



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“REMOCIÓN DE FÁRMACOS (KETOROLACO
TROMETAMINA Y CAFEÍNA) POR COMPOSITOS
ZEOLITAS NATURALES-CARBÓN ACTIVADO”**

**TITULACIÓN INTEGRAL
TESIS PROFESIONAL**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA:
MAGALI FLORES HERNÁNDEZ
No. CONTROL:
11281031**

**ASESOR INTERNO:
DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES**

**ASESOR EXTERNO:
Q.I. IRMA MARÍA ENGRACIA GARCÍA SOSA**



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México, 28 / enero / 2019.

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA
D.I.Q.B-098/2019

ING. MIGUEL ÁNGEL TERRAZAS MAGAÑA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES
PRESENTE

Por este medio le informo a usted, que ha sido liberado el siguiente proyecto para la Titulación Integral:

Nombre de la Egresada	MAGALI FLORES HERNÁNDEZ
Carrera	INGENIERÍA QUÍMICA
No. de Control	11281031
Nombre del Proyecto	"REMOCIÓN DE FÁRMACOS (KETOROLACO TROMETAMINA Y CAFÉINA) POR COMPOSITOS ZEOLITAS NATURALES – CARBÓN ACTIVADO"
Producto	TITULACIÓN INTEGRAL: TESIS PROFESIONAL

Agradezco de antemano su valioso apoyo en esta importante actividad para la formación profesional de nuestros egresados.

ATENTAMENTE

Educación, integridad y ciencia

M. en C. MARÍA FERNANDA MÁRQUEZ QUINTANA
JEFA DEL DEPARTAMENTO

DRA. GENOVEVA GARCÍA
ROSILES
ASESORA

DR. FREDY CUELLAR
ROBLES
REVISOR

Q.I. IRMA MARÍA
ENGRACIA GARCÍA SOSA
CO-ASESORA

DR. PEDRO IBARRA
ESCUTIA
REVISOR

MFMQ/stt



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149,
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx





SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Méx., a 05 de febrero de 2019.

DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TRABAJO PROFESIONAL

C. MAGALI FLORES HERNÁNDEZ
PASANTE DE LA CARRERA DE
INGENIERÍA QUÍMICA.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica, dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó, con respecto a su trabajo profesional en la OPCIÓN TITULACIÓN INTEGRAL: TESIS PROFESIONAL, con el tema denominado: " REMOCIÓN DE FÁRMACOS (KETOROLACO TROMETAMINA Y CAFEÍNA) POR COMPOSITOS ZEOLITAS NATURALES - CARBÓN ACTIVADO " La División de Estudios Profesionales concede su autorización para que proceda la impresión del mismo.

ATENTAMENTE
"Educación, Integridad y Ciencia"



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE
ESTUDIOS PROFESIONALES

ING. MIGUEL ÁNGEL TERRAZAS MAGAÑA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
PROFESIONALES

MATM*mppd*



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149,
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

Primeramente el eterno agradecimiento es para Dios por regalarme la vida y permitirme conocerlo, brindarme todo lo necesario y poner gente maravillosa a mí alrededor para llegar al término de esta etapa importante en mi vida.

A mi madre, padre, hermanos y sobrinos, por siempre estar conmigo y creer en mí, ustedes son la razón por la cual sigo adelante y son apoyo incondicional para mi vida, los quiero gracias por todo.

A ti por los años compartidos, tu apoyo y cariño. A mis amigos de la carrera así como los del ININ, porque han sido una parte importante para mí y me apoyaron a lo largo de esta etapa.

A la Q.I. Irma García Sosa, la Dra. María Teresa Olguín Gutiérrez y la Dra. Genoveva García Rosales mi más sincero agradecimiento por su tiempo, paciencia, dedicación y por compartir sus conocimientos que se ven reflejados en este trabajo.

Al Departamento de Química del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por las facilidades prestadas para la realización de esta investigación mediante el proyecto CB-802 Etapa I y al CONACyT (proyecto SEP-CONACyT-254665. Responsable: Dra. María Teresa Olguín Gutiérrez), por los recursos económicos y materiales otorgados para la realización de esta investigación.

RESUMEN

Este trabajo presenta la síntesis de compositos a partir de zeolitas naturales de tres diferentes regiones de la República Mexicana y como precursor de carbón activado alcohol furfurílico. Las zeolitas utilizadas fueron de tipo clinoptilolita, una proveniente de Sonora y otra de Guerrero y la tercera zeolita fue una chabacita también de Sonora, cada material zeolítico fue lavado y secado. Posteriormente, una fracción de cada material zeolítico previamente irradiada y otra fracción sin irradiar; fueron acondicionadas con alcohol furfurílico y sometidas a calcinación en un medio inerte, dando como resultado la obtención de un composito para cada material zeolítico

Todos los compositos mostraron apariencia carbonosa, correspondiente a un estado amorfo de acuerdo con el resultado de difracción de rayos X, también se observó la disminución de pérdida de masa mediante el análisis termogravimétrico y la pérdida de capacidad de intercambio catiónico determinado por el método de acetato de amonio.

Para determinar la capacidad de remoción de ketorolaco trometamina y cafeína en solución acuosa, se llevó a cabo primeramente un estudio cinético con los compositos obtenidos en un sistema de lotes, donde se utilizaron diferentes tiempos de contacto desde 5 minutos hasta 72 h a temperatura constante de 30 °C. Los datos obtenidos de los resultados experimentales se ajustaron a dos modelos cinéticos Lagergren y Ho-McKay donde se observó que los seis compositos muestran el mismo comportamiento de sorción, pero alcanzan su equilibrio a diferentes tiempos aplicados. Para los compositos empleados para cafeína se tienen las siguientes constantes de velocidad de reacción: mejor ajuste para Lagergren ZNS-CA (0.21 h^{-1}), y para los compositos donde el modelo de Ho-McKay fue el mejor ajuste son: ZNG-CA (0.07 g/mg h), ZNCh-CA (0.08 g/mg h), ZNS100-CA (0.75 g/mg h), ZNG100-CA (0.07 g/mg h) y ZNCh100-CA (0.03 g/mg h) y para el ketorolaco trometamina son ZNS-CA (0.62 g/mg h) y ZNCh-CA (0.43 g/mg h).

También se obtuvieron las isotermas de sorción para ambos compuestos para determinar la eficiencia del sistema. Se observó que para el composito de la clinoptilolita de Sonora sin irradiar con cafeína se ajustó mejor al modelo de Freundlich con capacidad máxima de 0.30 mg/g mientras que para el composito irradiado el mejor ajuste fue para el modelo Langmuir para cafeína y que fue un valor de 2.84 mg/g.

En el caso de la clinoptilolita de Guerrero su comportamiento frente a la cafeína se encontró que el mejor ajuste para el composito sin irradiar fue el modelo de Langmuir (4.65 mg/g) y para el irradiado fue a pesar de que el valor del coeficiente de correlación es el mismo, la curva se asemeja más al modelo de Freundlich. El mejor ajuste del composito de Sonora sin irradiar frente al ketorolaco trometamina fue Freundlich (0.09 mg/g). Mientras que para la cafeína con el composito a partir de chabacita sin irradiar (0.47 mg/g) e irradiado (0.66 mg/g), tuvo un mejor ajuste al modelo de Freundlich, así mismo para el ketorolaco trometamina con el composito sin irradiar con un valor de 0.22 mg/g.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
1. FUNDAMENTOS.....	3
1.1 Contaminación del agua.....	3
1.2 Contaminantes orgánicos.....	4
1.2.1 Cafeína.....	4
1.1.2 Ketorolaco trometamina (KT).....	6
1.3 Tratamientos de remoción de contaminantes orgánicos.....	7
1.4 Zeolita.....	8
1.4.1 Clinoptilolita.....	11
1.4.2 Chabacita.....	12
1.5 Carbón Activado (CA).....	13
1.6 Técnicas de caracterización.....	14
1.6.1 Difracción de rayos-X (DRX).....	14
1.6.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	14
1.6.3 Área específica por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	15
1.6.4 Análisis termogravimétrico (TGA).....	15
1.6.5 Espectroscopia de infrarrojo (IR).....	16
1.6.6 Espectroscopia UV-Visible.....	17
1.6.7 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).....	17
1.7 Cinética de adsorción.....	18
1.7.1 Modelo cinético de pseudo-primer orden (Lagergren).....	18
1.7.2 Modelo cinético de pseudo-segundo orden (Ho-McKay).....	19
1.8 Isoterma de adsorción.....	19
1.8.1 Modelo de Langmuir.....	20
1.8.2 Modelo de Freundlich.....	20
2. MÉTODO.....	22
2.1 Materiales zeolíticos.....	23
2.1.1 Etapa I: Lavado previo de material zeolítico.....	23
2.1.2 Etapa II: Irradiación de muestras.....	23

2.2 Etapa III: Obtención de compositos zeolita natural-carbón activado.....	23
2.2.1 Tratamiento con alcohol furfurílico.....	24
2.2.2 Obtención de compositos por calcinación	24
2.3 Caracterización de los materiales y compositos.....	24
2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)	25
2.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	25
2.3.3 Análisis semicuantitativo (EDS)	25
2.3.4 Área específica por (BET).....	25
2.3.5 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	26
2.3.6 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	26
2.3.7 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).....	26
2.3.8 Carbón Orgánico Total (COT)	27
2.4 Cinética de sorción	27
2.4.1 Cafeína.....	27
2.4.2 Ketorolaco Trometamina (KT)	28
2.5 Isotermas de sorción	28
2.5.1 Cafeína.....	28
2.5.2 Ketorolaco trometamina (KT).....	29
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
3.1 Etapa I: Lavado y secado del material zeolítico.....	30
3.2 Etapa II: Irradiación de muestras	30
3.3 Etapa III: Obtención de compositos zeolita natural-carbón activado.....	31
3.3.1 Tratamiento con Alcohol furfurílico y calcinación a 800 °C.....	31
3.4 Caracterización	32
3.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)	32
3.4.2 Estudio morfológico de los materiales por MEB.....	34
3.4.3 Análisis semicuantitativo (EDS)	37
3.4.4 Área específica (BET).....	40
3.4.5 Análisis termogravimétrico (TGA).....	41
3.4.6 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).....	43
3.4.7 Carbón Orgánico Total (COT)	44

3.4.8 Espectroscopía (IR).....	45
3.5 Cinéticas de sorción	47
3.5.1 Cuantificación de cafeína	47
3.5.2 Cinética de sorción de cafeína en ZNS.....	48
3.5.3 Cinética de sorción de cafeína en ZNG	50
3.5.4 Cinética de sorción de cafeína en ZNCh	52
3.5.5 Cinética de sorción de KT	54
3.5.6 Cuantificación de KT	54
3.6 Isoterma de sorción de cafeína	56
3.6.1 Isoterma de sorción de ZNS	56
3.6.2 Isoterma de sorción de ZNG.....	59
3.6.3 Isoterma de sorción de ZNCh.....	62
3.6.4 Isoterma de sorción de KT	66
3.7 Espectroscopia de infrarrojo (IR) de compositos después de la remoción	70
CONCLUSIONES.....	72
REFERENCIAS	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura molecular de la cafeína.....	5
Figura 1.2 Estructura química del Ketorolaco Trometamina.....	6
Figura 1.3 Unidad primaria de construcción de la zeolita	9
Figura 1.4 Unidades secundarias de construcción (SBU)	10
Figura 1.5 Componentes principales en la estructura de la clinoptilolita	12
Figura 1.6 Estructura de la chabacita.....	13
Figura 2.1 Diagrama del proceso experimenta.....	22
Figura 3.1 Materiales zeolíticos acondicionados	30
Figura 3.2 Materiales zeolíticos después de la irradiación.....	31
Figura 3.3 Compositos Zeolita natural-Carbón activado.....	31
Figura 3.4 Difracción de rayos-X de las muestras: ZNS-SC, ZNS-CA y CA	32
Figura 3.5 Difracción de rayos-X de las muestras: ZNG-SC, ZNG-CA y CA	33
Figura 3.6 Difracción de rayos-X de las muestras: ZNCh-SC, ZNCh-CA y CA.....	34
Figura 3.7 Materiales a) ZNS-SC; b) ZNS-CA; c) ZNS100-SC; d) ZNS100-CA.....	35
Figura 3.8 Materiales a) ZNG-SC;b) ZNG-CA;c) ZNG100-SC;S) ZNG100-CA.....	36
Figura 3.9 Materiales a) ZNCh-SC; b) ZNCh-CA; c) ZNCh100-SC; d) ZNCh100-CA	37
Figura 3.10 Termogramas de los materiales antes de su modificación (-SC) y	
compositos	42
Figura 3.11 Espectros de IR de ZNS en sus diferentes etapas del proceso	46
Figura 3.12 Espectros de IR de ZNG en sus diferentes etapas del proceso	46
Figura 3.13 Espectros de IR de ZNCh en sus diferentes etapas del proceso.....	47
Figura 3.14 Espectros de absorción UV/Visible de la cafeína (a); Curva de calibración.....	
para la cuantificación de la cafeína (b).....	48
Figura 3.15 Comportamiento cinético de cafeína en ZNS-CA (a), sus ajustes a los.....	
modelos de Lagergren y Ho-McKay (b); Comportamiento cinético de	
Cafeína en ZNS100-CA (c), su ajuste a los modelos de Lagergren.y.....	
Ho-McKay (d)	49
Figura 3.16 Comportamiento cinético de cafeína en ZNG-CA (a), su ajuste a los.....	
modelos de Lagergren y Ho-McKay (b); Comportamiento cinético de	
cafeína en ZNG100-CA (c), su ajuste a los modelos de Lagergren y.....	
Ho-McKay (d)	51

Figura 3.17 Comportamiento cinético de cafeína en ZNCh-CA (a), sus ajustes a los.... modelos de Lagergren y Ho-McKay (b); Comportamiento cinético..... de cafeína en ZNCh100-CA (c) y ajustes a los modelos de Lagergren... .. McKay (d)	53
Figura 3.18 Espectro de absorción UV/Visible del KT (a); Curva de calibración para..... la cuantificación de KT (b).	54
Figura 3.19 Comportamiento cinético de KT en ZNS-CA (a), su ajuste a los modelos..... de Lagergren y Ho-McKay (b); Comportamiento cinético de KT en ZNCh-CA (c), . su ajuste a los modelos de Lagergren y Ho-McKay (d)	55
Figura 3.20 Isotermas en función de la concentración de cafeína en ZNS-CA (a) y sus ajustes de Langmuir (b) y Freundlich (c)	57
Figura 3.21 Isotermas en función de la concentración de cafeína en ZNS100-CA (a) y sus ... ajustes de Langmuir (b) y Freundlich (c)	58
Figura 3.22 Isotermas en función de la concentración de cafeína en ZNG-CA (a) y sus ajustes de Langmuir (b) y Freundlich (c)	60
Figura 3.23 Isotermas en función de la concentración de cafeína en ZNG100-CA (a) y sus ... ajustes de Langmuir (b) y Freundlich (c)	61
Figura 3.24 Isotermas en función de la concentración de cafeína en ZNCh-CA (a) y sus ajustes de Langmuir (b) y Freundlich (c)	63
Figura 3.25 Isotermas en función de la concentración de cafeína en ZNCh100-CA (a) y sus . ajustes de Langmuir (b) y Freundlich (c)	64
Figura 3.26 Isotermas en función de la concentración de KT en ZNS-CA (a) y sus ajustes de Langmuir (b) y Freundlich (c)	67
Figura 3.27 Isotermas en función de la concentración de KT en ZNCh-CA (a) y sus ajustes de Langmuir (b) y Freundlich (c)	68
Figura 3.28 Espectro de IR del composito ZNS antes y después de la remoción de..... cafeína (ZNS-CA/CAFEÍNA) y ketorolaco trometamina (ZNS-CA/KT)	70
Figura 3.29 Espectros de IR del composito ZNCh antes y después de la remoción de..... cafeína (ZNCh-CA/CAFEÍNA) y ketorolaco trometamina (ZNCh-CA/KT)	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades de la cafeína.....	5
Tabla 1.2 Material zeolítico empleado en este trabajo.	11
Tabla 1.3 Estructura sensible e insensible en zeolitas	16
Tabla 2.1 Compositos obtenidos después de la calcinación.	24
Tabla 3.1 Composición elemental de los materiales empleados	39
Tabla 3.2 Área específica de los materiales zeolíticos ZNS	40
Tabla 3.3 Área específica de los materiales zeolíticos ZNG	41
Tabla 3.4 Área específica de los materiales zeolíticos ZNCh.....	41
Tabla 3.5 Pérdidas de agua de los materiales zeolíticos y compositos	43
Tabla 3.6 Capacidad de intercambio catiónico de los materiales zeolíticos y compositos.	44
Tabla 3.7 Contenido de carbono orgánico en el material zeolítico y compositos.....	45
Tabla 3.8 Parámetros de ajuste de los modelos cinética de ZNS.....	50
Tabla 3.9 Parámetros de ajuste de los modelos cinética de ZNG.	52
Tabla 3.10 Parámetros de ajuste a los modelos de cinética ZNCh.	54
Tabla 3.11 Parámetros de ajuste a los modelos de cinética con KT.	56
Tabla 3.12 Parámetros obtenidos de ajustes de isothermas de ZNS-CA y ZNS100-CA.	59
Tabla 3.13 Parámetros obtenidos de ajustes de isothermas de ZNG-CA y ZNG100-CA.	62
Tabla 3.14 Parámetros obtenidos de ajustes de isothermas de ZNCh-CA y ZNCh100-CA....	65
Tabla 3.15 Capacidades de remoción de cafeína en (mg/g) de diversos materiales	65
Tabla 3.16 Parámetros obtenidos de ajuste de isoterma de ZNS-CA y ZNCh-CA	69
Tabla 3.17 Capacidades de remoción de KT en diversos materiales	69

INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha aumentado el interés hacia la eliminación de contaminantes orgánicos de distinto origen y naturaleza química presentes cada vez más en aguas residuales, debido a que éstos pueden provocar daños a la salud de la población y un deterioro del ambiente circundante.

Entre los contaminantes orgánicos se han identificado algunas sustancias farmacéuticas, productos de cuidado personal y aditivos industriales, que no han sido incluidos dentro de los programas de tratamiento de aguas. Entre ellos se encuentran tanto la cafeína debido a su gran solubilidad e insignificante volatilidad, como el ketorolaco trometamina, utilizado como un anti-inflamatorio de uso común con propiedades fisicoquímicas similares a las de la cafeína.

A pesar de que existen varios tratamientos que han sido utilizados para remover algunos contaminantes orgánicos, el método de adsorción ha sido una técnica que sobresale en el tratamiento de contaminantes. Sin embargo, existe una constante demanda de nuevos materiales para tal fin, lo que ha dado lugar al desarrollo de nuevos materiales como los compuestos híbridos o compositos, a partir de zeolitas naturales y carbón. Esto se debe, a que se combinan las propiedades de intercambio catiónico e hidrófilas de las zeolitas y las propiedades hidrófobas del carbón.

En la primer parte de este trabajo se podrá encontrar la información teórica acerca de los materiales utilizados para la obtención de los compositos, sus características y tipos, así como de los contaminantes orgánicos a remover (cafeína y el ketorolaco trometamina) las técnicas de caracterización de los materiales zeolíticos y compositos, el proceso de sorción y los modelos tanto cinéticos como de equilibrio de sorción empleados en los ajustes de datos.

En el segundo apartado de este trabajo, se describe el acondicionamiento de los materiales zeolíticos, el método por el cual se realizó la síntesis de los compositos, y la caracterización de los mismos, también se describe la metodología que se siguió para la evaluación de la capacidad de remoción de los compositos mediante la cinética e isoterma de sorción.

En la tercera parte de esta investigación se presentan los resultados obtenidos y discusión de los mismos, así como el análisis comparativo respecto a otros materiales utilizados para el mismo fin y por último se presentan las conclusiones.

1. FUNDAMENTOS

1.1 Contaminación del agua

La contaminación hoy en día afecta de manera potencial a uno de nuestros recursos más vitales y abundantes en nuestro planeta, el agua ya que sus propiedades la convierten en un elemento indispensable para la vida y el sostenimiento del medio ambiente, pero a pesar de su aparente abundancia solo el 2.8 % está destinado para consumo humano, por lo que este recurso se ve limitado (Xingu, 2015).

En los últimos años los problemas ecológicos y de salud humana han sido un tema de interés científico debido al aumento de la contaminación del agua, que pueden ser de origen natural o antropogénico, así como de carácter orgánico e inorgánico (Peña, 2015). Especialmente la preocupación crece sobre los contaminantes de origen antropogénico que son aquellos de alta solubilidad y poca biodegradabilidad, ya que son descargados a ríos o cualquier otro tipo de cuerpo de agua y la regulación de estos contaminantes es casi nula (Cortés, 2007).

Los efectos de estos contaminantes son difíciles de precisar ya que en la mayoría de los casos las dosis tóxicas sobre las cuales se trabaja son muy pequeñas y el problema se complica aún más por la presencia simultánea de diversos contaminantes, además de que no se cuenta con un inventario de las especies químicas presentes en el ambiente y las plantas de tratamiento de aguas convencionales no están diseñadas para inhibir este tipo de contaminantes (Tejada et al., 2014; García-Gómez et al., 2011), de una manera general los contaminantes orgánicos son los responsables de: la incidencia sobre la producción de alimentos, limitaciones del uso del agua con fines recreativos y la reducción de las posibilidades de uso industrial y agropecuario. A pesar de que estos contaminantes orgánicos se encuentran en bajas concentraciones sus efectos son significativos y es necesario el estudio de nuevas técnicas para su eficiente remoción antes de su incorporación a las aguas residuales (Peña 2015).

1.2 Contaminantes orgánicos

Un contaminante se puede definir como la adición de materiales o energía calorífica en cantidades que causan alteraciones indeseables en agua, aire o suelo, son de distinto origen y naturaleza química y abarcan un amplio rango de productos antropogénicos, es decir aquellos que son sintetizados o indirectamente producidos por actividades humanas. Diversas publicaciones (Barcelo & López, 2012) señalan que el interés por estas sustancias contaminantes surge en los años 90 (Barba, 2002).

Entre los contaminantes orgánicos se encuentran los fármacos, los cuales se definen como compuestos químicos puros, naturales o sintéticos, que son utilizados para la cura, prevención o el diagnóstico de una enfermedad a partir de su principio activo, estas sustancias son ampliamente consumidas y pueden encontrarse en prescripciones médicas, medicamentos terapéuticos o incluso en la medicina veterinaria (Becerril, 2012; Maldonado, 2016).

1.2.1 Cafeína

La cafeína o teína (Figura 1.1) es un alcaloide, también conocido como 1,3,7-trimetilxantina. Su estructura molecular pertenece a un grupo de xantinas trimetiladas con sus compuestos íntimamente relacionados: teobromina (presente en el cacao) y la teofilina (presente en el té). Químicamente esos alcaloides se parecen a las purinas, xantinas y al ácido úrico, que son compuestos metabólicamente importantes. La cafeína es una molécula aquiral, que a su vez puede formar sales con los ácidos, pero a pH muy bajo (Peña, 2017; Tavares y Sakata, 2012).

En la naturaleza la cafeína está presente en más de 60 especies de plantas, se encuentra en las semillas del cafeto, cacao (chocolate), en las hojas de té, hierba mate y guaraná y es catalogada como una droga natural psicoactiva y estimulante de rápida absorción y se puede considerar como la sustancia estimulante de mayor consumo y aceptación a nivel mundial. En el año 2000 la Asociación Nacional de café reportó que el 54% de la población adulta de los EE.UU tomaba café diariamente lo que representa un total de 110 millones de consumidores diarios, sin embargo esta sustancia no solo es consumida como bebida,

diversos medicamentos analgésicos contienen cafeína como el paracetamol o los antiinflamatorios no hormonales (Tavares y Sakata, 2012; Sánchez, 2015; Ramírez, 2010).

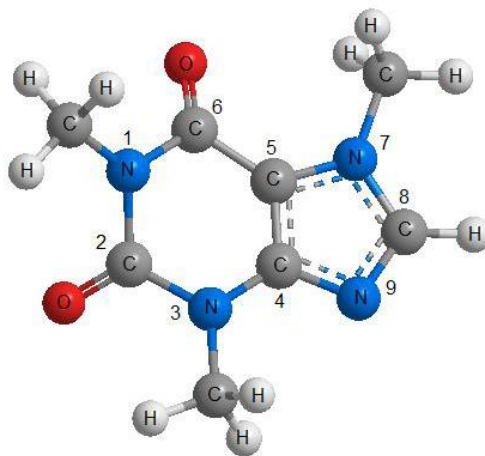


Figura 1.1. Estructura molecular de la cafeína (Peña, 2017).

Debido al amplio consumo ha sido detectado en diferentes medios acuáticos y fuentes de agua potable, representando una preocupación, puesto que por sus propiedades físico-químicas estas sustancias pueden llegar a las aguas subterráneas ya que no es detectada por las plantas de tratamiento y su presencia en el agua puede causar daños graves al medio ambiente a través de la contaminación de los acuíferos o quedando retenidas en el suelo, capaces de provocar daños a la salud (Gil et al., 2012). En la Tabla 1.1. Se muestran algunas de las propiedades físicas y químicas de la cafeína.

Tabla 1.1. Propiedades de la cafeína

Fórmula condensada	$C_8H_{10}N_4O_2$
Apariencia	Polvo blanco
Densidad	1230 kg/m^3 ; 1230 g/cm^3
Masa molar	$194,19 \text{ g/mol}$
Punto de fusión	510 K (237°C)
Solubilidad en agua	$18,0 \text{ g/L}$ (16°C)
pH solución en agua	6.55
Ácidoz	-0.13 - 1.222 pKa

En consecuencia al alto consumo de la cafeína y de su fácil integración al ambiente ha sido denominada como un indicador de contaminación antropogénica en el agua, tiene una alta solubilidad tanto en agua como en los solventes orgánicos no polares, se degrada lentamente en el medio ambiente con una vida estimada de 3 días hasta más de 3 meses (Tavares y Sakata, 2012).

Su presencia se ha identificado en medios acuáticos, por ejemplo en las Islas Canarias, España se reportó un 74% en los acuíferos, otro estudio realizado en un hospital de Barranquilla, Colombia reveló que la cafeína y el acetaminofén se encuentran presentes en el agua de desecho, incluso después de los tratamientos que se le realizan, indicativo de que esta sustancia rebasa las barreras de los mismos (Peña, 2017; Tejada et al., 2014; Gil 2012).

1.1.2 Ketorolaco trometamina (KT)

El Ketorolaco Trometamina es un antiinflamatorio no esteroideo (AINE) potente y eficaz de alto consumo, perteneciente al subgrupo pirrolacético (pirrolo-pirrol). La Trometamina es un excipiente farmacéutico para aplicaciones de alto riesgo y se usa comúnmente como tampón biológico o como solvente para ácidos nucleicos y proteínas (Orlandini et al., 2004; Hernández, 2017).

EL nombre dado por la IUPAC para el KT (Figura 1.2) es (5-benzoil-2,3-dihidro-1H-pirrolizina-1-ácido carboxílico, 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol) (Orlandini et al., 2004).

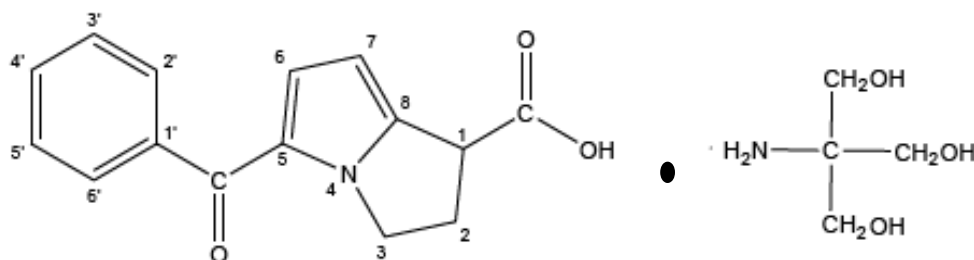


Figura 1.2. Estructura química del Ketorolaco Trometamina: a) (5-benzoil-2,3-dihidro-1H-pirrolizina-1-ácido carboxílico; b) 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol.

Este fármaco se comercializa en forma de sal, es de color blanco y se decolora con la exposición prolongada a la luz. Puede existir en tres formas cristalinas, todas ellas solubles en agua (solubilidad = 15 mg/mL). Aunque también es soluble en algunos solventes orgánicos, presenta una absorción en el UV-Visible con $\lambda_{\text{max}} = 323 \text{ nm}$ a pH básico (Guzmán et al., 1986).

Se usa por vía intramuscular, intravenosa, oral y como gotas oculares como la sal de trometamina, entre sus propiedades se encuentra la analgésica, antipirética y antiinflamatoria y es utilizado principalmente como analgésico en el tratamiento a corto plazo del dolor postoperatorio moderado a severo principalmente (Moses, 2003).

Además de sus propiedades beneficiosas este fármaco, al igual que otros AINES, presenta importantes efectos secundarios, entre los que se encuentran: riesgo cardiovascular, ulceraciones gastrointestinales, hemorragia y perforación, toxicidad renal, retención de líquidos y edema así como hemorragias. La alta incidencia de los efectos adversos informados con KT, su dosificación y duración máxima de uso están restringidas (Francisco et al., 1996), por lo que han causado su retiro como fármaco en países como Alemania y Francia (Orlandini et al., 2004). Desde el punto de vista como fármaco contaminante Ortega, (2017) menciona que la presencia de ketorolaco como contaminante en agua, produce stress oxidativo en distintas especies de peces.

1.3 Tratamientos de remoción de contaminantes orgánicos.

Existen tratamientos alternativos especializados para la remoción de contaminantes orgánicos en aguas residuales, los cuales no son detectados por los métodos convencionales utilizados en las plantas tratadoras de agua (Gil et al., 2012).

Entre los tratamientos fisicoquímicos se encuentran la coagulación y la floculación, pero no son capaces de remover compuestos endócrinos y fármacos por si solos. Otro ejemplo de este tipo de procesos es la ultrafiltración que se basa en el empleo de membranas, para la retención de contaminantes, sin embargo esta técnica resulta ser insuficiente para la mayoría de los contaminantes debido a la capacidad limitada de retención, por lo que la filtración de membranas tiene que combinarse con pretratamientos como coagulación o adsorción.

Estudios más recientes muestran el uso de la oxidación avanzada, ozonización, filtración por membranas como ósmosis inversa y nanofiltración. Sin embargo, estas técnicas son poco favorables aún por el alto consumo de energía y costo debido a la radiación artificial (Gil et al., 2012).

La adsorción es un tratamiento bastante factible puesto que no genera subproductos, no requiere de condiciones extremas de temperatura o presión, los materiales adsorbentes tienen gran capacidad de adsorción, son regenerables y de bajo costo. Entre los materiales empleados para dicho proceso se encuentran las zeolitas.

1.4 Zeolita

El término zeolita engloba a un gran número de minerales que pueden ser de origen natural o sintético pertenecientes a la familia de los tectosilicatos (silicatos de estructura en armazón). Las zeolitas naturales se formaron como resultado de las erupciones volcánicas mediante reacciones hidrotérmicas de rocas volcánicas de silicio y ricas en álcalis (Smart y Moore, 1995).

Las zeolitas son minerales aluminosilicatos microporosos, hidratados y altamente cristalinos, que al ser deshidratadas forman en el cristal una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 Å, estas cavidades son ocupadas por iones grandes y moléculas con gran libertad de movimiento las cuales permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible (Bosh y Schifter, 1997).

En su estructura se encuentran tres componentes relativos: la estructura de aluminosilicatos, cationes intercambiables y agua zeolítica. La unidad estructural básica “unidad primaria de construcción” de la zeolita son los tetraedros (Si, Al, O) en los cuales el centro es ocupado por un átomo de silicio o aluminio conectado a cuatro oxígenos y cada átomo de oxígeno se comparte entre dos tetraedros por la sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} , por lo que en la red cristalina se genera una carga negativa la cual se compensan con los cationes monovalentes o divalentes ubicados junto a los canales de moléculas de agua siendo los más comunes el Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} y NH_4^+ . A estos cationes intercambiables se les denomina cationes extraestructurados ya que se pueden sustituir fácilmente y a aquellos átomos de Si y Al que

no son intercambiables en condiciones normales se les llaman tetraedros (T) o cationes de la estructura (Figura 1.3) (Tsitsishvili, 1991; Bosh y Schifter, 1997; Cortés, 2007).

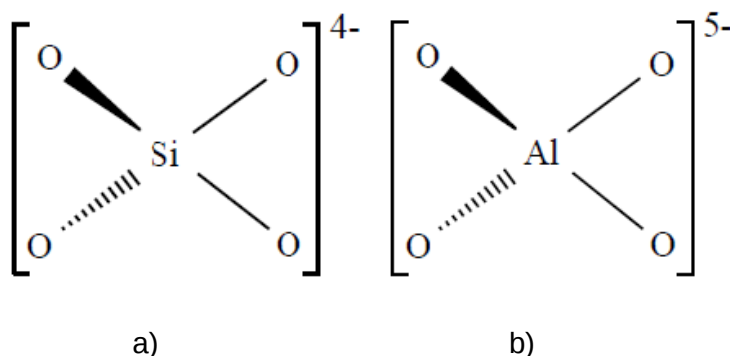


Figura 1.3. Unidad primaria de construcción de la zeolita: a) $[\text{SiO}_4]^{4-}$; b) $[\text{AlO}_4]^{5-}$

El contenido de agua depende de la distribución de los cationes, porque en los canales y cavidades los cationes están rodeados de moléculas de agua y átomos de oxígeno y cada catión ocupa su propio sitio específico de forma natural. La fórmula que define desde el punto de vista químico, a una celda unitaria de la zeolita está dada por:

$$M_{x/n} [\text{Al}_x \text{Si}_y \text{O}_{2(x+y)}] \cdot w \text{H}_2\text{O} \quad (1.1)$$

Dónde:

M = Catión de valencia “n” que neutralizan las cargas negativas del esqueleto estructural de los aluminosilicatos.

x = Número de átomos de aluminio.

Y = Número de átomos de silicio.

w = Número de moléculas del agua.

$2(x + y)$ = Número de átomos de oxígeno.

Las zeolitas además se pueden clasificar en siete grupos de acuerdo a las características comunes de las estructuras de aluminosilicatos, la clasificación está basada en la topología de la estructura de la zeolita en siete subgrupos y en cada subgrupo, las zeolitas tienen en común subunidades estructurales que cuentan con un orden específico de tetraedros (Figura

1.4). Estas subunidades son llamadas unidades secundarias de construcción (SBU) por sus siglas en inglés (Breck, 1974).

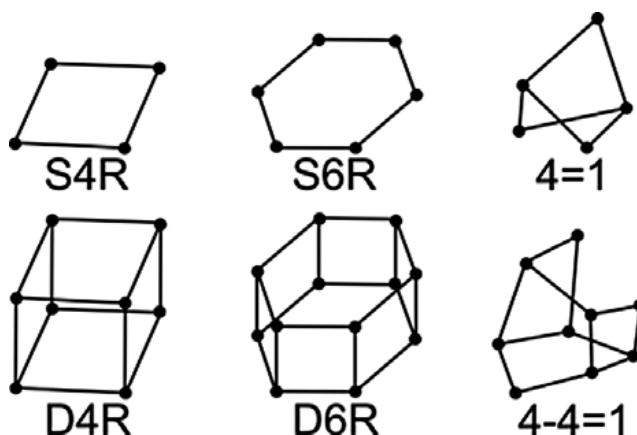


Figura 1.4. Unidades secundarias de construcción (SBU) (Mozgawa et al., 2011).

Con base a la relación Si/Al zeolitas se dividen en alta, media y baja sílice (Polatoglu, 2005). Las zeolitas con baja cantidad de sílice cuentan con una superficie altamente heterogénea fuertemente hidrófoba, enriquecidos con calcio, como ejemplo la zeolita A y la zeolita X. Para la relación intermedia de Si / Al son zeolitas hidrófobas con 5 anillos de tetraedros, en este grupo quedan incluidas erionita, chabacita, clinoptilolita, mordenita y las zeolitas sintéticas; Y, mordenita, omega y L. Mientras que las zeolitas con alto contenido de sílice pueden generarse mediante modificaciones termoquímicas en su estructura de zeolitas de relación intermedia y zeolita ZSM-5.

En las propiedades físicas de una zeolita se considerará su morfología, tipos del cristal, gravedad específica, densidad, color, tamaño del cristal o grano, el grado de cristalización, resistencia a la corrosión y abrasión y también su desempeño físico como un producto para cualquier aplicación específica, tomando en cuenta las características de brillantez, color, área superficial, tamaño de partícula, dureza, resistencia al desgaste, entre otras (Jiménez, 2004). En cuanto a las propiedades químicas que más representan a la zeolita se incluyen el intercambio iónico, adsorción, deshidratación y rehidratación, estas propiedades están en función de la estructura cristalina de cada especie y de su composición catiónica (Giannetto et al., 1990).

Debido a la variedad de zeolitas además de las propiedades físicas y químicas presentan muchas aplicaciones donde el tamaño y la selectividad de forma son indispensables para ser empleadas como: catalizadores, intercambiadores catiónicos, adsorbentes incluso también pueden utilizarse en reacciones fotoquímicas o bien pueden usarse sus cavidades como matrices para la formación en su interior de nanopartículas de materiales semiconductores, generando propiedades magnéticas, ópticas o electrónicas. Las dos zeolitas empleadas en este trabajo se presentan en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Material zeolítico empleado en este trabajo

Nombre del material	Fórmula típica	Código IUPAC
Clinoptilolita	$(K_2, Na_2, Ca)_3[Al_6Si_{30}O_{72}]20H_2O$	HEU
Chabacita	$Ca_2[Al_4Si_8O_{24}]12H_2O$	CHA

1.4.1 Clinoptilolita

La clinoptilolita es un aluminosilicato natural de mayor abundancia en suelos y sedimentos, de bajo costo y disponibilidad, perteneciente a la familia de la heulandita, esta zeolita posee una red de microporos y micro canales rellenos de cationes semintercambiables de calcio, sodio, magnesio y potasio que pueden ser sustituidos fácilmente con radicales de nitrógeno y oxígeno. Los depósitos más representativos de la clinoptilolita en México son Chihuahua, Guanajuato, Guerrero, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, Oaxaca, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora, Tlaxcala y Veracruz (Ostrooumov et al., 2003).

De acuerdo a su estructura cristalina, los tetraedros de SiO_4^{4-} y AlO_4^{5-} están unidos en capas de 0.9 nm de espesor, estas capas se unen entre sí por átomos de oxígeno en la simetría plana y forman una estructura tridimensional, tiene una relación Si/Al mayor a 4, siendo el Na^+ y K^+ los que predominan. La clinoptilolita tiene un sistema de canales que se muestran en la Figura 1.5 el cual consiste en canales de 10 y 8 miembros (A) paralelos al plano y canales de 8 miembros (B) y (C) a lo largo del plano. Los sitios activos en la clinptilolita M1 y M2 son ocupados por los cationes Na y Ca, los sitios M3 y M4 son ocupados por los cationes K y Mg respectivamente, las moléculas de agua ocupan 7 sitios en esta estructura (Tsitsishvili, 1991; Maldonado 2016).

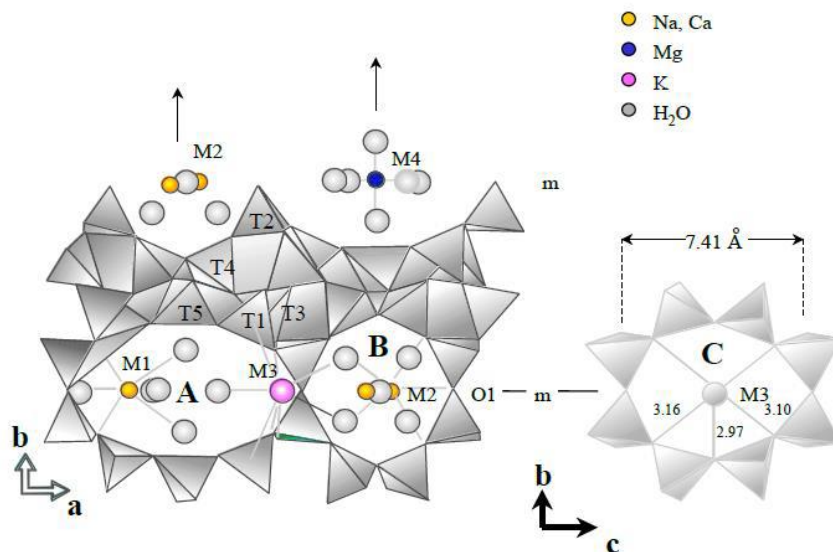


Figura 1.5. Componentes principales en la estructura de la clinoptilolita

1.4.2 Chabacita

La chabacita es la zeolita más porosa, es de las más comunes y se encuentra en muchos lugares del mundo por ejemplo en España, en depósitos de importancia económica en el occidente de los Estados Unidos e Italia, mientras que dentro del país existen depósitos de este mineral en los Estados de Baja California Norte, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Oaxaca y Sonora (Ostrooumov, 2003).

Es un mineral perteneciente a los tectosilicatos, su estructura consiste en láminas de anillos dobles de 6 miembros de tetraedros conectados por átomos de oxígeno dando origen a un embalaje cúbico (Figura 1.6). Las cavidades cilíndricas de la chabacita de tamaño de 1.1 X 0.66nm son conectados con cavidades vecinas de 8 tetraedros, con libertad de diámetro de 4 nm. En la chabacita los cationes ocupan 4 sitios, el sitio I es una triada en una cavidad grande junto a un prisma hexagonal. El sitio II es una triada también casi en el centro de la gran cavidad, en el sitio III es localizada una triada en el centro de un prisma hexagonal y solo los cationes pequeños bivalentes se encuentran en este sitio. El sitio IV está cerca del centro de un tetraedro de 8 anillos disfrutando de largas cavidades (Tsitsishvili, 1991).

La chabacita es una de las zeolitas térmicamente estables, es destruida después de los 700-800 °C de calentamiento, pero es menos estable en comparación con la mordenita clinoptilolita y la ferrierita. La zeolita chabacita posee propiedades adsorbentes para extraer y retener los vapores de pequeñas moléculas como la de agua, ácido fórmico y alcoholes metílicos y etílicos pero no adsorbe esencialmente acetona, éter o benceno porque dichas moléculas son grandes.

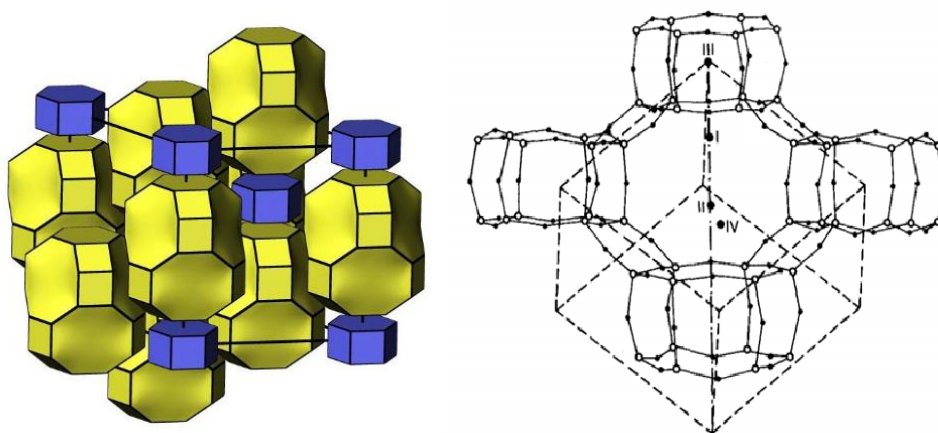


Figura 1.6. Estructura de la Chabacita.

1.5 Carbón Activado (CA)

El carbón activado es un material altamente cristalino y de porosidad altamente desarrollada, posee una cantidad grande de microporos menores a 2 nm de radio, puede tener un área superficial de 50 m²/g hasta 2500m²/g. Debido a estas características es ampliamente utilizados para el tratamiento del agua y puede producirse a partir de una gran variedad de materiales, se fabrican en polvo o en forma granular. Existen dos métodos para la obtención de carbón activado, activación química o física. En la activación química: el agente de activación funciona como un agente deshidratante que inhibe la formación de alquitrán. Sin embargo, el producto requiere ser lavado para remover sustancias inorgánicas residuales. Por otro lado la activación física utiliza agentes de activación gaseosos, radica en dos pasos a alta temperatura (700-800 °C), carbonización en una atmosfera inerte (N₂) y posteriormente es activado mediante un agente oxidante (vapor de agua o CO₂), pero requiere mucho tiempo y energía para la producción de carbones activados microporosos (Peña, 2017; Velásquez, 2007).

1.6 Técnicas de caracterización

1.6.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Es una técnica para el estudio y análisis cualitativo y cuantitativo de la composición mineralógica de una muestra cristalina, basado en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino. Los cristales dispersan haces de rayos X en ciertas direcciones originando un patrón de difracción. Esta se basa en la difracción por los planos del retículo cristalino de la muestra siguiendo la ley de Bragg enunciada por *William Henry Bragg* en 1913 y se muestra en la ecuación 1.2 (Margarit, 2017).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.2)$$

Dónde:

n = número entero llamado orden de difracción que depende de si la reflexión es producida por planos colocados entre el primero y el segundo, el segundo con el tercero y así sucesivamente.

λ = es la longitud de onda del material utilizado como fuente de rayos-X.

d = es la distancia interplanar que causa la interacción constructiva del haz.

θ = es el ángulo entre el plano cristalino y el rayo difractado.

1.6.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido (MEB) es una técnica muy útil para realizar estudios y obtener información acerca de la morfología de los cristales, topología distribución de tamaño de los cristales y composición. Se basa en la interacción de un haz de electrones acelerados focalizados a través de un sistema de lentes magnéticas, sobre una muestra. El sólido lleva consigo la producción de diversos tipos de señales como consecuencia de la incidencia del haz en la superficie del material: electrones Auger, electrones secundarios,

electrones retrodispersados y Rayos X. La señal tanto de los electrones secundarios como de los retrodispersados permite visualizar una imagen directa de la zona enfocada (Skoog et al., 2008). Las muestras pequeñas se colocan en una tira de carbón o de cobre sobre un portamuestras, sometiéndose a un proceso de recubrimiento de oro, esto debido a que la muestra puede no ser conductora.

1.6.3 Área específica por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Esta técnica emplea el uso de isothermas de adsorción de N_2 a la temperatura del nitrógeno líquido (77K) utilizada para determinar el área específica, el volumen y la distribución del tamaño de poro de los materiales porosos. La determinación de la superficie específica se ha realizado utilizando la ecuación propuesta por Brunauer, Emmet y Teller (BET) basada en datos empíricos obtenidos con diferentes tipos de materiales porosos y no porosos. La adsorción del gas es en capas sucesivas y asume que la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa por lo que es aplicable solo a presiones relativas muy bajas. Por otro lado, a partir de la isoterma de adsorción de Ar, realizada a la temperatura del argón líquido (-188°C), es posible obtener el volumen, distribución y tamaño de poro en el rango del microporo (Margarit, 2017).

1.6.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

La técnica de Análisis Termogravimétrico, (del acrónimo inglés TGA, Thermal Gravimetric Analysis), determina la pérdida de masa a temperaturas específicas, los cambios de masa que sufre un material son por calentamiento a temperatura programada generalmente en una atmósfera controlada que provee información sobre la estabilidad térmica y composición de la misma. La masa o el porcentaje en función del tiempo se le llama termograma o curva de descomposición. Con este análisis también es posible la determinación de niveles de humedad (Skoog et al., 2008; Sierra et al., 2010).

1.6.5 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

La espectroscopia de infrarrojo (IR) es un tipo de espectroscopia de absorción que utiliza la región infrarroja del electromagnético, con base a que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas que corresponden a los niveles de energía de la molécula, esta técnica se puede explicar cómo el resultado de los distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos estados energéticos vibracionales y rotacionales a otros y puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra de manera cualitativa y cuantitativa.

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de longitud de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} . Según las técnicas experimentales y las aplicaciones, la región infrarroja total puede subdividirse en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano; el IR cercano va de 12800-4000 cm^{-1} , mientras que el IR medio de 4000-400 cm^{-1} y el IR lejano: 400-10 cm^{-1} , siendo en el IR medio donde se muestra la aplicación para las zeolitas aportándonos una visión estructural (Skoog, et al., 2008).

El IR medio de la zeolita ha sido también subdividido en dos maneras: la estructura sensible de enlaces de tetraedros externos y la otra es la estructura insensible de tetraedros individuales y con base a esta clasificación de enlaces existen otros modos de interpretación: estiramiento asimétrico (1200-950 cm^{-1}) y estiramiento simétrico (720-650 cm^{-1}), la estructura sensible e insensible de vibraciones en la zeolita es representada en la Tabla 1.3 (Polatoglu, 2005).

Tabla 1.3. Estructura sensible e insensible en zeolitas

Vibraciones de estructura insensible	Longitud de onda (cm^{-1})
Vibraciones de estiramiento asimétrico	1200-1000
Vibraciones de estiramiento simétrico	850-700
Vibraciones de flexión	600-400
Vibraciones de estructura sensible	Longitud de onda (cm^{-1})
Vibraciones de estiramiento asimétrico	1050-1150
Vibraciones de estiramiento simétrico	750-820
Vibraciones de doble anillo	500-650
Vibraciones de abertura de poro	300-420

1.6.6 Espectroscopia UV-Visible

La espectroscopia es una técnica basada en la absorción de la radiación de ultravioleta (UV) a visible por una molécula. La espectrometría de absorción mide transiciones desde el estado basal al estado excitado de los electrones de enlace, por lo tanto las longitudes de onda de las bandas de absorción se pueden correlacionar con los tipos de enlace de la especie en estudio, lo que permite identificar los grupos funcionales en una molécula, siendo una técnica importante para la determinación cuantitativa de compuestos que contiene grupos absorbentes, dicha absorción está asociada a las transiciones electrónicas entre los niveles de energía electrónica y se consideran tres tipos de transiciones (σ , π y n). La ley de Beer-Lambert establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución. Por tanto, la espectrometría UV/VIS puede usarse para determinar la concentración de una solución (Skoog et al., 2008).

1.6.7 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

El intercambio catiónico es una de las principales propiedades que caracterizan a una zeolita, esta se debe a que los cationes de intercambio están débilmente unidos a la estructura tetraédrica y pueden removerse con facilidad mediante el lavado con una solución catiónica más fuerte.

Esta capacidad está directamente relacionada con la cantidad de Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química en función del grado de sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} en la estructura. La alta capacidad de intercambio iónico corresponde a las zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Es decir, cuanto más alta sea esta mayor deficiencia de cargas positivas y mayor es el número de cationes alcalinos o alcalinotérreos necesarios para neutralizar la carga total.

La capacidad de intercambio iónico teórica máxima, es el número de equivalentes intercambiables por masa de la celda unitaria. Dicha capacidad no siempre se alcanza debido a que existen sitios de intercambio inaccesibles. La capacidad de intercambio de muchas zeolitas alcanzan 2 ó 3 meq/g, aproximadamente el doble que las arcillas bentónicas, hay otros factores que también intervienen por ejemplo, algunos cationes ocupan posiciones estructurales y no es fácil cambiarlos, otras veces los cationes son muy

grandes para pasar por los canales y no se intercambian (en la analcima el Na^+ se intercambia casi completamente por Rb^+ , de radio iónico 1,49 Å, pero no admite al Cs^+ , de radio iónico 1,65 Å), (Haggerty y Bowman, 1994; Cortes, 2007).

1.7 Cinética de adsorción

Los estudios cinéticos en medios acuosos son importantes, debido a que permiten conocer el tiempo en que se lleva a cabo la remoción del adsorbato de la solución acuosa, por lo que el modelo cinético depende de la concentración inicial y final a determinados intervalos de tiempo. Actualmente es posible usar modelos matemáticos que prueban los ajustes de datos experimentales y de esta manera identifican las variables que controlan la velocidad. Los modelos comúnmente utilizados para la evaluación de los datos experimentales de la cinética de adsorción son los de Lagergren y Ho-McKay que a continuación se describen.

1.7.1 Modelo cinético de pseudo-primer orden (Lagergren)

La expresión matemática correspondiente a la cinética de pseudo-primer orden es utilizada para sorbentes homogéneos y sorción física, está basada en la suposición de que a cada ion de sorbato se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente y se expresa con la ecuación 1.3 (Xingu, 2015; Pinzón et al., 2009).

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_L t}) \quad (1.3)$$

Dónde:

q_e = Cantidad de adsorbato removido en el equilibrio por unidad de masa de material adsorbente (mg/g).

q_t = Cantidad de adsorbato removido en el tiempo t por unidad de masa de material adsorbente (mg/g).

K_L = Constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de primer orden (1/h)

t = Tiempo (h).

1.7.2 Modelo cinético de pseudo-segundo orden (Ho-McKay)

La ecuación de pseudo-segundo orden fue desarrollada por Ho-McKay y dada a conocer en 1999. La ecuación diferencial se basa en la velocidad de adsorción y esta expresada por la ecuación 1.4 (Murillo, 2011; Valdez, 2013).

$$\frac{dq}{dt} = K (q_e - q)^2 \quad (1.4)$$

Integrando la ecuación anterior de pseudo-segundo orden está dada por la ecuación 1.5.

$$q_t = \frac{kq_e^2 t}{1 + kq_e t} \quad (1.5)$$

Dónde:

t = Tiempo (h)

q_t = Cantidad de adsorbato removido en el tiempo t por unidad de masa del material adsorbente (mg/g).

k = Constante de pseudo-segundo orden (g/mg h).

q_e = Cantidad de adsorbato removido en el equilibrio por unidad de masa de material adsorbente (mg/g).

1.8 Isoterma de adsorción

Las isotermas de sorción describen el comportamiento de la interacción entre adsorbato-adsorbente y la determinación del parámetro q que mide la capacidad de sorción del sorbato en el sorbente y el parámetro C_e que expresa la cantidad de sorbato en la solución después de haber llegado al equilibrio en el proceso de sorción. La concentración de adsorbato sobre el sólido viene dada como masa adsorbida por unidad de masa del adsorbente original.

Existen modelos matemáticos que prueban el ajuste de datos experimentales, a continuación se presentan algunos de los modelos de isothermas más comunes y que fueron utilizados en este trabajo (Xingu, 2015; Figueroa, 2014; Valdez, 2013).

1.8.1 Modelo de Langmuir

La isoterma de Langmuir es un modelo teórico la cual se basa en la adsorción en monocapa y describe los datos experimentales producidos en el equilibrio en las superficies completamente homogéneas y es utilizado para estimar la capacidad máxima de adsorción, además se debe considerar que la superficie adsorbente presenta un número finito de sitios idénticos y que solo una molécula puede ser sorbida en un sitio, demostrando que no existe interacción entre las moléculas adsorbidas y que la energía de adsorción es constante (Maldonado, 2016; Valdez, 2013). La ecuación de la isoterma de Langmuir se puede presentar con la ecuación 1.6.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.6)$$

Dónde:

C_e = Concentración de la solución en el equilibrio (mg/L)..

q_e = Es la cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente en el equilibrio (mg/g)

q_m = Cantidad máxima de adsorbato adsorbido para la formación de la monocapa en la superficie (mg/g).

K_L = Constante de Langmuir (L/mg).

1.8.2 Modelo de Freundlich

Esta expresión a diferencia de la de Langmuir representa un modelo empírico que indica la adsorción no ideal de formación de multicapas en superficies heterogéneas, considera que los sitios de adsorción son fuertes y la fuerza de enlace decrece al incrementar la ocupación

de sitios de adsorción y que primero se ocupan las posiciones de mayor afinidad y después el resto (Valdez, 2013), este modelo se expresa con la ecuación 1.7.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.7)$$

Dónde:

q_e = Es la cantidad de adsorbato retenido por unidad de masa adsorbente (mg/g).

K_F = Constante de equilibrio que indica la capacidad de adsorción (mg/g).

n = Caracteriza la capacidad y la intensidad de adsorción.

C_e = Concentración de adsorbato en solución al equilibrio (mg/L).

La relación $\frac{1}{n}$ es un parámetro de heterogeneidad, cuanto menor es $\frac{1}{n}$, mayor es la heterogeneidad esperada. Si n está entre uno y diez, esto indica un proceso de sorción favorable. Si $n = 1$ entonces la partición entre las dos fases es independiente de la concentración. Si el valor de $\frac{1}{n}$ es inferior a uno, indica una adsorción normal. Pero si la relación $\frac{1}{n}$ está por encima de uno indica una adsorción cooperativa (Xingú, 2015).

2. MÉTODO

El proceso de experimentación desarrollado a lo largo de este trabajo, se realizó en diferentes etapas como se muestra de manera esquemática en la Figura 2.1.

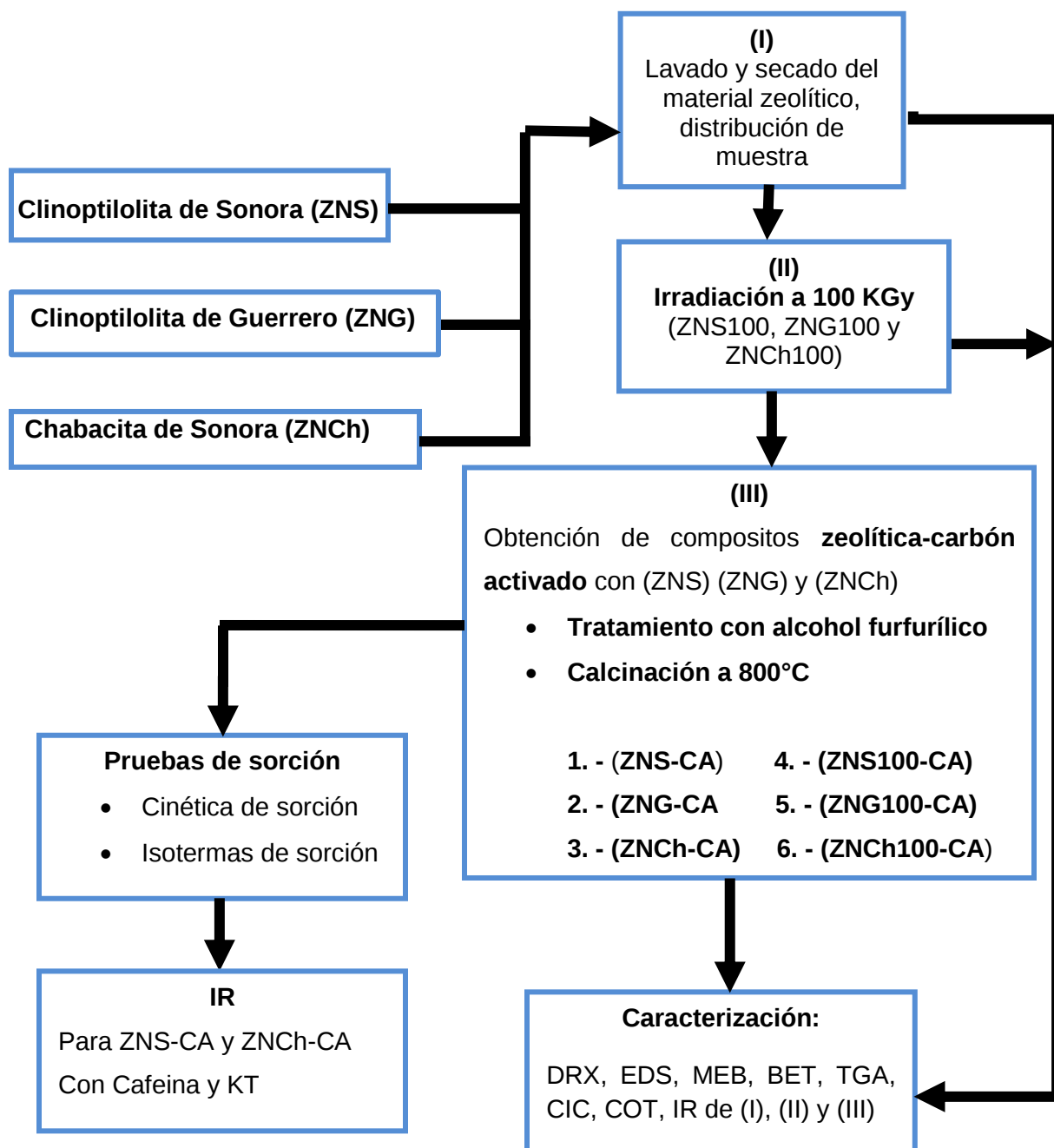


Figura 2.1 Diagrama del proceso experimental

2.1 Materiales zeolíticos

Para el desarrollo de este trabajo se utilizaron 3 tipos de zeolitas naturales de tres regiones diferentes de la República Mexicana previamente tamizadas, dos de ellas de tipo clinoptilolita, una procedente de Sonora (malla 25) y otra de Guerrero (malla 40) y una tercera de tipo chabacita de Sonora (malla 24), identificadas como ZNS, ZNG, y ZNCh respectivamente.

2.1.1 Etapa I: Lavado previo de material zeolítico

Los materiales se molieron y tamizaron previamente, de cada uno se pesaron 30 g en seguida se les añadieron aproximadamente 50 mL de agua desionizada, se agitaron, se dejaron sedimentar y se separaron las fases, esta operación se repitió tres veces. Posteriormente el material sólido se colocó en capsulas de porcelana y se dejaron secar sobre una parrilla eléctrica a aproximadamente 50°C durante 2 horas. Después se metieron en una mufla a 300°C durante 2 horas más para lograr un secado total. Fueron identificados como: ZNS-SC, ZNG-SC y ZNCh-SC respectivamente.

2.1.2 Etapa II: Irradiación de muestras

Una vez seco el material 10 g de cada muestra se sometieron a un campo de radiación gamma de Co-60 a una dosis de 100 KGy, en un equipo Transelektro con que cuenta el ININ. Los materiales se identificaron como: ZNS100-SC, ZNG100-SC y ZNCh100-SC.

2.2 Etapa III: Obtención de compositos zeolita natural-carbón activado

Los compositos se obtuvieron siguiendo el método descrito por Pradeep et al., (2009) de acuerdo a la siguiente secuencia:

2.2.1 Tratamiento con alcohol furfurílico

Se utilizaron 10 g de cada material zeolítico ZNS, ZNG, ZNCh, ZNS100, ZNG100 y ZNCh100 y se saturaron en una solución de alcohol furfurílico al 80% en tolueno, se dejaron en agitación durante 24 h a temperatura ambiente donde el alcohol fungió como un precursor del carbón y el tolueno como solvente del alcohol furfurílico. Pasado este tiempo se separaron las fases por centrifugación y las muestras sólidas húmedas se secaron al aire libre con burbujeo de argón y el remanente de alcohol furfurílico fue desechado en residuos orgánicos.

2.2.2 Obtención de compositos por calcinación

Después de que el material zeolítico impregnado con alcohol furfurílico estuvo totalmente seco se sometió a un tratamiento térmico, en un horno tubular con atmósfera de nitrógeno a una temperatura inicial de 150°C durante 1 h, enseguida se incrementó a 800 °C a una velocidad de 10 °C/min y se mantuvo así durante 8 h.

El resultado de este proceso fueron los compositos que se identificaron como lo muestra la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Compositos obtenidos después de la calcinación.

Compositos obtenidos	
Sin irradiar	Irradiados a 100KGy
1.- ZNS-CA	2.- ZNS100-CA
3.- ZNG-CA	4.- ZNG100-CA
5.- ZNCh-CA	6.- ZNCh100-CA

2.3 Caracterización de los materiales y compositos

Con la finalidad de conocer la morfología, cristalografía, área superficial, así como sus componentes elementales, la caracterización se llevó a cabo tanto en los materiales zeolíticos iniciales, irradiados y en sus distintos compositos (ZNS-SC, ZNG-SC, ZNCh-SC,

ZNS100-SC, ZNSG100-SC, ZNCh100-SC, ZNS-CA, ZNG-CA, ZNCh-CA, ZNS100-CA, ZNG100-CA y ZNCh100-CA) utilizando técnicas como las que se describen a continuación.

2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los diferentes materiales obtenidos se caracterizaron mediante el uso de un difractómetro Bruker D8 Discover acoplado a un tubo de rayos-X con ánodo de Cu. El intervalo angular de barrido fue entre 4 y 90° en escala 2 θ . Así mismo los datos obtenidos fueron comparados con las tarjetas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para conocer la morfología de los materiales se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-5000LV. Se colocó la muestra en polvo en un portamuestras de aluminio pulido a espejo, las muestra se fijaron sobre una gota de etanol, luego se recubrieron con oro para aumentar la emisión secundaria de electrones y prevenir la sobrecarga eléctrica.

2.3.3 Análisis semicuantitativo (EDS)

El análisis de la composición elemental se realizó a las muestras antes y después de ser modificadas, se colocaron las muestras sobre una cinta de cobre adherida al portamuestras de aluminio, mediante una sonda acoplada al microscopio y bajo condiciones de vacío, dicho análisis se le realizó a cinco zonas diferentes del material.

2.3.4 Área específica por (BET)

El área específica de cada uno de los materiales zeolíticos se determinó empleando la técnica estándar de multipuntos de BET, con la ayuda de un equipo Bellsorp max Bel Japan. Inc. a una temperatura de secado de 80 °C durante 2 horas en un ambiente de N₂.

2.3.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para la determinación de los termogramas de los diferentes materiales zeolíticos y compositos fue utilizado un analizador TA Modelo de LLC asociado a un calorímetro SDT-Q600 a una velocidad de calentamiento de 10°/minuto en un intervalo de temperatura de ambiente (TA=25) a 800 °C.

2.3.6 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

Este análisis se realizó a todas las muestras de los tres tipos de materiales zeolíticos originales, irradiados, en sus distintos compositos y algunos de los sólidos remanentes después de la obtención de las isotermas de sorción, la preparación de cada muestra consistió en obtener una pastilla de bromuro de potasio y una pequeña cantidad de muestra que se colocó en un equipo Nicolet modelo 550 dentro de un intervalo de 450-4000 cm⁻¹.

2.3.7 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

El método utilizado para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) fue el descrito en el informe de García et al, (2001), el cual consistió en saturar 1g de cada muestra (ZNCh-SC, ZNCh-CA, ZNCh100-SC, ZNCh100-CA, ZNG-SC, ZNG-CA, ZNG100-SC, ZNS-SC, ZNS-CA y ZNS100-SC) con una solución de acetato de amonio 1N durante 48 h, a 30 °C y agitación constante.

Al término de este tiempo las fases se separaron por decantación. Enseguida se realizaron cinco lavados a la materia sólida con 20mL de etanol para retirar el exceso de NH₄⁺, de nuevo el material sólido se puso en contacto con una solución de cloruro de potasio 1N durante 24hr, se decantó el sobrenadante y se sometió a un proceso de destilación de amonio. El volumen destilado se colocó en un matraz Erlenmeyer y se tituló con una solución de HCl 0.01 N, el cálculo de CIC se realizó con la ecuación 2.1.

$$CIC = N \times V_{HCl} \times \frac{Ve}{a} \times \frac{100}{p} \quad (2.1)$$

Dónde:

CIC = capacidad de intercambio catiónico.

N = normalidad de la solución de HCl.

V_{HCl} = volumen de HCl gastado en la titulación (mL).

V_e = volumen del sobrenadante (mL).

a = volumen de alícuota destilada (mL).

p = peso de la muestra (g).

2.3.8 Carbón Orgánico Total (COT)

La determinación de carbón orgánico total se realizó a los materiales zeolíticos de partida y a todos los compositos obtenidos, para lo cual se pesaron entre 2 y 3 mg de cada muestra previamente pulverizada, se colocaron en pequeñas capsulas de estaño cerradas para evitar pérdida de material. Las muestras se colocaron en un equipo Thermo Scientific Flash 200 Organic Elemental Analyzer, y el tiempo de análisis para cada muestra fue de 12 min.

2.4 Cinética de sorción

2.4.1 Cafeína

Para obtener el estudio cinético de la cafeína se realizaron experimentos con los diferentes tipos de compositos (ZNS-CA, ZNG-CA, ZNCh-CA, ZNS100-CA, ZNG100-CA y ZNCh100-CA). Se pusieron en contacto 10mL de una solución de 20 mg/L de cafeína en 0.05 g de cada uno de los compositos a diferentes tiempos 0.083, 0.17, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 4, 6, 22, 24, 26, 46, 48 y 72 h, bajo condiciones de temperatura y agitación constante de 30 °C y 100 rpm, cada uno de los experimentos se realizó por duplicado. Al término del tiempo de contacto se separó la fase líquida de la sólida mediante filtración. Las soluciones antes y después de poner en contacto con el composito se cuantificaron empleando un espectrofotómetro de UV-Visible marca Perkin Elmer modelo Lambda 35 de doble haz, a una

longitud de onda de 273 nm; la curva de calibración se preparó a concentraciones de 3, 6, 9, 12, 14, 16 y 18 mg/L.

2.4.2 Ketorolaco Trometamina (KT)

Para el siguiente estudio cinético se utilizaron únicamente dos de los compositos sintetizados que fueron ZNS-CA y ZNCh-CA tomando 0.04 g de estos en 10 mL de una solución de ketorolaco trometamina a concentración de 40 mg/L a diferentes tiempos 0.83, 0.25, 0.50, 0.75, 1, 1.30, 2, 4, 6, 24, 48 y 72 h, a temperatura y agitación constante de 30 °C y 100 rpm, cada uno de los experimentos se realizó por duplicado. Al término del tiempo de contacto se separó la fase líquida de la sólida mediante filtración. Las soluciones antes y después de poner en contacto se cuantificaron por UV-Visible a $\lambda = 323$ nm empleando un espectrofotómetro de UV-Visible marca Perkin Elmer modelo Lambda 35 de doble haz, la curva de calibración se preparó a 2.5, 5, 10, 20, 25 y 30 mg/L.

2.5 Isotermas de sorción

2.5.1 Cafeína

Con la finalidad de conocer la capacidad máxima de sorción de cafeína en los compositos obtenidos (ZNS-CA, ZNG-CA, ZNCh-CA, ZNS100-CA, ZNG100-CA y ZNCh100-CA) se realizaron experimentos de tipo lote poniendo en contacto 0.05 g de dichos materiales, en viales de vidrio en contacto con 10 mL de soluciones de cafeína a concentraciones de 5, 20, 60, 100 y 150 mg/L. Las muestras fueron colocadas en un baño a temperatura de 30 °C y 100 rpm durante 49 h (tiempo de equilibrio). Posteriormente la cuantificación de la cafeína se realizó por espectrofotometría UV-Visible a $\lambda = 323$ nm, los experimentos fueron realizados por duplicado.

2.5.2 Ketorolaco trometamina (KT)

Para evaluar la capacidad máxima de sorción de KT en los compositos de ZNS-CA y ZNCh-CA se realizaron experimentos de tipo lote poniendo en contacto 0.04 g de dichos materiales en viales de vidrio, en 10 mL de soluciones de KT a concentraciones de 5, 10, 30 y 60 mg/L. Las muestras fueron colocadas en un baño a temperatura de 30 °C y 100 rpm durante 48 h (tiempo de equilibrio). Posteriormente para la cuantificación del KT se siguió el mismo procedimiento por espectrofotometría UV-Visible, como se mencionó anteriormente, los experimentos fueron realizados por duplicado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Etapa I: Lavado y secado del material zeolítico

La Figura 3.1 muestra los tres materiales zeolíticos resultantes después de ser lavados y secados, con las cantidades iniciales de cada material.

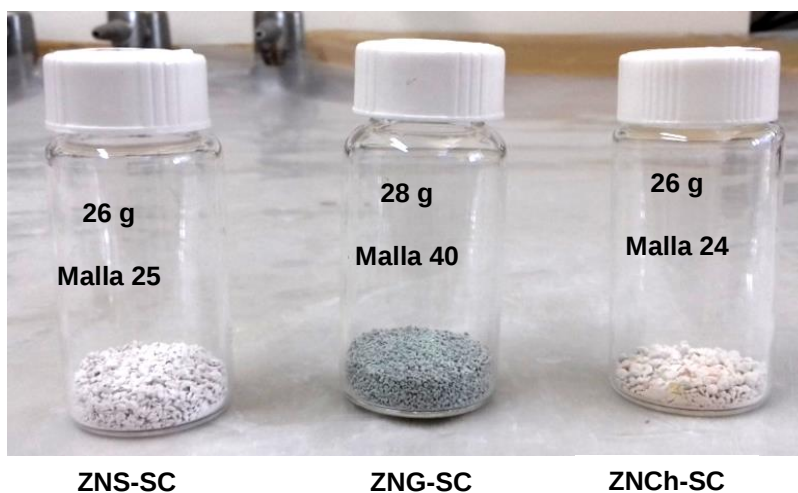


Figura 3.1. Materiales zeolíticos acondicionados

3.2 Etapa II: Irradiación de muestras

En la figura 3.2 se presentan los mismos materiales después de someterse a radiación gamma a una dosis de 100 KGy en los que no se aprecia alguna diferencia notable de color o tamaño.

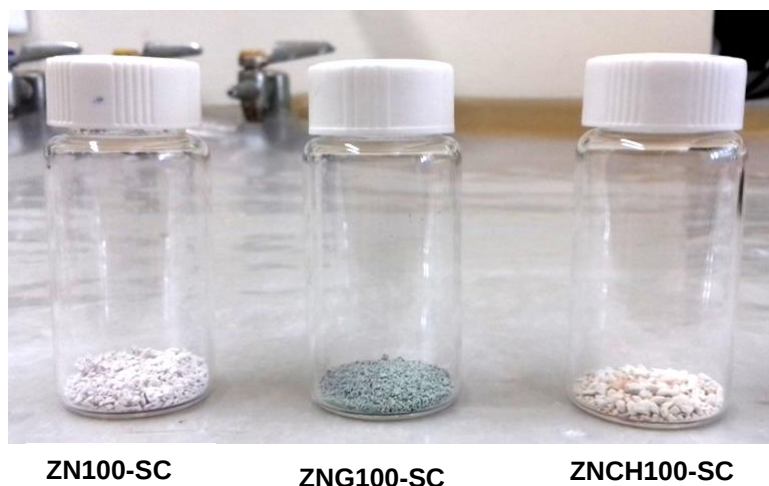


Figura 3.2. Materiales zeolíticos después de la irradiación

3.3 Etapa III: Obtención de compositos zeolita natural-carbón activado

3.3.1 Tratamiento con Alcohol furfurílico y calcinación a 800 °C

En la Figura 3.3 se presenta todos los compositos tanto para los que no fueron irradiados (Figura 3.3a) como para los irradiados (Figura 3.3b) en los que se observa un producto de color negro los cuales fueron identificados como: ZNS-CA, ZNG-CA, ZNCh-CA, ZNS100-CA, ZNG100-CA y ZNCh100-CA.

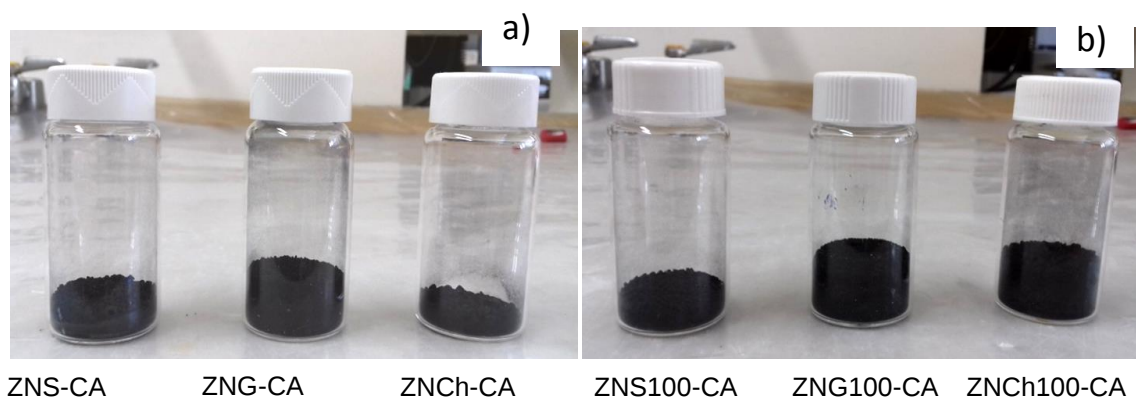


Figura 3.3. Compositos Zeolita natural-Carbón activado

3.4 Caracterización

3.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Las Figura 3.4 muestra los patrones de difracción de la ZNS-SC, ZNS-CA y carbón activado (CA). En esta Figura se presenta en la parte inferior el espectro DRX del material zeolítico que contiene las reflexiones más características de una clinoptilolita (ZNS-SC), (ángulos de 9.5, 21, 22.5, 30, 32, 36.5 de la escala 2θ) de acuerdo con Pradeep, (2009), también en la parte superior derecha a manera de comparación se incluye la tarjeta de una clinoptilolita JCDPS (T391383). Al obtener el compuesto (ZNS-CA) correspondiente se observa la pérdida de cristalinidad del material zeolítico para formase un material amorfo que si se compara este compuesto con el difractograma de carbón activado (CA) se observa la correspondencia de un material amorfo carbonoso.

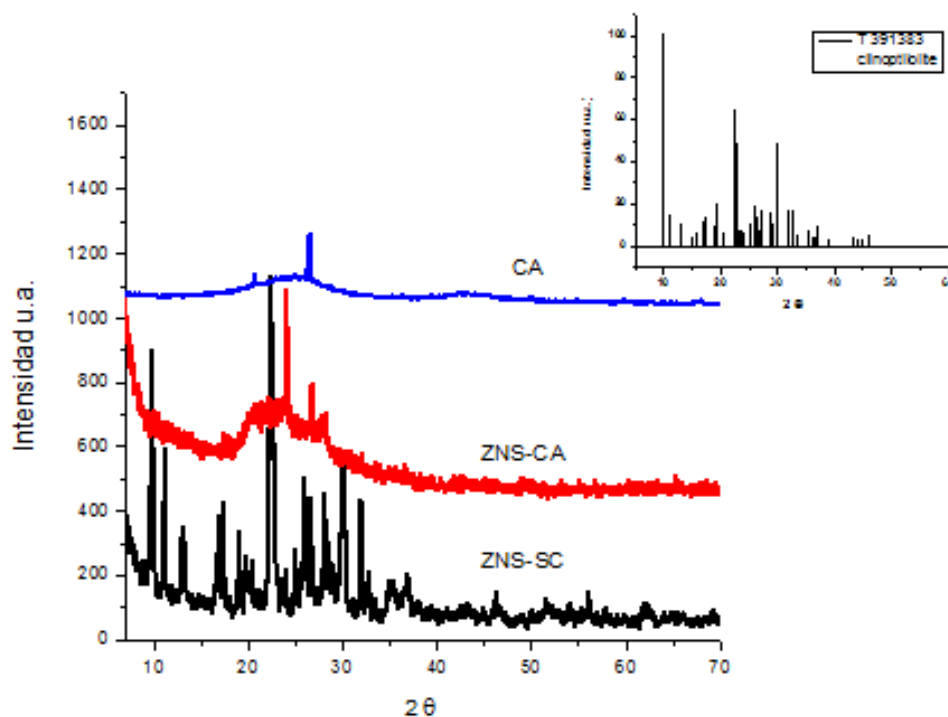


Figura 3.4. Difracción de rayos-X de las muestras: ZNS-SC, ZNS-CA y CA.

La Figura 3.5 muestra los patrones de difracción de la ZNG-SC, ZNG-CA y carbón activado (CA). En la parte inferior se presenta el espectro de DRX del material zeolítico que contiene las reflexiones más características de una clinoptilolita (ZNG-SC), (ángulos de 9.5, 21, 22.5, 30, 32, 36.5 de la escala 2θ) de acuerdo con Pradeep, (2009) en la parte superior derecha a manera de comparación se incluye la tarjeta de una clinoptilolita JCDPS (T391383). Al obtener el compuesto ZNG-CA se observa la pérdida de cristalinidad del material zeolítico al formarse un material amorfo y si es comparado este compuesto con un difractograma de carbón activado (CA) se observa la correspondencia de un material amorfo carbonoso.

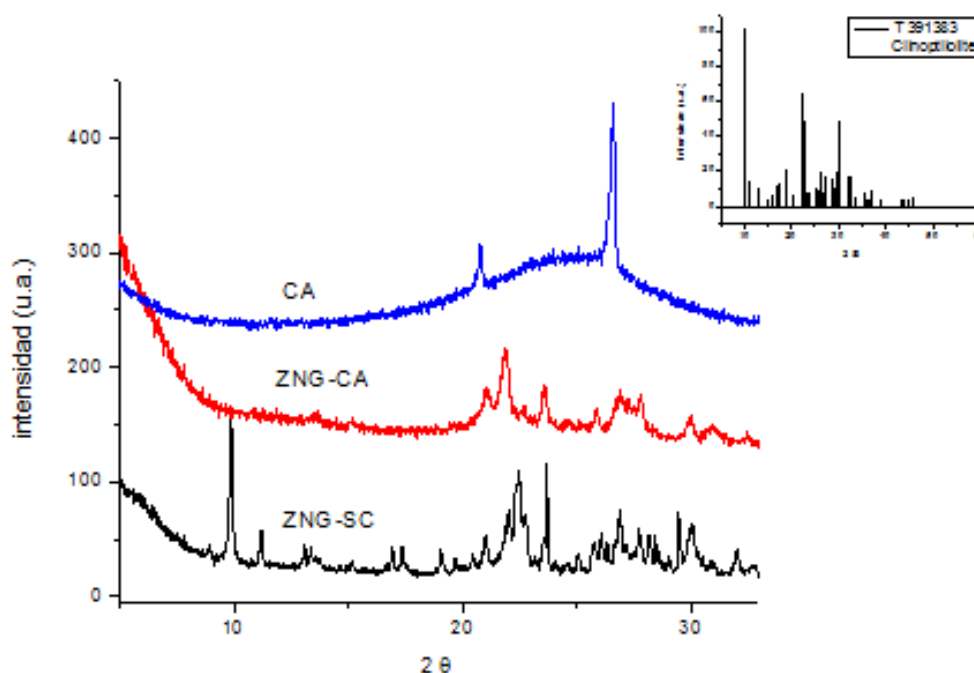


Figura 3.5 Difracción de rayos-X de las muestras: ZNG-SC, ZNG-CA y CA.

La Figura 3.6 muestra los patrones de difracción de la ZNCh-SC y ZNCh-CA y carbón activado (CA). En la parte inferior de la Figura se presenta el espectro de DRX del material zeolítico (ZNCh-SC) y en la parte superior derecha a manera de comparación se incluye la tarjeta de una chabacita JCDPS (T34-0137). Al obtener el compuesto correspondiente (ZNCh-CA) se observa la pérdida de cristalinidad del material zeolítico formándose un material amorfo, que si es comparado con un difractograma de carbón activado (CA) se observa la correspondencia de un material amorfo carbonoso.

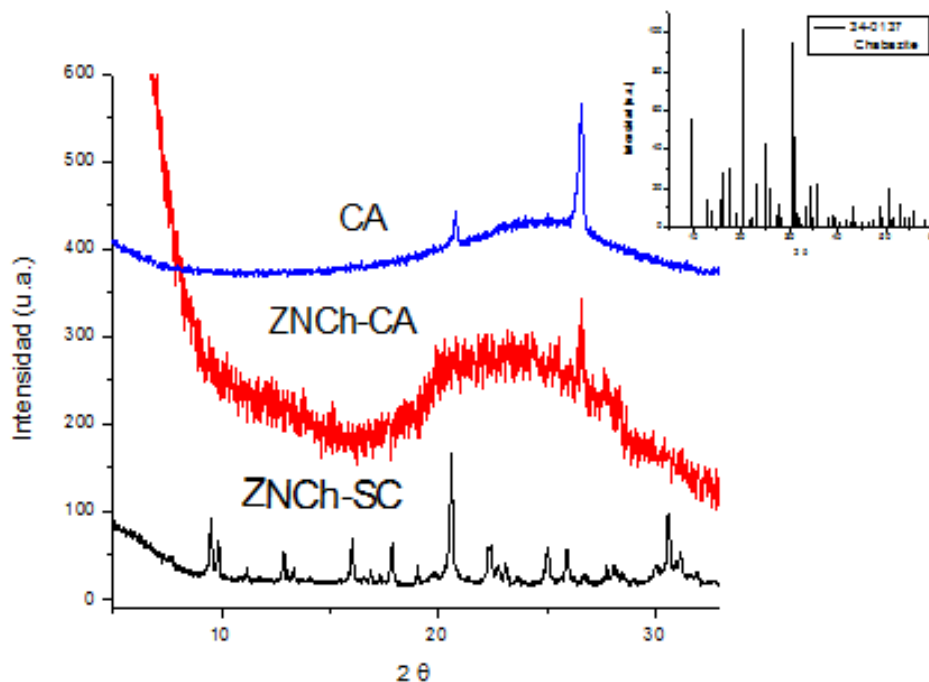


Figura 3.6 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras: ZNCh-SC, ZNCh-CA y CA.

3.4.2 Estudio morfológico de los materiales por MEB

3.4.2.1 ZNS

La Figura 3.7 reúne las micrografías a 10,000 aumentos, aunque en algunos casos sólo se pudo obtener la imagen a 5000 aumentos. Las imágenes 3.7a y 3.7c representan el material sin ser modificado (ZNS-SC y ZNS100-SC), que revelan tamaños de partícula heterogénea y amorfa (0.5 a $1\mu\text{m}$) con una superficie rugosa característica de los materiales con mayor contenido de calcio, según lo reportado por Pradeep, (2009). Las imágenes 3.7b y 3.7d muestran los composites (ZNS-CA y ZNS100-CA) los cuales son similares al el material zeolítico de partida.

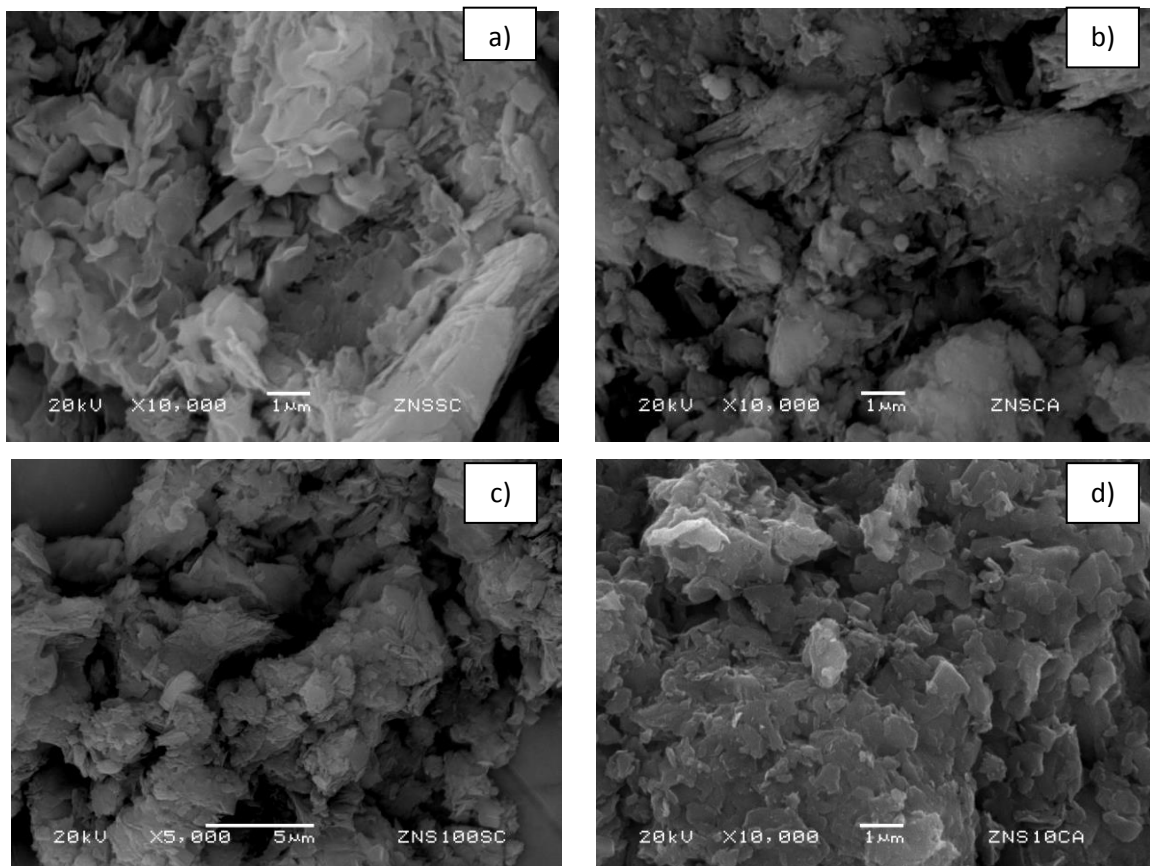


Figura 3.7 Materiales a) ZNS-SC; b) ZNS-CA; c) ZNS100-SC; d) ZNS100-CA

3.4.2.2 ZNG

En la Figuras 3.8 se presentan las micrografías a 10,000 aumentos, aunque en algunos casos se pudo obtener la imagen a 15,000 y 5,000 aumentos. Las imágenes 3.8a y 3.8c son del material sin ser modificado que revelan tamaños de partícula heterogénea y amorfa con una superficie rugosa. Las imágenes b) y d) muestran los composites (ZNG-CA y ZNG100-CA) en donde cuales no se observan cambios significativos al material zeolítico de partida.

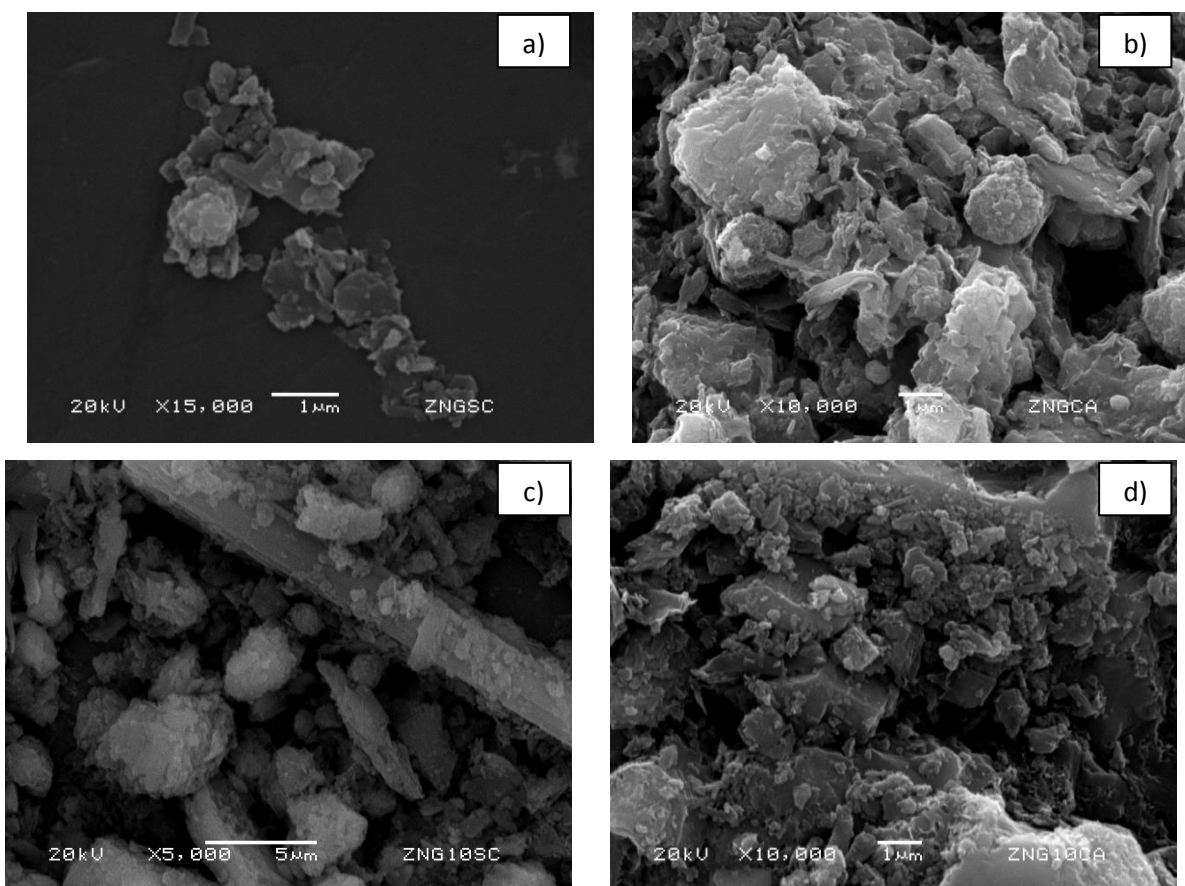


Figura 3.8 Materiales a) ZNG-SC; b) ZNG-CA; c) ZNG100-SC; d) ZNG100-CA.

3.4.2.3 ZNCh

Las Figura 3.9 muestra la morfología de los materiales provenientes del material zeolítico chabacita de Sonora (ZNCh) obtenidos a 10,000X por MEB. Las imágenes del material sin ser modificado (Figuras 3.9 a, c) revelan tamaños de partícula heterogénea y amorfa con una superficie rugosa. Las imágenes b) y d) muestran los compositos (ZNCh-CA y ZNCh100-CA) obtenidos los cuales se puede observar que no presentan un cambio en comparación de las imágenes a) y c) que fueron los materiales de partida.

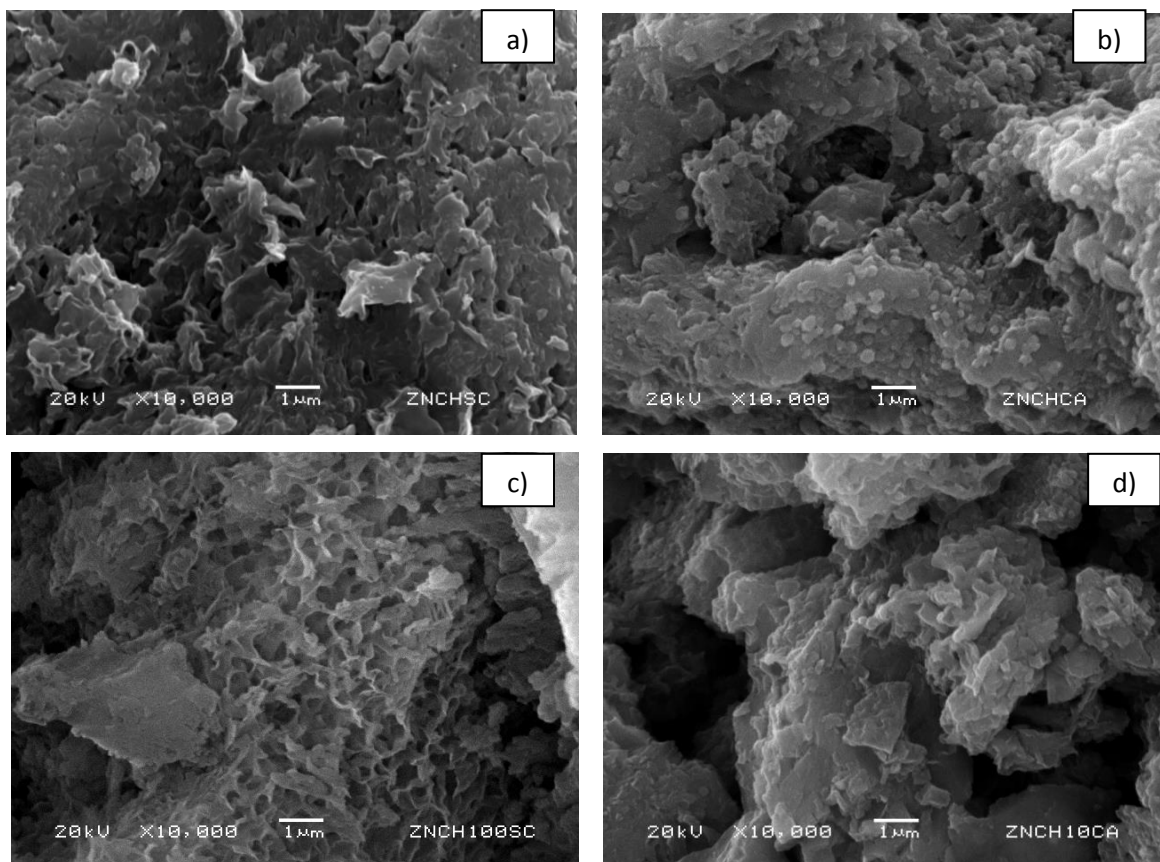


Figura 3.9 Materiales a) ZNCh-SC; b) ZNCh-CA; c) ZNCh100-SC; d) ZNCh100-CA.

3.4.3 Análisis semicuantitativo (EDS)

En la Tabla 3.1 se resumen los porcentajes del análisis elemental puntual de los distintos materiales zeolíticos y compósitos. En todos se encuentra Si y Al, lo que demuestra la permanencia de aluminosilicatos en la estructura de los materiales, aún después de ser formados los compósitos, los cuales son el componente principal en la estructura del tetraedro en la zeolita.

Los materiales zeolíticos y compósitos de Sonora tiene un mayor contenido de calcio ($\text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Na}$), esta relación se mantiene tanto como para ZNS-SC, ZNS-CA, ZNS100-SC y ZNS100-CA. Mientras que para el material del Estado de Guerrero (ZNG) el elemento que se encuentra en mayor porcentaje es el potasio ($\text{K} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na}$) para ZNG-SC, ZNG100-SC y ZNG100-CA, pero para ZNG-CA la relación cambia pero no cambia significativamente ($\text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Na}$). La chabacita contiene una mayor cantidad de calcio que magnesio, potasio

y sodio ($\text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na}$), conservándose esta relación en cada una de las etapas de su estudio, indicando que no existe un cambio en su composición.

Los datos antes mencionados son validados por lo reportado por Leyva-Ramos, (2004) quien indica que los iones intercambiables comúnmente encontrados en las zeolitas son Na, K, Ca y Mg, la relación Si/Al reportada por este mismo autor es de 4.98. La relación Si/Al de los materiales provenientes de ZNG y ZNCh se encuentran en un rango de 4-6% lo que demuestra que es un material zeolítico de alto contenido de sílice, y los derivados de ZNS en un intervalo de 3-4 lo que demuestra que es un material zeolítico de bajo contenido de sílice (Polatoglu, 2005).

Tabla 3.1 Composición elemental de los materiales empleados

	% Elemental						Si/Al
Material	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	
ZNS							
ZNS-SC	0.52 ± 0.07	0.90 ± 0.06	7.11 ± 0.11	30.99 ± 0.27	1.36 ± 0.07	2.60 ± 0.09	4.36
ZNS-CA	0.49 ± 0.06	0.82 ± 0.05	6.47 ± 0.10	28.19 ± 0.25	1.12 ± 0.06	2.25 ± 0.07	4.36
ZNS100-SC	0.42 ± 0.08	1.10 ± 0.06	7.78 ± 0.12	29.96 ± 0.26	1.15 ± 0.07	2.60 ± 0.09	3.85
ZNS100-CA	0.34 ± 0.05	0.95 ± 0.05	7.35 ± 0.10	26.25 ± 0.24	1.06 ± 0.06	2.32 ± 0.08	3.57
ZNG							
ZNG-SC	0.06 ± 0.05	0.71 ± 0.05	5.05 ± 0.09	26.20 ± 0.24	4.08 ± 0.09	1.48 ± 0.07	5.19
ZNG-CA	0.06 ± 0.06	0.84 ± 0.06	4.77 ± 0.10	24.46 ± 0.25	3.22 ± 0.10	3.29 ± 0.16	5.13
ZNG100-SC	0.14 ± 0.06	0.88 ± 0.06	6.20 ± 0.10	32.00 ± 0.26	5.27 ± 0.11	1.56 ± 0.08	5.16
ZNG100-CA	0.06 ± 0.05	0.85 ± 0.05	6.19 ± 0.10	28.16 ± 0.24	4.25 ± 0.06	1.38 ± 0.08	4.55
ZNCh							
ZNCh-SC	0.70 ± 0.07	1.58 ± 0.07	7.00 ± 0.12	23.91 ± 0.25	1.43 ± 0.08	2.34 ± 0.07	3.42
ZNCh-CA	0.65 ± 0.06	1.42 ± 0.06	5.96 ± 0.10	20.67 ± 0.23	1.19 ± 0.06	1.83 ± 0.07	3.47
ZNCh100-SC	0.66 ± 0.06	1.59 ± 0.06	6.85 ± 0.10	23.26 ± 0.22	1.25 ± 0.05	2.10 ± 0.07	3.40
ZNCh100-CA	0.80 ± 0.06	1.38 ± 0.06	6.90 ± 0.10	23.07 ± 0.20	1.36 ± 0.06	2.04 ± 0.16	3.34

3.4.4 Área específica (BET)

3.4.4.1 ZNS

En la Tabla 3.2 se comparan los valores de área específica del material zeolítico original ZNS-SC y sus respectivos compositos. Se observa la semejanza entre los valores de área específica del material zeolítico de partida antes y después de ser irradiados ~ 25 (m^2/g), mientras que al ser modificados el área superficial disminuye considerablemente pasando a $10.38 \text{ m}^2/\text{g}$ (ZNS-CA) y $16.61 \text{ m}^2/\text{g}$ (ZNS100-CA) esta disminución es posible que se deba a la presencia de carbón en la superficie externa del mineral, el cual impide la entrada del nitrógeno utilizado en la medición a los sitios de sorción del mineral y por lo tanto se observa esta disminución. El valor de ZNS-SC es semejante al valor de otras zeolitas como el reportado por Xingu (2015) que es de $29.6 \text{ m}^2/\text{g}$. Según Arcoya et al (1994) es de $51 \text{ m}^2/\text{g}$, incluso para el material ZNS-CA es similar al valor reportado por Chmielewska (2006) para una zeolita de tipo clinoptilolita de Eslovaquia, que fue carbonizada y es de $15.85 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabla 3.2 Área específica de los materiales zeolíticos ZNS

Material	S (m^2/g)
ZNS-SC	25.023
ZNS-CA	10.38
ZNS100-SC	24.68
ZNS100-CA	16.61

3.4.4.2. ZNG

En la Tabla 3.3 se muestra el área específica del ZNG-SC, ZNG100-SC y del material zeolítico modificado ZNG-CA y ZNG100-CA en los cuales se puede observar un comportamiento contrario al caso del material zeolítico derivado de ZNS, dónde el área específica aumenta al ser modificada con carbón y no disminuye como debía esperarse.

Tabla 3.3 Área específica de los materiales zeolíticos ZNG

Material	S (m ² /g)
ZNG-SC	17.94
ZNG-CA	24.09
ZNG100-SC	18.81
ZNG100-CA	20.15

3.4.4.3 ZNCh

En la Tabla 3.4 se presentan los datos del área específica de ZNCh-SC, ZNCh-CA, ZNCh100-SC y ZNCh100-CA, en donde el material ZNCh-SC presenta un área de 30.65 m²/g. Después de su modificación este valor disminuyó a 16.55 m²/g (ZNCh-CA). Sin embargo, cuando se sometió solo a irradiación este valor es parecido al inicial 26.39 m²/g (ZNCh100-SC) y al ser irradiado y además calcinado (ZNCh100-CA) su valor también disminuyó a 19.06 m²/g.

Los valores de área superficial son muy similares al reportado por Hernández (2010) que es de 30.8 m²/g, pero es más pequeño que el reportado (202 m²/g) por R. Leyva-Ramos (2010).

Tabla 3.4 Área específica de los materiales zeolíticos ZNCh

Material	S (m ² /g)
ZNCh-SC	30.65
ZNCh-CA	16.55
ZNCh100-SC	26.39
ZNCh100-CA	19.06

3.4.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

A continuación se presentan los termogramas de los 3 materiales zeolíticos y sus composites utilizados en este trabajo, observando la pérdida de masa entre cada material. Los estudios

de deshidratación de la zeolita son esenciales para conocer su comportamiento de sorción y catálisis, así como su efecto de tamiz molecular (Xingu, 2013).

En la Figura 3.10 se comparan los termogramas de los materiales zeolíticos iniciales y los compositos sin irradiación previa, para el caso de los materiales zeolíticos (ZNS-SC, ZNG-SC y ZNCh-SC) las pérdidas de masa son graduales y constantes hasta una temperatura de 700 °C cuyos valores se muestran en la Tabla 3.5. En la misma Figura se presentan los compositos (ZNS-CA, ZNG-CA y ZNCh-CA) donde claramente la pérdida de peso total mostrada al final de cada termograma es menor debido a que ya han pasado por un proceso de deshidratación al ser formados los compositos por calcinación.

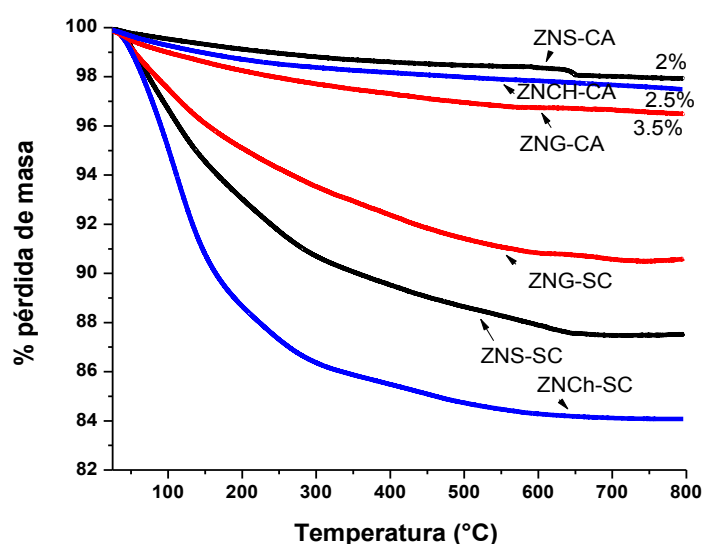


Figura 3.10. Termogramas de los materiales zeolíticos y antes de su modificación (-SC) y los compositos (-CA).

La Tabla 3.5 presenta las pérdidas de agua en los materiales zeolíticos, se puede observar que la mayor pérdida de masa en los materiales sin calcinar se encuentran en un valor de 9-16%, en los seis materiales la mayor pérdida se encuentra en un intervalo de los 50-360 °C que corresponde a dos de las etapas de deshidratación que son al agua fuertemente unida al material, pero principalmente al agua débilmente unida. Si se comparan los resultados de pérdida de masa de los materiales zeolíticos utilizados en este trabajo con lo señalado por

Tsitsilvili (1991) se observa similitud en el número y porcentaje de pérdidas de masa, aunque los intervalos varíen un poco.

Tabla 3.5 Pérdidas de agua de los materiales zeolíticos y compositos

Muestra	% Pérdida			% Total
	TA-60°C	50-360°C	360-700°C	
ZNS-SC	0.81	6.16	2.52	9.49
ZNG-SC	1.19	6	2.25	9.44
ZNCh-SC	1.64	12.59	1.69	15.92

Con respecto a los compositos de ZNS100-CA y ZNG100-CA su pérdida de masa total fue del 1 %, lo cual mostró la pérdida cristalina del material zeolítico.

3.4.6 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

La Tabla 3.6 presenta los resultados obtenidos del procedimiento que se realizó para determinar el CIC para el material zeolítico y compositos mediante destilación de amonio. La CIC que se obtuvo en este trabajo para la clinoptilolita se encuentra en un intervalo de 1.5 a 2.77 meq/g y que están en acuerdo con lo reportado en la literatura, valores reportados por Breck, et al. (1974) y Mumton (1999) son de 2.25 meq/g y Ackley et al., (1991) de 2.109 meq/g. Mientras que para un material zeolítico con un 56% de clinoptilolita, que ha sido expuesto a radiación gamma presenta un valor de 1.27 meq/g según lo reportado por Moraetis (2007) siendo un valor semejante a los de este trabajo.

La diferencia de CIC entre los materiales podría deberse a la composición del mineral. La CIC para ZNCh-SC fue 3.54 meq/g que es un valor mayor al reportado en la literatura por Leyva Ramos et al. (2010) quién reporta un valor de 2.5 meq/g mientras que Gennaro et al. (2003) encontró un valor de 2.7 y 3.28 meq/g en dos chabacitas de diferente origen en Italia.

Los materiales zeolíticos naturales y zeolíticos naturales irradiados, no presentan una diferencia significativa en este análisis, por lo que se puede decir que el proceso de irradiación no afecta en el valor de su CIC. Sin embargo, se puede apreciar una disminución a casi 0 de la CIC en los compositos. La determinación de CIC para los compositos de ZNS100-CA y ZNG100-CA no se realizó al observarse que en la prueba para ZNCh100-CA no se obtuvo un valor significativo.

Tabla 3.6. Capacidad de intercambio catiónico de los materiales zeolíticos y compositos

Material		CIC (meq/g)
Zeolita de Sonora	ZNS-SC	2.33
	ZNS-CA	0.05
	ZNS100-SC	2.77
	ZNS100-CA	-
Zeolita de Guerrero	ZNG-SC	1.5
	ZNG-CA	0.08
	ZNG100-SC	1.73
	ZNG100-CA	-
Chabacita de Sonora	ZNCH-SC	3.54
	ZNCh-CA	0.07
	ZNCh100-SC	3.4
	ZNCh100-CA	0.033

3.4.7 Carbón Orgánico Total (COT)

El análisis cuantitativo de carbono en todas las muestras se presenta en la Tabla 3.7 donde es posible observar que el contenido de carbono en los compositos, tal como se observa para ZNS-SC con respecto a ZNS-CA. En todos los casos el contenido de carbono se incrementa. Esto se puede atribuir a la concentración del precursor utilizado en la síntesis, en el cual la pérdida del mismo no fue significativa al ser expuesto a altas temperaturas (Pradeep et al., 2009)

Tabla 3.7 Contenido de carbono orgánico en el material zeolítico y compositos.

Material	Contenido de carbono (%)
ZNS-SC	5.49
ZNS-CA	10.12
ZNS100-SC	0.28
ZNS100-CA	9.12
ZNG-SC	0.20
ZNG-CA	4.39
ZNG100-SC	0.24
ZNG100-CA	3.712
ZNCh-SC	0.33
ZNCh-CA	10.06
ZNCh100-SC	0.92
ZNCh100-CA	10.64

3.4.8 Espectroscopía (IR)

En la Figura 3.11 se hace la comparación de los espectros de IR de los materiales zeolíticos antes y después de su modificación. En ella se observan de acuerdo a Gianneto et al., (1990) y Flanigen y Khatami (1971) vibraciones internas que se identifican en un intervalo de $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a un modo de flexión T-O, también las bandas entre 578 y 506 cm^{-1} pueden ser asociadas con los anillos de 6 miembros. Estas vibraciones las presentan tanto el material ZNS y ZNS100, mientras que como lo señalan Pradeep et al.(2009) para el caso de los compositos como ZNS-CA y ZNS100-CA se observa que las vibraciones a ~ 1054 y 468 cm^{-1} se deben a vibraciones de flexiones y estiramientos asimétricos de enlaces Si-O o Al-O de la estructura de la clinoptilolita, el pequeño pico a 580 cm^{-1} se considera que se debe a los enlaces externos de los tetraedros.

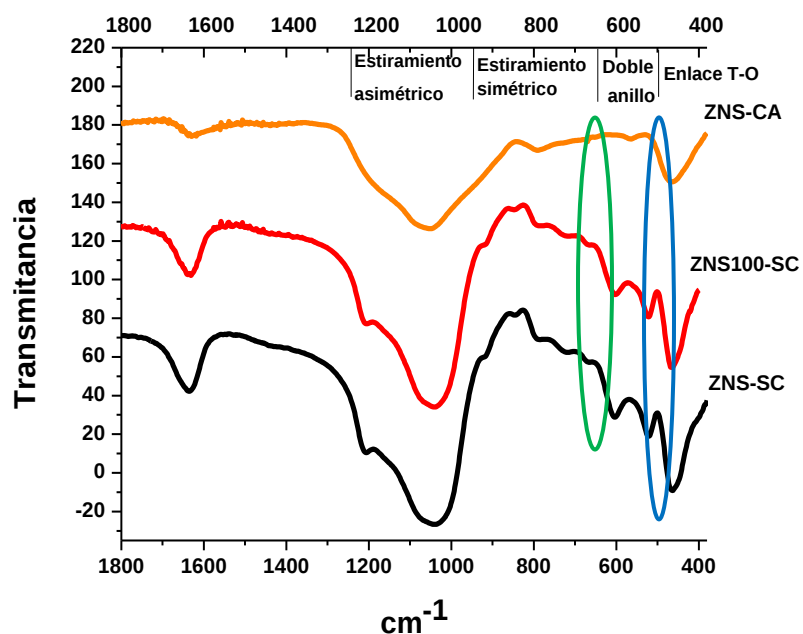


Figura 3.11. Espectros de IR de ZNS en sus diferentes etapas del proceso

La Figura 3.12 compara los espectros de IR de los materiales zeolíticos antes y después de su modificación de ZNG. En esta Figura se observan los mismos resultados que en caso anterior.

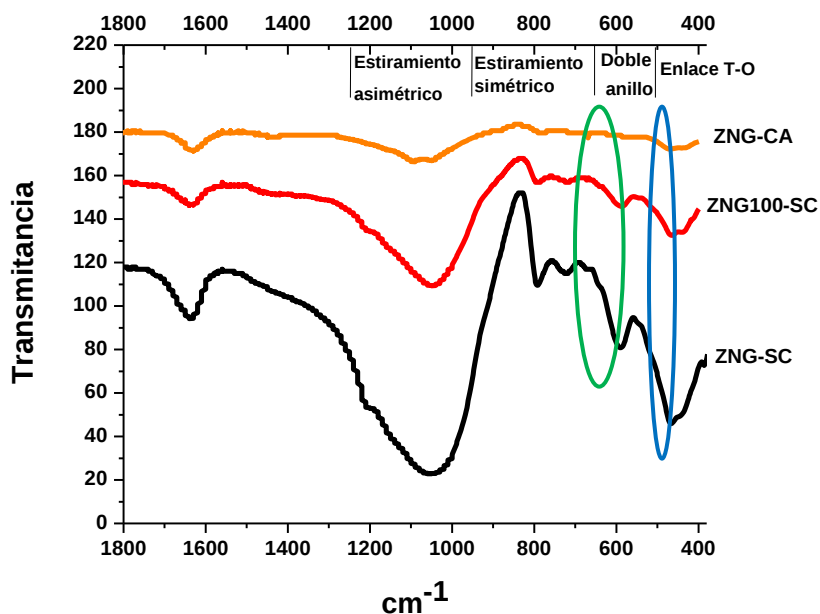


Figura 3.12. Espectros de IR de ZNG en sus diferentes etapas del proceso

La Figura 3.13 presenta los espectros de IR de los materiales zeolíticos antes y después de su modificación de ZNCh y aunque tiene una estructura diferente presenta el mismo patrón de reflexiones.

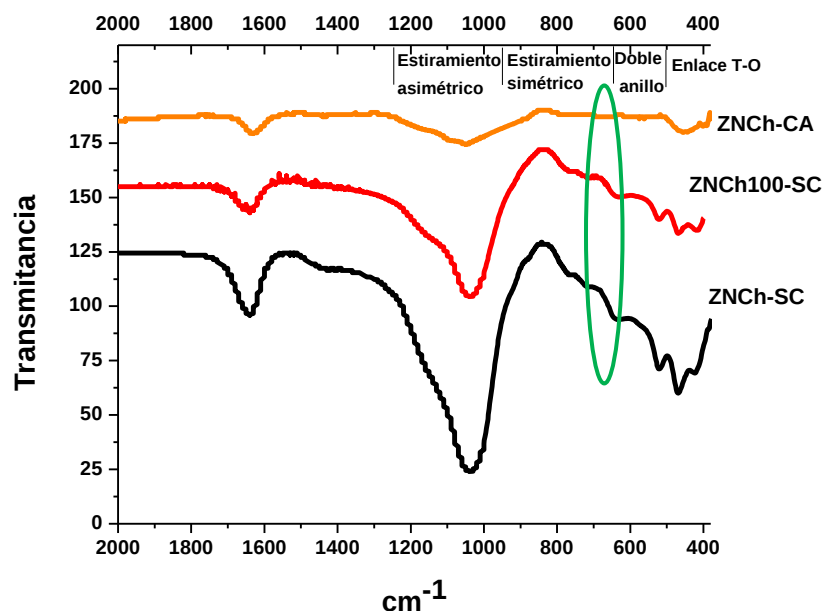


Figura 3.13 Espectros de IR de ZNCh en sus diferentes etapas del proceso

3.5 Cinéticas de sorción

3.5.1 Cuantificación de cafeína

En la Figura 3.14a se muestra el espectro UV-Visible de una solución acuosa de 12 mg/L de cafeína, empleando un valor de longitud de onda de 273 nm utilizado en las mediciones de concentración del fármaco. Y la Figura 3.14b es la curva de calibración obtenida para la determinación de concentración de las soluciones antes y después del tiempo de contacto con los compositos.

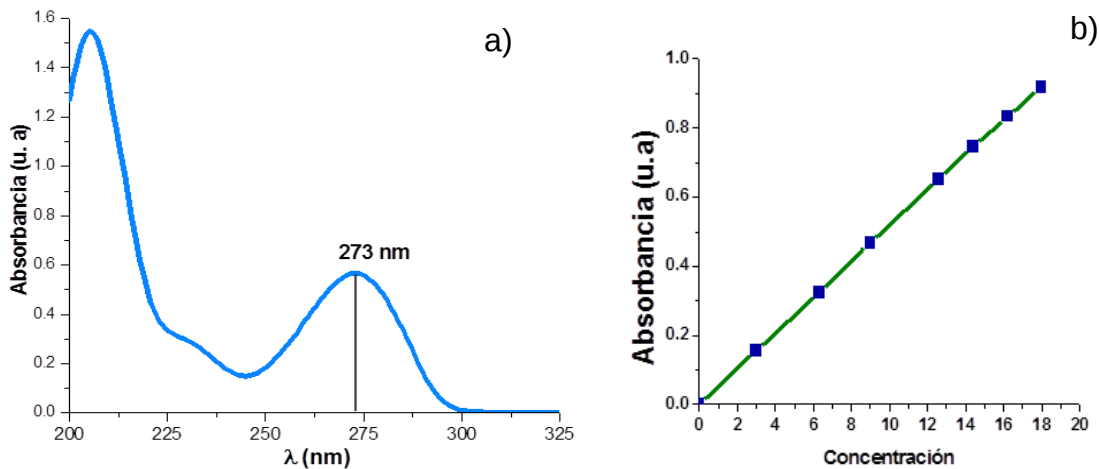


Figura 3.14. Espectro de absorción UV/Visible de la cafeína (a); Curva de calibración para la cuantificación de cafeína (b).

3.5.2 Cinética de sorción de cafeína en ZNS

Las Figuras 3.15 a) y c) muestran los resultados de la cinética de remoción con respecto al tiempo de contacto para los compositos ZNS-CA y ZNS100-CA. En las Figuras 3.15 b) y d) se presentan los ajustes de los modelos cinéticos de Lagergren y Ho-McKay de la remoción de cafeína con los compositos ZNS-CA y ZNS100-CA. En la gráfica 3.15b se puede observar un proceso de sorción lento llegando al equilibrio a las 26 h de contacto con una capacidad de sorción de 1.3 mg de cafeína/g. Mientras que para el composito ZNS100-CA presentado en la gráfica 3.15d se puede observar una interacción más rápida entre la cafeína y el material, alcanzando en poco tiempo el equilibrio a partir de las 15 h de contacto, aunque con una ligera disminución de su capacidad de sorción (1 mg de cafeína/g).

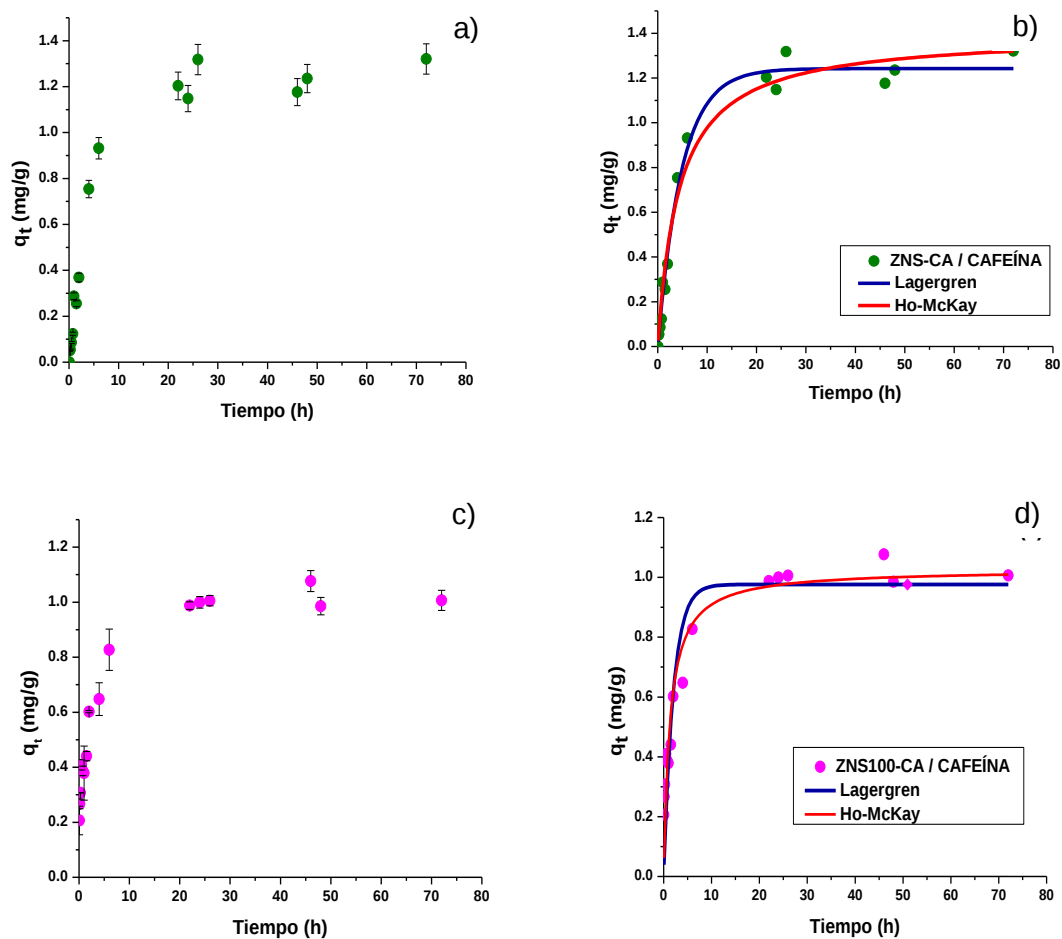


Figura 3.15 Comportamiento cinético de cafeína en ZNS-CA (a), sus ajustes a los modelos de Lagergren y Ho-McKay (b); Comportamiento cinético de cafeína en ZNS100-CA (c), su ajuste a los modelos de Lagergren y Ho-McKay(d).

La Tabla 3.8 contiene los valores calculados en los ajustes de los datos experimentales a los modelos matemáticos. El valor del coeficiente de correlación entre ambos compositos es muy similar. Sin embargo, para el composito ZNS-CA muestra una mayor correlación con el modelo de Lagergren lo que representa la adsorción física, pero el valor de la constante de sorción para la cafeína en el modelo de Ho-McKay describe una mayor rapidez de sorción. El composito ZNS100-CA contiene un coeficiente de correlación más alto para el modelo de pseudo segundo orden y comprobándose en su gráfica como se ajusta mejor a los datos. En ambos compositos se puede concluir que el proceso de sorción se lleva a cabo por medio de una reacción de quimisorción (Hameed et al., 2008).

Tabla 3.8 Parámetros de ajuste de los modelos de cinética ZNS

Cafeína		
Material	Lagergren	Ho-McKay
ZNS-CA	$R = 0.99$ $q_e = 1.24 \text{ (mg/L)}$ $K_L = 0.21 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$R = 0.98$ $q_e = 1.40 \text{ (mg/L)}$ $K = 0.17 \text{ (g/mg h)}$
ZNS100-CA	$R = 0.85$ $q_e = 0.98 \text{ (mg/L)}$ $K_L = 0.50 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$R = 0.92$ $q_e = 1.03 \text{ (mg/L)}$ $K = 0.75 \text{ (g/mg h)}$

3.5.3 Cinética de sorción de cafeína en ZNG

Las Figuras 3.16 a) y c) muestran los resultados de la cinética de remoción con respecto al tiempo de contacto para los compositos derivados de la zeolita del Estado de Guerrero (ZNG-CA y ZNG100-CA respectivamente). En las Figuras 3.16b y 3.16d se presenta el proceso de cinética de sorción de la cafeína con ayuda de compositos, donde se puede observar en ambas gráficas un proceso lento, en la gráfica 3.16b correspondiente al composito ZNG-CA dónde se observa que se alcanza el equilibrio a las 48 h, con un máximo de adsorción de 2.5 mg de cafeína/g, en cuanto al composito ZNG100-CA mostrado en la gráfica 3.16d se observa un proceso de adsorción más rápido que el composito sin irradiar, alcanzando el equilibrio a las 22 horas con un valor de sorción de 2.35 mg/g.

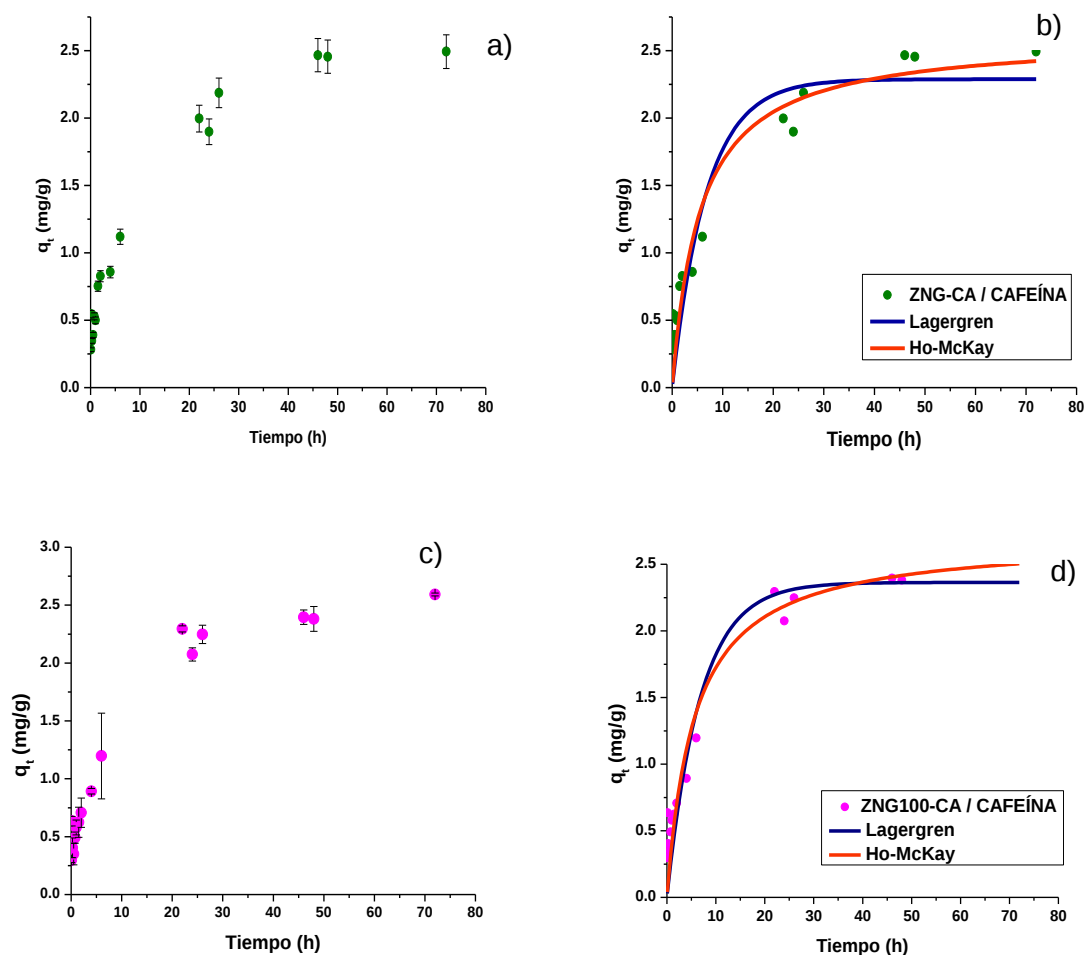


Figura 3.16 Comportamiento cinético de cafeína en ZNG-CA (a), su ajuste a los modelos de Lagergren y Ho-McKay (b); Comportamiento cinético de cafeína en ZNG100-CA (c), su ajuste a los modelos de Lagergren y Ho-McKay (d).

La Tabla 3.9 muestra los valores de los ajustes de los puntos experimentales a los modelos matemáticos y se observa una mayor correlación con el modelo de pseudo segundo orden Ho-McKay, este representa la quimisorción o adsorción química en una monocapa en la superficie (Murillo et al., 2011).

Tabla 3.9 Parámetros de ajuste de los modelos de cinética ZNG

Cafeína		
Material	Lagergren	Ho-McKay
ZNG-CA	$R = 0.90$ $q_e = 2.61 \text{ (mg/L)}$ $K_L = 0.15 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$R = 0.93$ $q_e = 2.61 \text{ (mg/L)}$ $K = 0.07 \text{ (g/mg h)}$
ZNG100-CA	$R = 0.92$ $q_e = 2.36 \text{ (mg/L)}$ $K_L = 0.15 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$R = 0.94$ $q_e = 2.70 \text{ (mg/L)}$ $K = 0.07 \text{ (g/mg h)}$

3.5.4 Cinética de sorción de cafeína en ZNCh

En las Figuras 3.17a y 3.17c se observan los resultados de la cinética de remoción de la cafeína a una concentración inicial de 20 mg/L a diferentes tiempos de contacto de los compositos ZNCh-CA y ZNCh100-CA respectivamente. En las gráficas 3.17 b) y d) se observa un proceso lento de sorción, en la Figura 3.17b se alcanza el equilibrio a las 46 h y no presenta mayor sorción alcanzando 1.7 mg de cafeína/g de composito.y en la Figura 3.17d se observa que se llega al equilibrio a las 72 h y alcanza hasta 1.9 mg de cafeína/g.

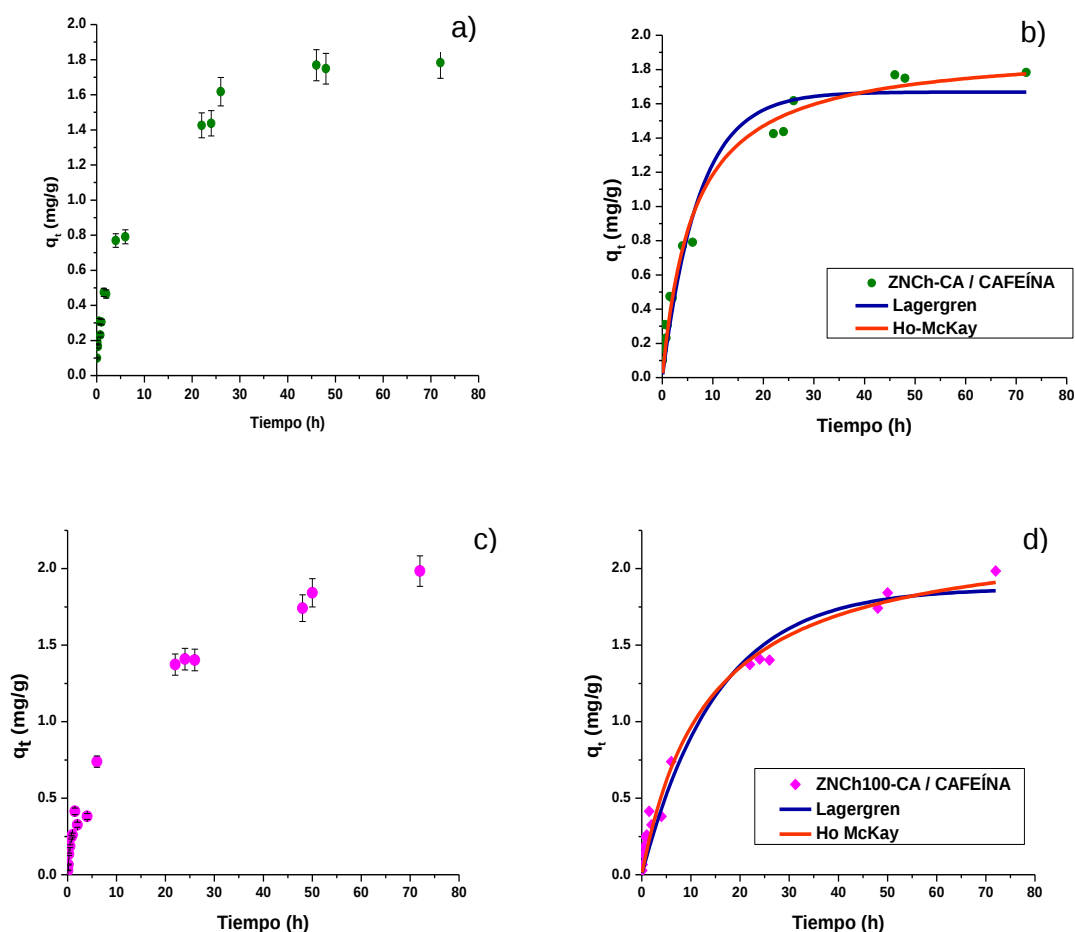


Figura 3.17 Comportamiento cinético de cafeína en ZNCh-CA (a) sus ajustes a los modelos de Lagergren y Ho-McKay (b); Comportamiento cinético de cafeína en ZNCh100-CA (c) y ajustes a los modelos de Lagergren y Ho-McKay (d).

La Tabla 3.10 presenta los valores calculados en los ajustes, se observa que a pesar de que los valores de los coeficientes de correlación son parecidos se obtiene un mejor ajuste de los puntos experimentales al modelo de Ho-McKay para los compositos ZNCh-CA y ZNCh100-CA, el cual indica una reacción con mecanismo de quémisorción (Xingu, 2015).

Tabla 3.10 Parámetros de ajuste a los modelos de cinética ZNCh

Cafeína		
Material	Lagergren	Ho-McKay
ZNCh-CA	$R = 0.96$ $q_e = 1.67 \text{ (mg/L)}$ $K_L = 0.138 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$R = 0.98$ $q_e = 1.93 \text{ (mg/L)}$ $K = 0.08 \text{ (g/mg h)}$
ZNCh100-CA	$R = 0.97$ $q_e = 1.87 \text{ (mg/L)}$ $K_L = 0.07 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$R = 0.98$ $q_e = 2.27 \text{ (mg/L)}$ $K = 0.03 \text{ (g/mg h)}$

3.5.5 Cinética de sorción de KT

3.5.6 Cuantificación de KT

A continuación se muestra en la Figura 3.18a el espectro de absorción UV/Visible del ketorolaco trometamina, utilizando un valor de longitud de onda de 322 nm para las mediciones a las diferentes concentraciones. Mientras que la figura 3.18b se presenta la curva de calibración para determinar las concentraciones de las soluciones antes y después del proceso de sorción de KT en los materiales empleados.

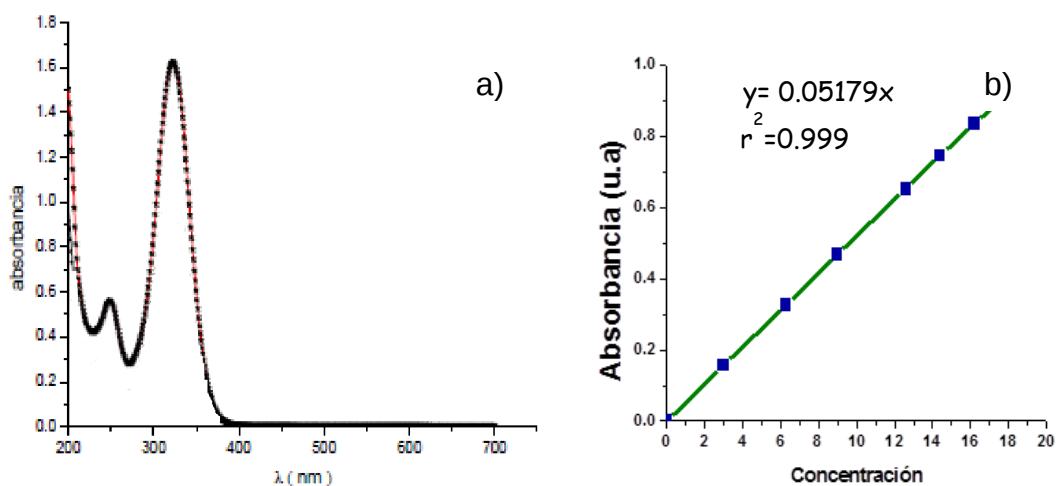


Figura 3.18. Espectro de absorción UV/Visible del KT (a); Curva de calibración para la cuantificación de KT (b).

A continuación en las Figuras 3.19a y 3.19c se muestra el comportamiento cinético de remoción de ketorolaco trometamina con respecto al tiempo de contacto para los compositos ZNS-CA y ZNCh-CA, también se incluyen sus ajustes a los modelos cinéticos de Lagergren y Ho-McKay. Para la Figura 3.19b (ZNS-CA) se puede observar un proceso de sorción lento llegando al equilibrio a las 22 horas alcanzando un máximo de remoción de 0.62 mg de cafeína/g. Mientras que para el compuesto ZNCh-CA presentado en la Figura 3.19d se observa un equilibrio a partir de las 48 h de contacto observándose una capacidad de sorción superior a la del compuesto ZNS-CA, siendo este de hasta 1 mg de cafeína/g.

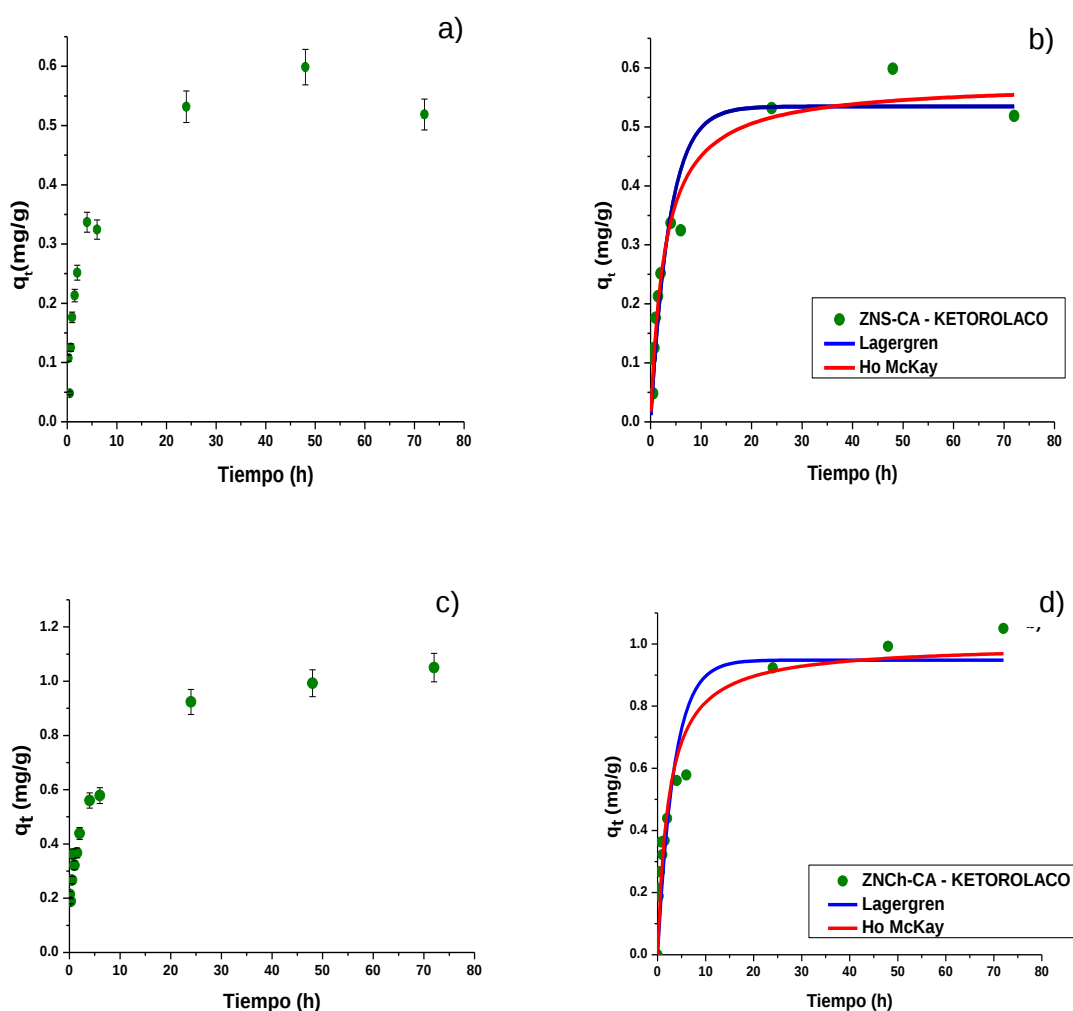


Figura 3.19 Comportamiento cinético de KT en ZNS-CA (a), su ajuste a los modelos de Lagergren y Ho-McKay (b); Comportamiento cinético de KT en ZNCh-CA (c), su ajuste a los modelos de Lagergren y Ho-McKay (d).

La Tabla 3.11 contiene los valores calculados en los ajustes para los compositos ZNS-CA y ZNCh-CA los valores del coeficiente de correlación en ambos materiales son más altos en el modelo de Ho-McKay y las curvas lo muestran, por lo que se puede decir que el proceso de sorción se lleva a cabo a través de un proceso de quimisorción (Hameed et al., 2008).

Tabla 3.11 Parámetros de ajuste de los modelos de cinética con KT

Material	Lagergren	Ho-McKay
ZNS-CA	R = 0.90 q _e = 0.54 (mg/L) K _L = 0.27 (h ⁻¹)	R = 0.93 q _e = 0.58 (mg/L) K = 0.62 (g/mg h)
ZNCh-CA	R = 0.85 q _e = 0.95 (mg/L) K _L = 0.29 (h ⁻¹)	R = 0.92 q _e = 1 (mg/L) K = 0.43 (g/mg h)

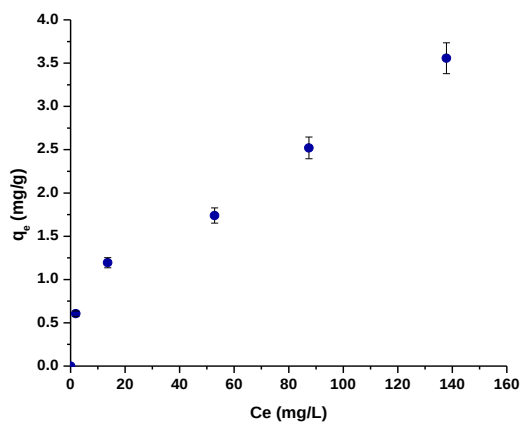
3.6 Isoterma de sorción de cafeína

Una vez que se concluyó el proceso cinético y se conoce la máxima capacidad de sorción de los compositos, se procedió a determinar las isotermas de sorción, en donde se evaluó el efecto de la concentración con respecto a la cantidad del adsorbato en el adsorbente en función de la concentración a temperatura constante de 30°C basada en la literatura, un tiempo de 49 h (equilibrio cinético) y a una concentración inicial de 200 mg/L para cada uno de los compositos empleados para la cafeína, permitiendo identificar las mejores condiciones para una máxima remoción de éste fármaco a partir de los compositos zeolita natural-carbón activado. Así mismo los datos obtenidos fueron ajustados a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich, esta comparación dio a conocer el comportamiento del sistema en el proceso de adsorción.

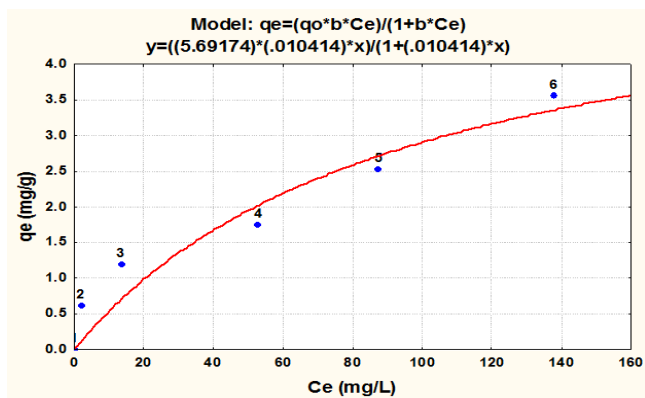
3.6.1 Isoterma de sorción de ZNS

En la Figura 3.20 se muestran el comportamiento de la isoterma de sorción de cafeína con el composito ZNS-CA. En la Figura 3.20a se puede observar que el composito ZNS-CA sorbe

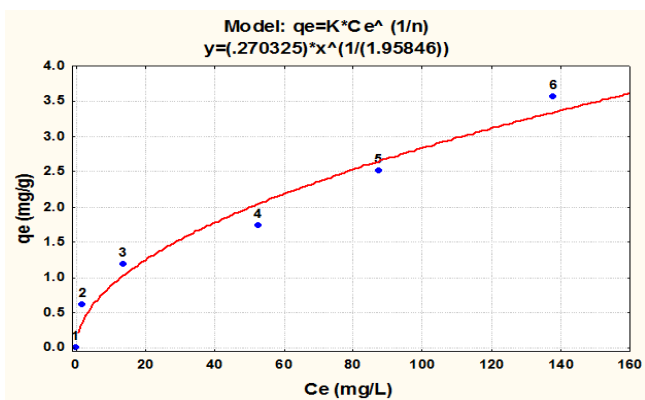
una cantidad de 3.6 mg/g lo que correspondería a un 11 % de la solución inicial. En la misma Figura también se presentan los ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich.



a)



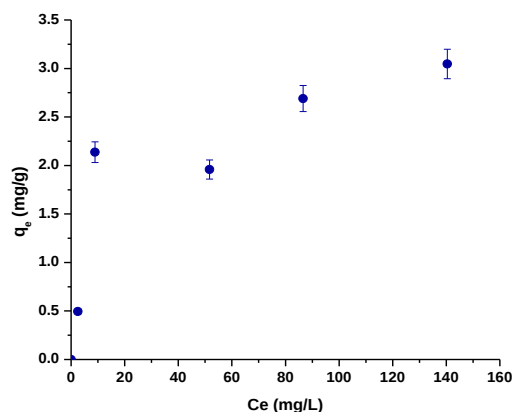
b)



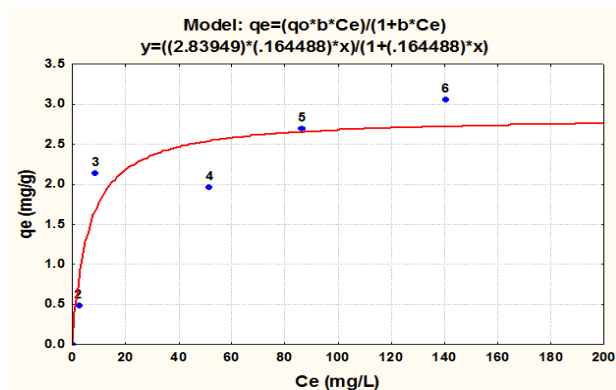
c)

Figura 3.20 Isotherma en función de la concentración de cafeína en ZNS-CA (a) y sus ajustes Langmuir (b) y Freundlich (c).

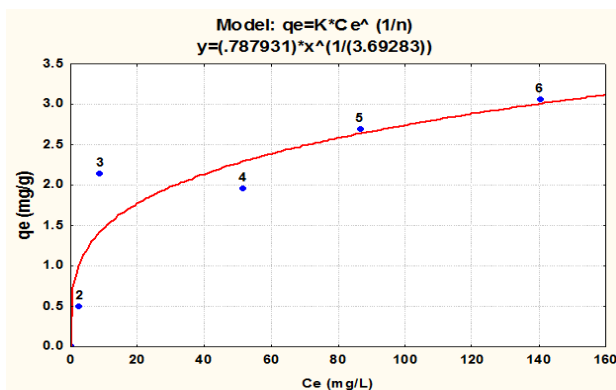
La Figura 3.21 muestra el comportamiento de la isoterma de sorción de cafeína por el compuesto ZNS100-CA, donde se puede observar una cantidad sorbida de 3.1 mg/g lo que correspondería a un 10% de la concentración inicial, también presenta los ajustes realizados a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich.



(a)



b)



c)

Figura 3.21. Isotherma en función de la concentración de cafeína en ZNS100-CA (a) y sus ajustes Langmuir (b) y Freundlich (c).

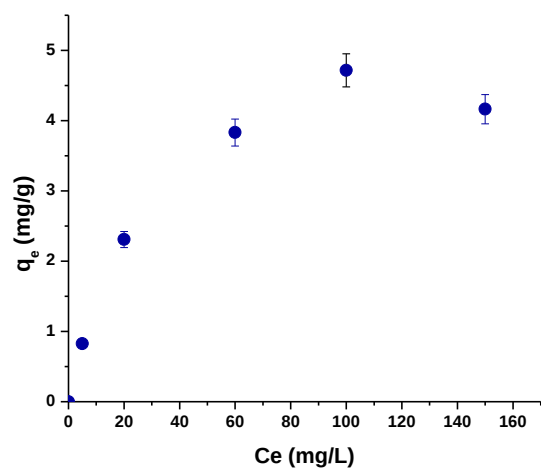
En la Tabla 3.12 se presentan los valores obtenidos en cada uno de los ajustes, para los compositos formados por la clinoptilolita de Sonora. El composito ZNS-CA presenta una mejor correlación con el modelo de Freundlich, indicando en el composito la formación de multicapas en superficies heterogéneas. Mientras que para el composito ZNS100-CA presentará un mejor coeficiente de correlación para el modelo de Langmuir indicando la formación de una monocapa en la superficie, además esta isoterma considera que todos los sitios de adsorción tienen afinidades iguales para la cafeína (Valdez, 2013).

Tabla 3.12. Parámetros obtenidos de ajuste de isotermas de ZNS-CA y ZNS100-CA

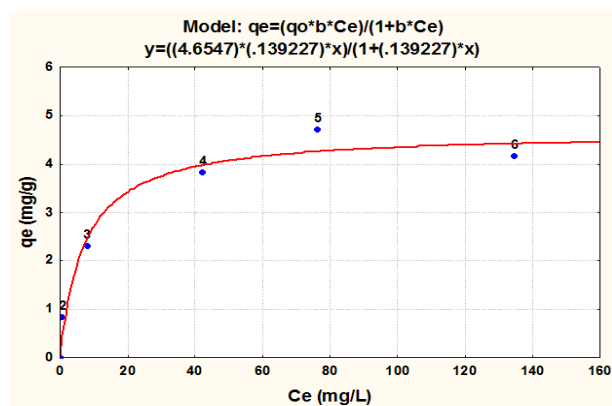
Material	Langmuir			Freundlich			
	q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R	K_F (mg/g)	n	$1/n$	R
ZNS-CA	5.69	0.01	0.96	0.30	1.96	0.51	0.99
ZNS100-CA	2.84	0.17	0.95	0.79	3.69	0.27	0.94

3.6.2 Isotherma de sorción de ZNG

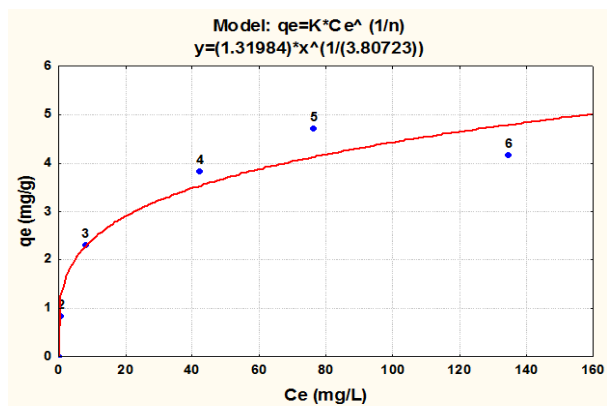
En la Figura 3.22 se muestra el comportamiento de la isoterma de sorción de cafeína por el composito ZNG-CA. En la Figura 3.22a se observa que la cantidad de cafeína sorbida por el composito ZNG-CA alcanza 4.7 mg/g que correspondería a un 13% de una concentración inicial de 200 mg/L. También se muestran los ajustes a los modelos de Langmuir y Freundlich.



a)



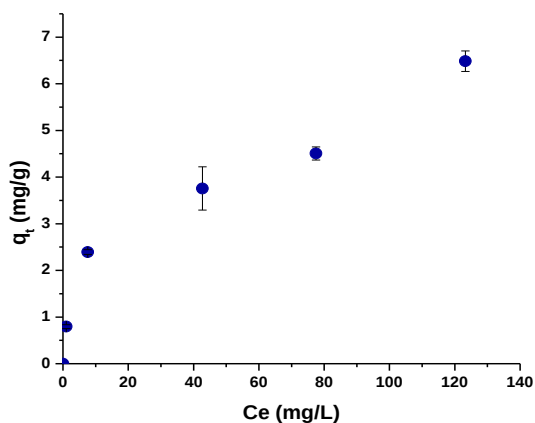
b)



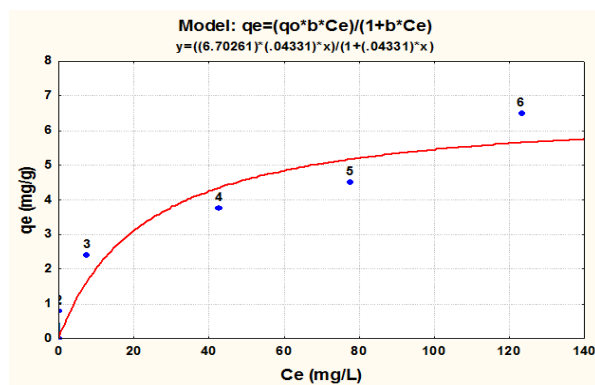
c)

Figura 3.22. Isotherma en función de la concentración de caféina en ZNG-CA (a) y sus ajustes Langmuir (b) y Freundlich (c).

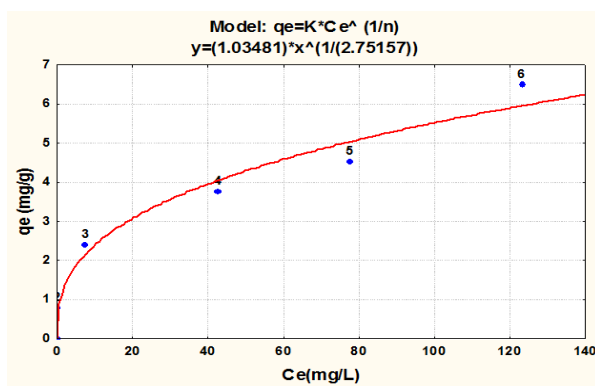
En la Figura 3.23 se muestran los resultados del comportamiento de remoción de cafeína por el compuesto ZNG100-CA. La Figura 3.23a se observa que la cantidad sorbida alcanza 6.5 mg/g que correspondería a un 21%. Además en esta misma Figura se incluyen los ajustes a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich.



a)



b)



c)

Figura 3.23 Isoterma en función de la concentración de cafeína en ZNG100-CA (a) y sus ajustes Langmuir (b) y Freundlich (c).

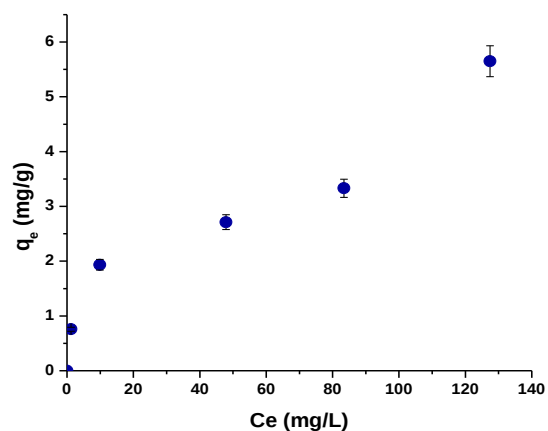
En la Tabla 3.13 se muestran los valores en cada uno de los ajustes, para los compositos formados por la clinoptilolita proveniente de Guerrero (ZNG-CA y ZNG100-CA). El composito ZNG-CA presenta una mejor correlación con el modelo de Langmuir ($R^2=0.99$) indicando la formación de una monocapa en la superficie. Mientras que para el composito ZNG100-CA el factor de correlación es el mismo en ambos modelos ($R^2=0.96$) pero al observar las curvas (Figura 3.23b y c) se puede decir que la curva se asemeja al modelo de Freundlich que indica la formación de multicapas en superficies heterogéneas.

Tabla 3.13 Parámetros obtenidos de ajuste de isotermas de ZNG-CA y ZNG100-CA

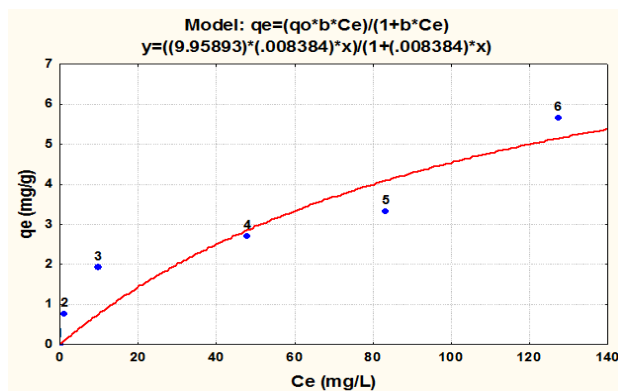
Material	Langmuir			Freundlich			
	q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R	K_f (mg/g)	n	$1/n$	R
ZNG-CA	4.65	0.14	0.99	1.32	3.81	0.26	0.97
ZNG100-CA	6.70	0.043	0.96	1.04	2.75	0.36	0.96

3.6.3 Isoterma de sorción de ZNCh

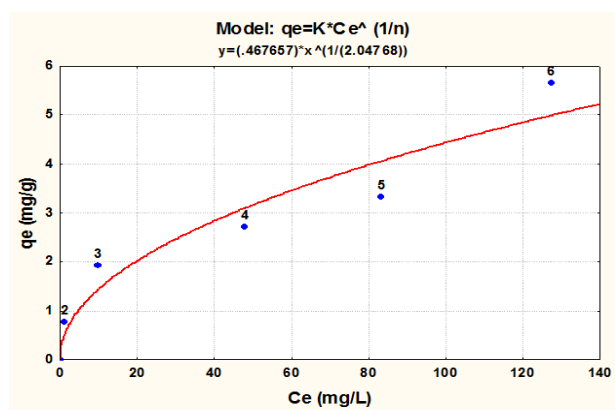
A continuación en la Figura 3.24 se muestran los resultados del comportamiento de sorción del composito ZNCh-CA. La Figura 3.24a se observa que alcanza una cantidad sorbida de 5.7 mg/g que correspondería a 18% de una concentración inicial de 150 mg/L. En la misma Figura se muestran los ajustes a los modelos matemáticos de Freundlich y Langmuir.



a)



b)

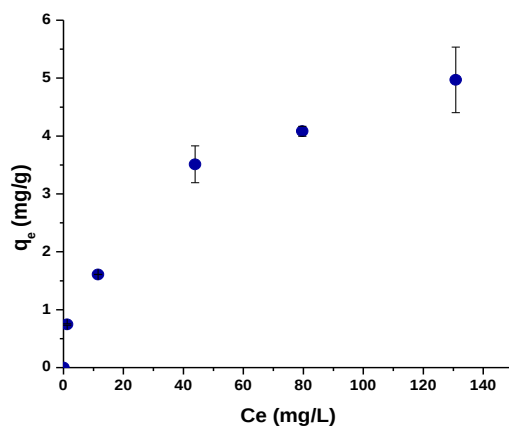


c)

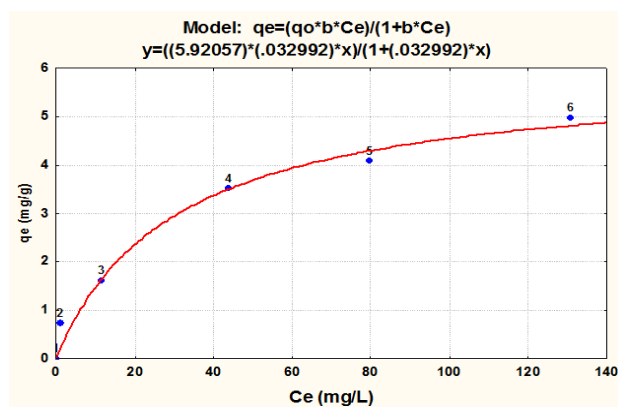
Figura 3.24. Isotherma en función de la concentración de cafeína en ZnCh-CA (a) y sus ajustes Langmuir (b) y Freundlich(c).

En la Figura 3.25 se observa el comportamiento de la isoterma de sorción de cafeína por el composito ZnCh100-CA. En la Figura 3.25a la cantidad sorbida que alcanza 5 mg/g. que

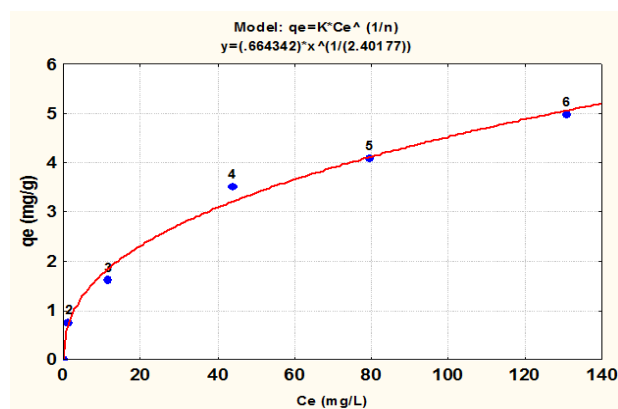
correspondería a un 16% de la concentración inicial, y los ajustes a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich.



a)



b)



c)

Figura 3.25. Isotherma en función de la concentración de cafeína en ZnCh100-CA (a); y sus ajustes a Langmuir (b) y Freundlich (c).

En la Tabla 3.14 se presentan los valores de los ajustes realizados a los compositos provenientes de la zeolita chabacita de Sonora en donde para ambos compositos el mejor ajuste fue para el modelo de Freundlich, para ZNCh-CA $R=0.96$ y para ZNCh100-CA con $R=1.0$, y comose ha mencionado ya en los casos anteriores este modelo indica la formación de multicapas en superficies heterogéneas.

Tabla 3.14. Parámetros obtenidos de ajuste de isotermas de ZNCh-CA y ZNCh100-CA

Material	Langmuir			Freundlich			
	q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R	K_f (mg/g)	n	$1/n$	R
ZNCh-CA	9.96	0.08	0.93	0.47	2.05	0.95	0.96
ZNCh100-CA	5.92	0.033	0.99	0.66	2.40	0.42	1.0

La Tabla 3.15 muestra las capacidades máximas de sorción de cafeína para cada composito de este trabajo y los resultados obtenidos en otras investigaciones.

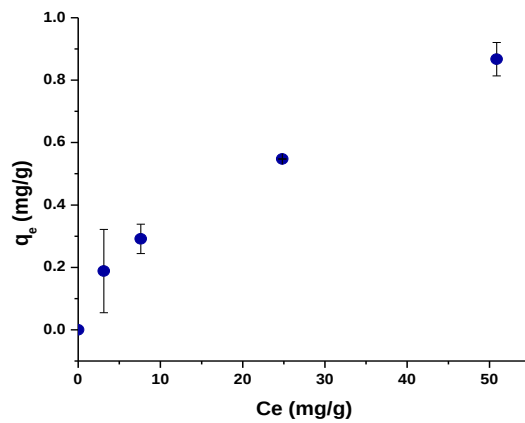
Tabla 3.15. Capacidades de remoción de cafeína en (mg/g) de diversos materiales.

Autor	Cafeína removida (mg/g)				
	Compositos Zeolitas naturales-carbón activado		Zeolita acondicionada		Xerogeles de carbón Sol. de urea
			Fe(III)	Fe^{2+}	
Peña, (2016)		0.85	1.41		
Aguilera et al., (2015)				1.1	
Álvarez et al.(2015)					182.5
Este trabajo	ZNS-CA	0.3			
	ZNG-CA	4.95			
	ZNCh-CA	0.47			
	ZNS100-CA	2.84			
	ZNG100-CA	6.70			
	ZNCh100-CA	0.66			

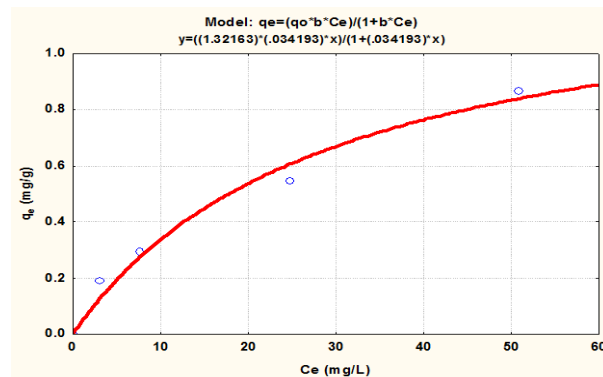
Existen datos en la literatura donde los resultados obtenidos con una zeolita acondicionada con EHDMA y con Fe (II) reportados por Peña, (2016) e hidrotalcita Mg/Al y Mg/Fe reportados por Pérez, (2015), no fueron favorables en la remoción de cafeína en medio acuoso. Los resultados de remoción en esta investigación presentaron un máximo de hasta 6.70 mg/g.

3.6.4 Isotherma de sorción de KT

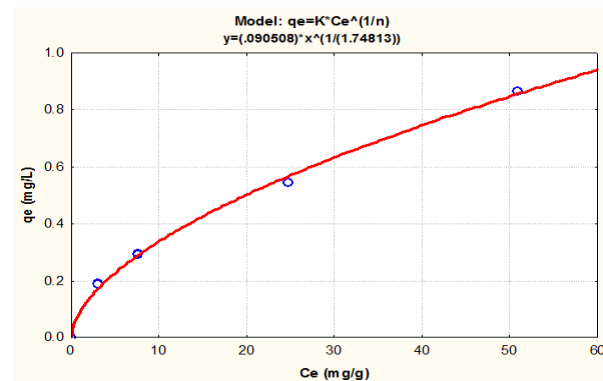
En la Figura 3.26 se presenta la gráfica del comportamiento de la isoterma de sorción de KT por el composito ZNS-CA, a una temperatura de 30 °C y un tiempo de 48 h. En la Figura 3.26a podemos observar que alcanza una capacidad de sorción de 0.87 mg/g que correspondería a 10% de una concentración inicial de 60 mg/L. También se incluyen en la misma Figura los ajustes de los modelos de Langmuir y Freundlich.



a)



b)

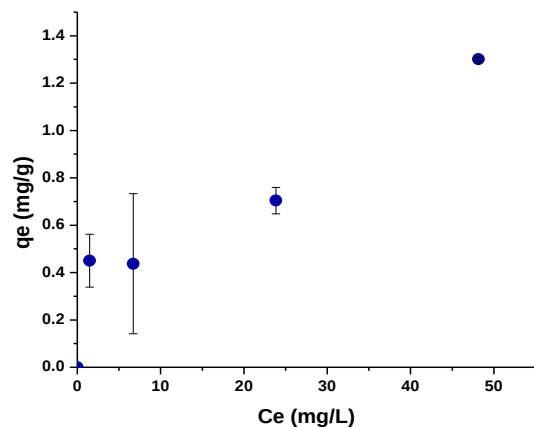


c)

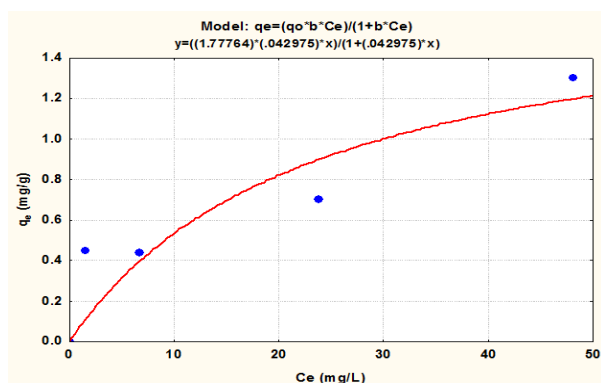
Figura 3.26 Isoterma en función de la concentración de KT en ZNS-CA (a) y sus ajustes Langmuir (b) y Freundlich (c).

En la Figura 3.27 se muestra el comportamiento de la isoterma de remoción de KT por el composito ZNCh-CA a las mismas condiciones que el caso anterior. La Figura 3.27a

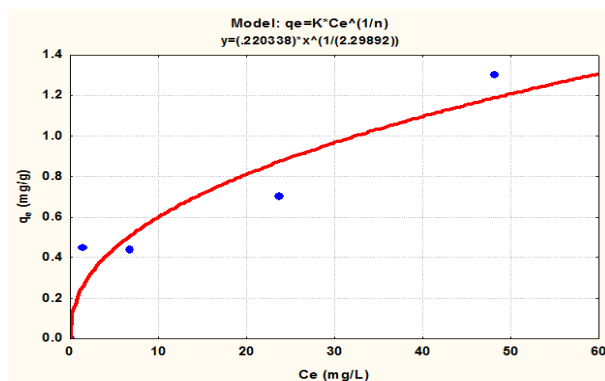
presenta una capacidad de sorción de 1.3 mg/g correspondiente a un 15% de una concentración inicial de 60 mg/L. Y en la misma Figura se presentan los ajustes de los modelos de Langmuir y Freundlich.



a)



b)



(c)

Figura 3.27 Isoterma en función de la concentración de KT en ZNCh-CA (a) y sus ajustes Langmuir (b) y Freundlich (c).

Los valores de los ajustes se presentan en la Tabla 3.16 en donde se puede observar que el mejor ajuste para los dos compositos ZNS-CA y ZNCh-CA es con el modelo de Freundlich siendo sus factores de correlación de $R=0.99$ y $R=0.95$ respectivamente, que como ya se ha mencionado anteriormente en este capítulo este ajuste nos indica que se trata de la formación de una superficie heterogénea en multicapas durante el proceso de sorción.

Tabla 3.16. Parámetros obtenidos de ajuste de isotermas de ZNS-CA y ZNCh-CA

Material	Langmuir			Freundlich			
	q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R	K_f (mg/g)	n	$1/n$	R
ZNS-CA	1.32	0.034	0.98	0.09	1.75	0.57	0.99
ZNCh-CA	1.78	0.04	0.90	0.22	2.30	0.43	0.95

En la Tabla 3.17. Se presentan algunos datos de los materiales obtenidos en este trabajo y algunos trabajos realizados para la remoción de ketorolaco trometamina con diferentes materiales, expresados en (mg/g).

Tabla 3.17. Capacidades de remoción de KT en diversos materiales

Autor	Material			
	Compositos Zeolitas naturales-carbón activado:		Hidrotalcitas:	
	ZNS-CA	ZNCh-CA	Mg/Al	Mg/Fe
Este trabajo	0.09			
		0.22		
Pérez (2015)			2.04	
				2.06

Y dos materiales de clinoptilolita acondicionados con Na y Fe reportados por Aguilera (2015), los cuales no sorbieron el ketorolaco trometamina.

3.7 Espectroscopia de infrarrojo (IR) de composites después de la remoción

Se analizaron los composites ZNS-CA y ZNCh-CA mediante IR después de la remoción con cafeína y ketorolaco trometamina. En la Figura 3.28 se hace la comparación de los espectros de composite ZNS-CA antes y después de la remoción con cafeína y KT, en los que es posible observar que en los espectros después de la remoción en comparación con el del composite (ZNS-CA) no se nota alguna diferencia significativa.

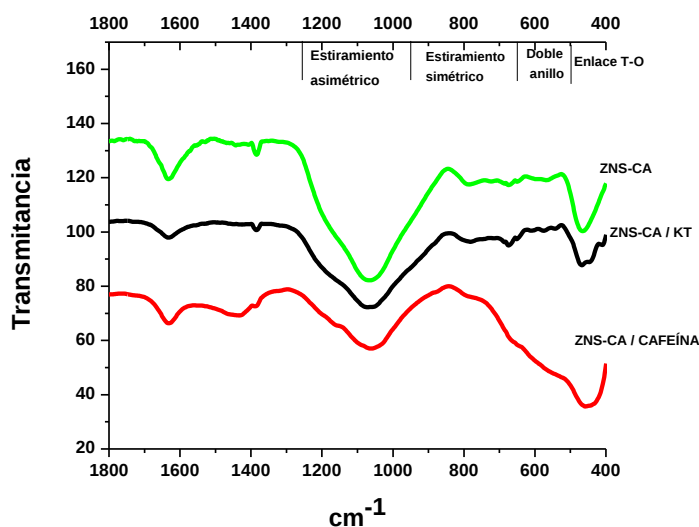


Figura 3.28. Espectros de IR del composite ZNS-CA antes y después de la remoción de cafeína (ZNS-CA / CAFEÍNA) y ketorolaco trometamina (ZNS-CA / KT)

La Figura 3.29 muestran los espectros del composite ZNCh-CA antes y después del proceso de remoción de cafeína y KT donde al igual que en el caso anterior no se presentan cambios en los espectros en comparación con el espectro del composite.

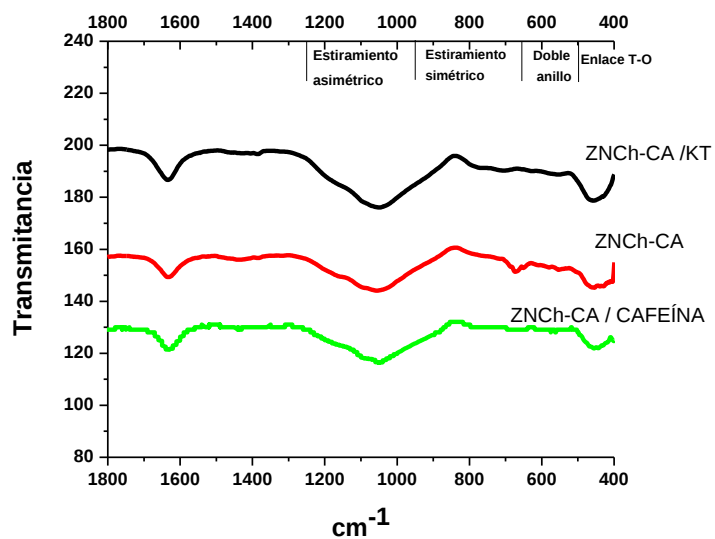


Figura 3.29. Espectros de IR del compuesto ZNCh antes y después de la remoción de cafeína (ZNCh-CA / CAFEÍNA) y ketorolaco trometamina (ZNCh-CA / KT).

CONCLUSIONES

- Con base el estudio DRX y MEB/EDS, el material zeolítico sufrió modificación al formarse los compositos, perdiendo la cristalinidad.
- De acuerdo a MEB/EDS el contenido de carbono aumentó en los compositos, mientras que el de los otros elementos se mantuvo.
- La capacidad de intercambio catiónico en los compositos fue casi 0, ésto se debe probablemente a la presencia del carbono en la superficie del material.
- La obtención de compositos a partir de zeolitas naturales y el uso de alcohol furfurílico como precursor de carbono, fueron capaces de remover cafeína y ketorolaco trometamina en soluciones acuosas.
- Los resultados experimentales de la cinética de los procesos de sorción, en su mayoría se ajustan a un modelo de pseudo-segundo orden, siendo un tiempo de 48 h el óptimo para los materiales estudiados en esta investigación.
- La irradiación previa a la obtención de los compositos a partir de chabacita aparentemente no afecta la sorción de composito, y se ve reflejado en los resultados de las isothermas de sorción.
- Los compositos con mejores propiedades de sorción en este trabajo fueron los compositos ZNG100-CA, ZNCh-CA y ZNCh100-CA para cafeína y para ketorolaco trometamina ZNCh-CA.

REFERENCIAS

- Ackley, M. W., Yang, R. T. (1991). "Adsorption Characteristics of high-exchange clinoptilolites". Ind. Eng. Chem. Res. 30, 2523-2530.
- Aguilera J. N., Pérez-Contreras, C. V., García-Sosa, I., Olguín Gutiérrez, M. T., Ramos-Ramírez, E. (2015). "Eficiencia en la remoción del fármaco cafeína por la zeolita tipo clinoptilolita modificada con Fe". Informe Final del Depto. Química, Gerencia de Ciencias Básicas, del Instituto Nacional de Investigación Nuclear (ININ), 2-9.
- Álvarez, S., Ribeiro, R., Gomes, H., Sotelo, J., & García, J. (2015). "Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants". Chem. Eng. Res. Des., 95, 229–238.
- Arcoya, A., González, J. A., Travieso, N., Seoane, X. L. (1994). "Physicochemical and catalytic properties of a modified natural clinoptilolite. Clay Minerals". 123-131.
- Chmielewska, E., Pilchowski, K. (2006). "Surface modifications of natural clinoptilolite-dominated zeolite for phenolic pollutant mitigation". Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, 60 (2) 98-101.
- Barba-Ho, L.E (2002). "Conceptos básicos de la contaminación del agua y parámetros de medición". Universidad del Valle, Facultad de Ingenierías. Escuela de Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente, 12-20.
- Barceló D., López M. 2012." Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes". Universidad Militar Nueva Granada.
- Becerril, J. E. (2012). "Optimización de Metodologías Analíticas para la Determinación de Contaminantes Emergentes en Aguas de Abastecimiento y Residuales". Tesis Doctorado en Química. Universidad de Santiago de Compostela, 14-18.
- Bosh, P., Schifter, I. (1997). "La zeolita una piedra que hierve". México, 2a Ed., Fondo de Cultura Económica, 20-22.
- Breck, D. W. (1974). "Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use". Nueva York, Estados Unidos: Lybrary of Congress Cataloging in Publication Data.
- Cortés, R. 2007. "Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol". Tesis Doctoral. Universidad Autónoma del Estado de México, México, 7, 19-23.
- Flanigen E.M., Khatami H. (1971). "Molecular Sieve Zeolites", American Chemical Society, 1, Washington, 201-227.

- Figuerola, D., Moreno, A., Hormaza, A. (2014). "Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz". *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 105-120.
- Francisco, J., Flores-Murrieta., Granados-Soto, V. (1996). "Pharmacologic Properties of Ketorolac Tromethamine: A Potent Analgesic Drug". *CNS Drug Reviews*, 2, 75-90.
- García-Gómez C., Gortáres-Moroyoqui P., Droguí P. (2011). "Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción". *Revista Química Viva*, 96-105.
- García-Sosa, I., Jiménez-Becerril, J., Olguín-Gutiérrez, M. T., Solache-Ríos, M. J. (2001). "Preparación y caracterización de una organozeolita natural". Informe CB-011/01 del Depto. Química, Gerencia de Ciencias Básicas, del Instituto Nacional de Investigación Nuclear (ININ), 6-8.
- Gennaro, B., Colella, A., Aprea, P., Colella, C., (2003). "Evaluation of an intermediatesilica sedimentary chabazite as exchanger for potentially radioactive cations". *Microp. Mesop. Mater.* 61, 159-165.
- Giannetto P.G., Montes R.A., Rodríguez I.G. (1990). *Zeolitas: "Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales"*. 2ª ed. Caracas, Venezuela: Editorial Innovación Tecnológica, 14-25.
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., Gutiérrez, O. D. (2012). "Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos". *Producción más Limpia*, 7, 52-73.
- Guzmán, A., Yuste, F., Toscano, R. A., Young, J. M., Van Horn, A. R., Muchowski, J. M. (1986). "Absolute-configuration of (-)-5-benzoyl-1, 2-dihydro-3H-pyrrolo 1, 2-a pyrrole-1-carboxylic acid, the active enantiomer of ketorolac". *Journal of Medicinal Chemistry*. 29 (4), 589-591.
- Haggerty, G.M. y Bowman, R.S. (1994). "Sorption of chromate and other inorganic anions by organozeolite. *Environmental Science and Technology*". **28**(10), 452-458.
- Hameed, B.H., Tan, I. A. W., Ahmad, A.L. (2008). "Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon". *Chem. Eng. J.* 144 (2): 235-244.
- Hernández, M. A., Rojas, F., Lara, V. H., Portillo, R., Castelán, R., Pérez, G. (2010). "Estructura porosa y propiedades estructurales de mordenita y clinoptilolita". *Superficies y Vacío*, 23, 51-56.
- Hernández, M. (2017). "Caracterización de fármacos (emodina, ketorolaco, indometacina y piroxicam) sobre nanopartículas metálicas mediante espectroscopía molecular (SERS y MEF)". Tesis doctoral, Universidad complutense de Madrid, España, 57-58.

- Jiménez, M. J. (2004). "Caracterización de minerales zeolíticos mexicanos". Tesis de Licenciatura en Química. Universidad Autónoma del Estado de México, México, 2-19.
- Leyva Ramos R., Berber Mendoza M. S., Mendoza Barrón J., Aragón Piña A. (2004). "Intercambio iónico de Pb (II) en solución acuosa sobre la clinoptilolita modificada por intercambio catiónico". *Journal of the Mexican Chemical Society* Vol. 48 No. 2, 130-136.
- Leyva-Ramos, R., Monsivais-Rocha, J. E., Aragon-Piña, A., Berber-Mendoza, M. S., Guerrero-Coronado, R. M., Aonso-Davila, P., Mendoza-Barron, J. (2010). "Removal of ammonium from aqueous solution by ion Exchange on natural and modified chabazite". *Journal of environmental Management*, 91, 2662-2668.
- Maldonado, S. M. (2016). "Remoción de 17 β – estradiol en medio acuoso con una zeolita modificada con HDTMA". Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de México, México, 62-72
- Margarit, V. J. (2017). "Síntesis y caracterización de zeolitas micro-mesoporosas obtenidas a partir de surfactantes bifuncionales". Proyecto final del Master en Química Sostenible, Instituto de Tecnología Química, 16-21.
- Moretis, D., Christidis, G. E., Perdikatsis, V. (2007). "Ion exchange equilibrium and structural changes in clinoptilolite irradiate with β - and γ -radiation: Monovalent cations. *American Mineralogist*, Vol 92, 1714-1730.
- Moses, G. S., Sunil Kumar, M., Ramachandraiah, A., Rao, K. M. (2003). "Spectral and electrochemical investigations of ketorolac tromethamine". *Indian Journal of Chemistry*, 42B, 159-165.
- Mozgawa, W., Krol, M., Barczyk, K. (2011). "FT-IR studies of zeolites from different structural groups". *Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH University of Science and Technology, Kraków*, 65, 667-674.
- Murillo, Y. S., Giraldo, L., Moreno, J. C. (2011). "Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría uv-vis". *Revista colombiana de química*, 40, 1, 91-103.
- Orlandini, S., Fanali, S., Furlanetto, S., Marras, A.M., Pinzauti, S. (2004). "Micellar electrokinetic chromatography for the simultaneous determination of ketorolac tromethamine and its impurities Multivariate optimization and validation". *Journal of Chromatography A*, 1032, 253–263.
- Ortega, H. (2017). "Determinación de ketorolaco en el efluente de una planta tratadora hospitalaria por medio de muestreo pasivo". Universidad Autónoma del Estado de México, México, 19-21.

- Ostrooumov, F.M.; Ortiz, L.E.; Corona, C.P. (2003). "Zeolitas de México diversidad mineralógica y aplicaciones". Sociedad Mexicana de Mineralogía, 2-9.
- Peña, J. (2017). "Efecto de la modificación de una zeolita natural sobre la remoción de cafeína". Universidad Autónoma del Estado de México, México, 3-59.
- Pérez, C. V., García, I. (2015). "Comportamiento de la sorción del fármaco la cafeína con una hidrotalcita de Mg/Fe". Informe del Depto. Química, Gerencia de Ciencias Básicas, del Instituto Nacional de Investigación Nuclear (ININ), 1-8.
- Pinzón, M., Vera, L. (2009). "Modelamiento de la cinética de biadsorción de Cr (III) usando cascar de naranja". Revista de la Universidad de Pamplona, 160, 95-106.
- Polatoglu, I. (2005). "Chemical behavior of clinoptilolite rich natural zeolite in aqueous medium". A Thesis Submitted to the Graduate School of Engineering and Sciences, Izmir Institute of Technology, Izmir, 22-24.
- Pradeep, R., Shaobin Wang, S., Ang, H. M., Tadé, M.O. (2009). "Synthesis, characterization, and adsorption evaluation of carbon-natural-zeolite composites". Advanced Powder Technology, 20, 245-250.
- Ramirez, D. M. (2010). "Café, cafeína vs. Salud revisión de los efectos del consumo de café en la salud". Revista centro de estudios en salud, 12, 156 – 167.
- Sánchez, M. (2015). "El café, la cafeína y su relación con la salud y ciertas patologías". México: Universidad de Valladolid, 5-10.
- Sierra, I., Pérez, D., Pérez, D., Gómez, S., Morante, J. (2010). "Análisis Instrumental. España": NETBIBLO.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R. (2008). Principios de análisis instrumental. CENGAGE Learning, México, 303-434.
- Smart L., Moore E. (1995). "Química del estado sólido". México: Addison-Wesley Iberoamericana, S.A.
- Tavares, Cristiane., Sakata, R. K. (2012). "Cafeína para el tratamiento del dolor". Bras Anesthesiol, 62: 3: 387-401.
- Tejada, C., Quiñonez, E., Peña, M. (2014). "Contaminantes Emergentes en Aguas: Una Revisión". Universidad Militar Nueva Granada, 10, 80-101.
- Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili, T. G., Kirov, G. R., Filizova, D. (1991). "Natural zeolite". Chischester: Ellis Horwood, 189-193.
- Valdez, A. (2013). "Determinación de isothermas de sorción de amarillo 5 con un hidrogel de quitosano-celulosa entrecruzado". Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Instituto Tecnológico de Toluca, México, 14-61.

- Velásquez, J., Mejía, L. A., Carrasquilla, F., López, R., Garcés, B. (2007). "Obtención de carbón activado a partir de cáscara de coco pretratada con vapor". *Revista Investigaciones Aplicadas*, 1, 1-5.
- Xingu, E. G. (2013). "Obtención de partículas de hierro de tamaño manométrico en una zeolita natural". Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Toluca, México.
- Xingu, E. G. (2015). Estudio de la remoción de Cd (II) en presencia de naranja de metilo con una zeolita natural acondicionada con nanopartículas de hierro. Tesis de Maestría en ciencias en Ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Toluca, México, 2-62.