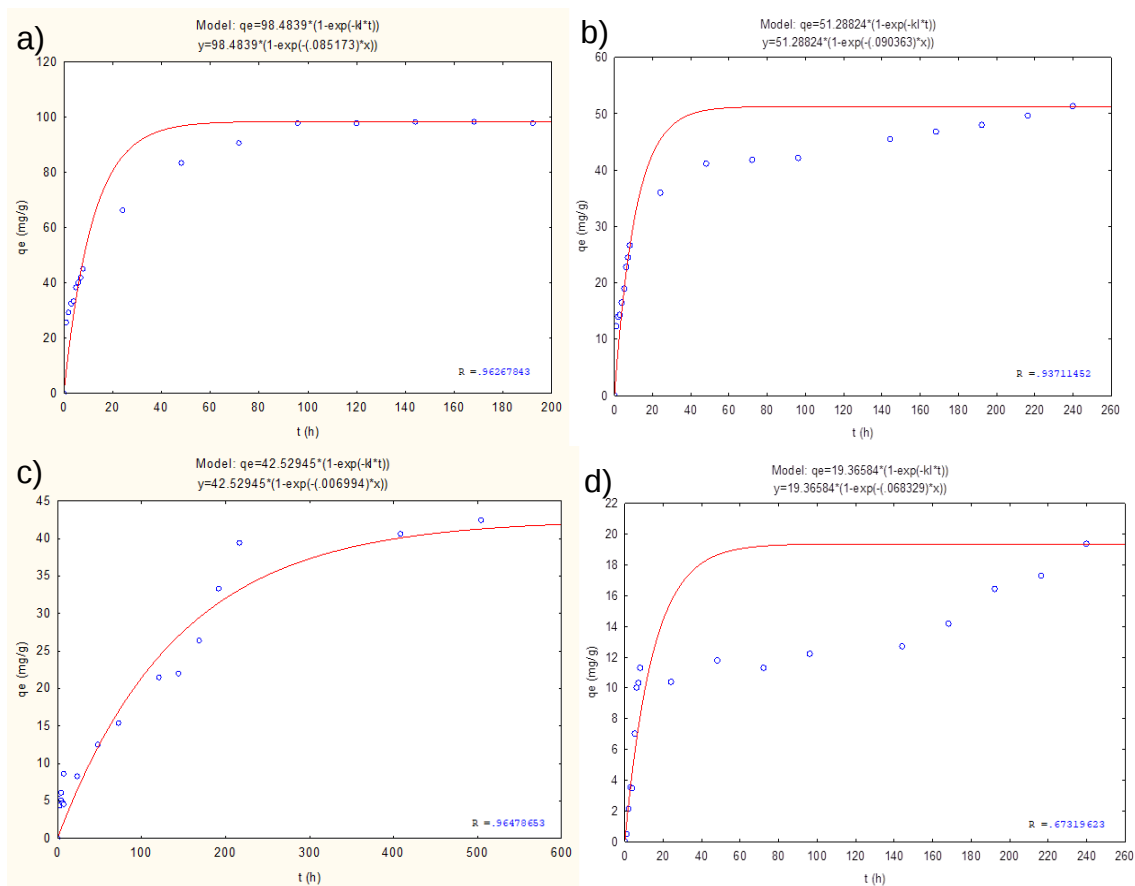
Anexo 15. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



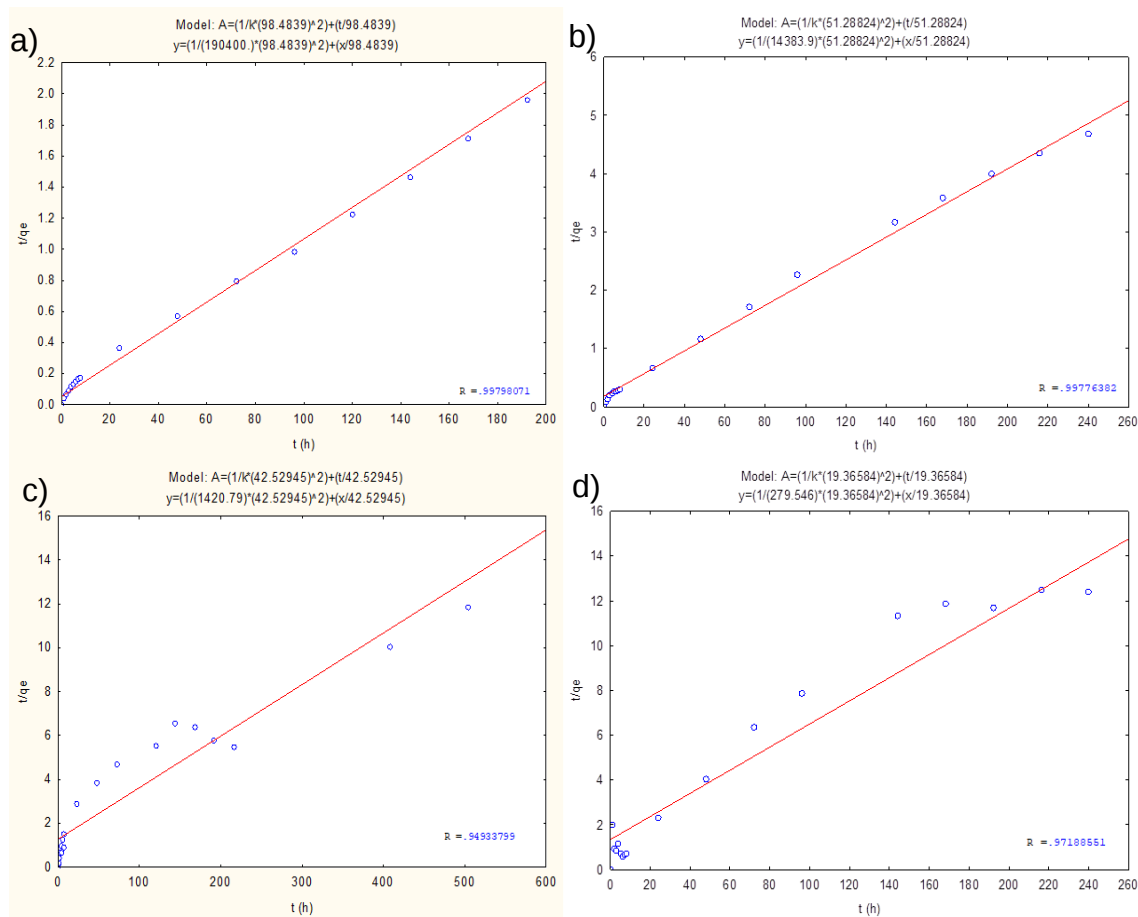
Anexo 16. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



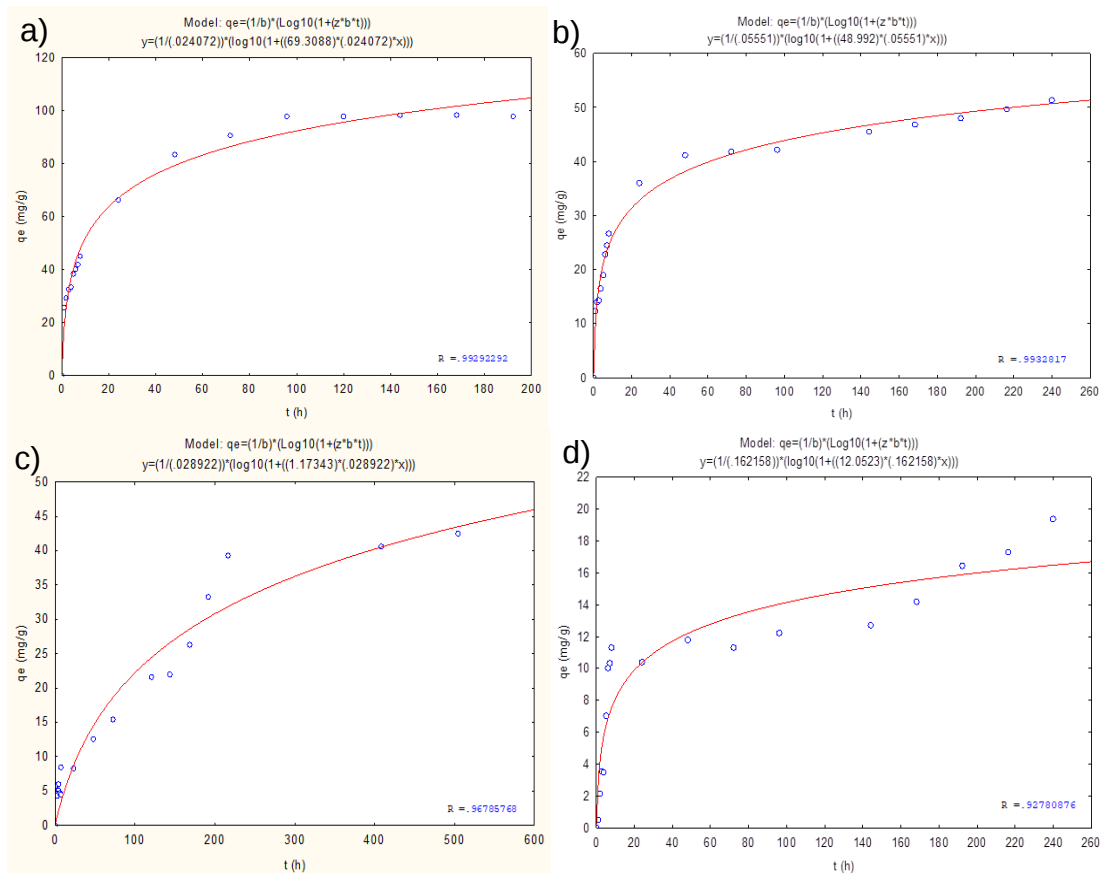
Anexo 17. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 100 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



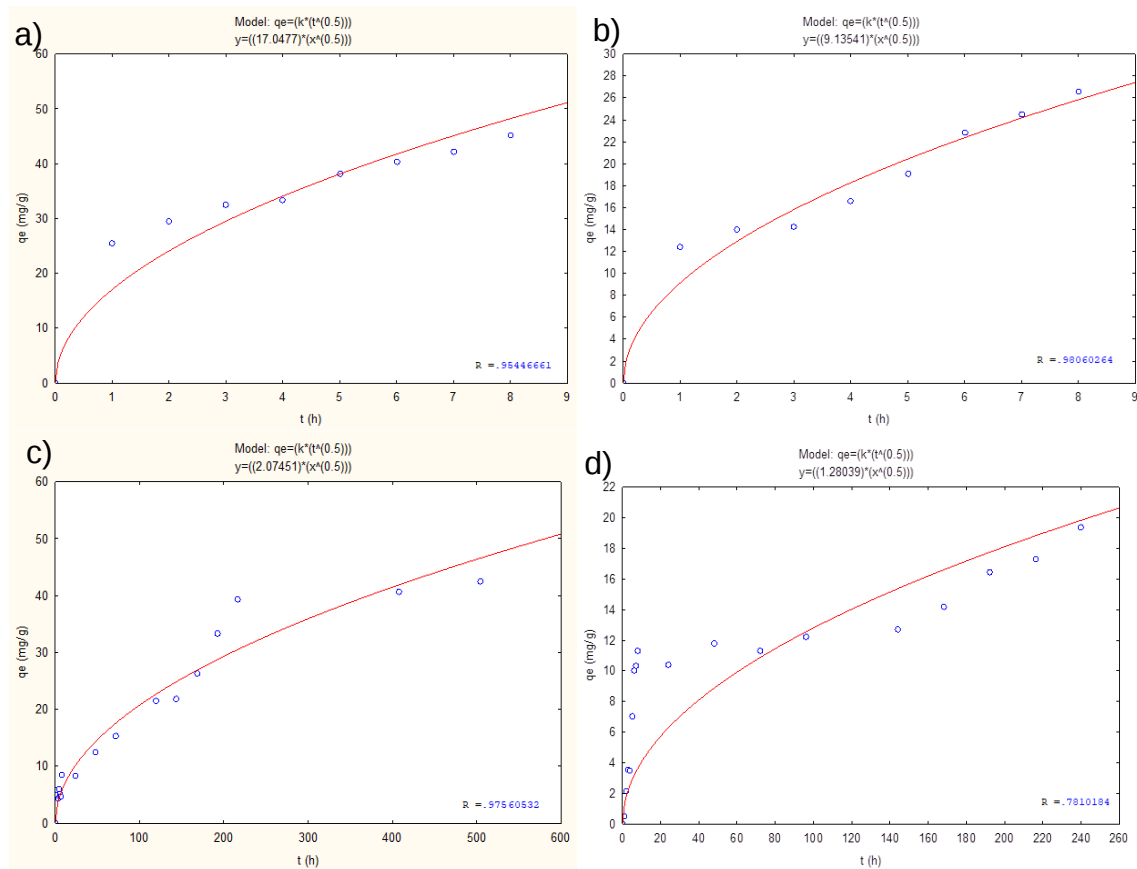
Anexo 18. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 100 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



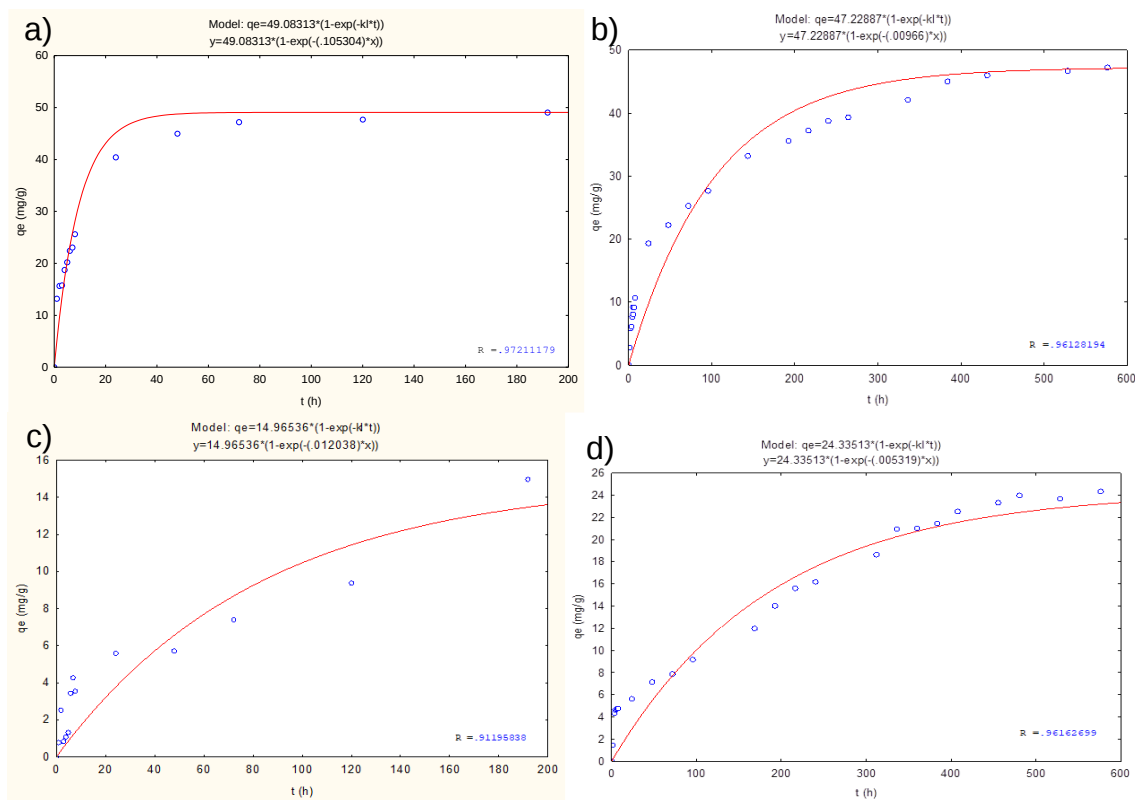
Anexo 19. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 100 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



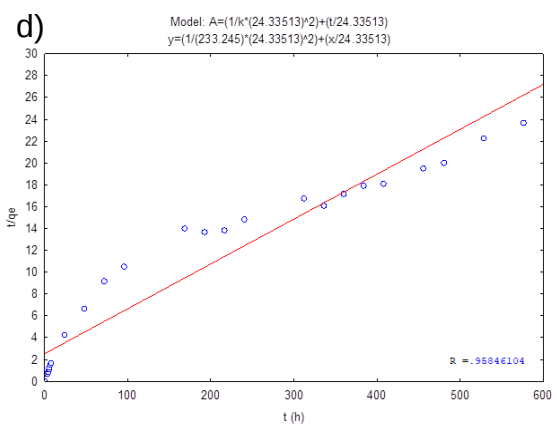
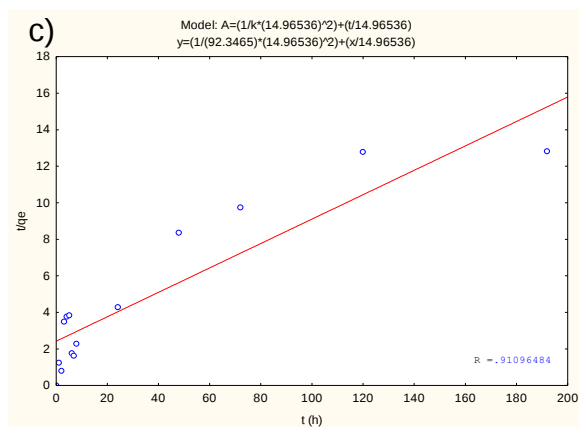
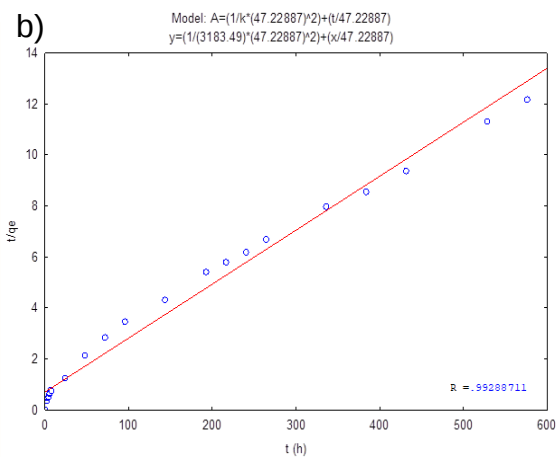
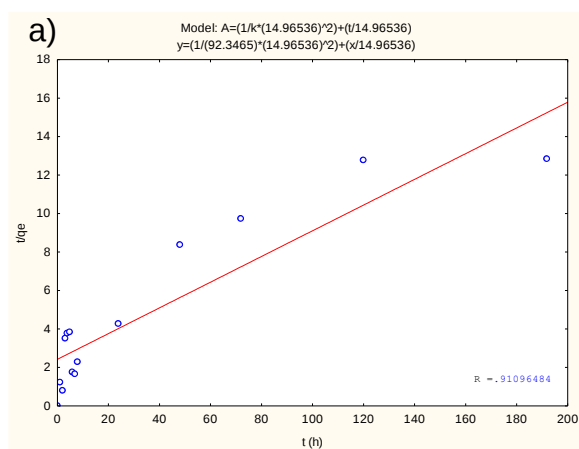
Anexo 20. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 100 mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



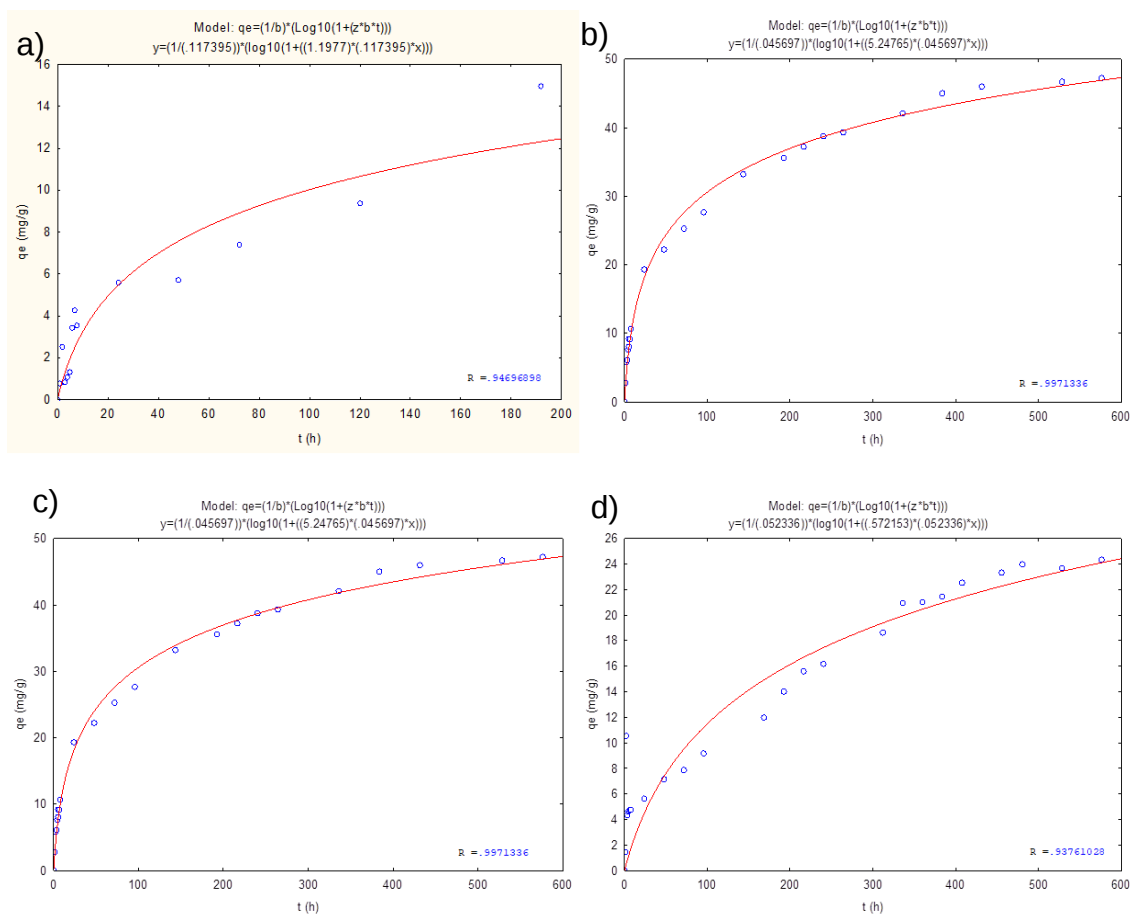
Anexo 21. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 3, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



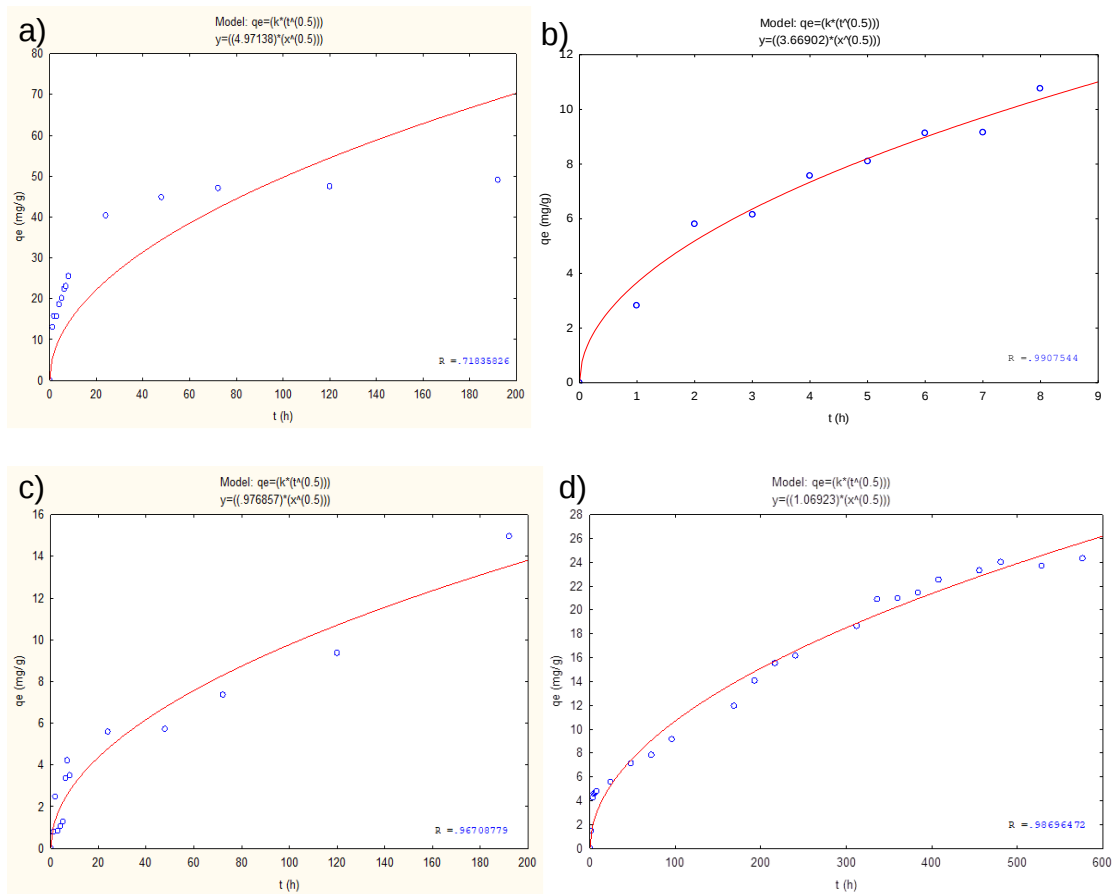
Anexo 22. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 3, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps



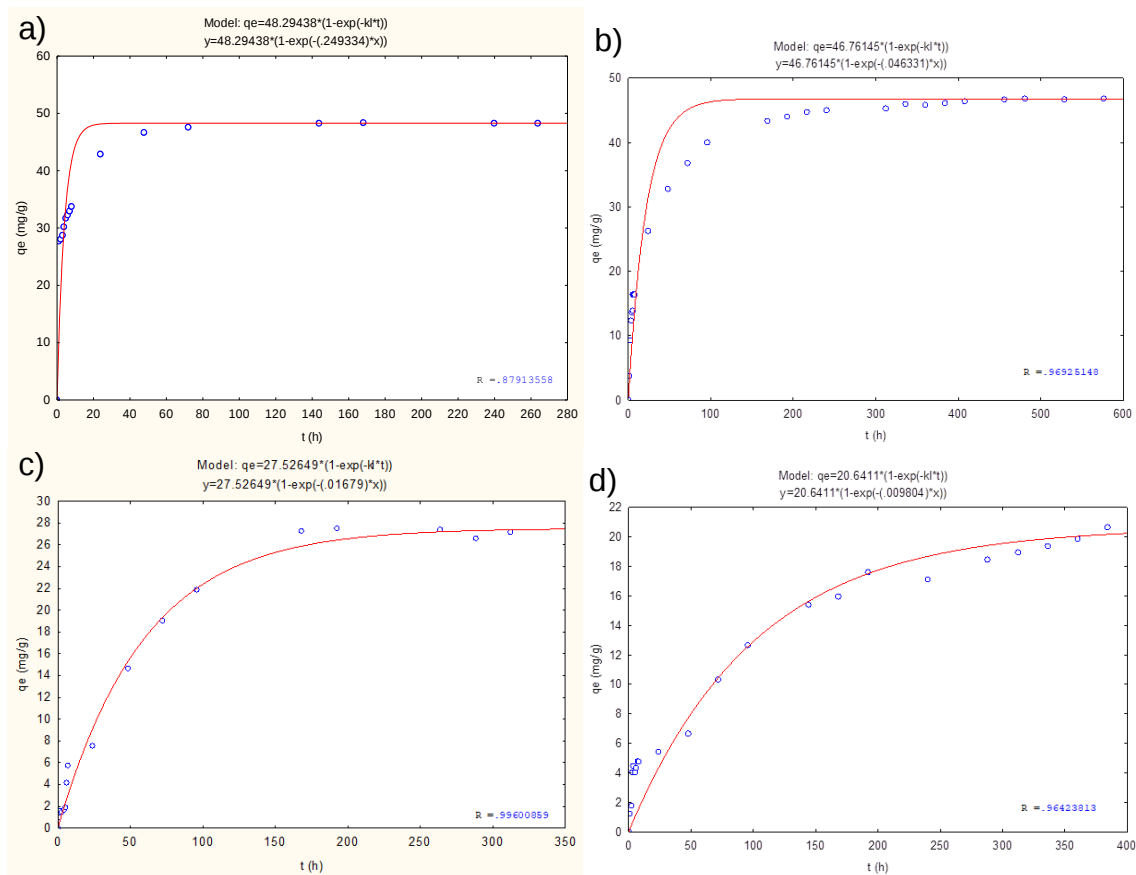
Anexo 23. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 3, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



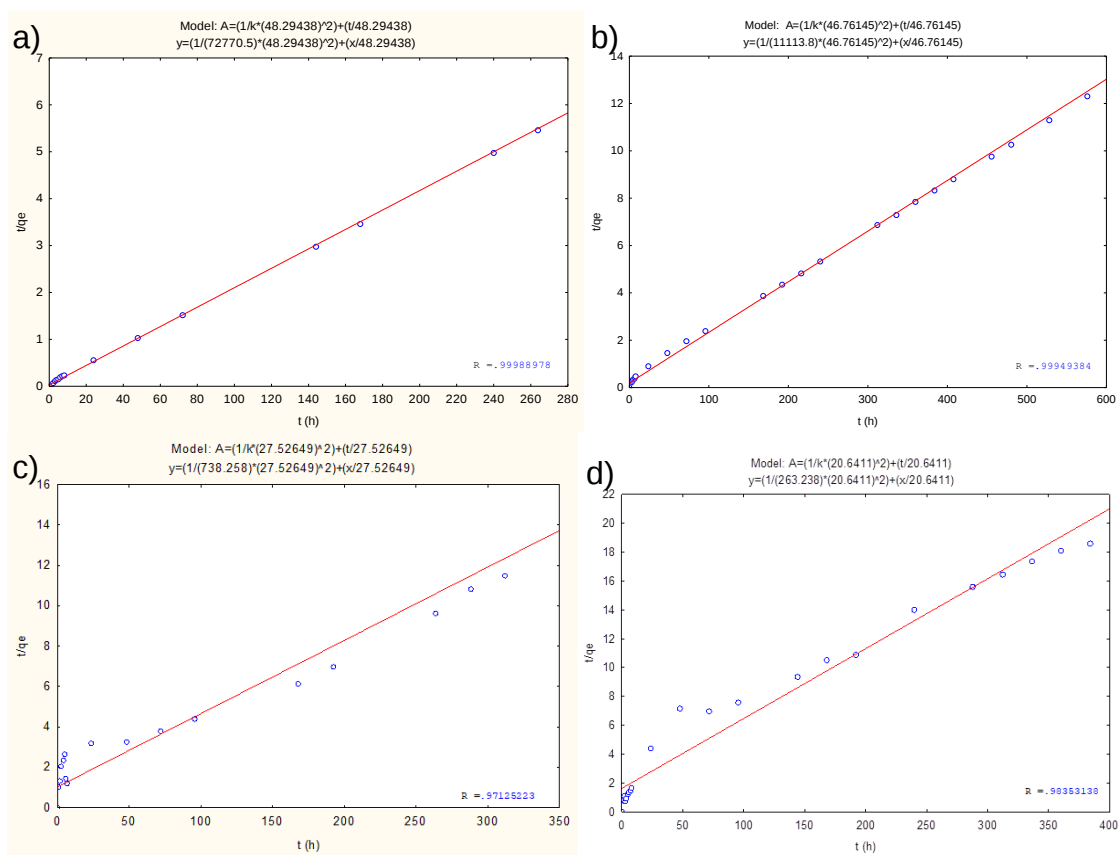
Anexo 24. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 3, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



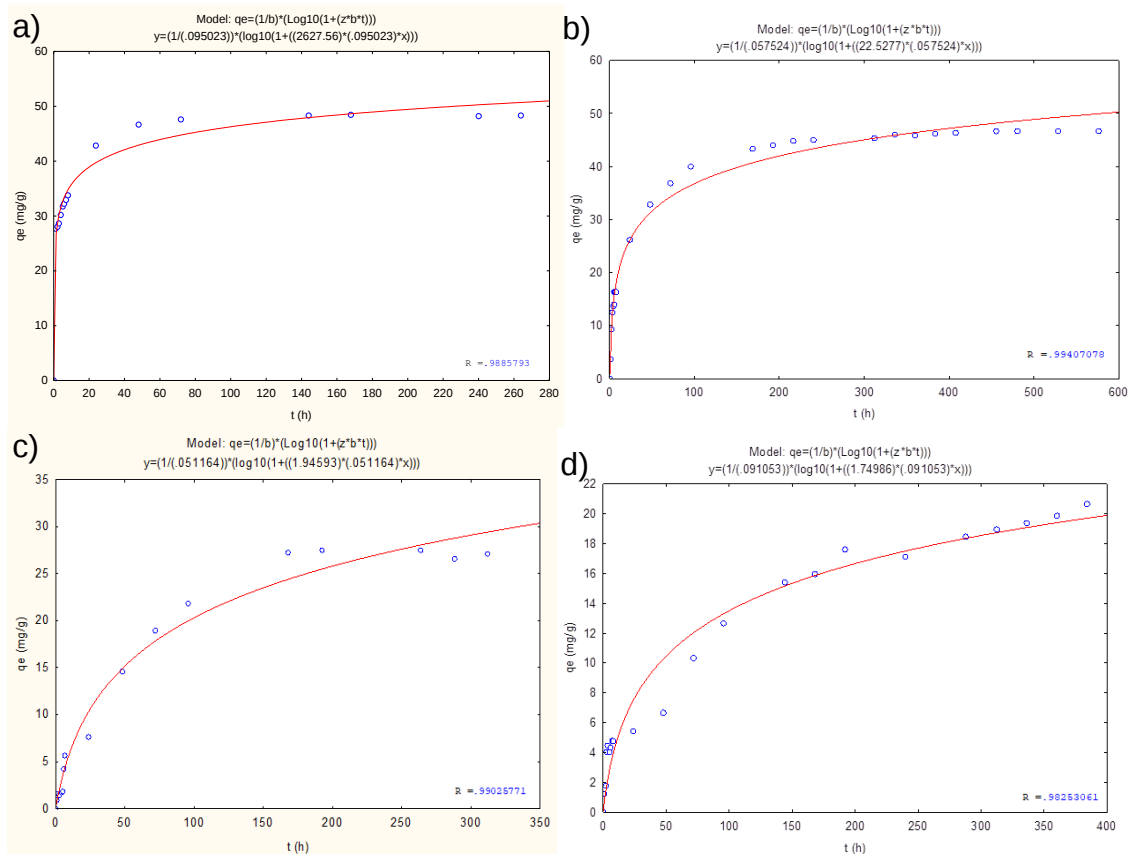
Anexo 25. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 5.5, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



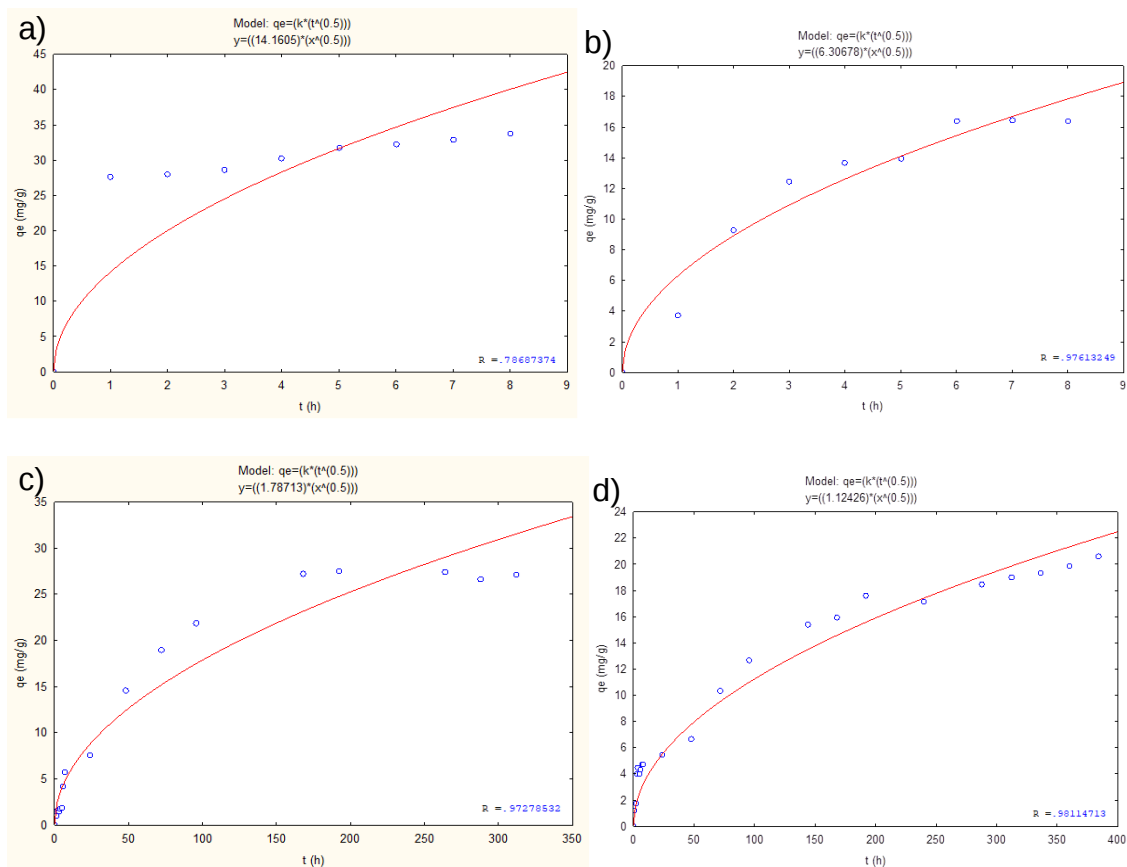
Anexo 26. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 5.5, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



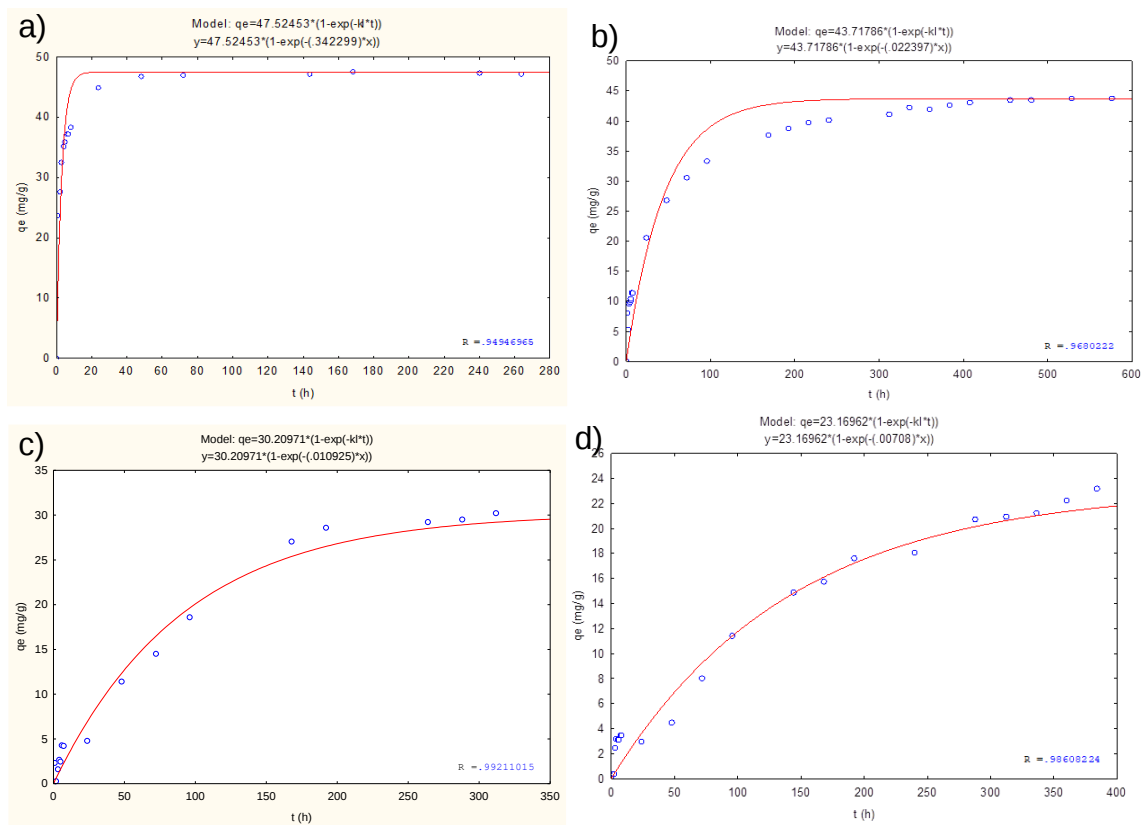
Anexo 27. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 5.5, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



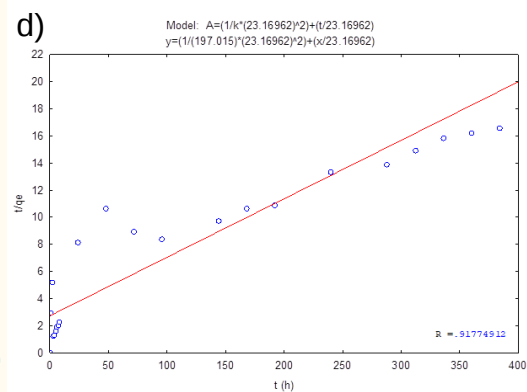
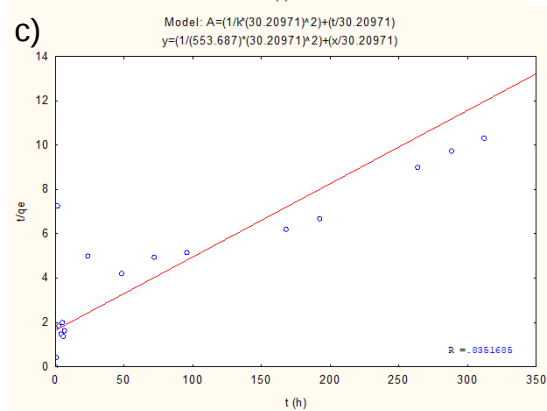
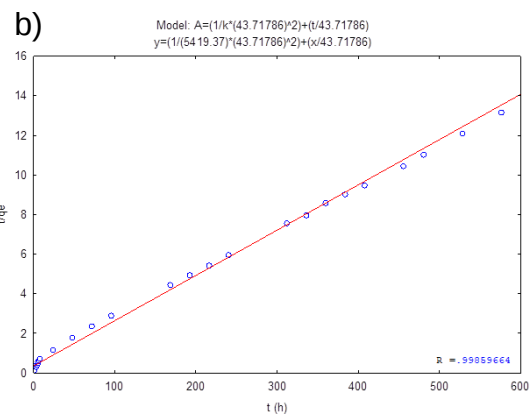
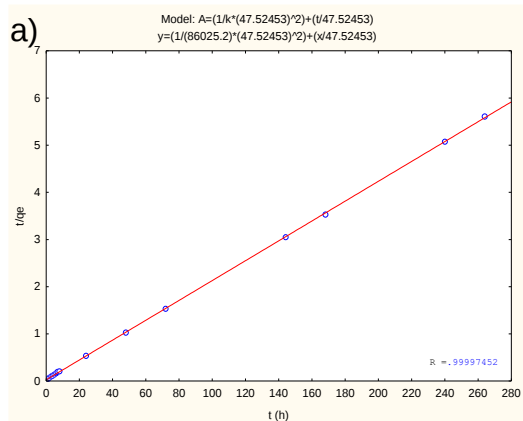
Anexo 28. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 5.5, mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



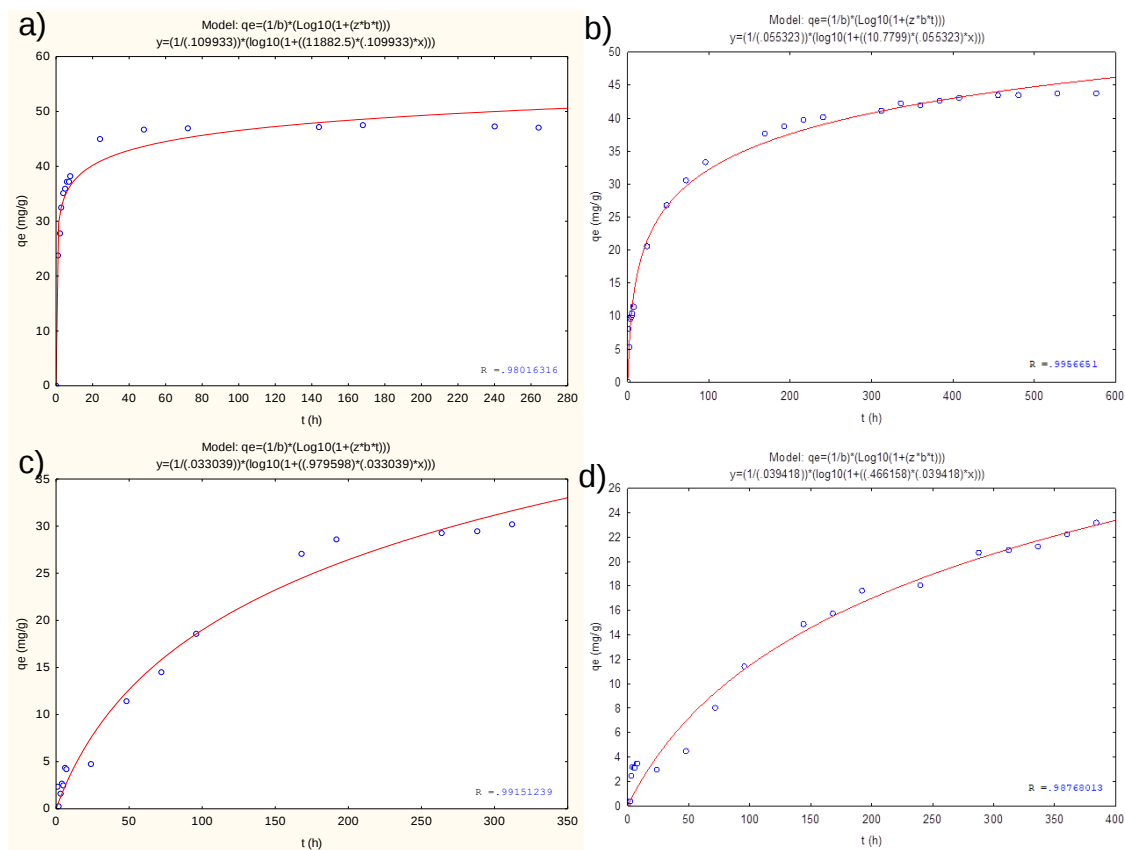
Anexo 29. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 10, mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



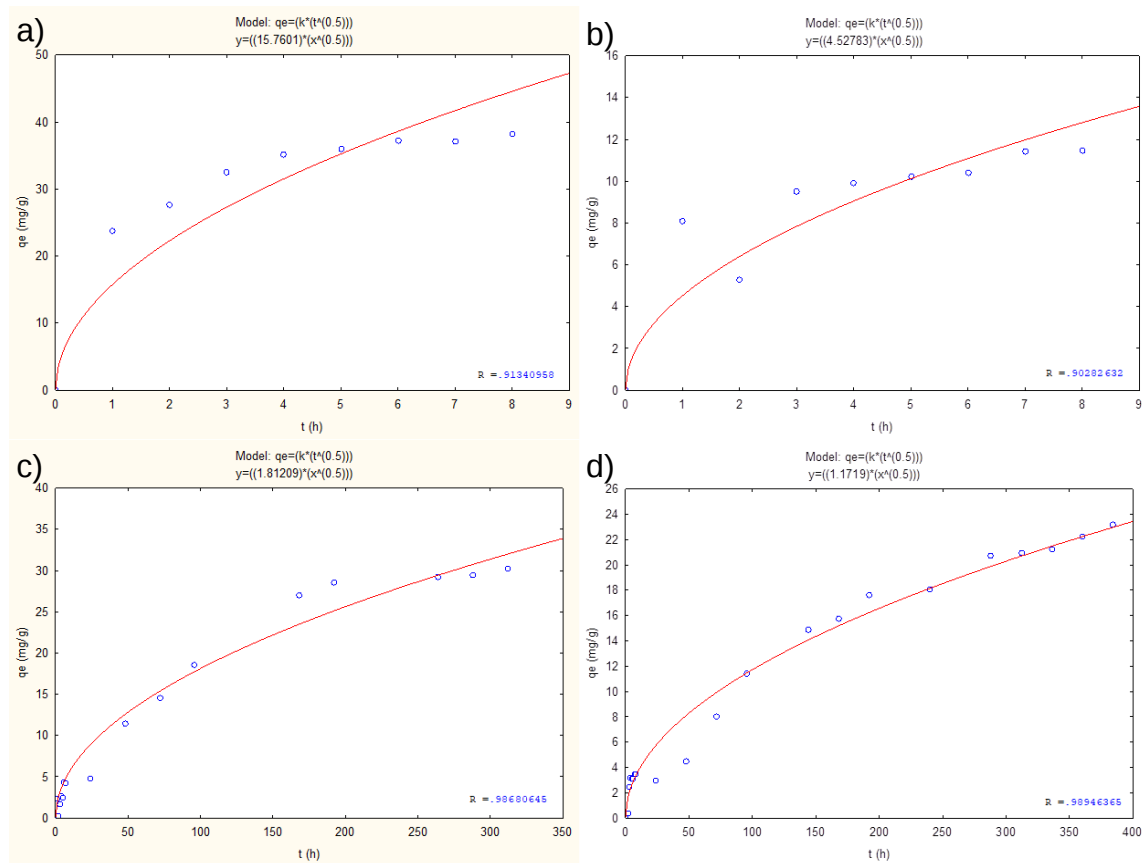
Anexo 30. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 10, mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



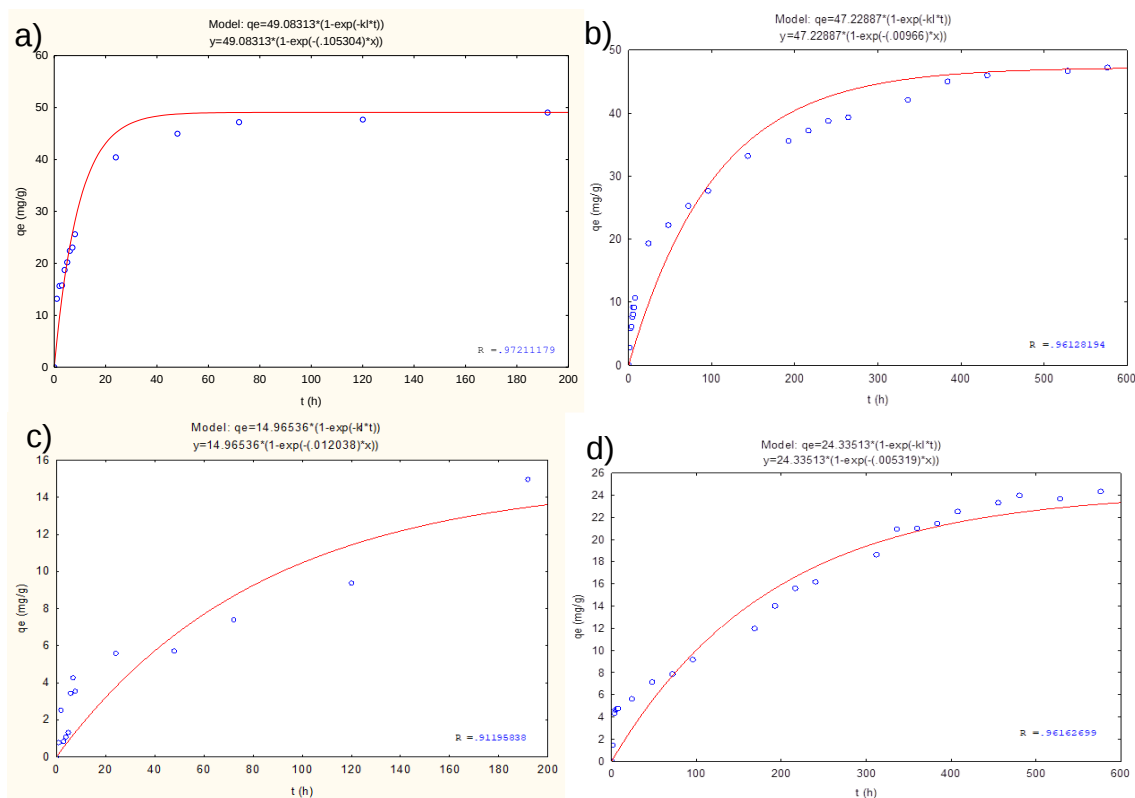
Anexo 31. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 10, mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



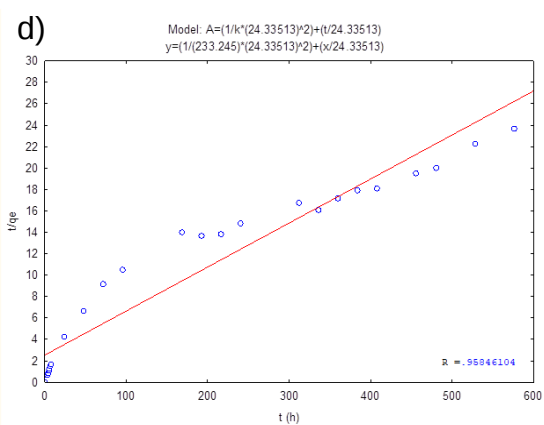
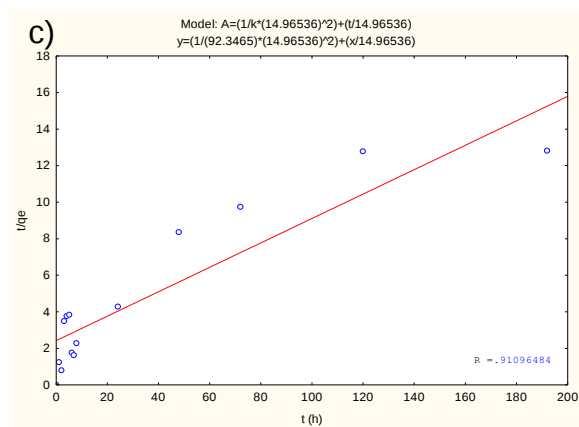
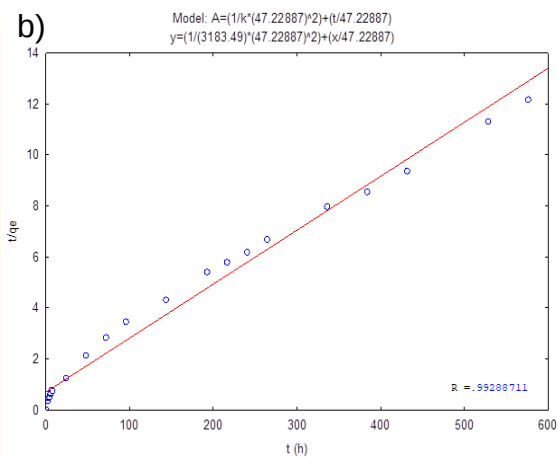
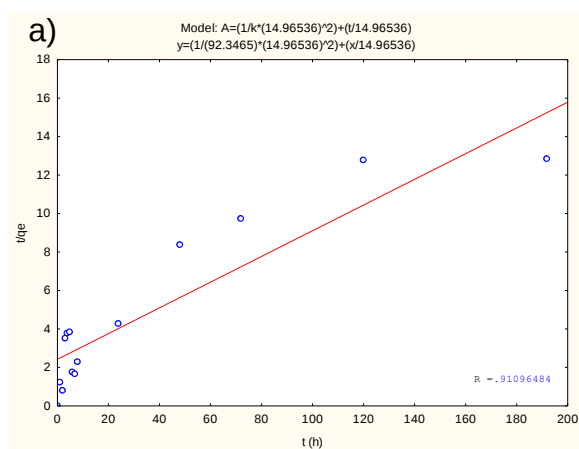
Anexo 32. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, pH = 10, mg/L en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



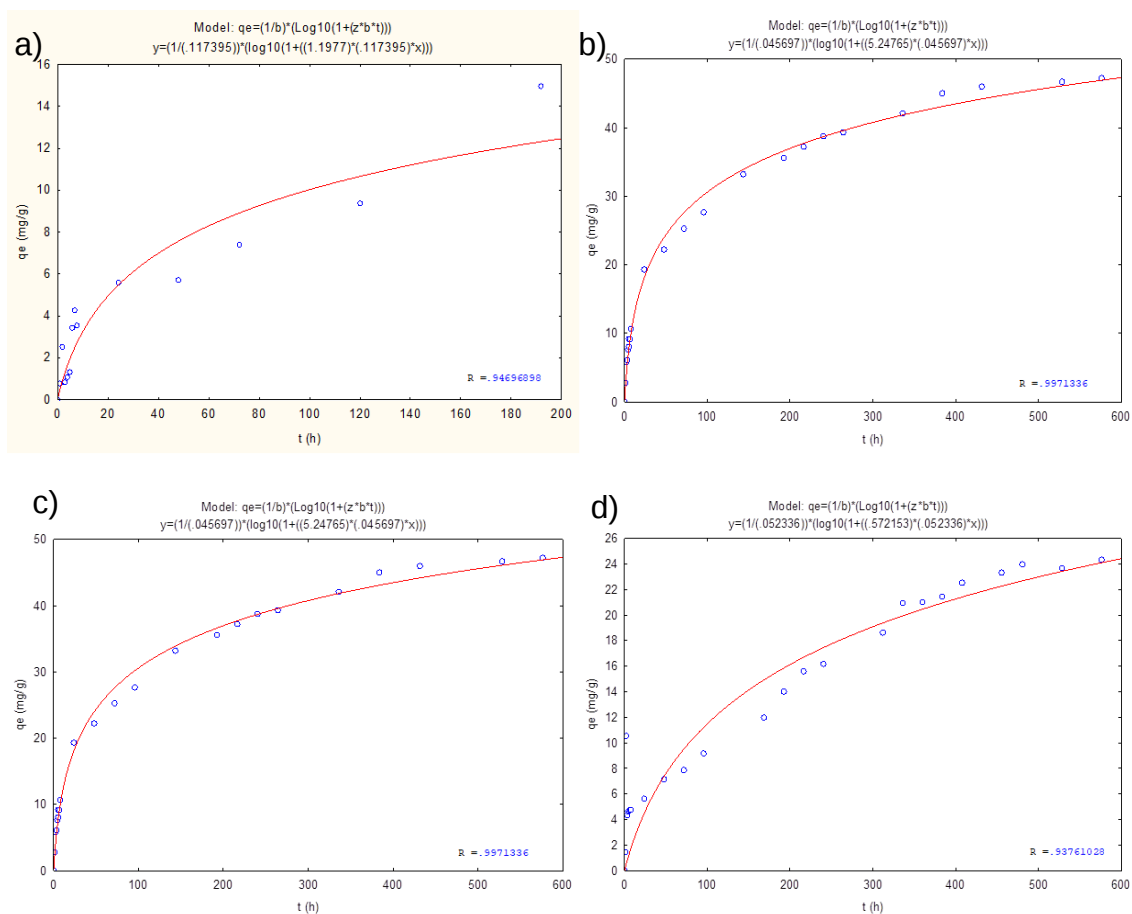
Anexo 33. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 25 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



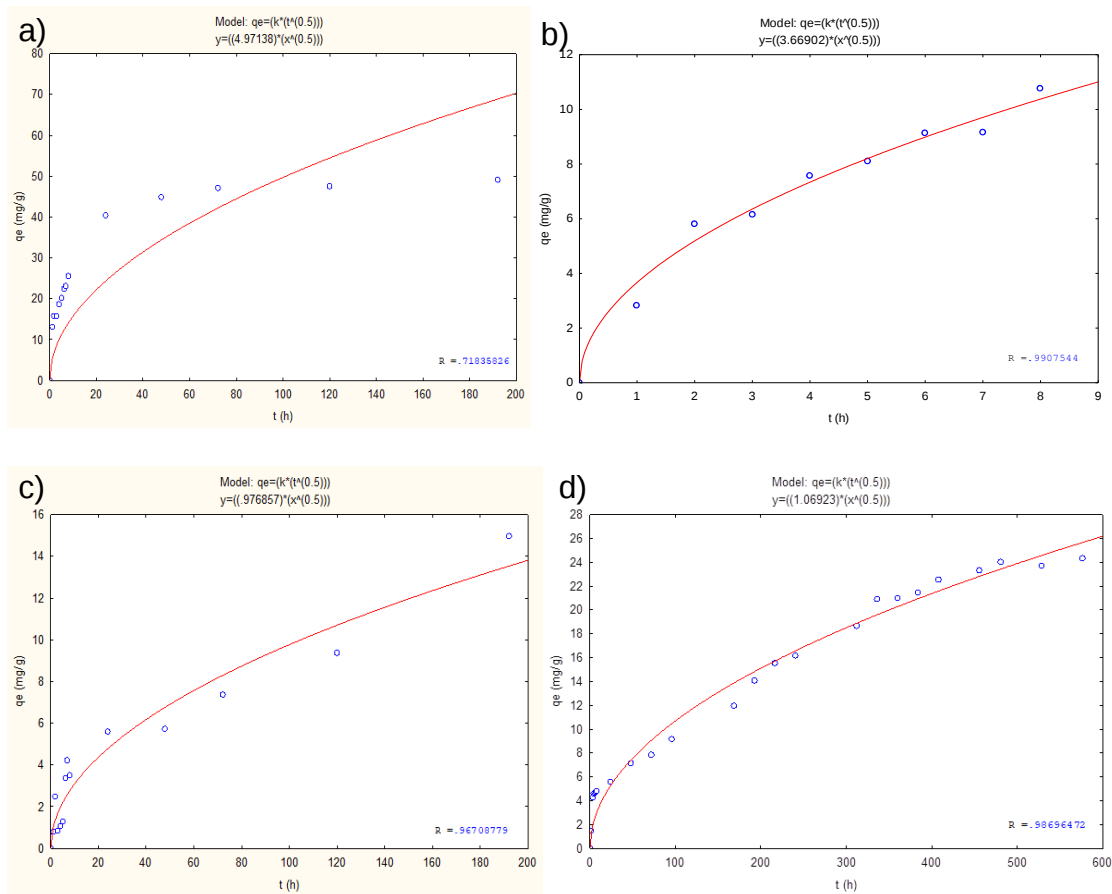
Anexo 34. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 25 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps



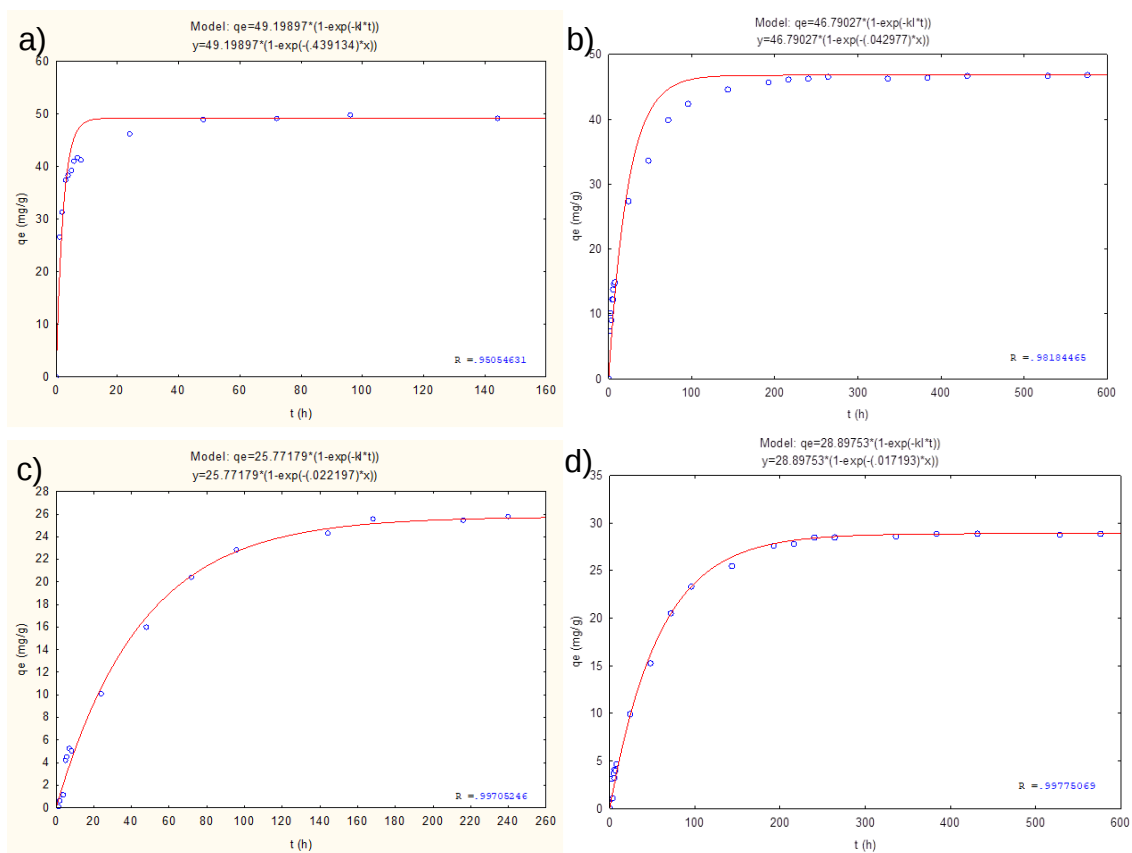
Anexo 35. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 25 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



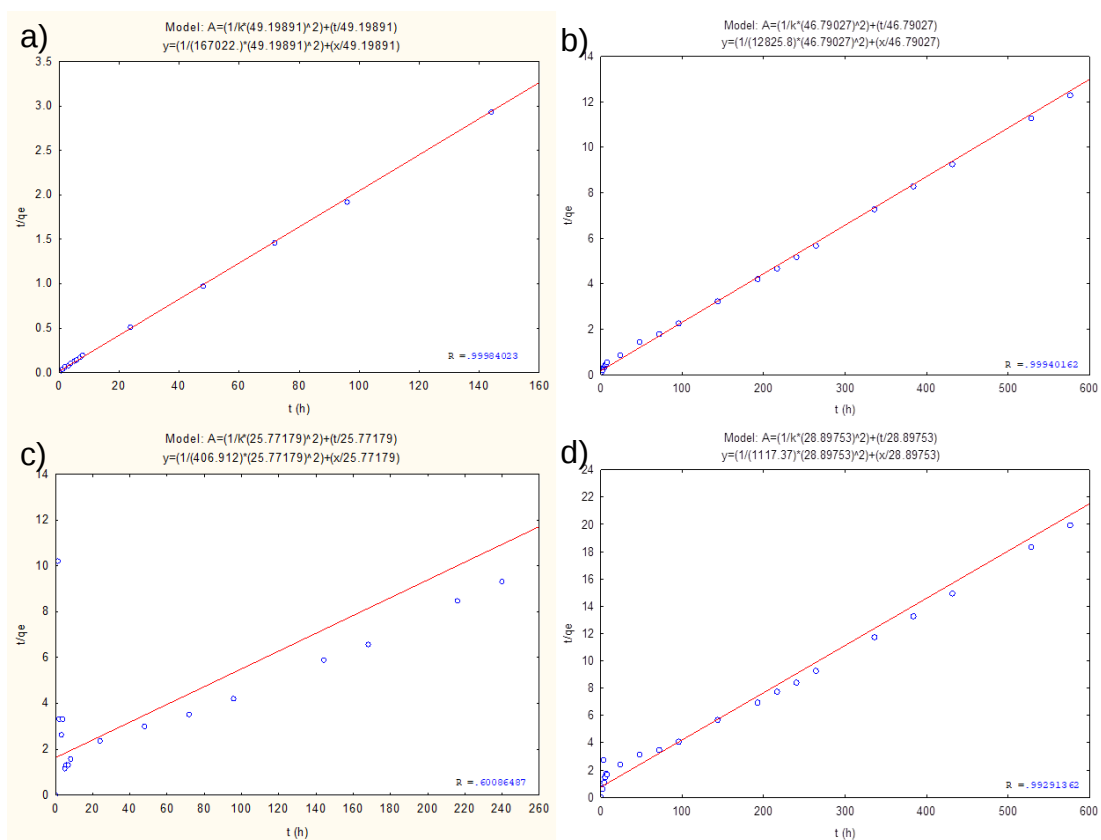
Anexo 36. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 25 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



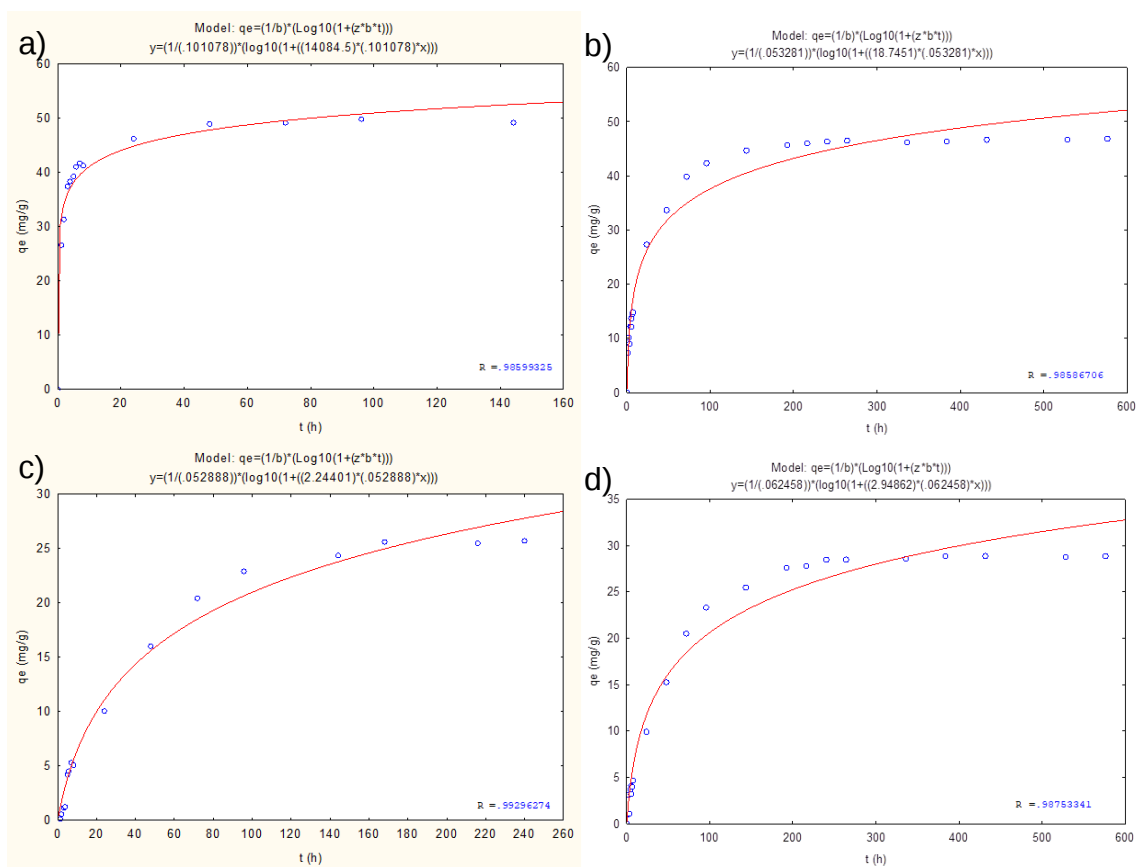
Anexo 37. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 35 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



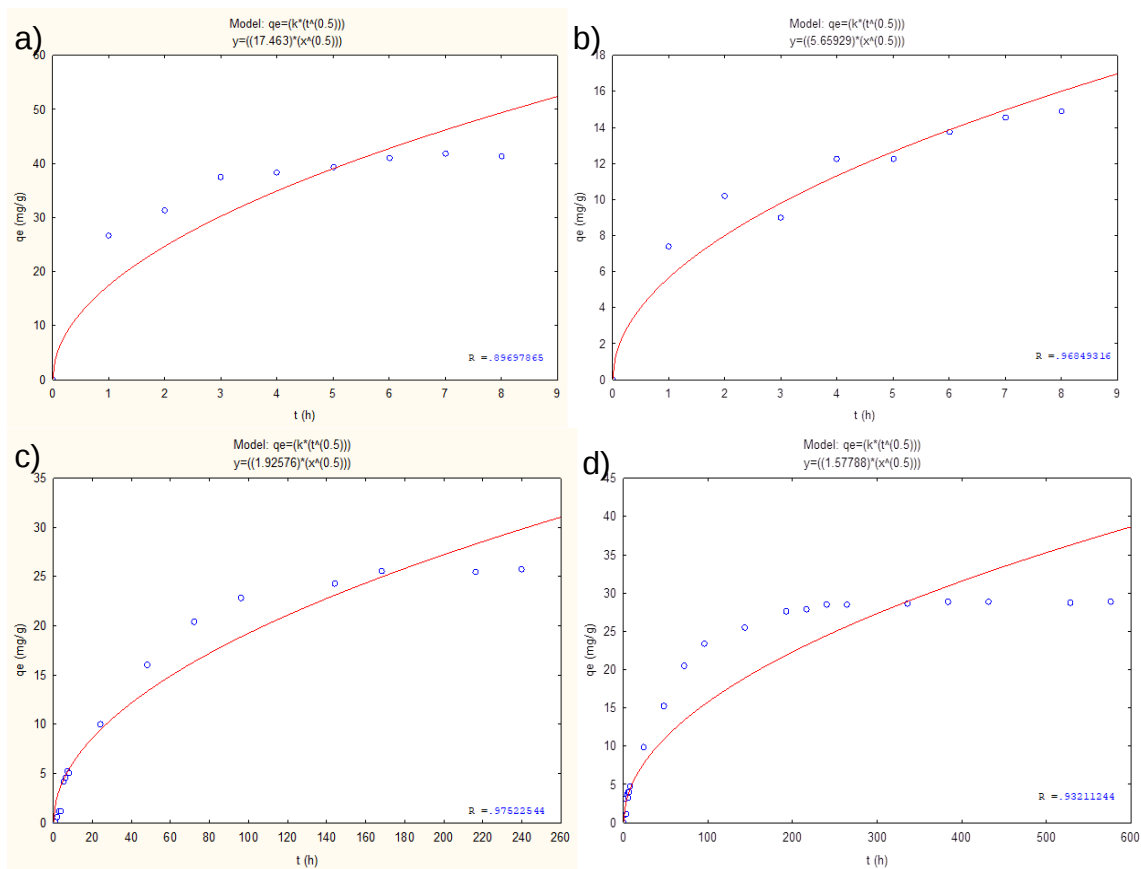
Anexo 38. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 35 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



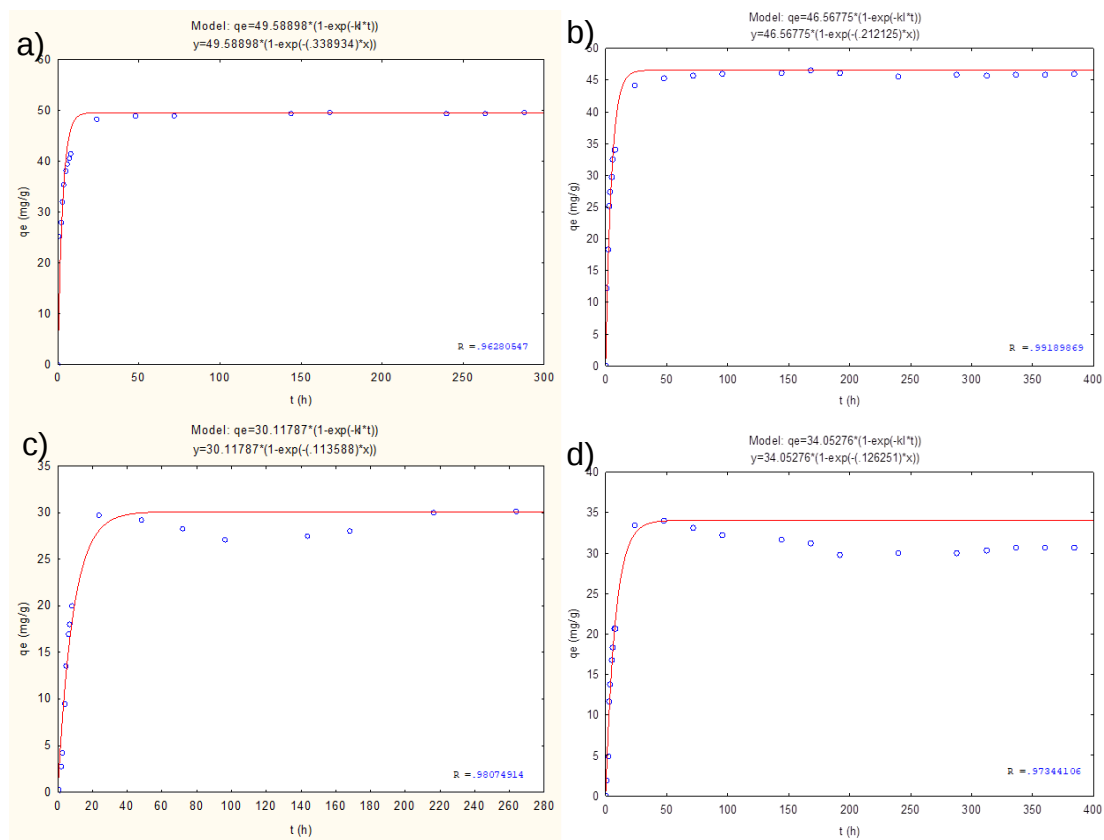
Anexo 39. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 35 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



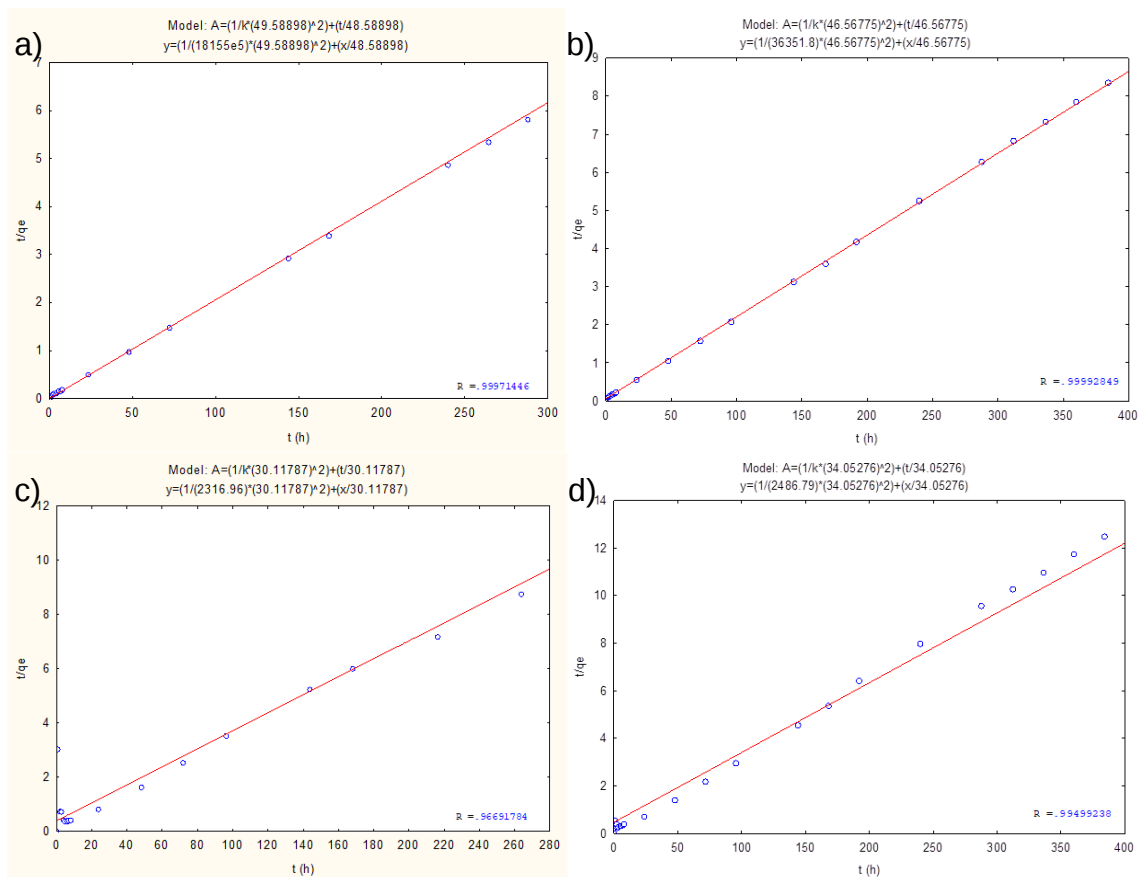
Anexo 40. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 35 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



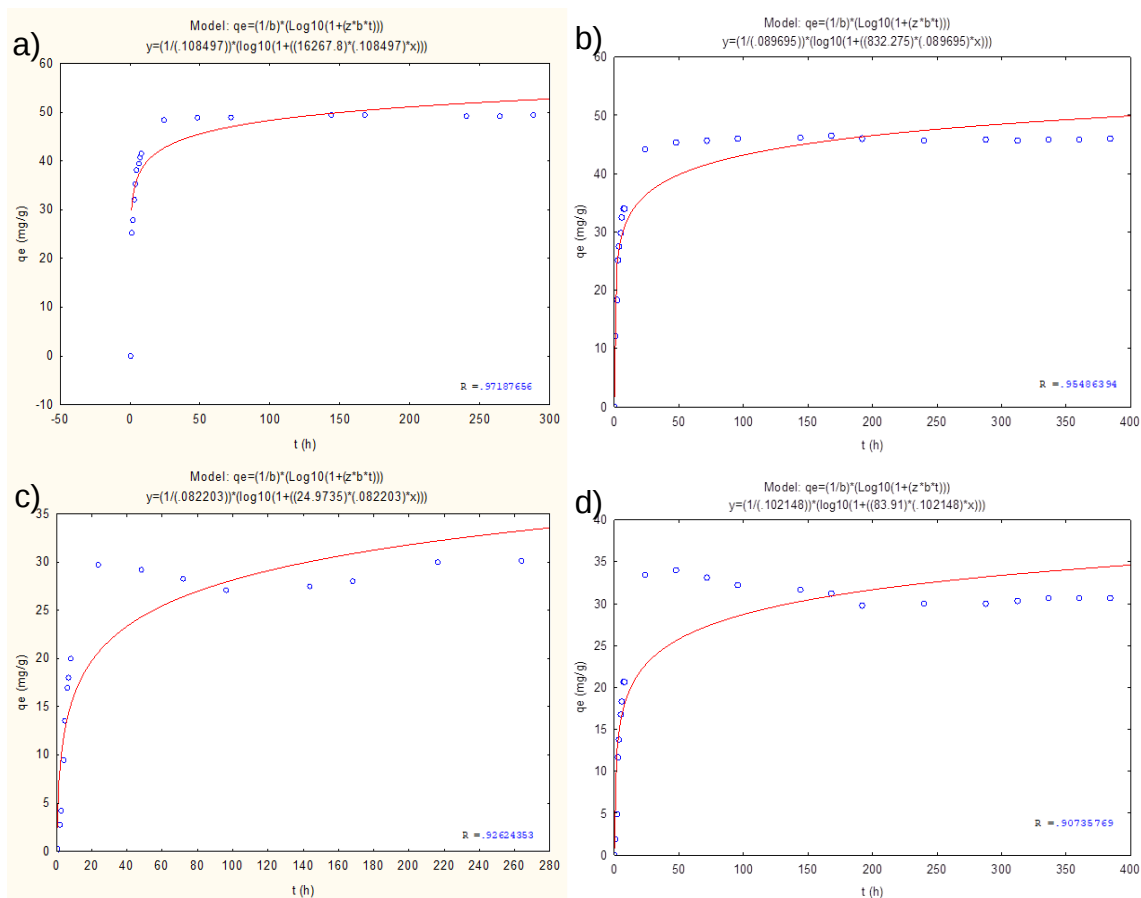
Anexo 41. Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 55 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



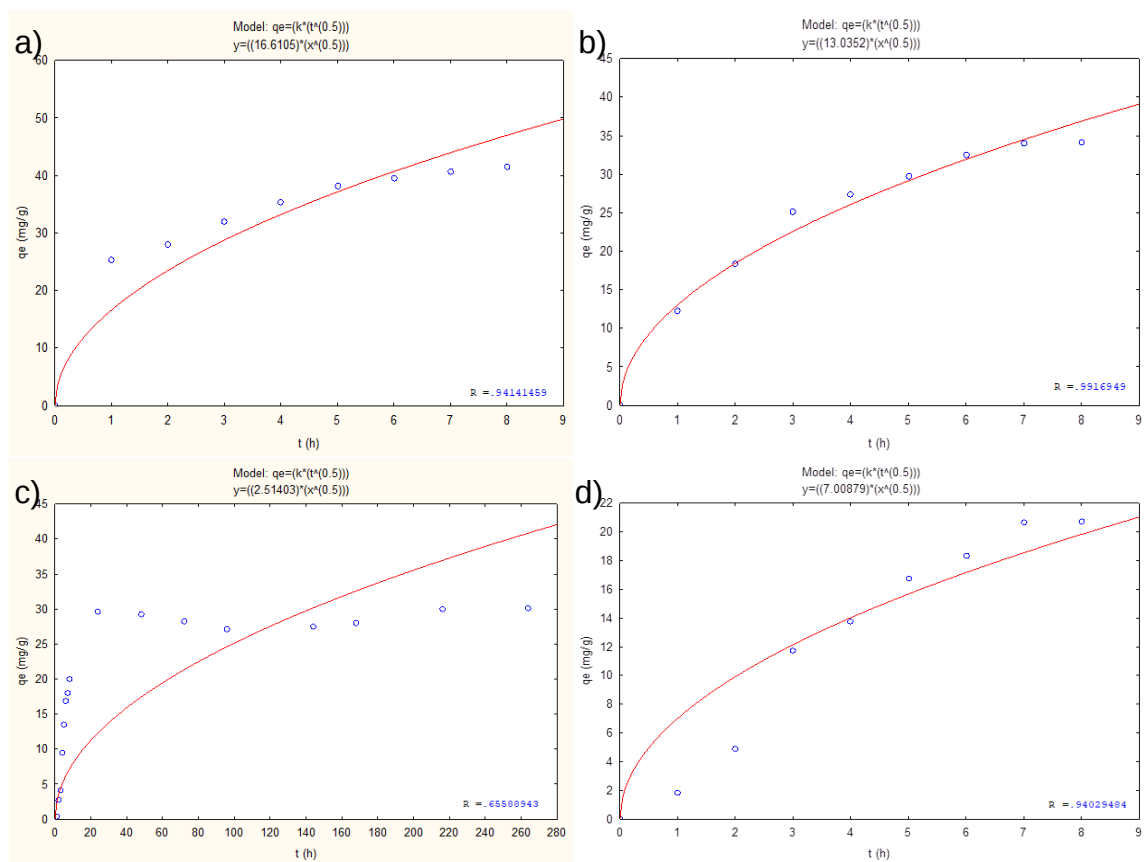
Anexo 42. Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 55 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



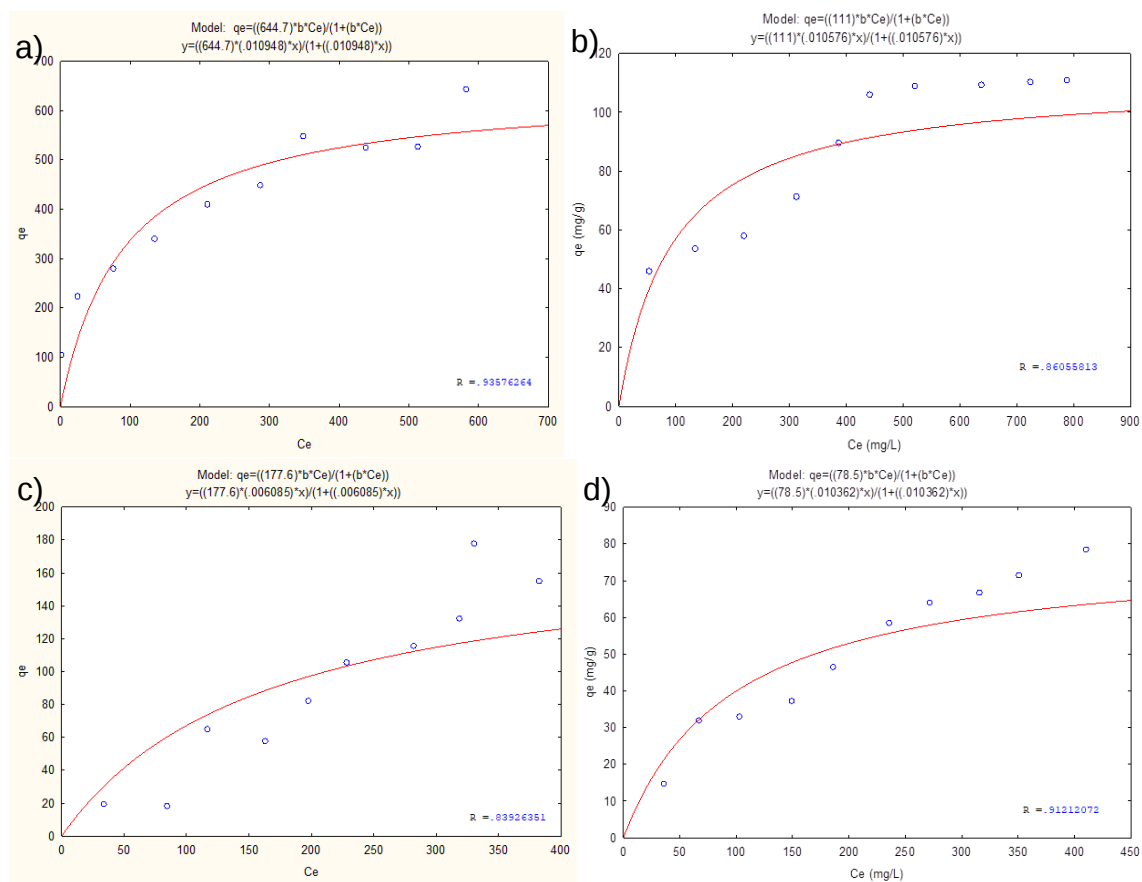
Anexo 43. Modelo cinético de Elovich aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 55 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



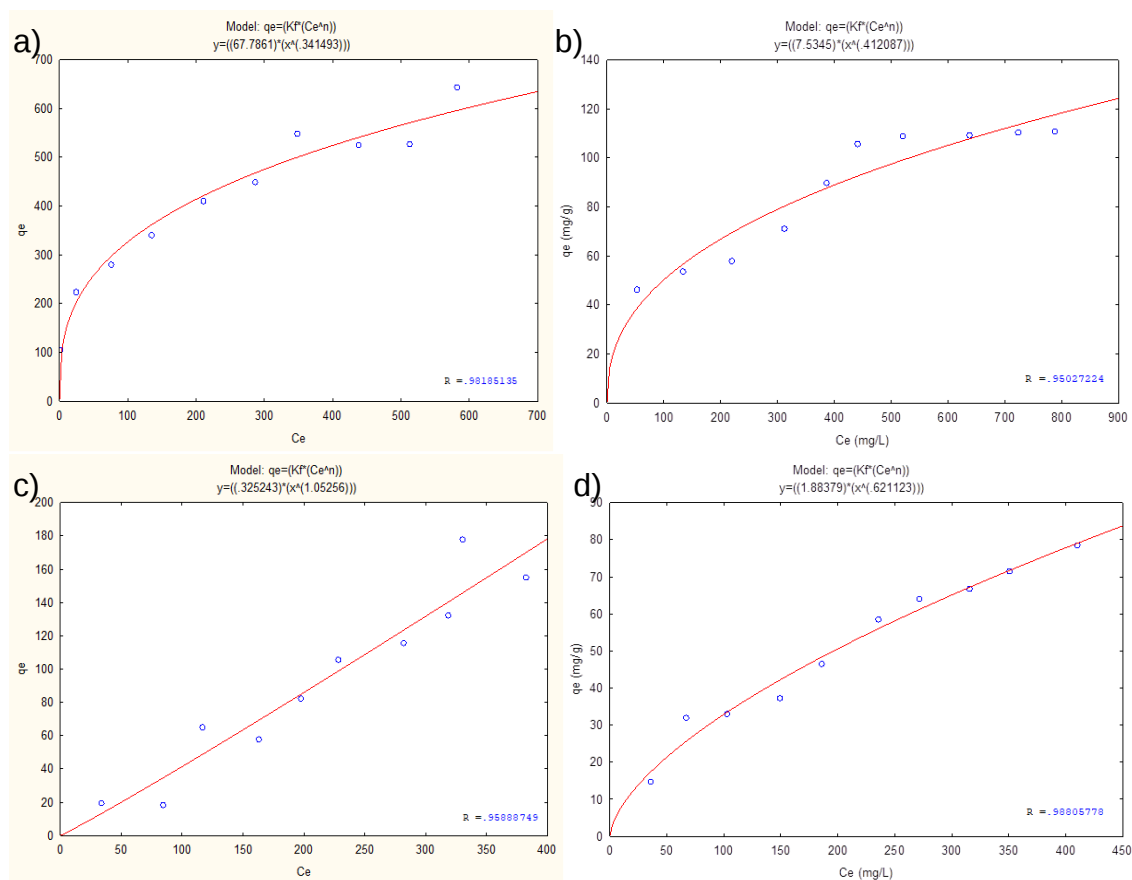
Anexo 44. Modelo cinético de difusión intrapartícula aplicado al proceso de adsorción de OTC a 50 mg/L, T = 55 °C, en los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



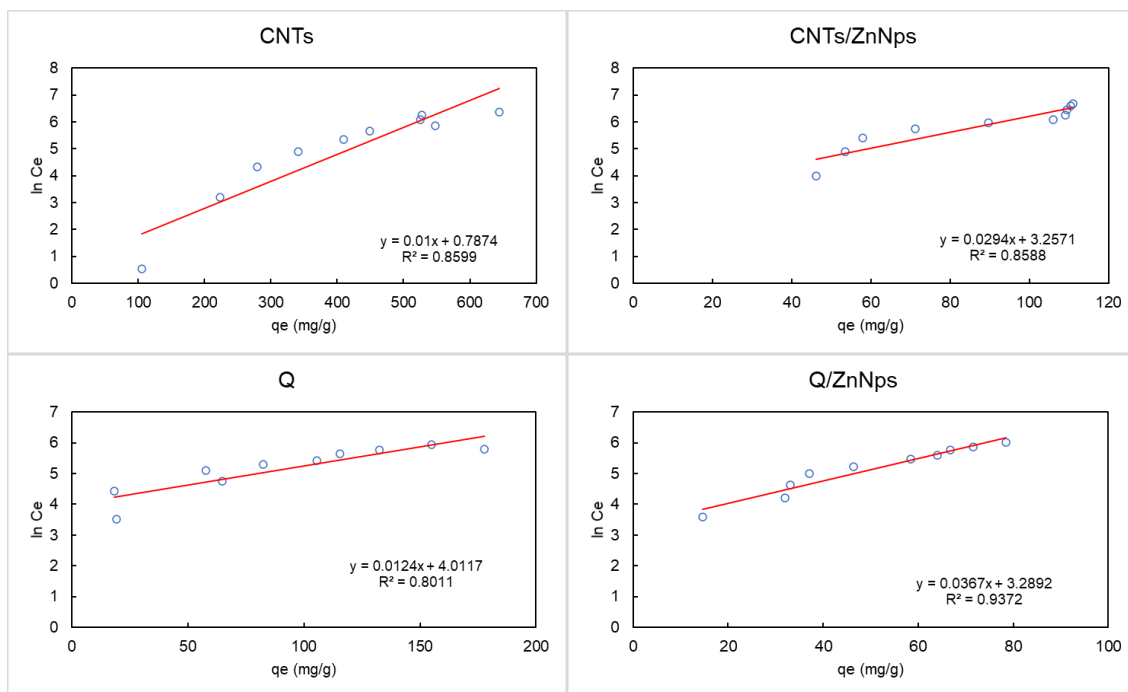
Anexo 45. Isotherma de adsorción de Langmuir aplicado al proceso de adsorción de OTC en concentraciones que van de 50 a 1000 mg/L sobre los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



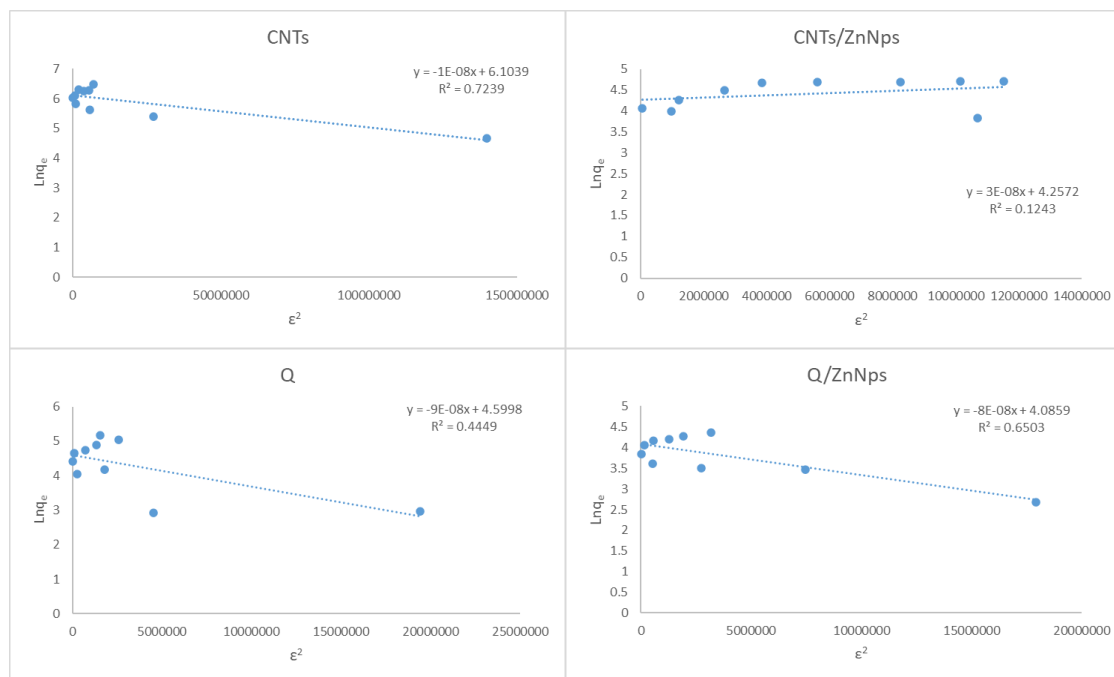
Anexo 46. Isotherma de adsorción de Freundlich aplicado al proceso de adsorción de OTC en concentraciones que van de 50 a 1000 mg/L sobre los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



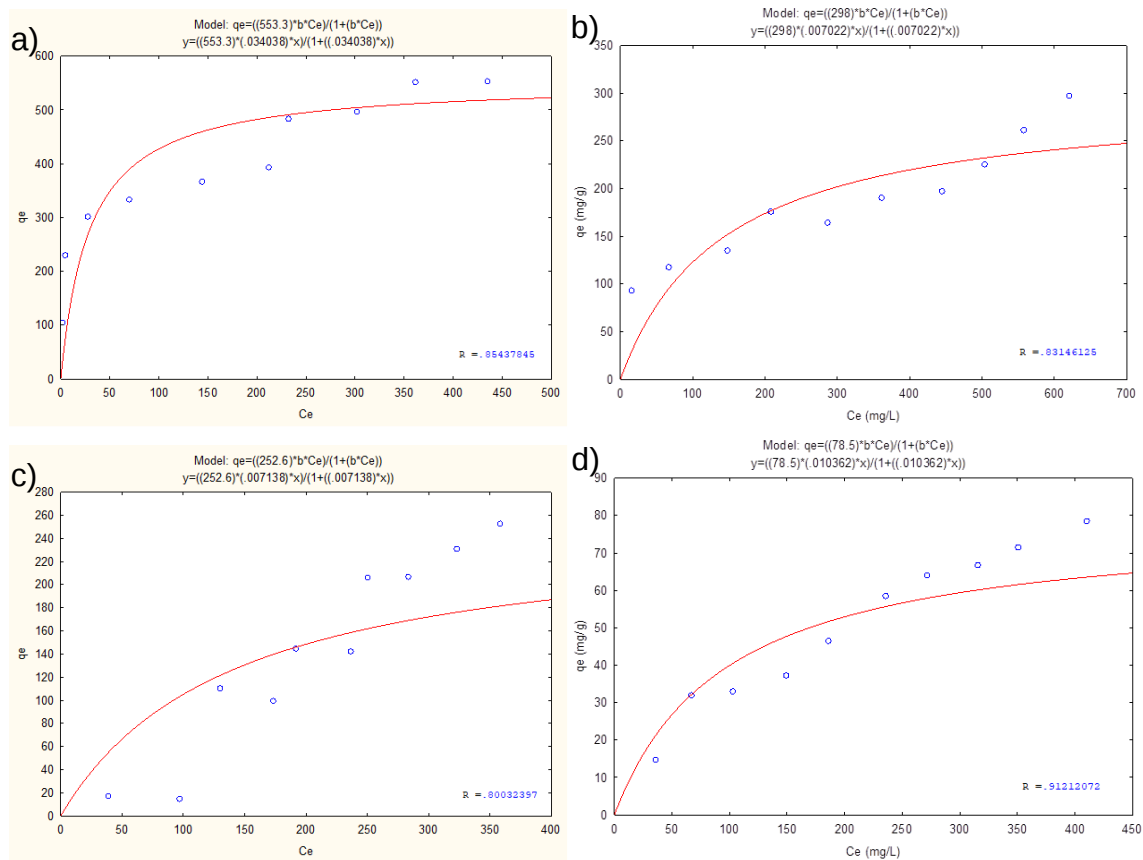
Anexo 47. Isoterma de adsorción de Temkin aplicado al proceso de adsorción de OTC en concentraciones que van de 50 a 1000 mg/L sobre los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.



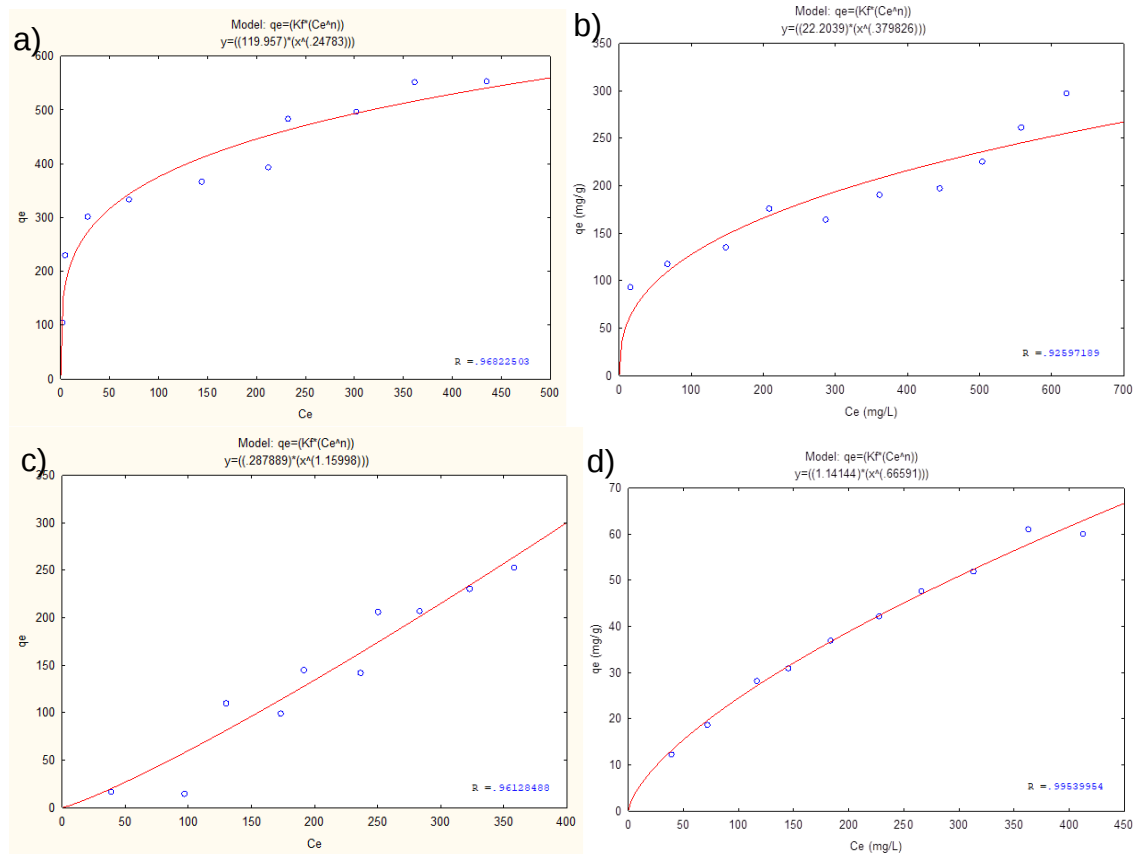
Anexo 48. Isoterma de adsorción de Dubinin-Radushkevich aplicado al proceso de adsorción de OTC en concentraciones que van de 50 a 1000 mg/L sobre los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.



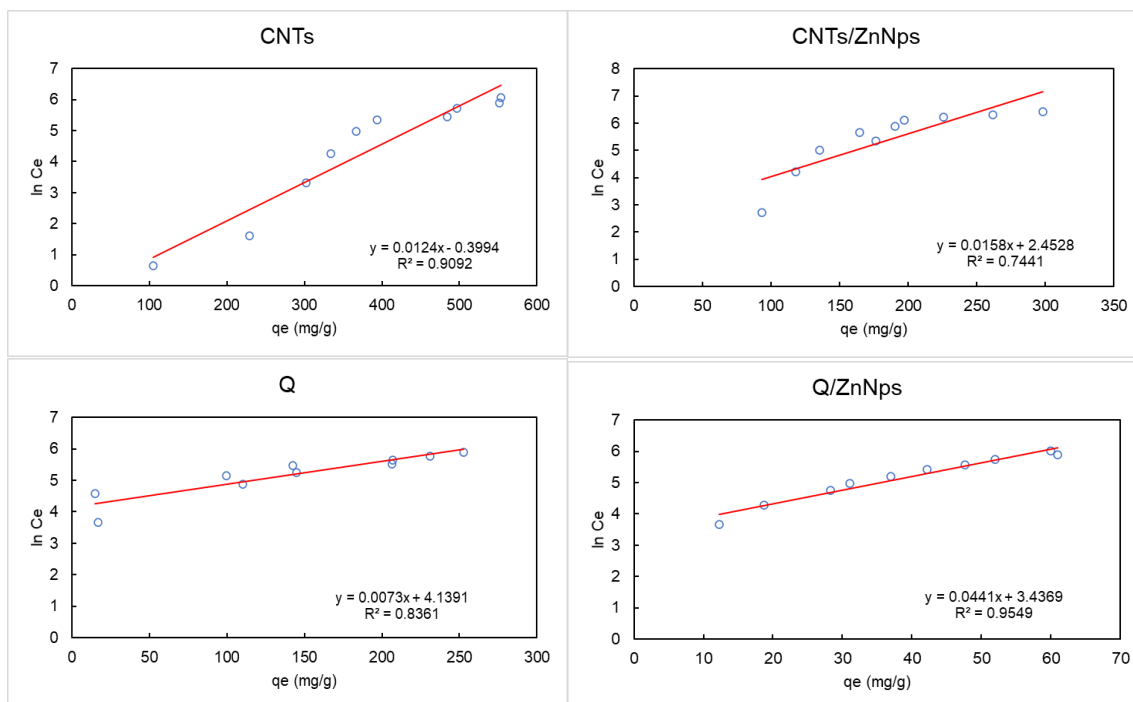
Anexo 49. Isoterma de adsorción de Langmuir aplicado al proceso de adsorción de OTC en concentraciones que van de 50 a 1000 mg/L con presencia de iones interferentes sobre los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



Anexo 50. Isoterma de adsorción de Freundlich aplicado al proceso de adsorción de OTC en concentraciones que van de 50 a 1000 mg/L con presencia de iones interferentes sobre los materiales a) CNTs, b) CNTs/ZnNps, c) Q y d) Q/ZnNps.



Anexo 51. Isoterma de adsorción de Temkin aplicado al proceso de adsorción de OTC en concentraciones que van de 50 a 1000 mg/L con presencia de iones interferentes sobre los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.



Anexo 52. Isoterma de adsorción de Dubinin-Radushkevich aplicado al proceso de adsorción de OTC en concentraciones que van de 50 a 1000 mg/L con presencia de iones interferentes sobre los materiales: CNTs, CNTs/ZnNps, Q y Q/ZnNps.

