



UNIVERSIDAD DE JAÉN

Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

**Tratamientos de aguas
contaminadas con
disruptores endocrinos
modelo mediante
procesos de adsorción.**

María Dolores Illana Jiménez

Julio, 2021



**UNIVERSIDAD
DE JAÉN**



Trabajo Fin de Grado

Tratamientos de aguas contaminadas con disruptores endocrinos modelo mediante procesos de adsorción.

María Dolores Illana Jiménez

Jaén, Julio, 2021

ÍNDICE

1.	<i>RESUMEN/ABSTRACT</i>	4
2.	<i>INTRODUCCIÓN</i>	5
3.	<i>OBJETIVOS</i>	7
4.	<i>CARACTERÍSTICAS DE LOS ADSORBATOS</i>	8
5.	<i>ADSORBENTES</i>	10
	5.1. Materiales de carbón.....	10
	5.3. Materiales metal-orgánico estructurados (MOF _s)	16
	5.4. Óxidos e hidróxidos metálicos	17
	5.5. Polímeros orgánicos y biomateriales	18
6.	<i>ADSORCIÓN DE TETRACICLINAS</i>	19
	6.1. Materiales de carbón.....	20
	6.2. Silicatos y sílice.....	23
	6.3. Materiales metal-orgánico estructurados (MOF _s)	27
	6.4. Óxidos e hidróxidos metálicos	33
	6.5. Polímeros orgánicos y biomateriales	37
7.	<i>CONCLUSIÓN</i>	43
8.	<i>REFERENCIAS</i>	44

1. RESUMEN/ABSTRACT

Existe una gran cantidad de compuestos químicos, naturales o antropogénicos, que se encuentran en el medio ambiente y se comportan como disruptores endocrinos (DE), siendo los productos farmacéuticos y de cuidado personal unos de los más utilizados hasta el momento. Estos compuestos alteran el sistema hormonal de los seres vivos, aumentando el riesgo de diversas enfermedades. Las tetraciclinas (TCs) son unos de los DE que más se utilizan debido a su amplio rango de aplicaciones, estas pueden llegar hasta aguas superficiales, residuales y subterráneas, donde se han encontrado en grande concentraciones. La eliminación de TC suele ser costosa, y se suelen usar métodos biológicos, físicos y físico-químicos. La adsorción se define como la transferencia de masa de un contaminante (adsorbato) desde una disolución acuosa a la superficie de un sólido (adsorbente), influenciada por las características del adsorbente, adsorbato, la química y la temperatura de la disolución. Los adsorbentes más utilizados para eliminar las TCs son materiales de carbón, silicatos y sílice, materiales metal-orgánico estructurados (MOFs), óxidos e hidróxidos metálicos, polímeros orgánicos y biomateriales. El objetivo de este trabajo fin de grado es recoger información actualizada sobre los estudios de adsorción para eliminar TCs de disoluciones acuosas empleando diferentes tipos de adsorbentes.

There are a large number of natural or anthropogenic chemical compounds found in the environment that behave as endocrine disruptors (ED), with pharmaceuticals and personal care products being some of the most widely used to date. These compounds alter the hormonal system of living beings, increasing the risk of various diseases. Tetracyclines (TCs) are one of the most widely used ED due to their wide range of applications, reaching surface, waste and groundwater, where large concentrations of TCs have been found. TC removal is often costly, and biological, physical and physico-chemical methods are often used. Adsorption is defined as the mass transfer of a contaminant (adsorbate) from aqueous solution to the surface of a solid (adsorbent), which should be influenced by the characteristics of the adsorbent, adsorbate, chemistry and solution temperature. The adsorbents most commonly used to remove TCs are carbon materials, metal-organic frameworks (MOFs), silicate and silica, metal oxides and hydroxides, organic polymers and biomaterials. The objective of this work

is to collect update information on the adsorption studies to remove TCs from aqueous solutions using different types of adsorbents.

2. INTRODUCCIÓN

El mayor problema del ecosistema marino es la escasez de agua potable debido a la contaminación ambiental. La contaminación de agua ha causado graves daños a la salud humana y de los seres vivos (*Chowdhury et al., 2021*). Hay gran variedad de contaminantes en el medio ambiente, entre ellos están los disruptores endocrinos (DE): productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, plastificantes... (*Peiris et al., 2017*). Los productos farmacéuticos y de cuidado personal han sido muy utilizados en la última década (*Alidadi et al., 2018*). Dentro de los DE, encontramos compuestos químicos como antibióticos, pesticidas, esteroides naturales y sintéticos y otros químicos industriales (*Moreno-Castilla et al., 2021*).

Los antibióticos se usan para el tratamiento de enfermedades causadas por patógenos y bacterias. Al año se utilizan gran cantidad de antibióticos liberándose al medio los que no se utilizan, y debido a que estos antibióticos son solubles en agua se produce una mayor contaminación, ya que son más difíciles de eliminar. Esto genera una resistencia entre las poblaciones de bacterias (*Chowdhury et al., 2021*) y un mayor riesgo de padecer diversas enfermedades en los seres vivos, debido a que alteran el sistema hormonal (*Moreno-Castilla et al., 2021*). Por esto es vital la eliminación de estos compuestos para proteger el medio ambiente y la salud (*Chowdhury et al., 2021*).

Esta revisión bibliográfica trata sobre 3 DE modelo (antibióticos) del grupo de las tetraciclinas, como son: tetraciclina (TC), oxitetraciclina (OTC) y clortetraciclina (CTC).

Las TC es uno de los antibióticos que más se utilizan debido a su bajo coste y su tratamiento efectivo (*Jang et al., 2018*). Se detectan en gran cantidad en aguas residuales debido a que se metabolizan y se adsorben mal por los humanos y animales, provocando que se excrete la mayor parte en la orina como compuesto

original (Soria-Serna *et al.*, 2018). Daughton y Ternes (1999) estudiaron que aproximadamente el 90% de estos compuestos ingeridos se excretan sin modificarse a través de la orina (Jang *et al.*, 2018). Pueden inhibir la síntesis de proteínas bacterianas al unirse con el sitio de unión del ribosoma bacteriano, inhibiendo el crecimiento y reproducción de bacterias (Liao *et al.*, 2021).

Las TC se encuentran con frecuencia en muestras de suelo y aguas ambientales como aguas superficiales, subterráneas y potable. Así, por ejemplo, en aguas residuales farmacéuticas se han encontrado concentraciones de TC de 10 a 1.000 mg/L (Soria-Serna *et al.*, 2018). En aguas residuales de suelos se han encontrado 86-199 y 4,6-7,3 µg/Kg de TC y en sedimentos de ríos se han encontrado 1,72, 2,09 y 1,90 mg/Kg de TC. China es el país que más TC produce/consume y las concentraciones en aguas residuales subterráneas poco profundas se han medido hasta 184,2 ng/L. Estas concentraciones pueden variar de ng/L a µg/L, pudiendo alcanzar mayores concentraciones (mg/L) en las aguas residuales provenientes de plantas farmacéuticas (Liao *et al.*, 2021).

TC, OTC y CTC, son usados con fines terapéuticos, como aditivos alimentarios en operaciones agrícolas (Peiris *et al.*, 2017) y como medicamentos tanto en humanos como veterinarios. Son considerados antibióticos importantes en el ámbito farmacéutico, utilizándose para tratar enfermedades, también para incorporarlos en la alimentación animal para mejorar su producción (Soria-Serna *et al.*, 2018) o también como promotores para el crecimiento en ganadería (Maged *et al.*, 2020). En ganadería, la TC se ha incorporado a los alimentos de animales para reducir enfermedades y así promover el crecimiento del ganado (Lu *et al.*, 2018).

La eliminación de estas TC suele ser costosa y hay varios métodos (Barbooti y Zahraw, 2020). Hoy en día es complicado para las industrias encontrar material y tecnología adecuados para purificar el agua y eliminar esos contaminantes (Chowdhury *et al.*, 2021). También se sabe que la eliminación de TC en aguas residuales no está desarrollada del todo, por ello las plantas de tratamiento de aguas residuales no pueden eliminar por completo estos contaminantes (Rizzi *et al.*, 2019).

Se han empleado varios métodos como procesos de oxidación, incluidos la ionización, la fotocátalisis, la fotólisis y procesos electroquímicos, aunque el mayor problema es

que estos equipos tienen un alto coste, mantenimiento y energía (Soria-Serna et al., 2018). También se han utilizado procesos biológicos, de cloración, de membrana, de cavitación ultrasónica y de adsorción (*Jang et al., 2018*). Los procesos biológicos han recibido poca atención debido a la resistencia de los antibióticos del metabolismo microbiano; en cambio, los procesos de oxidación avanzada, el intercambio de iones, la separación por membranas y los métodos electroquímicos están más activos, aunque su precio sea elevado (*Alidadi et al., 2018*). Pero el método que más se utiliza es la adsorción, debido a que tiene mayores ventajas con respecto a otros métodos, tiene bajo coste, alto grado de eliminación, fácil operación, no se generan toxicidades a partir de productos intermedios, entre otras (*Jang et al., 2018*).

La adsorción se define como la transferencia de masa de un contaminante (adsorbato) a la superficie de un sólido (adsorbente), que está influenciada por las características de la superficie del adsorbente, las características del adsorbato, la química y la temperatura de la disolución (Moreno-Castilla et al., 2021). Las características que debe tener el adsorbente son la porosidad y la morfología de los poros (Soria-Serna et al., 2018), concretamente, el tamaño de los poros, el área superficial, el volumen de poros y los grupos químicos de la superficie (*Moreno-Castilla et al., 2021*).

Los adsorbentes que se usan para eliminar las TCs son materiales de carbón, silicatos y sílice, materiales metal-orgánico estructurados (MOFs), óxidos e hidróxidos metálicos, polímeros orgánicos y biomateriales. Aunque también, se están investigando nuevos adsorbentes que sean más rentables, fáciles de conseguir y desechables (*Alidadi et al., 2018*).

3. OBJETIVOS

Los antibióticos son compuestos químicos (disruptores endocrinos) que perturban el sistema hormonal de los seres vivos, aumentando el riesgo de diversas enfermedades. Son contaminantes emergentes de las aguas superficiales y subterráneas, y su remediación ambiental puede llevarse a cabo por medio de métodos físicos, físico-químicos y/o biológicos. El objetivo de este trabajo fin de grado

es ofrecer una visión del estado del arte en la utilización de técnicas de adsorción para eliminar tetraciclinas (tetraciclina, oxitetraciclina y clortetraciclina), seleccionadas como disruptores endocrino modelo. La adsorción es un método físico que implica una transferencia de fase de una solución acuosa a un sólido (adsorbente), que posteriormente debe regenerarse para su reutilización. Los adsorbentes más empleados para eliminar las tetraciclinas anteriores han sido principalmente materiales de carbón, silicatos y sílice, estructuras orgánicas metálicas, óxidos e hidróxidos metálicos, polímeros orgánicos y biomateriales.

Esta revisión bibliográfica trata principalmente de recoger información actual sobre los estudios de adsorción llevados a cabo para la eliminación de antibióticos, concretamente 3 tetraciclinas, mediante diferentes tipos de adsorbentes. Para ello, me he basado en artículos científicos publicados desde el año 2017 hasta la actualidad (año 2021).

4. CARACTERÍSTICAS DE LOS ADSORBATOS

Los 3 principales adsorbatos a estudiar son las siguientes tetraciclinas de uso común: oxytetracyclina (OTC), tetraciclina (TC) y clortetraciclina (CTC).

El nombre tetraciclina proviene de los 4 anillos de hidrocarburos que incluyen un sistema tricarbonilo (primer anillo) y un sistema fenólico- β -dicetona (anillos segundo, tercero y cuarto) (*Peiris et al., 2017*).

La TC tiene grupos O y N que actúan como donantes de electrones para coordinar los iones metálicos (Cu, Zn y Ca) a través de la complejación. Esta complejación podría modificar el proceso de adsorción, influyendo en su eficacia de eliminación (*Lu et al., 2018*).

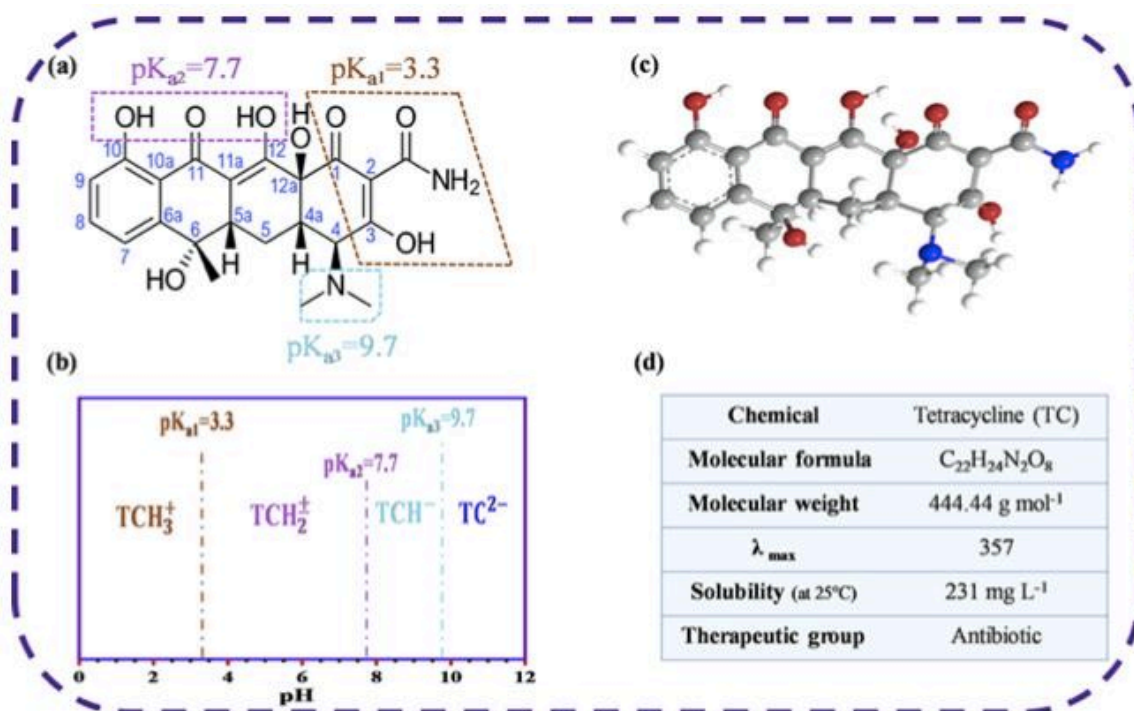


Figura 1: a) Estructura química de TC que representa grupos ionizables y su constante de disociación (pK_a). b) Especiación de TC dependiendo del pH. c) Estructura en 3D de TC. d) Fórmula química y propiedades de TC. *Fuente: (Maged et al., 2020).*

En la Figura 2 se muestran las estructuras de las 3 tetraciclinas citadas anteriormente, la diferencia entre ellas es que en la CTC en el C-7 (Fig. 1) está unido un Cl, mientras en la OTC y TC está unido un H. Otra diferencia es que en la OTC en el C-5 está unido un OH, mientras que en las demás se une un H.

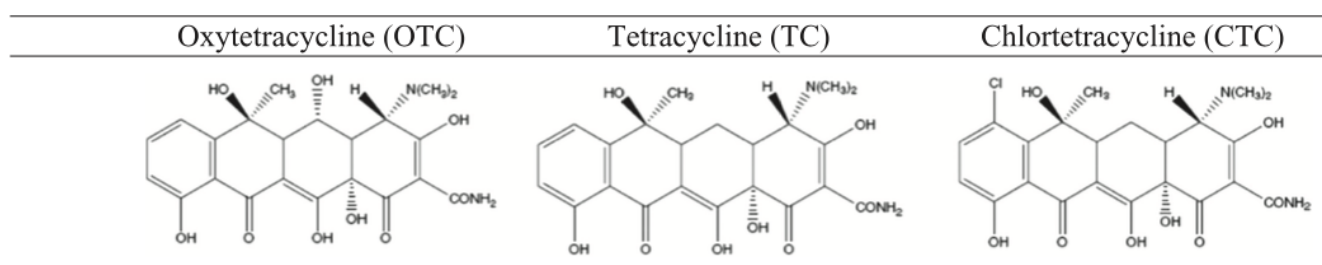


Figura 2: Estructura química de oxitetraciclina (OTC), tetraciclina (TC) y clortetraciclina (CTC). *Fuente: (Antón-Herrero et al., 2018)*

En la Tabla 1 se recogen las principales propiedades físicas y químicas de las 3 tetraciclinas seleccionadas. El $\log K_{ow}$ es una medida de la hidrofobicidad del adsorbato, siendo K_{ow} el coeficiente de partición octanol-agua. Los valores de pK_a corresponden a las distintas desprotonaciones. Se observa, que la más soluble en

agua es la OTC y la que menos la CTC, sus constantes de disociación (pK_a) son prácticamente iguales, debido a que sus estructuras son muy similares (Fig. 2).

Propiedades	Tetraciclina (TC)	Oxytetraciclina (OTC)	Clortetraciclina (CTC)
Fórmula empírica	$C_{22}H_{24}N_2O_8$	$C_{22}H_{24}N_2O_9$	$C_{22}H_{23}ClN_2O_6$
Peso molecular (g/mol)	444,4	460,4	478,9
Solubilidad en agua (mg/L)	231	313	8,6
Log K_{ow}	-1,30	-0,90	-0,62
pK_{a1}	3,3	3,2	3,3
pK_{a2}	7,8	7,5	7,6
pK_{a3}	9,9	8,9	9,3

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas de las tetraciclinas. Fuente: (Moreno-Castilla et al., 2021).

5. ADSORBENTES

Los adsorbentes que más se utilizan para eliminar las TC son principalmente materiales de carbón y en menor medida, silicatos, armazones organometálicos (MOF), óxidos e hidróxidos, biomateriales y polímeros orgánicos. También, estos se han utilizado como adsorbentes funcionalizados tratándolos, para ello, con diferentes reactivos (Moreno-Castilla et al., 2021).

5.1. Materiales de carbón

Dentro de materiales de carbón tenemos los siguientes, todos ellos basados en el C_{sp^2} : carbones activados (CA), fibras de carbón activado (FCA), telas de carbón

activado (TCA), nanomateriales de carbón y biocarbones (BC) (Moreno-Castilla et al., 2021).

Los carbones activados, son usados, con frecuencia, para la adsorción de contaminantes en aguas residuales, debido a sus características, como son una alta área superficial y porosidad, una química superficial controlable, fácil manejo y una buena termoestabilidad (Wang et al., 2020).

Otra ventaja de estos materiales, es que, al eliminar productos farmacológicos, no produce productos tóxicos o farmacológicamente activos (Aljeboree y Alshirifi, 2018).

Su mayor desventaja es su alto coste, por ello también se han fabricado a partir de diferentes productos de desecho, como por ejemplo cáscara de coco, cáscara de semillas de girasol, cáscara de arroz, cáscara de avellana, huesos de albaricoque... Todos estos son productos abundantes y de bajo coste (Chowdhury et al., 2021).

Los AC, también tienen varios tipos de porosidad, dependiendo del tamaño de sus poros, se clasifican en microporos, mesoporos y macroporos (Moreno-Castilla et al., 2021).

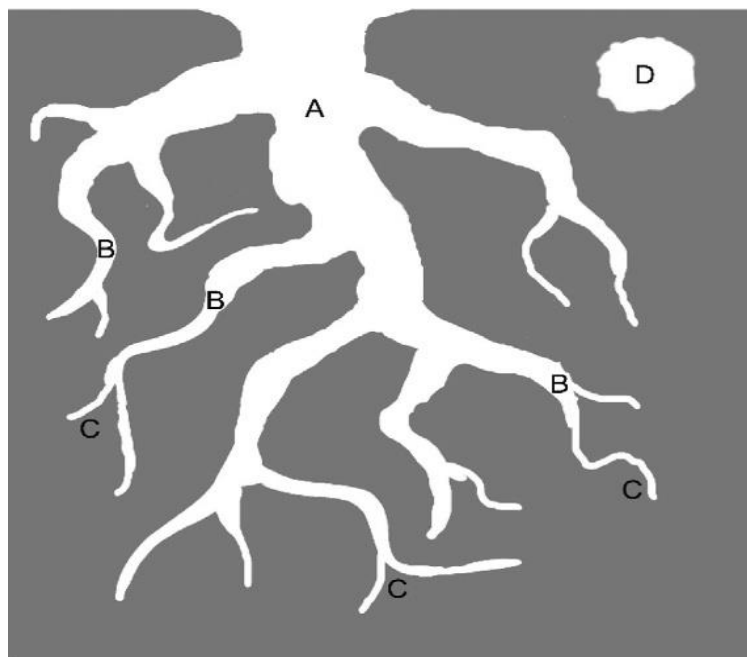


Figura 3: Esquema de la porosidad de los carbones activados. (A) Macroporos, (B) mesoporos, (C) microporos y (D) poros cerrados. Fuente: (Moreno-Castilla et al., 2021).

Las FCA y TCA tienen un uso más reducido que los CA, debido a que son más costosos, sin embargo, también tienen una gran área superficial que es principalmente microporosa, se trata de microporos perpendiculares al eje de la fibra lo que implica que presente cinéticas de adsorción mucho más rápidas que los CA (*Moreno-Castilla et al., 2021*).

Los nanomateriales de carbono, tienen buenas propiedades superficiales, responsables de la fisisorción y quimisorción de muchos contaminantes peligrosos. Su fácil agregación limita su rendimiento, disminuyendo su capacidad de adsorción. Este tipo de material se suelen usar junto con CA para así mejorar su capacidad de adsorción. Los más utilizados son los nanotubos de carbono, el grafeno y el óxido de grafeno (*Chowdhury et al., 2021*).

El biocarbón (BC), por su aromaticidad y funcionalidad de superficie sirve para eliminar contaminantes orgánicos hidrófobos. Es muy buen adsorbente y deriva de la biomasa (*Peiris et al., 2017*).

Para mejorar su rendimiento, se ha usado biocarbón derivado de cáscara de pomelo, residuos de cultivos, plantas, lodos de depuradora y microalgas, entre otros (*Haixiang Yu et al., 2020*).

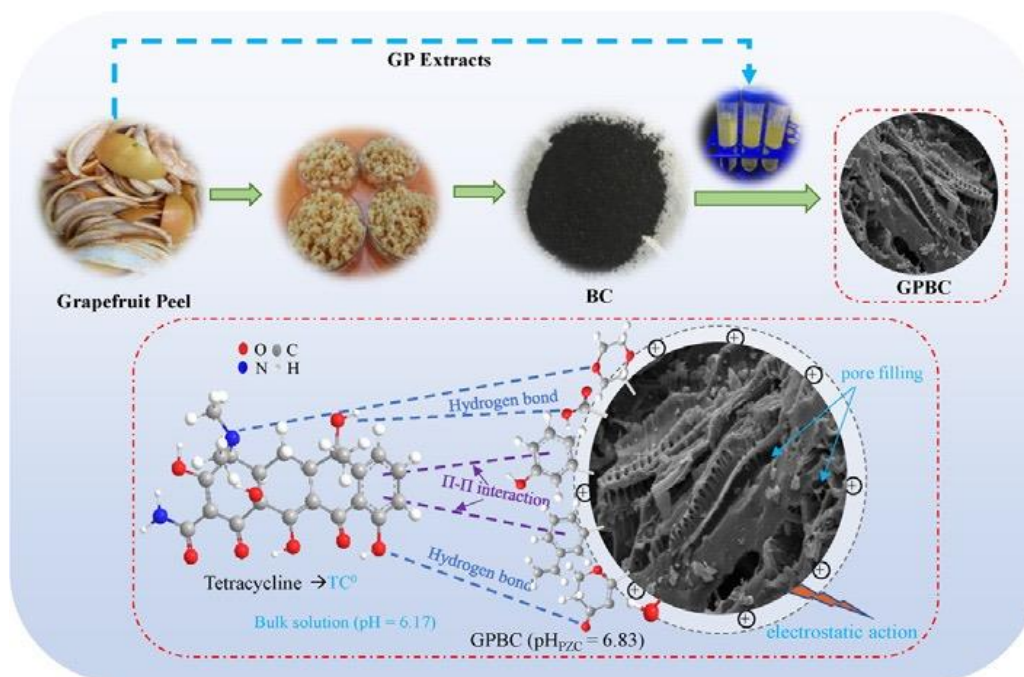


Figura 4: Síntesis de un adsorbente derivado del biocarbón a base de cáscara de pomelo (GP) mediante carbonización de GP y su posterior activación de GP. Fuente: (Haixiang Yu et al., 2020).

Estos derivados del biocarbón se obtienen mediante procesos de activación, empleando métodos físicos (vapor y térmico), ácidos (HCl, HNO₃, HSO₄), productos químicos alcalinos (KOH y NaOH) y agentes activantes (ZnCl₂, K₂CO₃, FeCl₃, O₃, H₂O₂) (Jang et al., 2018).

En la Tabla 2 se recoge experimentos de adsorción con diferentes materiales de carbón y sus respectivos pH. Como observamos el carbón activado y los nanotubos son los que más TC adsorben y el grafito el que menos.

Materiales	TC adsorbidas (mg/g)	pH
Carbón activado	>300	7
Nanotubos de carbono en monocapa	>300	3
Nanotubos de carbono en multicapa	44	-
Grafito	3	-
Sedimentos marinos	31	7,5

Tabla 2: Experimentos de adsorción con materiales de carbón. Fuente: (Antón-Herrero et al., 2018).

5.2. Silicatos y sílice

Los silicatos que más se utilizan como adsorbentes son arcillas del grupo de las esmectitas, que son materiales laminares con alta superficie específica, capacidad de adsorción y capacidad de intercambio catiónico, pero su mayor ventaja es su bajo coste y su alta abundancia en la naturaleza. También hay otros tipos de materiales como zeolita Y, Fe_3O_4 , SiO_2 (Moreno-Castilla et al., 2021, Ma et al., 2019).

La interacción entre las TC y las arcillas está relacionada con la carga superficial de la arcilla, siendo el principal mecanismo el intercambio catiónico (Antón-Rodríguez et al., 2018).

Estas arcillas minerales incluyen también bentonita (BTT), montmorillonita (MMT), estevensita (SVT), arcillas con pilares de sílice (SPC) (Moreno-Castilla et al., 2021). BTT y MMT, son aluminosilicatos con estructura en capas de tipo 2:1. La estructura se basa en una capa de alúmina octaédrica (Al^{+3}) y dos capas tetraédricas de sílice (SiO_4) (Maged et al., 2020). Las capas están cargadas negativamente y se equilibran con cationes (Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) que están presentes en el espacio que hay comprendido entre las capas. Estos cationes presentes en el espacio entre capas de MMT se intercambian con contaminantes cargados positivamente a través de mecanismos de intercambio catiónico (Moreno-Castilla et al., 2021, Ma et al., 2019).

La MMT natural generalmente tiene que ser modificada mediante un agente modificador debido a su limitada capacidad de adsorción y a su lenta tasa de adsorción. Este es uno de los materiales más usados como adsorbente para eliminar contaminantes (Ma et al., 2019).

SVT, es una esmectita de magnesio, su estructura es trioctaédrica, ahora en vez de estar ocupadas las posiciones octaédricas por Al^{+3} (MMT y BTT), están ocupadas por cationes de Mg^{+2} , por lo que estas arcillas tienen una estructura muy parecida a la de MMT y BTT. Se caracteriza por tener una alta área superficial, demostrando su alta capacidad de eliminación de antibióticos mediante el mecanismo de intercambio iónico (Premarathna et al., 2019, Moreno-Castilla et al., 2021).

Los SPC, son del grupo de las esmectitas, tienen apoyos moleculares que separan permanentemente las regiones entre láminas. Los apoyos moleculares se distribuyen uniformemente dando lugar a canales microporosos, parecidos a las zeolitas (*Moreno-Castilla et al., 2021*).

La Zeolita Y, tiene una estructura de faujasita y se forma cuando la unidad de sodalita está unida por puentes de oxígeno entre cuatro de sus anillos de seis miembros en una secuencia tetraédrica. Esto conduce a canales a lo largo de los tres ejes de los cristales cúbicos. El rango de entrada de estos canales es microporoso (*Moreno-Castilla et al., 2021*).

En la Tabla 3 se recoge experimentos de adsorción con diferentes materiales del grupo de los silicatos y sílice y sus respectivos pH. Como se observa el material que más TC adsorbe es la montmorillonita y el que menos la vermiculita (mineral formado por silicatos de hierro y magnesio). La montmorillonita a pH 3 es el mejor adsorbente de este grupo.

Materiales	TC adsorbidas (mg/g)	pH
Caolinita	47	5
Montmorillonita	250	5,5
	>300	3
	287	4
	133	7
Na- Montmorillonita	>300	4,5
Ca- Montmorillonita	>300	-
Vermiculita	36,8	-
Organo- Vermiculita	66,4	-

Tabla 3: Experimentos de adsorción con materiales del grupo de los silicatos y sílice. Fuente: (*Antón-Herrero et al., 2018*).

5.3. Materiales metal-orgánico estructurados (MOFs)

Es un grupo de materiales porosos cristalinos orgánicos e inorgánicos, formados por redes de coordinación de metales con ligandos orgánicos que contienen huecos potenciales. Son estructuras tridimensionales altamente ordenadas con naturaleza cristalina (*Dehghan et al., 2019, Yang et al., 2019*).

Su mayor ventaja es que poseen las mayores áreas superficiales de todos los sólidos cristalinos (pueden llegar a tener hasta 7000 m²/g), una alta porosidad y suelen ser microporosos. Otra característica es que poseen fuerzas de dispersión adecuadas para adsorber moléculas pequeñas (*Yu et al., 2018*). Los poros pueden variar su tamaño y la forma geométrica dependiendo de la naturaleza del metal y el enlazador (*Dehghan et al., 2019*).

Para eliminar los TC, se utilizan varios MOF, los más comunes son estructuras de imidazolato zeolítico (ZIF), estructura que está compuesta de iones metálicos coordinados tetraédricamente (Fe, Co, Cu y Zn) conectados por enlazadores de imidazolato. Dependiendo de los iones metálicos pueden ser del tipo ZIF-L, ZIF-67 y ZIF-8 (*Dehghan et al., 2019*). Los ZIF se caracterizan por tener estructuras muy estables térmicamente, por esto son aplicables en ambientes muy cálidos, ya que a altas temperaturas no se degradan (*Dehghan et al., 2019*).

ZIF-8 y ZIF-67 tienen estructuras similares, se diferencian es que el ZIF-67, está compuesto por cationes de Co y el ZIF-8 por cationes de Zn. ZIF-L, también es una estructura formada con Zn (*Dehghan et al., 2019*).

Además de los ZIF, hay otros tipos de MOF, como MIL-101(Cr), MIL-53(Fe), MIL-100(Fe) y MIL-68(Al), siendo los más utilizados los de MIL-101 y MIL-68 (*Yu et al., 2018*). MIL-68, tiene buena estabilidad en agua y sus iones de Al están unidos por ácido tereftálico. MIL-101, es un tipo de MOF muy poroso a base de Fe, con una estructura muy estable (*Yu et al., 2018, Moreno-Castilla et al., 2021*).

Otro tipo de MOF, es el UiO-66, son microporosos, provocando que la difusión intracristalina y la transferencia de masa se ralentice (*Zhang et al., 2018*). Su

estructura consta de iones Zr unidos por ácido tereftálico (*Moreno-Castilla et al., 2021*).

5.4. Óxidos e hidróxidos metálicos

Dentro de este grupo de adsorbentes se incluyen los hidróxidos dobles laminares (HDL) y el Al_2O_3 .

HDL, son materiales inorgánicos estratificados, concretamente una arcilla sintética, con una estructura bidimensional plana, que tienen capas de grupos OH^- cargadas de iones metálicos bivalentes o trivalentes (*Wu et al., 2017 y 2019*).

La fórmula general de los HDL es $[\text{M}^{+2}_{1-x}\text{M}^{+3}_x(\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{n-x/n}\cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, donde M^{+3} es el ion metálico trivalente, M^{+2} es el ion metálico bivalente y A es el anión intercambiable. Esta estructura es parecida a la de la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, reemplaza los cationes bivalentes (M^{+2}) por cationes trivalentes (M^{+3}) para producir más cargas positivas y así compensar los aniones y moléculas de agua que están ubicados entre las capas (*Wu et al., 2019*). Esto permite mayores combinaciones de aniones metálicos que se pueden sintetizar, dan como resultado materiales como óxidos de doble capa (ODC), caracterizándose por tener una mayor superficie específica, porosidad y estabilidad térmica (*Moreno-Castilla et al., 2021, Wu et al., 2019*).

Al_2O_3 , la forma más usada es la alúmina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una estructura hexagonal compacto, donde el Al^{+3} ocupa la mayor parte de los sitios del octaedro. Su mayor desventaja es su baja porosidad y su pequeña superficie, por esto debe ser modificada antes de utilizarse como adsorbente en agua (*Moreno-Castilla et al., 2021*).

Otros materiales menos comunes, son el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido cuproso (Cu_2O). El TiO_2 , se modificó a TiO_2 (B) para mejorar sus propiedades, este compuesto es un polimorfo estable de TiO_2 y para obtenerlo TiO_2 puro se somete a fotocátalisis basada en nanomateriales (*Fu et al., 2017, Mengting et al., 2021*). El Cu_2O es un material con amplias características, económico, no tóxico, abundante, su velocidad y capacidad de adsorción son elevadas (*Wang et al., 2021*).

5.5. Polímeros orgánicos y biomateriales

Los polímeros orgánicos covalentes se forman por reacciones de condensación entre monómeros mediante enlaces covalentes dinámicos. Tienen elevada superficie, porosidad permeable y son muy cristalinos (*Huang et al., 2021*).

También se está innovando con nuevos materiales como polímeros magnéticos (MMIP) y polímeros hiperreticulados (HCP). Los compuestos magnéticos presentan muchas desventajas, para hacerlos más útiles se pueden modificar estos compuestos o recubrir las partículas magnéticas con materiales porosos para así aumentar su área superficial (*Liu et al., 2017*). Los HCP, son polímeros orgánicos microporosos que se pueden sintetizar por una reacción de alquilación artesanal (reacción de Friedel-Crafts), presentan grandes áreas superficiales, porosidad ajustable y buena estabilidad térmica (*Liu et al., 2017*).

Otros tipos de polímeros como los polisacáridos también se han usado como adsorbentes de las TC, ya que son biodegradables y tienen bajo coste. También los polímeros orgánicos porosos (POP), hay muchas formas de sintetizarlos y se pueden obtener con mucha diversidad de morfologías, por lo que su área superficial y porosidad pueden diseñarse a nivel molecular (*Moreno-Castilla et al., 2021*).

Los biomateriales, son biomasa de origen vegetal y animal, y que se usan como adsorbentes bien sin modificar o bien después de someterlos a un tratamiento químico. Estos materiales están basados principalmente en Csp³ (*Moreno-Castilla et al., 2021*).

En este grupo hay una amplia variedad que se han usado como adsorbentes, como llantas de caucho (*Islam et al., 2018*), café molido (*Dai et al., 2019*), semillas de Moringa (*Kebede et al., 2019*), derivados de la piña (*Islam et al., 2018*), cáscaras de cacahuete (*Islam et al., 2019*), cáscaras de pomelo (*Yu et al.,*), corteza de pino, ceniza de roble, concha de mejillón (*Conde-Cid, 2019*) y el orujo de oliva (*Rizzi et al., 2019*).

En la actualidad se desechan muchas llantas de caucho (WTR), por lo que es un problema para el medio ambiente, ya que el WTR se forma de estireno-butadieno entre otros, que son compuestos muy resistentes a la degradación natural. Por esto,

se pueden preparar adsorbentes eficaces de WRT con bajo coste y una alta capacidad de adsorción (*Islam et al., 2018*).

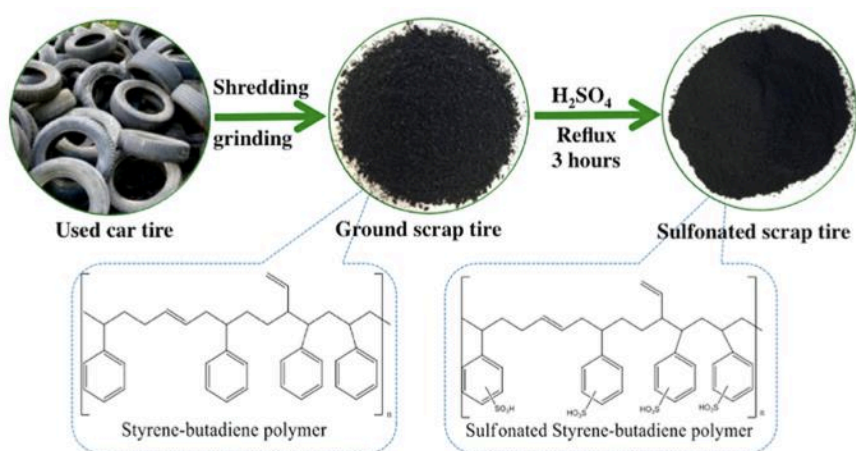


Figura 5: Preparación del adsorbente a base de llantas de caucho y la estructura del polímero de estireno-butadieno y la estructura del polímero de estireno-butadieno sulfonado. *Fuente: (Islam et al., 2018).*

El uso del orujo de oliva (OP), como residuo agrícola, también es beneficioso debido a que se podría reducir el impacto ambiental de los subproductos alimentarios a través de un ciclo de vida virtuoso. Anteriormente, la OP se utilizó para eliminar tintes textiles y metales del agua, esto demuestra que tiene un amplio rango de aplicaciones (*Rizzi et al., 2019*).

6. ADSORCIÓN DE TETRACICLINAS

Este apartado trata principalmente de cómo influye una serie de parámetros en la adsorción de TC dependiendo del material que se utilice y de las diferencias en el proceso de adsorción entre materiales activados y materiales sin activar.

6.1. Materiales de carbón

El área superficial es un parámetro muy importante para la adsorción de los contaminantes, debido a que el proceso de adsorción ocurre en la superficie del adsorbente (*Arif Chowdhury et al., 2021*).

Unos de los materiales más utilizados como adsorbente es el CA debido a su gran superficie y su excelente capacidad de adsorción para una amplia gama de contaminantes. Se puede utilizar de dos formas, tratándolo con otras sustancias inorgánicas para activarlo de diferentes formas o buscando materias primas baratas y métodos de activación óptimos (*Aljeboree y Alshirifi, 2018*).

L. Huang trató CA con nitrato férrico, su comportamiento dependió mucho del pH, disminuyendo la capacidad de adsorción al aumentar el pH de la disolución. La capacidad máxima de adsorción de TC fue de 769 mg/g.

Martins Pezoti et al. encontraron un CA tratado con cáscaras de nuez de macadamia, mostrando un buen rendimiento (19,79%) y una alta superficie de adsorción (1524 m²/g) para TC, siendo su capacidad de adsorción de 455,33 mg/g (*Aljeboree y Alshirifi, 2018*).

Soria-Serna et al. usaron 4 materiales diferentes para un estudio de adsorción, cáscara de nuez pecana carbonizada (NAC-850), carbón activado comercial (GAC) y estos mismos tratados con ácido nítrico. Se hicieron unos estudios cinéticos de adsorción a partir de una concentración inicial de 50 mg/L y un tiempo de equilibrio de 120 h. Los resultados de este estudio mostraron que un 57,7% de TC fue eliminado por NAC-850 y un mayor porcentaje (62,6%) de TC fue eliminado mediante NAC-850-modificado (*Soria-Serna et al., 2018*). Esto nos indica que NAC-850 tratado con ácido nítrico fue beneficioso para el proceso adsorción, lo que podría atribuirse al incremento de sitios activos. Para GAC y GAC-modificado sus porcentajes de eliminación fueron similares, 80,3% y 80,7% de TC. Los autores lo atribuyeron a que la modificación con ácido nítrico no influyó mucho (*Soria-Serna et al., 2018*).

Otro material de carbón llamado AC-NCS, obtenido a partir de cáscara de arroz y posteriormente sintetizado con acetato de cobalto tetrahidratado, acetato de níquel

tetrahidratado y tioacetamida se evaluó con una curva de adsorción-desorción de nitrógeno y dio un área superficial de 74 m²/g, con tamaños medios de microporos de 0,46 nm y mesoporos de 2,19 nm (Arif Chowdhury et al.,2021). En la figura 6 se representa la cantidad adsorbida (eje de ordenadas) frente a la cantidad que queda en el equilibrio sin adsorber (eje de abscisas) a T constante, siendo P₀ la presión de vapor del gas. Como se observa al principio la isoterma asciende rápido por formación de la primera capa, al aumentar P/P₀ hasta aproximadamente 0,5 en la que las curvas de adsorción (curva de arriba) y desorción (curva de abajo) no coinciden.

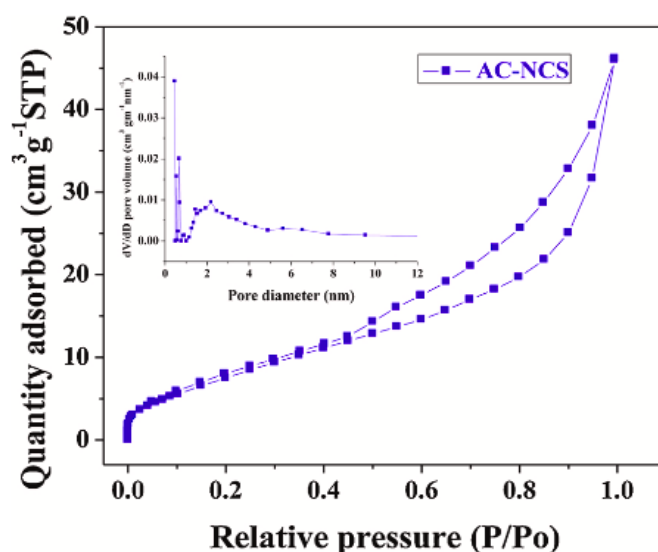


Figura 6: Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de AC-NCS. Fuente: (Arif Chowdhury et al.,2021).

El biocarbón (BC), se pueden activar de forma alcalina con disoluciones de NaOH y KOH, siendo el NaOH más ecológico y menos corrosivo. Durante la activación química del carbón con NaOH se da la siguiente reacción química:



La activación química mejoró la capacidad de adsorción de BC desarrollando más sitios activos de adsorción, aumentando el área superficial. El carbón activado tenía una superficie BET de 959,9 m²/g y un elevado volumen de poros (0,4 cm³/g), mientras que el carbón sin activar tenía una superficie BET de 1,4 m²/g y 0,008 cm³/g de

volumen de poros. Las TC tienen tamaños de poros menores de 1,27 nm, por lo que permite que las TC penetren en los poros del carbón activado (*Hyun Min Jang et al., 2018*).

El pH también es un factor importante en la adsorción, debido a que altera las propiedades de las TC y el BC (*Hyun Min Jang et al., 2018*). El carbón activado se ve afectado por el pH de la disolución, provocando que tenga carga negativa o positiva, alterando la capacidad de adsorción (*Soria-Serna et al., 2018*).

El BC se protona, por lo que en rangos de pH 3-3,4 y 7,6-9, las moléculas de TC tienen interacciones repulsivas de las cargas positivas y negativas con la superficie del BC, por otro lado, las moléculas de TC con pH entre 3,4 y 7,6 tienen carga eléctrica muy leve, minimizando la atracción o repulsión. A pH>7 la capacidad de adsorción disminuyó progresivamente, debido a la fuerte repulsión electrostática entre la molécula de TC con carga negativa y el BC con carga positiva. A pH 6 se observó que se adsorbió la máxima cantidad de TC (aproximadamente 277 mg/g) (*Hyun Min Jang et al., 2018*).

Yu et al. usaron un material derivado de BC, sintetizado a partir de cáscara de pomelo (GPBC) con unas concentraciones de 10 g/mL (GPBC-10), 20 g/mL (GPBC-20) y 30 g/mL (GPBC-30) (*Yu et al., 2020*). En la Figura 7 se muestra el estudio cinético de la adsorción de TC en BC y GPBC a diferentes concentraciones. Como se puede observar en los primeros 30 minutos la tasa de adsorción aumentó rápidamente debido a la mayor concentración inicial de TC, así como a la mayor disponibilidad de poros y sitios activos en GPBC y BC. Pasados esos 30 minutos, la tasa de adsorción de GPBC disminuyó gradualmente hasta que todos los sitios activos fueron ocupados por moléculas de TC, esto provocó que se alcanzase el equilibrio. La cantidad máxima de adsorción para GPBC-10, 20 y 30 fue 19,51, 32,46 y 27,74 mg/g, pero para BC sin activar tan solo 15,31 mg/g (*Yu et al., 2020*).

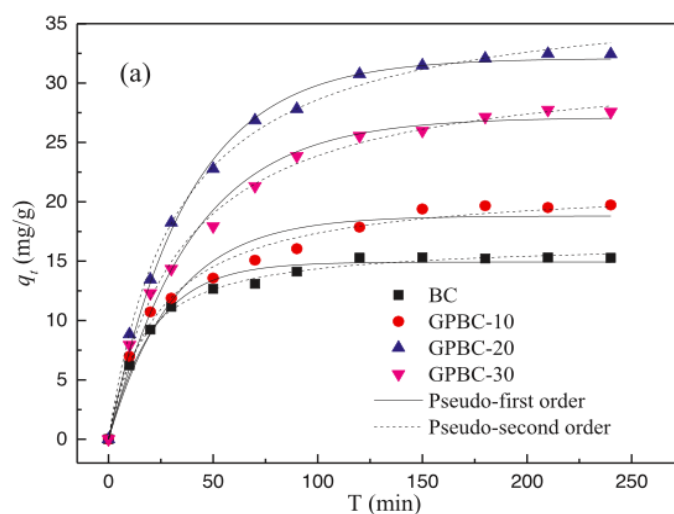


Figura 7: Efecto de la adsorción de TC en varios adsorbentes con tiempo de reacción. Fuente: (Yu *et al.*, 2020).

La muestra GPBC-30 mostró un rendimiento deficiente, esto podría deberse a un bloqueo de los poros por una excesiva concentración de GP, dificultando el acceso a las moléculas de TC a los sitios activos (Yu *et al.*, 2020).

6.2. Silicatos y sílice

Hay 3 factores que influyen en el proceso de adsorción, el tiempo de contacto sobre el proceso de adsorción de TC, la concentración inicial de adsorbente y el pH de la disolución, así como la temperatura.

CMC-Mt, un material de montmorillonita con carboximetil-quitosano (CMC) fue usado para adsorber TC a diferentes temperaturas, con unos valores de pH para la disolución de antibióticos entre 2,92 y 3,06. La mayor parte de la adsorción alcanzó el equilibrio en 2 h y al aumentar la temperatura disminuyó la adsorción. Esto podría atribuirse a que una alta temperatura podría inhibir el proceso de adsorción y conducir a la disminución de la eliminación de TC (Ma *et al.*, 2019).

Se examinó el pH a un tiempo de contacto de 2 h a 25 °C, cuando el pH de la disolución descendió a 2 y 3, disminuyó la eliminación de TC; cuando el pH alcanzó el valor de 4 aumentó la eliminación de TC y se estabilizó a pH 7. Este hecho podría explicarse

por la destrucción de la estructura en capas de montmorillonita al ser el valor de pH demasiado bajo, también podría estar relacionado con la ionización de las TC a diferentes pH (*Ma et al., 2019*).

La concentración inicial de adsorbente también influye. Así, usando 100 mg/L a 25 °C, a un tiempo de contacto de 2 h y un pH entre 2,92 y 3,06, se demostró que aumentando la cantidad inicial de CMC-Mt también se aumentaba la cantidad de TC adsorbida. Esto se debe a que al aumentar la dosis de CMC-Mt, también aumenta el área superficial y provoca que haya más sitios activos para la adsorción (*Ma et al., 2019*).

La bentonita (BTT) es otro material usado como adsorbente. Maged et al. usaron bentonita natural (BC) y bentonita activada térmicamente (TB), se hizo un análisis de XRD para evaluar los cambios de la estructura de bentonita antes y después de la activación térmica, donde no se encontraron diferencias significativas, pero si se pudo deducir que la BC aumentó el número de sitios activos y el área superficial sin cambiar la estructura de la capa.

Según la Ley de Bragg la distancia entre las capas disminuyó, en BC fue de 1,61 nm y en TB de 1,07 nm. Esto podría atribuirse a la eliminación de moléculas de agua de las láminas de la red cristalina y a la alta temperatura que se utilizó para el proceso de activación térmica. En otros estudios se ha verificado que el proceso de calcinación (temperatura >400 °C), dañan los bordes de las capas de la estructura de bentonita, pero la estructura de la capa permanece intacta, por esto la TB se vuelve más estable que la BC (*Maged et al., 2020*).

Las isothermas de adsorción y desorción de BTT y TB eran de tipo IV, este tipo de isothermas es característico de materiales mesoporosos (diámetro medio de poros 2-50 nm) (*Maged et al., 2020*). Las curvas de adsorción (curva de arriba) y desorción no coinciden (curva de abajo), siendo este tipo de adsorción en multicapas.

En la Figura 8 se observa como apenas hay diferencias significativas en ambas curvas para TB y BC, lo cual esto indica que el carácter mesoporoso se conserva en la bentonita natural igual que después de aplicarle el tratamiento térmico.

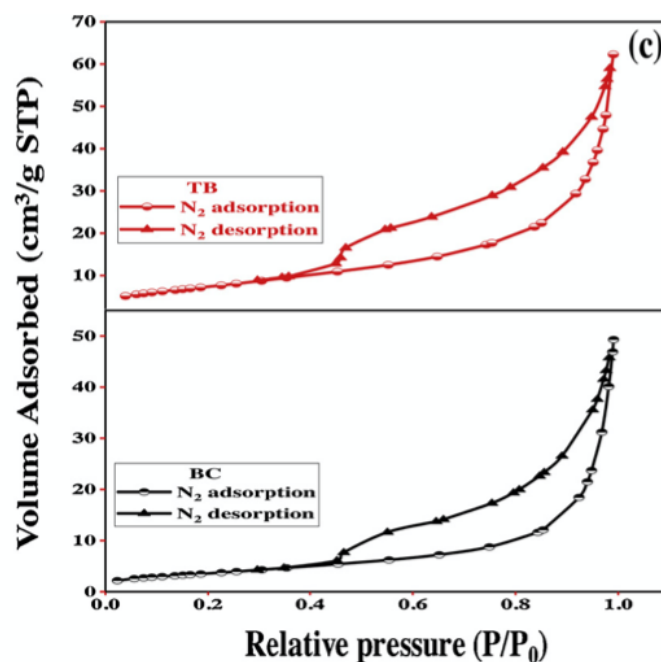


Figura 8: Isotherma adsorción/desorción de TB y BC. Fuente: (Maged et al., 2020).

Antón-Herrero et al. usaron una estevensita (SVT). En este estudio se ajustó el pH inicial de las TCs a 2, y pasadas 24 h de interacciones con el adsorbente, el pH aumentó de 3,80 a 5,19. El pH varió según el tipo de TC, la concentración inicial de TC y de la capacidad tampón del adsorbente. A mayores concentraciones de TC, se midió un pH menor, debido a la naturaleza ácida de las TC. El CTC mostró valores más altos de pH que el OTC y por último el CT.

La capacidad tampón de los adsorbentes fue causada por la naturaleza básica de la SVT. La naturaleza básica de la SVT está relacionada con su propio origen que está vinculado a la precipitación en medios acuosos alcalinos a $\text{pH} > 9$ (Antón-Herrero et al., 2018).

Los estudios realizados muestran que la capacidad máxima de adsorción mediante SVT de OTC, CT y CTC fue 126, 127 y 140 mg/g. El proceso de adsorción se explica por el efecto de intercambio de cationes, es decir, las TC (cargados positivamente) se unen a la SVT (cargada negativamente) mediante fuerzas electrostáticas, pero se llegará a un punto en el que todos los sitios activos de la SVT con carga negativa estén ocupados, llegándose a alcanzar un estado de saturación en el que la TC deje de adsorberse. Finalmente, la adsorción de TC en la SVT aumenta a medida que lo hace el pH (Antón-Herrero et al., 2018).

En un estudio llevado a cabo sobre la adsorción de CT sobre SVT a diferentes pHs se aplicó el modelo de Langmuir y Freundlich. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4, donde S_m es la máxima capacidad de adsorción, K_L es el coeficiente de Langmuir, K_f es la constante de Freundlich y n es el exponente de Freundlich que está relacionado con la intensidad de adsorción (Fernández et al., 2018).

pH	Langmuir			Freundlich		
	S_m (mg/g)	K_L (L/mg)	r^2	K_f (L/g)	n	r^2
6-7,5	700,6	9	0,98	20,31	0,591	0,99
4-5	564,5	5	0,97	17,44	0,521	0,99
3	223,4	19	0,89	26,39	0,345	0,97
2	165,1	53	0,95	30,96	0,282	0,97

Tabla 4: Parámetros de ajuste obtenidos para los modelos de Langmuir y Freundlich. Fuente: (Fernández et al., 2018).

En la Tabla 4 se observa que el coeficiente de Langmuir decrece a medida que aumenta el pH, esto nos indica que hay menos superficie de SVT cubierta por CT, por lo tanto, la afinidad entre CT y SVT es menor a medida que aumenta el pH, pero esto produce una mayor adsorción, de acuerdo con el aumento de la capacidad máxima de adsorción. La adsorción máxima se da a un mayor pH siendo esta de 700,6 mg/g.

Este valor de máxima adsorción supera la mayoría de los valores encontrados en la literatura para CT sobre otros adsorbentes. Así, por ejemplo, en ese rango de pH para montmorillonita se alcanzó una adsorción de 133 mg/g y para carbón activado derivado de neumáticos una adsorción de 312 mg/g, pero esta comparación no es del todo válida debido a que depende de muchos parámetros que pueden influir sobre la adsorción, como la temperatura, las proporciones sólido:disolución, las concentraciones y naturaleza del soluto y del adsorbente, la viscosidad de la fase líquida... (Fernández et al., 2018).

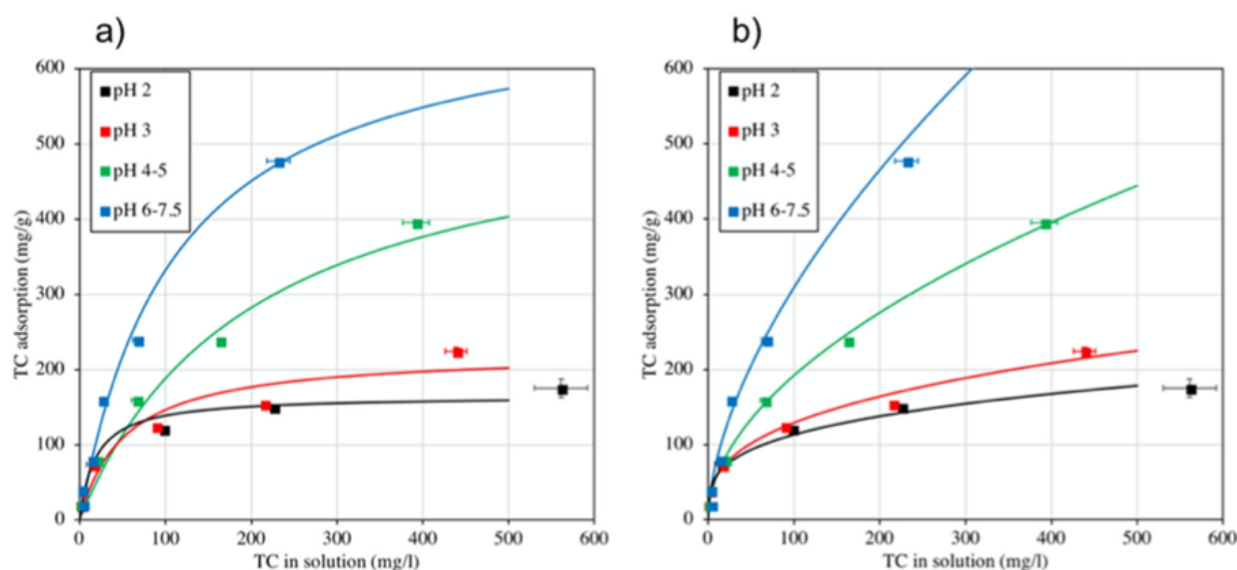


Figura 9: Isotermas de adsorción mediante SVT en función del pH. a) Langmuir y b) Freundlich. Fuente: (Fernández et al., 2018).

En la Figura 9 se muestra los resultados experimentales de las isotermas de adsorción ajustadas a los modelos de Langmuir y Freundlich a distintos pH. En a) se observa que cuando la concentración de TC es baja la adsorción aumenta de forma lineal, mientras que a concentraciones elevadas se satura la monocapa. A pH 2 se satura a una concentración de 50 mg/L aproximadamente, mientras que a pH 6-7,5 se empieza a saturar a una concentración de unos 500 mg/L.

En b) se observa que se produce la saturación de la monocapa antes que en Langmuir, obteniendo valores de adsorción más bajos.

6.3. Materiales metal-orgánico estructurados (MOFs)

La superficie específica BET es un parámetro importante para estudiar las interacciones de los contaminantes con la superficie. Los resultados obtenidos para ZIF-8 mostraron que tenía un área superficial específica de 1158,2 m²/g y un volumen de poros de 0,85 cm³/g.

Se estudió el efecto del pH (4, 5 y 6) en la adsorción de TC y OTC por ZIF-8, a una temperatura de 303 K. En este rango de pH las TC se encuentran neutras con una proporción de especies catiónicas pequeña. El estudio mostró que la velocidad de

adsorción fue muy rápida durante los primeros 50 minutos, y a los 120 minutos se llegó a una meseta de adsorción. Esto indica que a medida que progresa la reacción, la tasa de adsorción disminuye gradualmente hasta alcanzar el equilibrio. En general, el efecto del pH fue mínimo, a pH 4 la eficiencia de eliminación de OTC y TC fue 82,5 y 90,7 % y a pH 6 fue 78,8 y 90,8 % (Li et al., 2019). Estos autores comprobaron que para OTC a medida que el pH aumentaba la eficiencia de eliminación disminuía, mientras que para TC no se vio afectada en gran medida por los cambios de pH.

Otro factor que influye en la adsorción a parte del pH es la concentración inicial de los contaminantes. Se estudió la adsorción de ZIF-8 variando la concentración inicial de TC y OTC a pH 4 y 303K. Para ambas TCs al aumentar la concentración inicial se observó una disminución de la adsorción, esto se debe a la saturación de los sitios activos del adsorbente. Para una concentración inicial de ZIF-8 de 50 mg/L, las concentraciones residuales fueron de 4,8 para TC y 8,6 mg/L para OTC, siendo la eliminación de un 90,7 y un 83,0 %, respectivamente, indicando una eliminación eficaz a baja concentración de TC (Li et al., 2019).

También se estudió el efecto de la temperatura (293-313 K) en la adsorción a pH 4 y una concentración inicial de 50 mg/L, los resultados mostraron que a medida que aumentaba la temperatura, la eliminación de ambas TCs también aumentó. Se midió la adsorción a 298 K y se obtuvo una eficiencia de eliminación de 88,8 y 77,5 % para TC y OTC, respectivamente, mientras que para una temperatura de 313 K aumentó a 91,3 y 86,2 %, respectivamente (Li et al., 2019).

Dehghan et al. estudiaron la adsorción y la eficiencia de eliminación para una serie de ZIF, así se sintetizaron varios con objeto de conocer cuál de ellos presentaba la mayor afinidad para la adsorción de TC: ZIF-67-SO₄ (c), ZIF-67-OAC (d), ZIF-67-Cl (b), ZIF-8-octaedro (e), ZIF-8-cubo (h), ZIF-8-cuboide (g), ZIF-67-NO₃ (a) y ZIF-8-lámina (f). En la Figura 10 se muestra la morfología (imágenes SEM) de los distintos ZIFs sintetizados por estos autores.

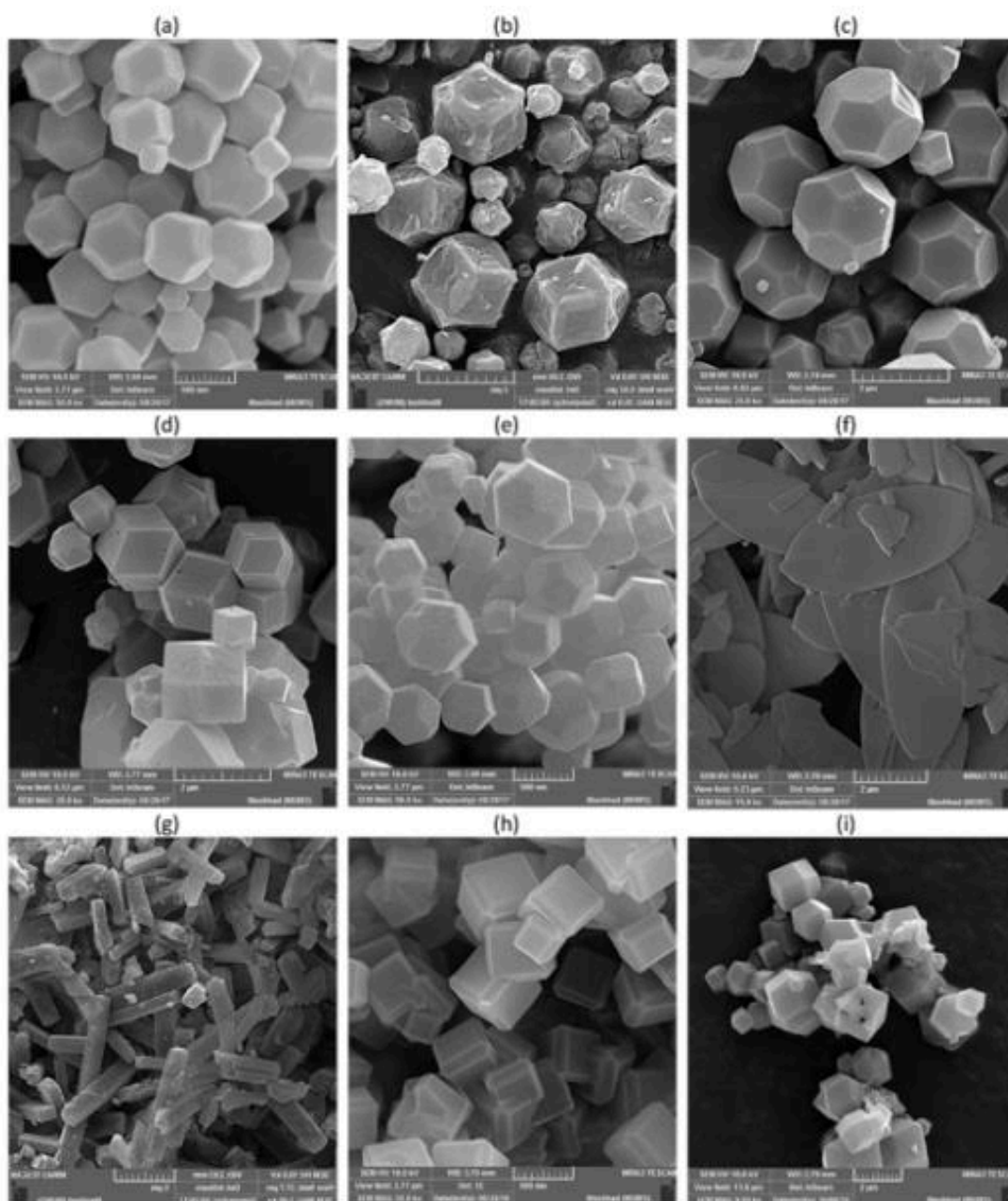


Figura 10: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los distintos tipos de ZIF sintetizados: a) ZIF-67-NO₃, b) ZIF-67-Cl, c) ZIF-67-SO₄, d) ZIF-67-OAC, e) ZIF-8-octaedro, f) ZIF-8-lámina, h) ZIF-8-cubo e i) ZIF-67-OAC gastado *Fuente: (Dehghan et al., 2019).*

En la Figura 11 se observa que la eficacia de eliminación sigue el orden: ZIF-67-OAC > ZIF-67-NO₃ > ZIF-8-cuboide > ZIF-67-Cl > ZIF-8-SO₄ > ZIF-8-octaedro > ZIF-8-lámina > ZIF-8-cubo, mostrando así la mayor eficiencia de eliminación el ZIF-67-OAC.

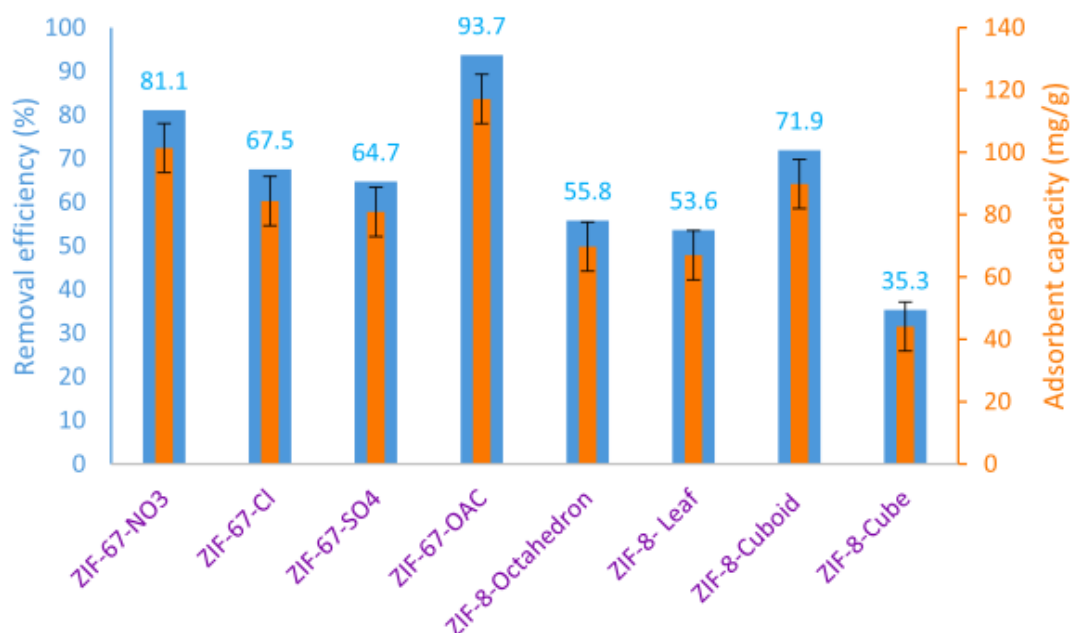


Figura 11: Eficacia de eliminación y capacidad de adsorción de los diferentes ZIF para TC. *Fuente:* (Dehghan et al., 2019).

El ZIF-67-OAC fue seleccionado como adsorbente para estudiar el efecto del pH, el tiempo de contacto, la dosis de adsorbente y la concentración de TC a una temperatura constante de 25 °C.

La dosis de ZIF-67-OAC en un rango de concentración de 0,1-1 g/L para TC, mostró que la cantidad de TC eliminada aumentaba drásticamente a medida que la dosis de adsorbente era mayor, lo cual era debido a la mayor área superficial del adsorbente y la disponibilidad de más sitios activos.

De acuerdo con el pH en un rango de (4-11) y sabiendo que las TC tienen grupos que pueden protonarse con diferentes pK_a (Figura 1), siendo a pH ácido donde se produce la mayor eliminación de TC. Para valores de pH superiores a 9,3 la eliminación disminuye, esto se atribuye a la repulsión electrostática entre la carga superficial negativa del adsorbente y los iones de CT más negativos. En el rango de pH inferior a 3, la carga superficial de las moléculas de TC es positiva, por lo que se produce una atracción de las moléculas de TC con cargas negativas y la carga positiva del adsorbente (Dehghan et al., 2019).

Un material derivado de MIL-68 (Al)/GO se preparó a base de alginato de sodio (SA), MIL-68 (Al)/GO/SA, siendo MIL-68 (Al)/GO un polvo que a base de SA se convirtió en gránulos. Se estudió la influencia de distintos parámetros como la concentración inicial

de TC (5 a 60 mg/L) a pH 8 y a 25 °C. MIL-68 (Al)/GO mostró el mejor rendimiento de adsorción, sin embargo, MIL-68 (Al)/GO/SA mostró la mayor capacidad de adsorción (228,0 mg/g). En comparación con otros adsorbentes, como carbón activo, compuestos de arcilla... los gránulos de MIL-68 (Al)/GO/SA poseen una mayor capacidad de adsorción y presentan una cinética de adsorción más corta (en 12 h). Además, las capacidades de adsorción de los gránulos de MIL-68 (Al)/GO/SA disminuyen a medida que se añade más SA. Esto es debido a la disminución de la porosidad después de la adicción de SA, conduciendo a una disminución de sitios activos (Yu *et al.*, 2018).

En cuanto al efecto del pH de la disolución, se obtuvieron resultados similares tanto para MIL-68 (Al)/GO como para MIL-68 (Al)/GO/SA, siendo casi constantes para pHs comprendidos entre 4 y 9. La máxima capacidad de adsorción se obtuvo a pH 4, pero esta disminuyó para $\text{pH} \leq 3$ o $\text{pH} \geq 10$ (Yu *et al.*, 2018).

En la Figura 11 se muestra el mecanismo de adsorción propuesto de los gránulos de MIL-68 (Al)/GO. Como se observa se produce 3 tipos de interacciones entre las TC y MIL-68(Al)/GO/SA. El enlace covalente entre Al-N se forma mediante el par solitario de electrones de los grupos amino del TC y el Al^{+3} del MIL-68(Al)/GO/SA, aumentando la densidad de la nube de electrones y disminuyendo la energía de enlace de Al-N. La interacción π - π se debe a la interacción entre los anillos del benceno de MIL-68(Al)/GO/SA y TC y por último el -OH contenido en los adsorbentes puede formar enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno o nitrógeno de la TC (Yu *et al.*, 2018).

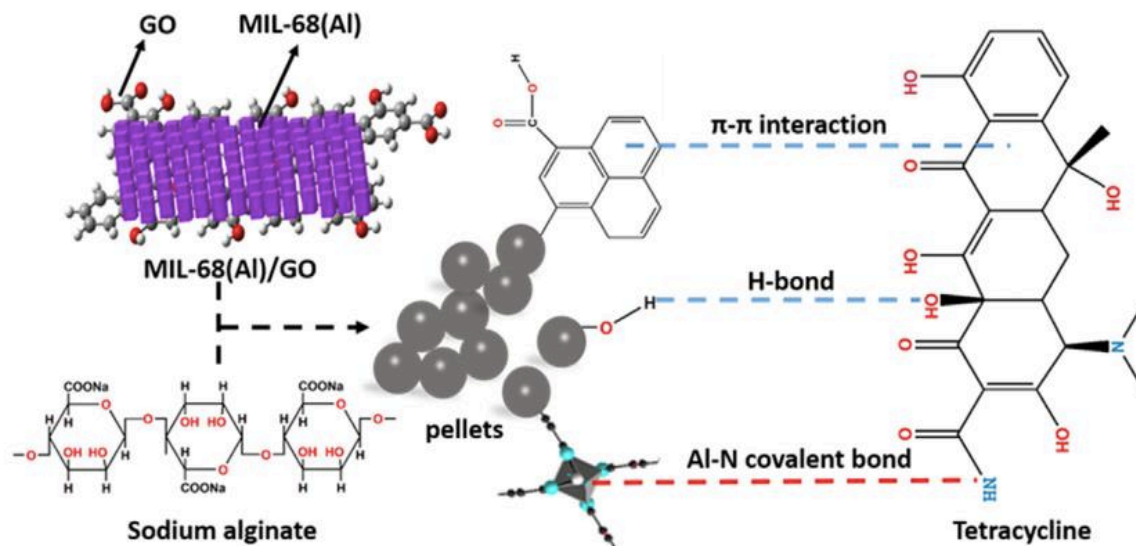


Figura 12: Mecanismo de adsorción de los gránulos de MIL-68 (Al)/GO. Fuente: (Yu et al., 2018).

MagFePC-700 es un material sintetizado a partir de MIL-101, y este se comparó con un carbón activado, presentando MagFePC-700 una mayor capacidad de adsorción que el carbón activado (Gu et al., 2021). Como se muestra en la Figura 13, bajo las mismas condiciones experimentales, en solo 200 minutos el MagFePC-700 adsorbió rápidamente la mayor parte de TC, mientras que el carbón activado solo adsorbió una pequeña cantidad de TC pasadas 2 h.

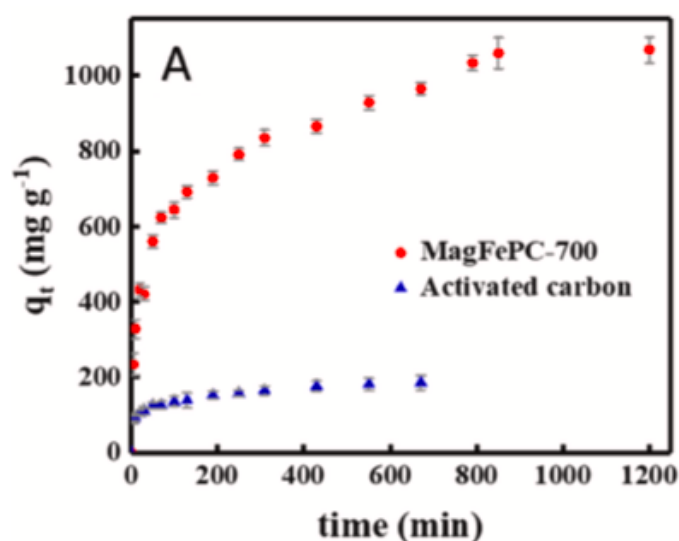


Figura 13: Adsorción de TC sobre MagFePC-700 y carbón activo. Fuente: (Gu et al., 2021).

6.4. Óxidos e hidróxidos metálicos

La hidroxiapatita (HAP) es un nuevo material respetuoso con el medio ambiente, sintetizado con fosfato de amonio, nitrato de calcio tetrahidratado e hidróxido de amonio. Li et al. realizaron un estudio con HAP y Fe-HAP, los resultados de DRX mostraron que la incorporación de Fe no alteraba la estructura de la HAP, Li et al., indicaron que se producía una disminución de la cristalinidad y de los parámetros de red cristalina. La HAP puro tiene forma de barra con un tamaño medio de 85 nm y Fe-HAP estaba formada por partículas irregulares en forma de esfera con un tamaño medio de 48 nm, lo que indica una reducción de la cristalinidad.

Se demostró que la adsorción dependía del pH (3,0-10) observándose (Figura 14) que a medida que aumentaba la concentración de Fe-HAP aumentaba la adsorción.

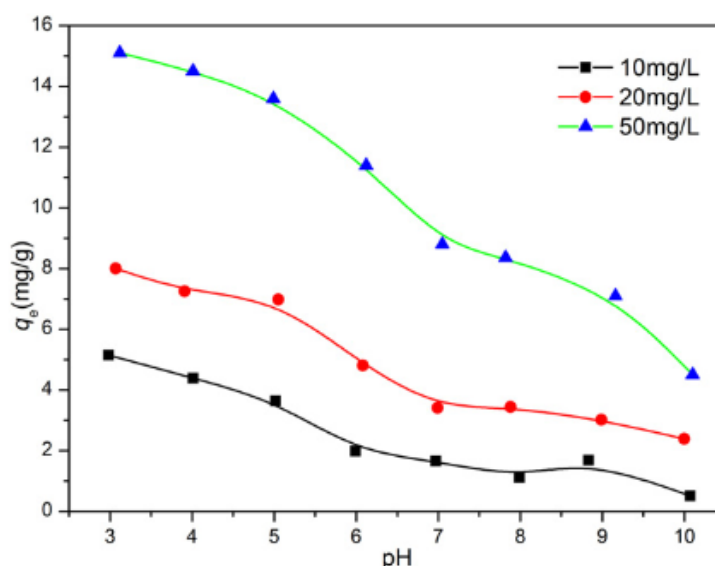


Figura 14: Efecto del pH en la adsorción de TC sobre Fe-HAP. Fuente: (Li et al., 2017).

En el agua ambiental coexisten diversas sales (Na^+ , Ca^{+2} y Cu^{+2}), por lo que se investigó el efecto de la fuerza iónica en la adsorción de TC sobre el Fe-HAP (Li et al., 2017). Como se observa en la Figura 15, la fuerza iónica influyó en la adsorción de TC sobre Fe-HAP. La cantidad de TC adsorbida disminuyó con el aumento de la fuerza iónica y luego alcanzó una meseta en el cambio mínimo. También se observa como el Ca^{+2} influyó menos en la adsorción, podría deberse a que este tiene un radio mayor y ocupaba más sitios activos que el Na^+ , inhibiendo la adsorción. Por último, la

adsorción de TC por el Fe-HAP en presencia de Cu^{+2} , aumenta significativamente a medida que aumenta la concentración de Cu^{+2} (Li et al., 2017).

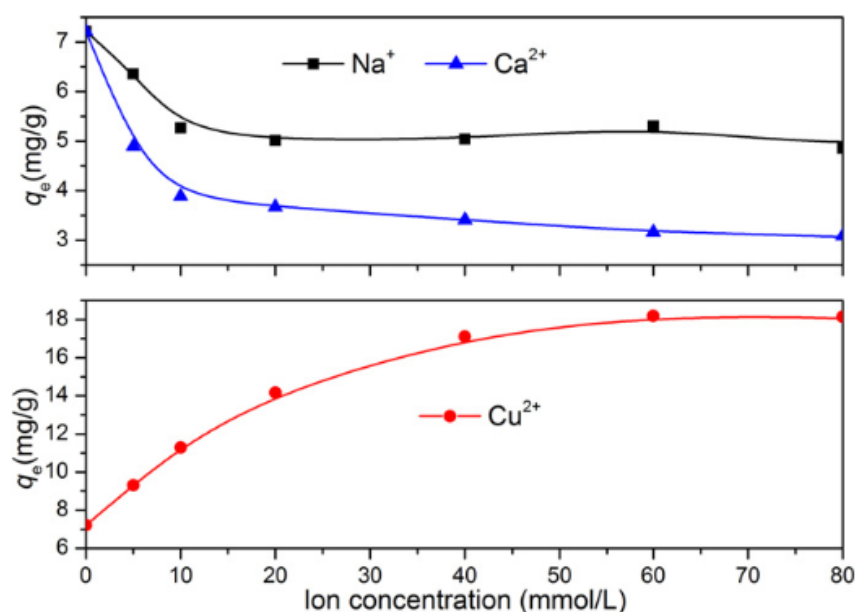


Figura 15: Efectos de los iones en la adsorción de TC por Fe-HAP. Fuente: (Li et al., 2017).

Otros autores estudiaron la adsorción de varios materiales hidróxidos dobles laminados (HDL): El CSLDO que es un hidróxido doble laminado sintetizado con quitosano (material polimérico compuesto principalmente de glucosamina). Se obtuvieron 3 CSLDO, CSLDO300, CSLDO400 y CSLDO500, calcinados a 300, 400 y 500 °C, respectivamente. Otro material empleado fue el CSLDH, se trata de un hidróxido doble laminado sintetizado con $(\text{Mg}-(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ y quitosano. También el LDO400, que es un hidróxido doble laminado, calcinado a 400 °C (Wu et al., 2018).

En la Tabla 5 se muestra los diferentes datos obtenidos de la adsorción de TC con los diferentes materiales empleados, siendo S_{BET} , el área superficial, S_{mic} , el área de los microporos, V_{mic} , el volumen de microporos, V_{meso} , el volumen de los mesoporos, V_t , el volumen de poros total y D_p el tamaño de los poros (Wu et al., 2018).

Material	S_{BET} (m^2/g)	S_{mic} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_t (cm^3/g)	D_p (nm)
CSLDH	16,38	2,03	0,0003	0,0557	0,056	13,28

LDO400	80,73	7,59	0,0056	0,3174	0,323	15,83
CSLDO300	47,55	4,05	0,0012	0,1538	0,155	12,01
CSLDO400	116,98	4,37	0,0014	0,4106	0,412	8,84
CSLDO500	94,35	2,21	0,0005	0,3175	0,318	10,99

Tabla 5: Parámetros de adsorción de TC con diferentes materiales de HDL. Fuente: (Wu et al., 2018).

Como se puede observar en la Tabla 5, el CSLDO400 es el material que más sitios activos tiene debido a su mayor área superficial y esto lleva a dar lugar a un mejor rendimiento de adsorción (Wu et al., 2018).

También se estudió la adsorción de varios óxidos: Al_2O_3 , $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}/\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{La}/\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. En este caso, el Mn y el Ce se unen al adsorbente como catalizadores para mineralizar los contaminantes que se adsorben (Zheng et al., 2018).

Para comprobar que la carga de estos catalizadores puede afectar a la capacidad de adsorción del adsorbente sintetizado, se realizaron las isothermas correspondientes (Figura 16), siendo el adsorbente catalizado con Ce y Mn el que presentó mejor capacidad de adsorción.

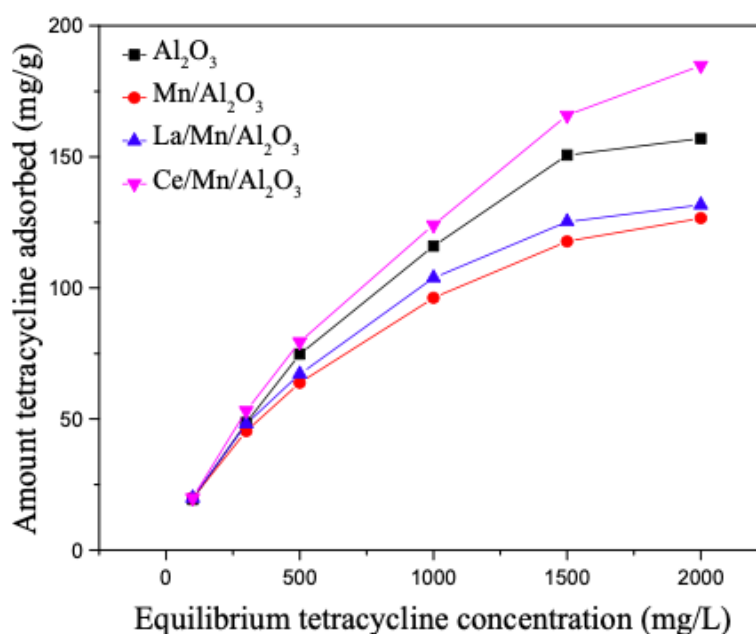


Figura 16: Isothermas de adsorción de los diferentes adsorbentes. Fuente: (Zheng et al., 2018).

	Langmuir			Freundlich		
	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	r ²	K _f (L/mg)	n	r ²
Al ₂ O ₃	170,3	0,0079	0,983	11,49	2,661	0,993
Mn/Al ₂ O ₃	132,8	0,0090	0,980	20,48	4,092	0,973
Ce/Mn/Al ₂ O ₃	196,4	0,0082	0,948	23,31	3,568	0,963
La/Mn/Al ₂ O ₃	137,9	0,0093	0,982	20,50	3,983	0,971

Tabla 6: Parámetros de adsorción de las isothermas de las TC. Fuente: (Zheng et al., 2018).

Como se observa en la Tabla 6, para el Al₂O₃ la capacidad de adsorción después de modificarlo con Mn disminuye de 170,3 a 132,8 mg/g. Esto puede deberse a la disminución del área superficial y al cambio en el tamaño de los poros. En cambio, cuando el óxido se modifica con Ce y Mn presenta la mayor capacidad de adsorción (196,4 mg/g). El La también disminuye la capacidad de adsorción, incluso peor que la del óxido principal, siendo de 137,9 mg/g.

Otro óxido que se usa como adsorbente es el TiO₂. La concentración inicial del adsorbente es uno de los parámetros que influyen en la eliminación del contaminante, demostrándose que al aumentar la dosis de adsorbente de 0,5 a 3 gramos el porcentaje de eliminación de TC aumentó de 58,041 a 92,237 % después de 24 horas de tiempo de adsorción. Los autores de este trabajo justificaban este resultado por la presencia de más sitios activos debido al aumento del área superficial (Aljeboree y Alkaim, 2019).

La concentración inicial de TC también es un parámetro que influye en la eliminación. En este caso se eligieron concentraciones de 10-80 mg/L para estudiar la influencia de la concentración y se demostró que con el aumento de la concentración inicial la velocidad de eliminación disminuyó de 93,706 a 60,227 %, pero aumentó la capacidad de adsorción, debido al aumento de colisiones entre los iones de la TC y el TiO₂ tras 24 horas de tiempo de adsorción (Aljeboree y Alkaim, 2019).

La temperatura también influyó, de manera que, al aumentar la temperatura de 288 a 323 K, el porcentaje de eliminación aumentó. Por último, estos autores también demostraron que la adsorción dependía del pH de la disolución. Así, el porcentaje de

eliminación de TC aumentó de 7,692 (pH 3) a 92,853 % (pH 11) (Aljeboree y Alkaim, 2019).

6.5. Polímeros orgánicos y biomateriales

Zhang et al. investigaron la adsorción de TC sobre 4 adsorbentes de polímeros orgánicos porosos (POP) preparados a partir de compuestos aromáticos como bi-2naftol (Bnol), 2,3-dihidroxinaftaleno (NTdiol), quinol (Qnol) y catecol (CCol). Para sintetizar estos adsorbentes se utilizó tricloruro de hierro anhidro y formaldehído dimetil acetal (FDA) produciendo los siguientes adsorbentes insolubles: Bnol-POP, NTdiol-POP, Qnol-POP y CCol-POP (Zhang et al., 2018).

En la Figura 17 se recogen las distintas estructuras sintetizadas de los adsorbentes, como se observa el Bnol tiene 4 anillos aromáticos, el NTdiol 2 anillos aromáticos, mientras que el Qnol y Ccol un solo anillo aromático.

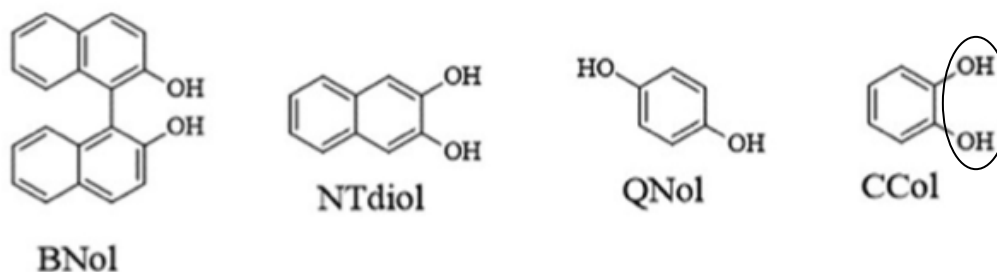


Figura 17: Estructuras químicas de los distintos adsorbentes. Fuente: (Zhang et al., 2018).

En la Figura 18 se muestra las distintas isothermas de adsorción/desorción de N₂ de los adsorbentes descritos a una temperatura de 77 K. Se observa un aumento drástico de la cantidad de adsorción a bajas presiones relativas, lo que indica la presencia de microporos. Por otro lado, se observa también que Bnol-POP mostró una isoterma de tipo I (adsorción en monocapa), mientras QNol-POP y NTdiol-POP una isoterma de tipo IV (adsorción en multicapa), indicando estas últimas una cantidad mayor de mesoporos.

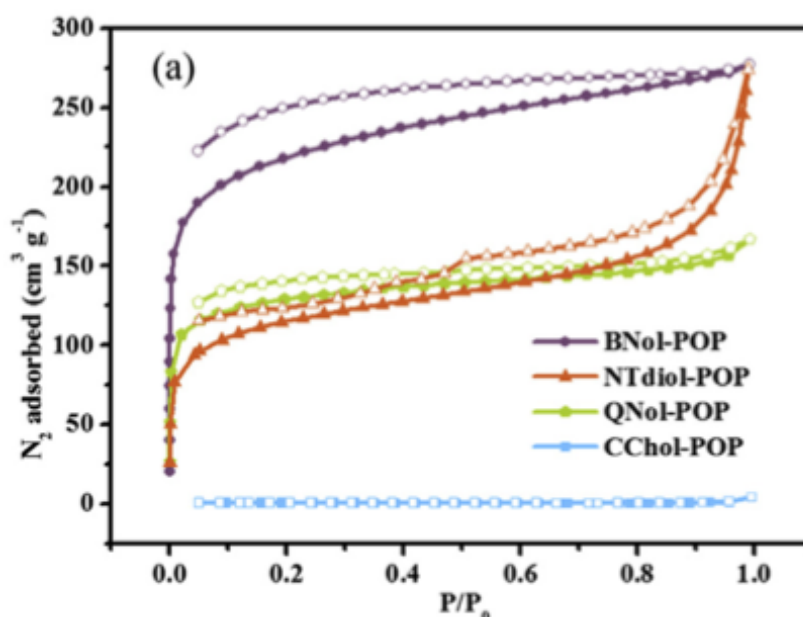


Figura 18: Isothermas de adsorción/desorción a 77 K. Fuente: (Zhang et al., 2018).

El área superficial de BET dio unos valores de 729 m²/g para BNoI-POP, 384 m²/g para NTdiol-POP y 423 m²/g para QNoI-POP. Estos POP se obtuvieron con un alto rendimiento, en cambio con CChol-POP sucedió lo contrario. Esto es debido al impedimento estérico de los dioles vecinales voluminosos (Figura 17) junto con el limitado número de protones aromáticos disponibles en el catecol, impidiendo su reactividad con la FDA. Los valores más elevados de $V_{\text{meso}}/V_{\text{total}}$ se obtuvieron para NTdiol-POP, lo que indica que este POP tenía mesoporos más grandes, en cambio el CChol-POP dio una S_{BET} de 1,7 m²/g, por lo tanto, se podría decir que este POP no es poroso, debido a su red cristalina débil y menos reticulada causada por la polimerización incompleta (Zhang et al., 2018).

Otros tipos de materiales adsorbentes son los polímeros magnéticos (MMIP) y los polímeros hiperreticulados (HCP). Liu et al., sintetizaron un adsorbente a base de estos materiales MHCP. Se estudió la cinética de adsorción de TC, produciéndose un proceso de adsorción rápida en los 20 primeros minutos donde la TC se adsorbió rápidamente debido a los abundantes sitios activos vacíos, a continuación, la adsorción se hizo más lenta, lo que pudo deberse a la acumulación de TC adsorbida (Liu et al., 2017).

La muestra MHCP tenía una elevada área superficial específica S_{BET} , un gran volumen de poros, buenas propiedades magnéticas y una gran capacidad de adsorción de las TC. Las cinéticas siguieron el modelo de pseudo-segundo orden y fueron descritas por el modelo de adsorción de Langmuir, obteniéndose una capacidad máxima de adsorción de 212,77 mg/g a 20 °C. Por lo tanto, los MHCPs son muy rentables, siendo estos los candidatos para su aplicación en contaminación ambiental (*Liu et al., 2017*).

El orujo de oliva (OP) es utilizado también como adsorbente. Así, Rizzi et al. estudiaron dos adsorbentes, el OP en polvo y una membrana de quitosano (CH) mezclada con polvo de OP (CH/OP). Con una cantidad inicial de OP de 25 mg se obtuvo una eliminación significativa, cuando el tiempo se incrementó a 1 hora el porcentaje de adsorción aumentó al aumentar la cantidad de adsorbente de 25 mg a 100 mg. Con 100 mg de OP se eliminó un 75 % de TC y al aumentar el tiempo de contacto la adsorción fue casi completa. Por otro lado, cuando la cantidad de OP se fijó en 25 mg, mientras se cambiaba la cantidad de TC, se mostró que al diluir la disolución de TC el porcentaje de TC adsorbido aumentó.

Para CH/OP los resultados fueron parecidos. Se utilizaron varias concentraciones de OP, CH/OP1, CH/OP2, CH/OP3 y CH/OP4, el tiempo de contacto fue de 2 horas, en este caso el porcentaje de adsorción aumentó al aumentar la cantidad de OP en el compuesto; es decir, desde el CH/OP1 hasta CH/OP4 el porcentaje de CT eliminado aumento de 25% a 75% (*Rizzi et al., 2019*).

En la Figura 19 se muestra la adsorción de TC a diferentes pHs, empleando 25 mg de OP con tiempo de contacto de 1 h (*Rizzi et al., 2019*).

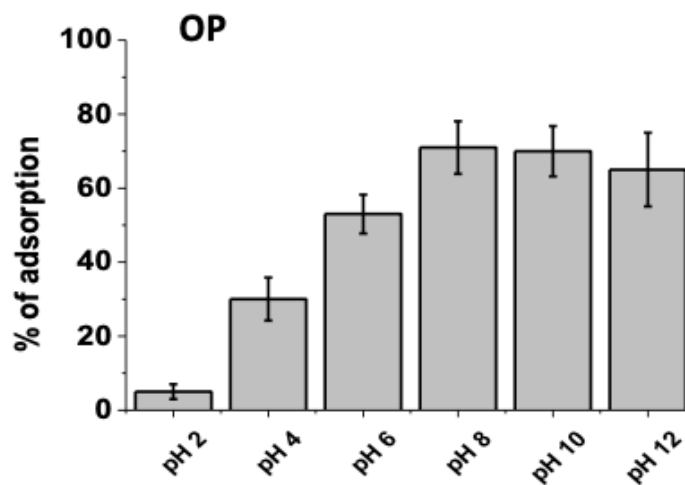


Figura 19: Adsorción de TC a diferentes pH. Fuente: (Rizzi *et al.*, 2019).

Se observa como a pH 2 la adsorción es muy baja y a medida que aumentamos el pH esta adsorción aumenta considerablemente hasta pH 8. Esto es debido que a bajo pH existen fuerzas repulsivas entre la TC cargada positivamente y OP también cargado positivamente. En el rango 7-10 hay un aumento de la adsorción, donde la carga de OP es 0, indicando mejores interacciones entre TC y la superficie neutra del adsorbente. A pH mayor de 10, cuando TC está en forma aniónica se produce de nuevo una ligera repulsión electrostática entre la superficie del OP cargada negativamente y la TC también cargada negativamente, dando lugar a una ligera reducción de la adsorción (Rizzi *et al.*, 2019).

El caucho de llantas de desecho (WTR) tratado con H_2SO_4 se ha utilizado como adsorbente de TC (Islam *et al.*, 2018). En la Figura 20 se recogen los resultados del estudio realizado de la adsorción de TC sobre ese adsorbente en función del pH (3-8), con una concentración inicial de TC de 200 ppm, un volumen de 20 ml y 10 mg de adsorbente (Islam *et al.*, 2018).

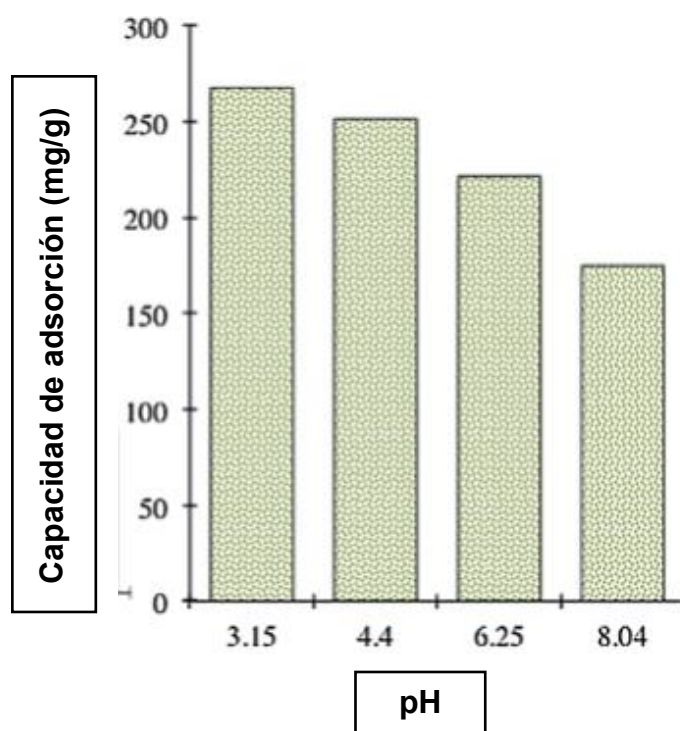


Figura 20: Adsorción de TC dependiendo del pH. Fuente: (*Islam et al., 2018*).

Se observa que la capacidad de adsorción aumentó con la disminución del pH, esto se debe a la protonación del grupo amino de la TC a pH ácido. Se producen interacciones electrostáticas atractivas entre el grupo amino de la TC y el grupo sulfato del adsorbente (*Islam et al., 2018*).

En la Figura 21 se muestra como a mayor concentración inicial de adsorbente aumenta la capacidad de adsorción, siendo más favorable a pH 3,5.

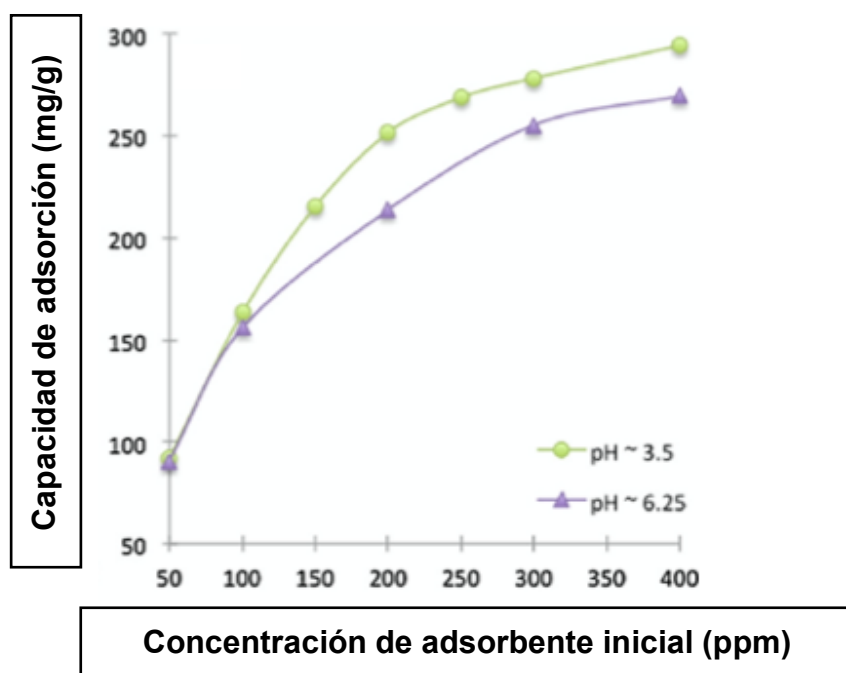


Figura 21: Capacidad de adsorción de TC a diferentes concentraciones iniciales de adsorbente.
Fuente: (Islam et al., 2018).

Otro adsorbente empleado para la eliminación de TC es la cáscara de cacahuete tratada con H_2SO_4 (PNS- SO_3). Se estudió el efecto del pH y se observó que a medida que aumentaba el pH disminuía la capacidad de adsorción, de 200 a 180 mg/g de pH 3 a 8,5. A pH ácido la protonación de la amina de TC y el grupo sulfato del adsorbente se unen por fuerzas electrostáticas de atracción, produciendo una alta capacidad de adsorción (Islam et al., 2019).

La concentración inicial de TC también influyó en la adsorción de este material. La capacidad de adsorción de PNS- SO_3 aumentó con el incremento de la concentración inicial de TC, siendo la capacidad de adsorción en equilibrio de 292 y 226 mg/g para las concentraciones iniciales de TC 400 ppm a pH de 3,75 y 7. Los datos experimentales siguieron el modelo cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción de TC (Islam et al., 2019).

7. CONCLUSIÓN

Los contaminantes, en este caso antibióticos, concretamente las TCs, están muy presentes en todas las aguas residuales, ya que son muy utilizadas en ámbitos cotidianos como la ganadería, industria farmacéutica, etc. Por eso es necesario eliminarlos de las aguas superficiales, subterráneas y residuales. En la actualidad, la eliminación de TC en agua no está totalmente implementada ni regulada, y suele ser complicado eliminarlas debido a que son muy solubles en agua y se necesita de tecnología adecuada, siendo esta costosa.

La adsorción en fase acuosa es un proceso complejo que depende de un gran número de factores que dependen del contaminante (naturaleza química, grupos sustituyentes, polaridad, solubilidad, diagrama de distribución de especies en función del pH del medio, tamaño molecular, etc.), del tipo de adsorbente (química superficial, área superficial y textura porosa) y de la naturaleza química de la disolución acuosa (pH, temperatura, presencia de electrolitos, materia orgánica natural, etc.). Por ello, es importante la selección apropiada del adsorbente para llevar a cabo una eliminación efectiva del contaminante del agua, además de tener en cuenta los factores antes mencionados.

La mayoría de los autores consultados atribuyen el mecanismo de fisisorción a las interacciones adsorbato-adsorbente. En algunos pocos casos, la posibilidad de que se establezcan enlaces químicos adsorbato-adsorbente podría atribuirse al proceso de quimisorción. Sin embargo, en la mayoría de los estudios consultados no se hacen experimentos encaminados a elucidar el tipo de interacciones específicas que gobiernan estos procesos de adsorción.

La mayoría de los artículos consultados en este trabajo no estudian un aspecto tan importante como es el económico, es decir, no se estudia el coste ni del adsorbente empleado ni del proceso global de adsorción. Algunos de los procesos descritos son muy caros, debido al coste tanto de la materia prima empleada como del método de síntesis utilizado. Además, estos estudios se han llevado solo a cabo a nivel de laboratorio y en régimen estático, por lo que para hacerlo más realista sería deseable

un mayor esfuerzo en investigación a nivel de planta piloto y en régimen dinámico usando columnas rellenas con el adsorbente.

Otro aspecto importante, con objeto de reducir el precio del proceso de descontaminación del agua, es estudiar la regeneración del adsorbente una vez saturado del contaminante objeto de estudio. Este aspecto es poco estudiado en la mayoría de los casos. La mayoría de los autores, tratan de encontrar adsorbentes baratos con alta capacidad de adsorción para el contaminante modelo, pero debería tenerse en cuenta también que estos adsorbentes deberían poder regenerarse de una manera simple y barata.

8. REFERENCIAS

ALJEBOREE, A. Y ALSHIRIFI, A. N. (2018): "*Adsorption of Pharmaceuticals as emerging contaminants from aqueous solutions on to friendly surfaces such as activated carbon*", 10(9), pp. 2252-2257.

ALJEBOREE, A. M. Y ALKAIM, A. F. (2018): "*Removal of Antibiotic Tetracycline (TCs) from aqueous solution by using Titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles as an alternative material*", *Journal of Physics*, 1294, 052059.

ALIDADI, H. (2018): "*Enhanced removal of tetracycline using modified sawdust: Optimization, isotherm, kinetics and regeneration studies*", *Process Safety and Environment Protection*, 117, pp. 51-60.

ANTÓN-HERRERO, R. (2018): "*Comparative adsorption of tetracyclines on biochar and stevensite: Looking for the most effective adsorbent*", *Applied Clay Science*, 160, pp.162-172.

BARBOOTI, M. Y SARAH, H. Z. (2020): "*Removal of tetracycline from water by adsorption on water treatment residues*", *Plant Archives*, 20, pp. 1911-1919.

CHOWDHURY, A. (2021): "*Activated carbon loaded whit Ni-Co-S nanoparticle for superior adsorption capacity of antibiotics and dye from wastewater*", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 611, 125868.

- CONDE-CID, M. (2019): "Competitive adsorption/desorption of tetracycline, oxytetracycline and chlortetracycline on pine bark, oak ash and mussel shell", *Journal of Environment Management*, 250, 109509.
- DAI, Y. (2019): "New use for spent coffee ground as an adsorbent for tetracycline removal in water", *Chemosphere*, 215, pp. 163-172.
- DEHGHAN, A. (2019): "Tetracycline removal from aqueous solutions using zeolitic imidazolate frameworks with different morphologies: A mathematical modeling", *Chemosphere*, 217, pp. 250-260.
- FERNÁNDEZ, R. (2018): "Stevensite-based geofilter for the retention of tetracycline from water", *Science of the Environment*, 645, pp. 146-155.
- FU, D. (2017): "Uncovering potentials of integrated TiO₂ (B) nanosheets and H₂O₂ for removal of tetracycline from aqueous solution", *Journal of Molecular Liquids*, 248, pp. 112-120.
- GU, W. (2021): "High-efficiency adsorption of tetracycline by cooperation of carbon and iron in a magnetic Fe/porous carbon hybrid with effective Fenton regeneration", *Applied surface Science*, 538, 147813.
- HUANG, L. (2021): "Efficient removal of tetracycline from aqueous solution by covalent organic frameworks derived porous carbon", *Journal of Enviroment Chemical Engineering*, 9, 104842.
- ISLAM, Md. T. (2019): "Removal of methylene blue and tetracycline from water using peanut shell derived adsorbent prepared by sulfuric acid reflux", *Journal of Environment Chemical Engineering*, 7, 102816.
- ISLAM, Md. T. (2018): "Conversion of waste tire rubber into a high-capacity adsorbent for the removal of methylene blue, methyl orange, and tetracycline from water", *Journal of Environment Chemical Engineering*, 6, pp. 3070-3082.
- JANG, H. M. (2018): "Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on *Pinus taeda*-derived activated biochar", *Bioresource Technology*, 259, pp. 24-31.
- LI, N. (2019): "Simultaneous removal of tetracycline and oxytetracycline antibiotics from wastewater using a ZIF-8 metal organic-framework", 366, pp. 563-572.
- LI Y. (2017): "Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe (III) incorporation", *Journal of molecular Liquids*, 247, pp. 171-181.

- LIAO, Q. (2021): "*Interaction between tetracycline and microorganisms during wastewater treatment*", *Science of the Total Environment*, 757, 143981.
- MA, J. (2019): "*Adsorption properties, kinetics y thermodynamics of tetracycline on carboxymethyl-chitosan reformed montmorillonite*", *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, pp. 557-567.
- MAGED, A. (2020): "*Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2:1 layered clay mineral: Characterization, sorption and mechanistic studies*", *Journal of Hazardous Material*, 384, 121320.
- MENGTING, Z. (2021): "*Applicability of TiO₂ (B) nanosheets@hydrochar composites for adsorption of tetracycline (TC) from contaminated water*", *Journal of Hazardous Materials*, 405, 123999.
- MORENO-CASTILLA, C. (2021): "*Remediation of water polluted whit model endocrine disruptors based on adsorption processes*", en *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Granada y Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Experimental Science, University of Jaen, Chapter 5*.
- PEIRIS, C. (2017): "*Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environment*", *Bioresource Tecnology*, 246, pp.50-159.
- QU, Z. (2019): "*Green Synthesis of Magnetic Adsorbent Using Groundwater Treatment Sludge for Tetracycline Adsorption*", *Engineering*, 5, pp. 880-887.
- PREMARATHNA, K.S.D. (2019): "*Journal of Environment Management*, 238, pp.315-322.
- RIVERA-UTRILLA, J. (2018): "*Removal of Tetracyclines from water by adsorption/bioadsorption and advanced oxidation processes*", *Current Organic Chemistry*, 22, pp. 1005-1021.
- RIZZI, V. (2019): "*Removal of tetracycline from polluted water by chitosan-olive pomace adsorbing films*", *Science of the environment*, 693, 133620.
- SONG, Z. (2018): "*Removal of tetracycline residue from pharmaceutical wastewater by using 3D composite film*", *Chemical Engineering journal*, 348, pp. 898-907.
- SORIA-SERNA, L. A. (2018): "*Tetracycline adsorption on steam alternative activated carbon: Kinetic and thermodynamic parameters*", 114, pp. 307-319.

- WANG, B. (2020): *Highly efficient adsorption of three antibiotics from aqueous solutions using glucose-based mesoporous carbon*, *Applied surface Science*, 528, 147048.
- WANG, P. (2021): "Strong adsorption of tetracycline on octahedral Cu₂O nanocrystals exposed with facets: Adsorption behavior and mechanism insight", *Applied Surface Science*, 542, 148545.
- WANG, Y. (2020): "Adsorptive removal of tetracycline by sustainable ceramsite substrate from bentonite/red mud/pine sawdust".
- WANG, Y. (2021): "High adsorption behavior and photoregeneration of modified graphite oxide-titanium dioxide nanocomposites for tetracycline removal in water", *Process Safety and Environmental Protection*, 149, pp. 123-134.
- WU, H. (2018): "Removal of Typical Organic Contaminants with a Recyclable Calcined Chitosan-Supported Layered Double Hydroxide Adsorbent: Kinetics and Equilibrium Isotherms", *J. Chem. Eng.*, 63, pp. 159-168.
- WU, H. (2019): "Preparation of magnetic polyimide Mg-Fe layered double hydroxides core-shell composite for effective removal of various organic contaminants from aqueous solution", *Chemosphere*, 219, pp. 66-75.
- YANG, Z. (2019): "Mn-doped zirconium metal-organic framework as an effective adsorbent for removal of tetracycline and Cr (IV) from aqueous solution", *Microporous and Mesoporous Materials*, 277, pp. 277-285.
- YU, L. (2018): "Removal of tetracycline from aqueous solution by MOF/graphite oxide pellets: Preparation, characteristic, adsorption performance and mechanism", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 164, pp. 289-296.
- YU, H. (2020): "Activation of grapefruit derived biochar by its peel extracts and its performance for tetracycline removal", *Bioresource Technology*, 316, 123971.
- ZANDIPAK, R. (2018): "Novel mesoporous Fe₃O₄/SiO₂/CTAB-SiO₂ as an effective adsorbent for the removal of amoxicillin and tetracycline from water", *Clean Technologies and Environmental Policy*, 10.1007/s10098-018-1507-5.
- ZHANG, S. (2018): "Induced-fit adsorption of diol-based porous organic polymers for tetracycline removal", *Chemosphere*, 212, pp. 937-945.
- ZHANG, Y. (2018): "Synthesis of hierarchical-pore metal-organic framework on liter scale for large organic pollutants capture in wastewater", *Journal of Colloid and Interface Science*, 525, pp. 39-47.

ZHENG, T. (2018): "Ce-Mn modify Al_2O_3 adsorbent and the effect on adsorption and regeneration properties", *Environmental Science and Pollution Research*, 10.1007/s11356-018-2076-1.

ZHOU, Y. (2018): "Detection and removal of antibiotic tetracycline in water with a highly stable luminescent MOF", *Sensors Actuators B*, 262, pp. 137-143.

ZHUANG, Y. (2019): "Novel one step preparation of 3D Alginate Based MOFs hydrogel for water treatment", *New journal of chemistry*.